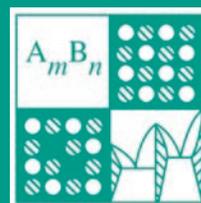


Том 59, Номер 6

ISSN 0002-337X  
Июнь 2023



# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 6, 2023

- Кинетика атомного упорядочения сплава Cu–56 ат. % Au при температуре 250°C  
*А. Ю. Волков, П. О. Подгорбунская, О. С. Новикова, А. И. Валиуллин,  
А. В. Глухов, Н. А. Кругликов* 589
- Образование наночастиц диборида тантала при взаимодействии аморфного бора с танталом в ионных расплавах  
*А. А. Винокуров, Д. Ю. Ковалев, Г. Р. Нигматуллина, И. И. Коробов, Н. Н. Дремова,  
Г. В. Калининков, А. В. Иванов, С. П. Шилкин* 597
- Исследование боридов вольфрама, полученных из вольфрамсодержащего концентрата при воздействии СВЧ-плазмой  
*Д. И. Балахонов, С. В. Николенко* 603
- Морфология поверхности, фазовый состав и локальные электрические свойства пленок фуллерита с разной атомной долей олова и висмута  
*Л. В. Баран* 610
- Кварцевый световод на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$   
*О. Ю. Трошин, А. Д. Буланов, М. Ю. Салганский, О. В. Тимофеев, М. Е. Комшина,  
К. Ф. Шумовская, А. Л. Томашук, П. Ф. Кашайкин, М. Н. Дроздов* 618
- Монолитные структуры Ni/LiNbO<sub>3</sub> с интерфейсным магнитоэлектрическим эффектом  
*С. А. Шарко, А. И. Серокурова, Н. Н. Новицкий, Н. Н. Поддубная, В. А. Кецко, А. И. Стогний* 624
- Кристаллическая структура и термодинамические свойства титанатов RGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (R = Sm, Ho, Tm, Yb)  
*Л. Т. Денисова, Л. Г. Чумилина, Ю. Ф. Каргин, Г. В. Васильев, В. В. Белецкий, В. М. Денисов* 631
- Синтез и исследование катодного материала для натрий-ионного аккумулятора на основе композита фосфата натрия-ванадия(III) и терморасширенного графита  
*И. Сидоров, В. В. Жилинский, В. П. Новиков* 638
- Получение и изучение строения и поведения при нагревании ванадатов кальция, лантаноидов и циркония со структурой циркона  
*А. К. Корытцева, А. И. Орлова, Н. С. Литонова, А. В. Нохрин, А. А. Мурашов,  
К. Е. Сметанина, В. А. Турченко, А. И. Бескровный, Е. Ю. Боровикова, Д. М. Коршунов* 646
- Золь–гель-синтез и исследование влияния добавок Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на формирование алюмомагнезиальной шпинели  
*Ф. Г. Хомидов, З. Р. Кадырова, Х. Л. Усманов, Ш. М. Ниязова* 654
- Двухслойные световоды на основе высокочистых халькогенидных стекол, легированных редкими землями, как источники ИК-излучения  
*Э. В. Караксина, В. С. Ширяев, Т. В. Котерева, Г. Е. Снопатин,  
А. П. Вельмузов, М. В. Суханов* 662
- Влияние соотношения SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> на характеристики пористых материалов на основе боросиликатных стекол  
*О. Н. Королева, Н. М. Коробатова, Р. С. Морозов* 672
- Формирование нанорешеток и перезапись двулучепреломляющих структур в нанопористом стекле  
*С. С. Федотов, А. С. Липатьев, Т. О. Липатьева, Ю. В. Михайлов, С. В. Лотарев,  
И. С. Глебов, В. Н. Сигаев* 677
- Пористые материалы с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор, полученные спеканием базальтовых волокон, с добавками CuS и ZrO<sub>2</sub>  
*С. М. Азаров, Е. Е. Петюшик, Е. М. Шишонок, С. В. Злоцкий, А. А. Дробыш, А. В. Дрозд* 682

Изучение теплопроводности мелкозернистой композиционной керамики YAG:Nd/SiC для инертных топливных матриц	
<i>Л. С. Алексеева, А. В. Нохрин, А. И. Орлова, М. С. Болдин, Е. А. Ланцев, А. А. Мурашов, В. Н. Чувильдеев, А. А. Москвичев</i>	689
Композиты корунд/тетрагональный диоксид циркония, модифицированные катионами стронция	
<i>Л. И. Подзорова, А. А. Ильичёва, О. И. Пенькова, В. П. Сиротинкин, О. С. Антонова, М. А. Каплан, М. Г. Фролова</i>	696
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сплава в системе Ti–Al–Mn	
<i>П. А. Лазарев, М. Л. Бусурина, О. Д. Боярченко, Д. Ю. Ковалев, А. Е. Сычев</i>	705
Влияние добавки ванадия на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 в среде NaCl	
<i>И. Н. Ганиев, Н. В. Шарифзода, А. Э. Бердиев, Ф. С. Давлатзода, С. Дж. Алихонова</i>	712

---

---

УДК 539.26:548.313.3

## КИНЕТИКА АТОМНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ СПЛАВА Cu–56 ат. % Au ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 250°C

© 2023 г. А. Ю. Волков<sup>1</sup>, П. О. Подгорбунская<sup>1, 2, \*</sup>, О. С. Новикова<sup>1</sup>,  
А. И. Валиуллин<sup>1</sup>, А. В. Глухов<sup>1</sup>, Н. А. Кругликов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов УрО Российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. первого президента  
России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620219 Россия

\*e-mail: podgorbunskaua@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 27.12.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

Проведено исследование кинетики фазового превращения беспорядок → порядок ( $A1 \rightarrow L1_0$ ) в нестехиометрическом сплаве Cu–56 ат. % Au при температуре 250°C. Исходное разупорядоченное состояние формировали либо закалкой образцов от высокой температуры, либо сильной пластической деформацией. Установлено, что скорость атомного упорядочения закаленного сплава чрезвычайно мала и превращение заканчивается приблизительно через 2 мес. отжига при температуре 250°C. Скорость атомного упорядочения предварительно деформированных образцов еще ниже. Обнаружено, что как в закаленном, так и в упорядоченном состояниях кристаллическая решетка исследуемого сплава немного больше по сравнению с эквиатомным сплавом. Установлено, что вне зависимости от исходного состояния образцов их микротвердость в процессе атомного упорядочения сначала возрастает, а затем снижается. Впервые показано, что удельное электросопротивление сплава Cu–56Au в хорошо упорядоченном состоянии составляет  $\rho = 7.04 \times 10^{-8}$  Ом м, что намного ниже, чем считалось ранее. На основе полученных данных построена зависимость соотношения фаз (порядок/беспорядок) на различных этапах отжига.

**Ключевые слова:** система Cu–Au, фазовые превращения, атомное упорядочение, удельное электросопротивление, микротвердость

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060064, **EDN:** EPXSZL

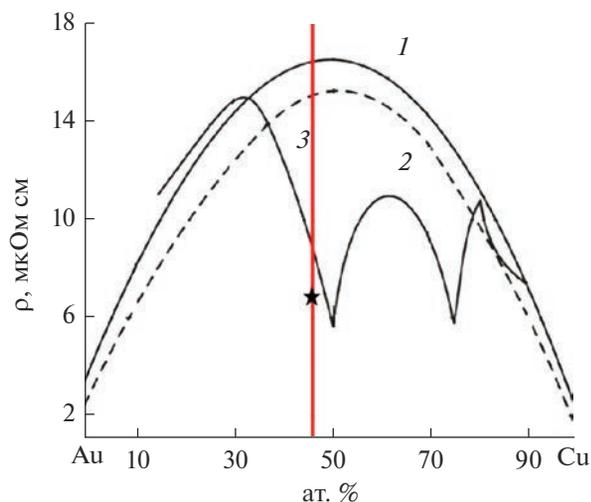
### ВВЕДЕНИЕ

Формирование атомного дальнего порядка впервые обнаружено более 100 лет назад при изучении медно-золотых сплавов [1]. В дальнейшем это явление неоднократно и подробно исследовалось с применением самых разнообразных методик и на различных системах [2–8]. Применительно к системе Cu–Au достаточно подробный анализ литературы дан в работе [9], там же приведены уточненная фазовая диаграмма и кристаллографическое описание формирующихся упорядоченных структур. Однако многие экспериментальные результаты получены достаточно давно и многократно процитированы, но в настоящее время их достоверность вызывает сомнения [9, 10].

При изучении нестехиометрического сплава Cu–56 ат. % Au (далее Cu–56Au) мы обратили внимание на неожиданный экспериментальный факт: в ходе медленного охлаждения от 600°C до комнатной температуры в образцах формируется

длиннопериодная сверхструктура типа CuAuII [11]. Эта фаза является высокотемпературной и, в соответствии с фазовой диаграммой, при охлаждении ниже 300°C следует ожидать превращения CuAuII → CuAuI. Однако нами было надежно установлено, что сверхструктура CuAuII является термически устойчивой и не превращается в сверхструктуру CuAuI даже при дополнительных длительных отжигах в области равновесия последней. Между тем, именно путем медленного охлаждения из высокотемпературной области получали упорядоченное состояние при построении концентрационной зависимости удельного электросопротивления в системе Cu–Au в работе [2]. Эта зависимость представлена в книге [12], которая по сей день широко используется отечественными исследователями сплавов золота (рис. 1).

Таким образом, исходя из результатов [11] и методики, описанной в [2, 12], можно считать установленным, что минимальное электросопротивле-



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости удельного электросопротивления сплавов системы Cu–Au, находящихся в различных структурных состояниях: 1 и 2 – разупорядоченных закалкой (они отличаются чистотой компонентов), 3 – упорядоченных, полученных путем медленного охлаждения [12]; вертикальная линия соответствует сплаву Cu–56 ат. % Au, звездочка соответствует полученному в данной работе значению удельного электросопротивления этого сплава в упорядоченном состоянии.

ние, указанное на рис. 1 для сплава Cu–56Au, соответствует фазе CuAuII. Между тем, неоднократно показано [2, 11–14], что сплав, упорядоченный по типу CuAuI, имеет заметно меньшее электросопротивление, чем сплав того же состава, упорядоченный по типу CuAuII. Это вызвано наличием периодических антифазных доменных границ, которые в сверхструктуре CuAuII повторяются через каждые 5 параметров решетки (т.е. через ~1.5 нм) и являются центрами рассеяния электронов. Можно сделать вывод, что скорее всего минимальное электросопротивление, которое может быть получено в упорядоченном сплаве Cu–56Au, не было достигнуто в работе [2]. Более того, скорость формирования сверхструктуры  $L1_0$  в сплаве Cu–56Au до сих пор не установлена, параметры кристаллической решетки этого сплава в хорошо упорядоченном состоянии неизвестны.

Целью данной работы является изучение кинетики превращения беспорядок → порядок ( $A1 \rightarrow L1_0$ ) в нестехиометрическом сплаве Cu–56Au.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали сплав золото–медь, содержащий 56 ат. % золота (80 мас. % Au). Методические подробности выплавки слитка и передела его на образцы подробно описаны в работе [11]. Исследование проводилось на образцах, разупорядо-

ченное состояние в которых было получено двумя путями: деформацией со степенью 75% и закалкой от температуры 420°C после отжига в течение 1 ч.

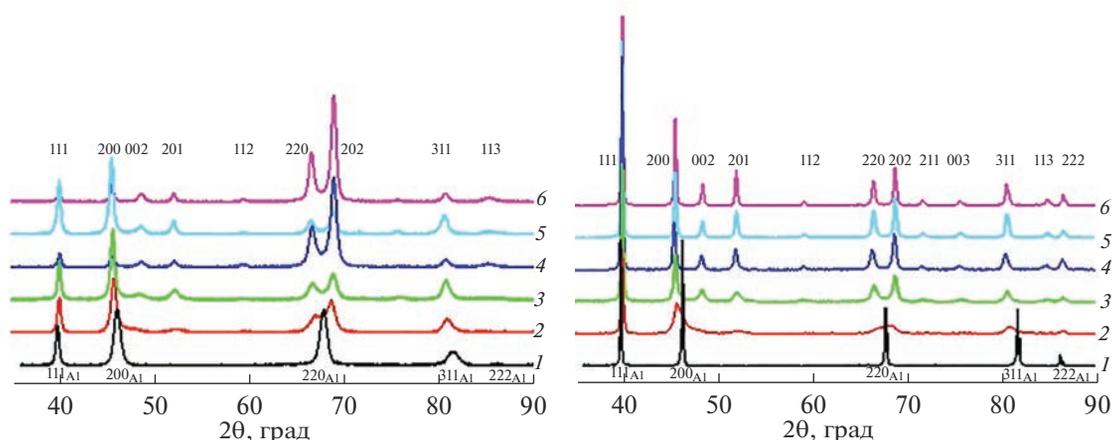
Ранее показано [11, 14], что максимальная скорость атомного упорядочения по типу  $L1_0$  в сплаве Cu–56Au наблюдается в температурном интервале 250–270°C. Поэтому в данной работе кинетика атомного упорядочения  $A1 \rightarrow L1_0$  изучалась при температуре 250°C. Время выдержки образцов сплава при этой температуре составляло от 1 ч до 2 мес. Все термообработки выполнялись в вакуумированных стеклянных ампулах. Эксперимент проводился следующим образом: образцы загружались в нагретую печь, выдерживались заданное время, после чего вынимались из печи и остывали до комнатной температуры. Такой подход дает некоторую неточность при изучении начальных стадий превращения. Действительно, как показали наши эксперименты, при загрузке в печь образцы в вакуумированных ампулах нагреваются до требуемой температуры в течение ~5 мин. Однако при длительных термообработках временем нагрева образцов можно пренебречь.

Резистометрию при комнатной температуре проводили стандартным четырехконтактным методом на длинных проволочных образцах диаметром 0.25 мм при постоянном токе  $I = 20$  мА. Для повышения точности величина удельного электросопротивления определялась как среднее от пяти измерений между разными парами разнесенных контактов (т.е. с учетом смены полярности тока проводилось 10 измерений на точку). Точность измерения удельного электросопротивления составляла  $\pm 0.04 \times 10^{-8}$  Ом м.

Рентгенографический анализ (РГА) выполнялся в центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН на дифрактометре PANalytical Empyrean Series 2 в  $CuK\alpha$ -излучении. В качестве образцов использовались пластинки сплава толщиной 0.3 мм. На этих же пластинках измеряли микротвердость на приборе Qness 10A+ при нагрузке 0.49 Н в течение 10 с.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении кинетики превращения беспорядок–порядок обычно применяется несколько методик, которые, дополняя друг друга, позволяют более четко понимать происходящие процессы [4–6, 15]. Как правило, кроме рентгеновского анализа структуры, используются измерение микротвердости и резистометрия на разных этапах превращения. Перечисленные методики являются в достаточной степени экспрессными, поэтому все они были использованы в ходе данного исследования.



**Рис. 2.** Результаты РГА деформированного (а) и закаленного (б) образцов сплава в исходном состоянии (1) и после термообработок в течение 1 ч (2), 24 ч (3), 168 ч (1 неделя) (4), 672 ч (1 месяц) (5) и 1344 ч (2 месяца) (6).

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы исходных образцов сплава Cu–56Au, а также после термообработок различной продолжительности. Параметр кристаллической решетки деформированного сплава составляет  $a = 3.9122 \text{ \AA}$ . В результате отжига и последующей закалки параметр кристаллической решетки несколько уменьшается до  $a = 3.9011 \text{ \AA}$ . Некоторое отличие параметров решеток одного и того же сплава в деформированном и закаленном состояниях уже неоднократно отмечалось в различных работах [5, 16]. Как правило, это связано с большим объемом неравновесных границ, которые образуются в результате деформации.

Наиболее подробно была исследована структура эквиатомного сплава Cu–50Au [2, 9, 12, 13], поэтому представляется обоснованным выбрать именно его для проведения сравнения. По сравнению с закаленным сплавом Cu–56Au параметр кристаллической решетки неупорядоченного эквиатомного сплава несколько меньше и составляет  $a = 3.870 \text{ \AA}$ .

В ходе отжига при  $250^\circ\text{C}$  в сплаве проходит фазовое превращение беспорядок  $\rightarrow$  порядок ( $A1 \rightarrow L1_0$ ). На рис. 2 хорошо видно, что в результате атомного упорядочения количество рентгеновских пиков возрастает: появляются дополнительные сверхструктурные отражения. Исходная ГЦК-решетка при этом трансформируется: параметр решетки по осям  $a$  и  $b$  немного увеличивается, а по оси  $c$  уменьшается. Таким образом, образующаяся сверхрешетка является тетрагональной.

Процесс атомного упорядочения в золото-медных сплавах наиболее четко прослеживается по эволюции пика 200 разупорядоченной ( $A1$ ) фазы, который вследствие тетрагональности  $L1_0$ -сверхрешетки расщепляется на два отражения: 200 и 002

[17, 18]. Уже на начальных стадиях превращения пик 200 немного смещается в сторону малых углов, при этом у основания этого пика справа появляется плечо (дифрактограмма 2 на рис. 2). С увеличением времени отжига рентгенограмма видоизменяется и на месте этого плеча постепенно формируется пик 002 упорядоченной фазы. Очевидно, что в хорошо упорядоченном состоянии интегральная интенсивность пика 002 должна быть в два раза ниже интенсивности пика 200 (это утверждение не учитывает возможное влияние текстуры).

После отжига закаленного сплава при  $250^\circ\text{C}$  в течение 2 мес. образуется атомно-упорядоченная кристаллическая решетка с параметрами  $a = 3.963 \text{ \AA}$  и  $c = 3.671 \text{ \AA}$ . Таким образом, степень тетрагональности упорядоченной решетки сплава Cu–56Au составляет  $c/a = 0.926$ . По сравнению с эквиатомным сплавом (с параметрами кристаллической решетки  $a = 3.958 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.666 \text{ \AA}$ ) кристаллическая решетка нестехиометрического упорядоченного сплава вновь имеет несколько большие параметры. Надежно установлено [2, 13, 18], что в хорошо упорядоченном состоянии степень тетрагональности кристаллической решетки эквиатомного сплава составляет  $c/a = 0.926$ . Таким образом, впервые установлено, что в хорошо упорядоченном состоянии степень тетрагональности кристаллических решеток золото-медных сплавов вблизи эквиатомного состава (50–56 ат. % Au) одинакова и составляет  $c/a = 0.926$ .

Исследование микроструктуры золото-медных сплавов, упорядоченных по типу  $L1_0$ , было проведено ранее достаточно подробно [4, 9, 11]. Опираясь на эти результаты, мы полагали, что в процессе фазового превращения беспорядок  $\rightarrow$  порядок микротвердость исходно закаленного сплава будет воз-

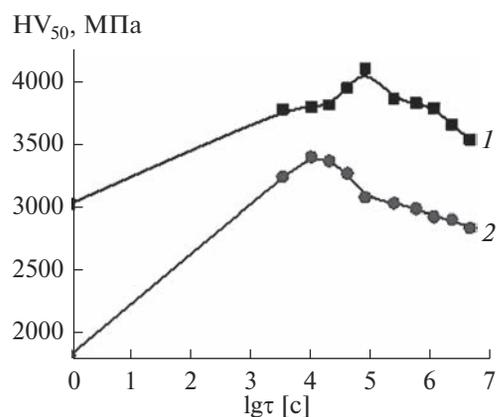


Рис. 3. Изменение микротвердости исходно деформированного (1) и закаленного (2) образцов в процессе отжига при температуре 250°C.

растать. Это вызвано появлением большого количества новых границ при формировании атомно-упорядоченной структуры (*c*-доменных, антифазных границ различной природы и т.д.). Более того, ранее показано [11], что отжиг в течение 1 нед. при температуре 250°C приводит к значительному повышению микротвердости исследуемого сплава.

В свою очередь предсказать поведение прочностных свойств при упорядочении деформированного сплава практически невозможно. С одной стороны, очевидно, что проходящие при этом процессы рекристаллизации должны приводить к снижению микротвердости. С другой стороны, в золото-медных сплавах в ходе атомного упорядочения происходит уменьшение объема кристаллической решетки примерно на 1%, что сопровождается возникновением значительных упругих напряжений. Этого вполне достаточно для существенного повышения твердости и, как результат, охрупчивания образцов (известны даже случаи самопроизвольного разрушения крупнозернистых изделий) [12, 13].

Зависимости микротвердости от продолжительности отжига при температуре 250°C приведены на рис. 3. В исходном деформированном состоянии микротвердость исследуемого сплава (3030 МПа) существенно выше микротвердости сплава в закаленном состоянии (1840 МПа). Интересно, что вне зависимости от исходного состояния микротвердость сплава сначала растет, а затем снижается. Скорее всего максимальная твердость соответствует образованию в образце наибольшего уровня внутренних напряжений. После термообработки в течение 2 мес. значения микротвердости образцов на рис. 3 начинают сближаться. Как показано ранее [13, 19], длительный отжиг вызывает перестройку доменной структуры в упорядоченных золото-медных сплавах. В этом случае на ме-

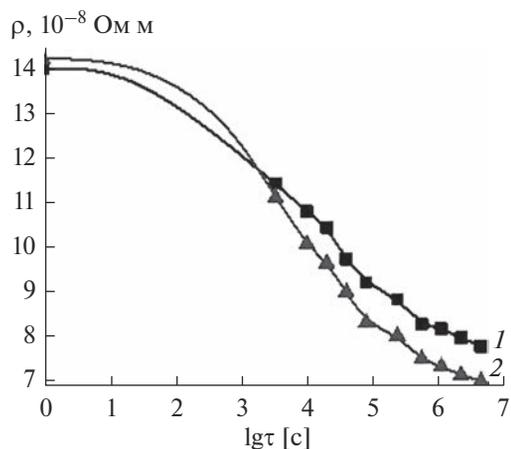


Рис. 4. Изменение удельного электросопротивления исходно деформированного (1) и закаленного (2) образцов исследуемого сплава в процессе отжига при 250°C.

сте доменных границ с наибольшим уровнем напряжений начинают формироваться новые домены, направление *c*-оси которых благоприятно для снижения напряженного состояния. Кроме того, на месте нескольких мелких доменов различных ориентировок возникают и растут крупные домены преимущественной ориентировки. Также необходимо учесть, что процесс атомного упорядочения исходно деформированных образцов сопровождается рекристаллизацией [20, 21]. Поскольку даже после отжигов максимальной продолжительности микротвердость образцов продолжает снижаться, можно сделать вывод, что формирование равновесной структуры в них еще не завершилось.

Приведенная на рис. 1 концентрационная зависимость электросопротивления однозначно показывает, что медленное охлаждение золото-медных сплавов приводит к заметному снижению их удельного электросопротивления. Это вызвано формированием атомно-упорядоченных структур в этой системе при температурах ниже 400°C. Как известно, упорядоченное расположение атомов в кристаллической решетке снижает рассеяние электронов проводимости [22, 23]. Поэтому упорядоченные сплавы, как правило, имеют пониженное электросопротивление (отметим, что имеются многочисленные исключения: см., к примеру, работу [24], посвященную сплавам Cu<sub>3</sub>Pd).

На рис. 4 представлены зависимости удельного электросопротивления от времени выдержки деформированного и закаленного образцов сплава Cu–56Au. Полученные нами значения удельного электросопротивления отличаются от приведенных на рис. 1. Причем как в закаленном, так и в упорядоченном состояниях значения удельного электросопротивления на рис. 4 заметно ниже. К

примеру, в соответствии с нашими результатами, закаленный сплав имеет  $\rho = 14.06 \times 10^{-8}$  Ом м. Поскольку для выплавки сплава нами были использованы высокочистые компоненты, для проведения корректного сравнения на рис. 1 следует ориентироваться на кривую 2 (на ней закаленному сплаву Cu–56Au соответствует  $\rho \approx 14.9 \times 10^{-8}$  Ом м). Мы полагаем, что обнаруженная разница обусловлена разной температурой закалки образцов одного и того же сплава.

Как известно, при закалке упорядочивающихся сплавов формируется ближний атомный порядок [3, 25, 26]. Надежно установлено, что структура закаленных золото-медных сплавов представляет собой кластеры размером около 2 нм с высокой степенью атомного порядка, которые находятся в разупорядоченной матрице [4]. Кластеры такого размера эффективно рассеивают поток электронов, что приводит к заметному повышению электрического сопротивления. Именно по этой причине закаленный сплав имеет более высокое удельное электросопротивление по сравнению с деформированным (можно сравнить положения крайних левых точек на кривых 1 и 2 на рис. 4). Более того, с повышением температуры закалки увеличивается степень ближнего порядка (т.е. количество наноразмерных кластеров), что также приводит к росту удельного электросопротивления [26, 27]. Таким образом, разница в значениях удельного электросопротивления закаленного сплава Cu–56Au на рис. 1 и 4 вызвана разными подходами к формированию разупорядоченного состояния. Действительно, при построении графика на рис. 1 авторы [2] проводили закалку сплавов от 600°C, что заметно выше использованной нами температуры (420°C).

Наибольший интерес вызывает значение электросопротивления, достигнутое нами в результате отжига закаленного сплава при 250°C в течение 2 мес. Оно составляет  $\rho = 7.04 \times 10^{-8}$  Ом м, что значительно ниже точки на рис. 1 (кривая 3). Как мы и предполагали в начале наших исследований, в работе [2] не было сформировано упорядоченное по типу  $L1_0$  структурное состояние с максимальной степенью атомного порядка.

Все полученные результаты позволяют понять скорость перестройки разупорядоченной фазы в упорядоченную структуру в ходе отжига исследуемого сплава при температуре 250°C. Поскольку в работе применялось несколько исследовательских методик, при построении зависимости объемов матричной и новой фаз (т.е. беспорядок и порядок) от продолжительности отжига можно использовать разные подходы.

Для построения искомой зависимости были взяты РГА-результаты (рис. 2) и данные резисто-

метрии (рис. 4). Следует отметить, что изменение микротвердости от времени отжига также неоднократно использовалось ранее для выяснения кинетики превращений беспорядок  $\rightarrow$  порядок. К примеру, атомное упорядочение в сплавах Cu–Pd приводит к повышению их микротвердости приблизительно в 2 раза, что позволило оценить объем новой фазы на различных этапах отжига в работе [15]. Однако приведенные на рис. 3 зависимости имеют максимумы на промежуточном этапе обработки, поэтому их невозможно использовать для выяснения кинетики фазового превращения ( $A1 \rightarrow L1_0$ ) в сплаве Cu–56Au.

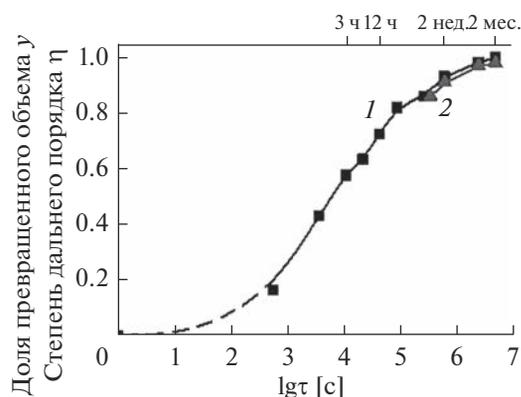
Можно было бы ожидать, что предварительная пластическая деформация резко ускорит формирование упорядоченного состояния по сравнению с закаленным состоянием. Как было показано ранее [20, 21], совместная реализация рекристаллизации и атомного упорядочения может привести к их взаимному ускорению. Однако проведенные эксперименты не подтвердили это предположение. К примеру, в процессе отжига предварительного деформированного сплава его удельное электросопротивление снижалось заметно медленнее (рис. 4). Кроме того, на рис. 2а хорошо видно, что после двух месяцев термообработки деформированного сплава при температуре 250°C некоторые сверхструктурные отражения на рентгенограмме еще не сформировались.

Использование РГА-данных для оценки степени дальнего порядка ( $\eta$ ) было неоднократно описано ранее [28, 29]. Для этого применяется формула

$$\eta = \sqrt{\frac{(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta < 1}}{(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta = 1}}}, \quad (1)$$

где  $(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta < 1}$  и  $(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta = 1}$  – соотношения интегральных интенсивностей сверхструктурного и структурного пиков при неполном ( $\eta < 1$ ) и полном ( $\eta = 1$ ) атомном порядке. Очевидно, что в неупорядоченном состоянии  $\eta = 0$ . Соотношения  $(I_{\text{сверхстр}}/I_{\text{стр}})_{\eta = 1}$  при полном атомном порядке в настоящей работе определялись на основе рентгенограммы, построенной в программе CaRIne Crystallography 3.1.

Здесь необходимо остановиться на обсуждении терминологических тонкостей. Как правило, при описании кинетики фазовых превращений беспорядок  $\leftrightarrow$  порядок используется термин “степень дальнего атомного порядка”. Однако применять этот термин для описания превращения в массивном образце представляется необоснованным. Как известно, в ходе атомного упорядочения в золото-медных сплавах сразу образуются области с высокой степенью дальнего порядка. Таким образом, на



**Рис. 5.** Зависимости доли превращенного объема от продолжительности отжига исходно закаленного сплава Cu–56Au при температуре 250°C, построенные по данным резистометрии (1) и РГА-результатам (2).

любой стадии превращения объем сплава состоит из областей полностью разупорядоченной матричной фазы и какого-то объема зерен новой, хорошо упорядоченной, фазы. При этом все использованные нами структурно-чувствительные методики помогают определить некую интегральную характеристику, которая является откликом от обеих фаз и описывает некую “усредненную степень атомного упорядочения” в объеме материала. Поэтому мы считаем, что в данном случае при описании кинетики превращения в сплаве наиболее правильно использовать термин “доля превращенного объема”, как это сделано, к примеру, в [30].

Как известно, данные резистометрии позволяют достаточно точно построить зависимость объема новой фазы от времени отжига для различных упорядочивающихся систем [15, 29, 31]. К примеру, известные кинетические кривые, описывающие фазовое превращение беспорядок → порядок в эквиатомном сплаве CuAu, были построены с использованием именно такого подхода [32]. Для построения искомой зависимости (кривая 1 на рис. 5) использовалась формула

$$y = (\rho_{\text{зак}} - \rho_{\tau}) / (\rho_{\text{зак}} - \rho_{\text{уп}}), \quad (2)$$

где  $y$  — доля превращенного объема,  $\rho_{\text{зак}}$  и  $\rho_{\text{уп}}$  — значения удельного электросопротивления образцов сплава, находящихся в исходном закаленном и хорошо упорядоченном состояниях соответственно,  $\rho_{\tau}$  — удельное электросопротивление сплава после термообработки в течение  $\tau$  секунд.

На рис. 5 также поставлены точки, полученные на основе обработки РГА-данных (рис. 2). Поскольку при проведении расчетов необходимо вычислять отношение интегральных интенсивностей сверхструктурных и структурных пиков, кривая 2 на рис. 5 построена с использованием дифрактограмм, полученных при отжиге только закален-

ного сплава. Для минимизации влияния текстурных эффектов на полученный результат вычисления (1) проводились для нескольких пар рефлексов, после чего вычислялось среднее значение. Следует отметить, что четкие сверхструктурные рефлексы на дифрактограммах появляются далеко не сразу (рис. 2). Поэтому мы не проводили оценку доли превращенного объема на начальных этапах процесса с использованием данных РГА.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведено подробное исследование кинетики атомного упорядочения нестехиометрического сплава Cu–56Au в ходе длительных отжигов образцов, разупорядоченное исходное состояние в которых формировали двумя различными путями: закалкой и пластической деформацией. Установлено, что в закаленном сплаве скорость превращения беспорядок → порядок значительно выше. Тем не менее требуется 2 мес. выдержки при температуре 250°C для формирования хорошо упорядоченного по типу  $L1_0$  состояния в исследуемом сплаве. В полученном структурном состоянии удельное электросопротивление сплава Cu–56Au составляет:  $\rho = 7.04 \times 10^{-8}$  Ом м, что значительно ниже известных результатов [2, 12]. Отсюда можно сделать вывод, что общепринятая концентрационная зависимость электросопротивления на рис. 1 требует уточнения.

Выявлено, что микротвердость образцов сплава немонотонно изменяется в ходе атомного упорядочения. Причем, вне зависимости от исходного состояния образцов, на начальных этапах отжига микротвердость растет, достигает максимума, а затем начинает снижаться. Обращает на себя внимание, что положение максимума микротвердости у деформированного и закаленного образцов приблизительно соответствует такой продолжительности отжига, при которой в них образуется приблизительно 50–60% новой фазы (рис. 5). В соответствии с [30], в этом случае зародыши упорядоченной фазы достигают таких размеров, что начинают сталкиваться друг с другом.

Взаимодействие полей упругих напряжений вокруг тетрагональных доменов, которые случайным образом ориентированы в разупорядоченной матрице, способствует достижению максимальных значений микротвердости. При продолжении отжига происходят перестройка упорядоченной структуры и рост новых благоприятно ориентированных доменов, что приводит к снижению микротвердости [11, 13]. В целом, полученная на рис. 3 зависимость отражает сложное сочетание различных процессов структурообразования, которые в процессе атомного упорядочения прохо-

дят в исследуемом сплаве с разными скоростями и по-разному влияют на микротвердость.

По результатам рентгеновской дифрактометрии установлено, что как в закаленном, так и в упорядоченном состояниях параметры кристаллической решетки исследуемого сплава несколько больше по сравнению с эквиатомным сплавом. Однако степень тетрагональности хорошо упорядоченной решетки одинакова в обоих сплавах:  $c/a = 0.926$ . Анализ кинетики атомного упорядочения, проведенный с использованием двух методов – РГА и резистометрии, показал очень близкие результаты.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00135).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurnakov N., Zemczuzny S., Zasedatelev M. Transformations in Alloys of Gold with Copper // J. Inst. Met. 1916. V. 15. P. 305–331.
2. Jogansson C.H., Linde J.O. Rongenographische und Electriche Untersuchungen der CuAu – Systems // Ann. Phys. 1936. V. 25. P. 1–48. <https://doi.org/10.1002/ипп.19364170102>
3. Столофф Н.С., Дэвис Р.Г. Механические свойства упорядочивающихся сплавов; Пер. с англ. Вульф Л.Б. / Под ред. Курдюмова В.Г. М.: Металлургия, 1969. 113 с.
4. Garcia-Gonzalez M., van Petegem S., Baluc N., Dupraz M., Honkimaki V., Lalire F., van Swygenhoven H. Influence of Thermo-Mechanical History on the Ordering Kinetics in 18 Carat Au Alloys // Acta Mater. 2020. V. 191. P. 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.032>
5. Antonova O.V., Volkov A.Yu. Changes of Microstructure and Electrical Resistivity of Ordered Cu-40Pd (at. %) Alloy under Severe Plastic Deformation // Intermetallics. 2012. V. 21. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.09.004>
6. Glezer A.M., Timshin I.A., Shchetinin I.V., Gorshenkov M.V., Sundeev R.V., Ezhova A.G. Unusual Behavior of Long-Range Order Parameter in Fe<sub>3</sub>Al Superstructure under Severe Plastic Deformation in Bridgman Anvils // J. Alloys Compd. 2018. V. 744. P. 791–796. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.124>
7. Иевлев В.М., Донцов А.И., Канькин С.В., Прижимов А.С., Солнцев К.А., Рошан Н.Р., Горбунов С.В. Коэффициент термического расширения твердого раствора Pd–Cu // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1294–1297. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20120064>
8. Новикова О.С., Лавринова К.О., Костина А.Е., Кругликов Н.А., Елохина Н.В., Волков А.Ю. Использование резистометрии для определения температурно-концентрационной границы фазового превращения L1<sub>2</sub> → A1 в сплавах Cu–Pd // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 133–143. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1902009X>
9. Федоров П.П., Волков С.Н. Фазовая диаграмма системы Au–Cu // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 809–812. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16060064>
10. Федоров П.П., Шубин Ю.В., Чернова Е.В. Фазовая диаграмма системы медь-палладий // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 794–797. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
11. Volkov A.Yu., Antonova O.V., Glukhov A.V., Komkova D.A., Antonov B.D., Kostina A.E., Livinets A.A., Generalova K.N. Features of the Disorder-Order Phase Transition in non-Stoichiometric Cu–56 at. % Au Alloy // J. Alloys Compd. 2021. V. 891. P. 161938. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161938>
12. Малышев В.М., Румянцев Д.В. Золото. М.: Металлургия, 1979. 288 с.
13. Гринберг Б.А., Сюткина В.И. Новые методы упрочнения упорядоченных сплавов. М.: Металлургия, 1985. 175 с.
14. Генералова К.Н., Глухов А.В., Волков А.Ю. Рентгеноструктурный анализ кинетики атомного упорядочения по типу L10 в нестехиометрическом золото-медном сплаве // Вестн. Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2018. Т. 20. С. 75–85. <https://doi.org/10.15593/2224-9877/2018.2.09>
15. Tanaka S., Kanzava Y. Ageing Characteristics of Cu–Pd–Ag Alloys // J. Jpn. Inst. Met. Meter. 1980. V. 44. № 9. P. 973–979. [https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.44.9\\_973](https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.44.9_973)
16. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 271 с. 1. 17. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.14675>
17. Malis O., Ludwig K.F. Kinetics of Phase Transitions in Equiatomic CuAu // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1999. V. 60. № 21. P. 14675–14682.
18. Волков А.Ю., Антонов Б.Д., Пацелов А.М. Влияние внешних воздействий на доменную структуру эквиатомного сплава CuAu // ФММ. 2010. Т. 110. № 3. С. 264–274.
19. Syutkina V.I., Yakovleva E.S. The Mechanism of Deformation of the Ordered CuAu Alloy // Phys. Status Solidi. 1967. V. 21. № 2. P. 465–480.
20. Cahn R.W. Recovery, Strain-Age-Hardening and Recrystallization in Deformed Intermetallics // High Temperature Aluminides and Intermetallics / Eds. Whang S.H. et al. N.Y.: Miner. Met. Mater. Soc. 1990. P. 245–270.
21. Гринберг Б.А., Иванов М.А. Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 359 с.
22. Смирнов А.А. Теория электросопротивления сплавов. Киев: АН УССР, 1960. 223 с.
23. Possiter P.L. Long-Range Order and the Electrical Resistivity // J. Phys. F: Met. Phys. 1980. V. 10. № 7. P. 1465–1495. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/10/7/014>
24. Mitsui K. Change in Electrical Resistivity during Continuous Heating of Cu<sub>3</sub>Pd Alloys Quenched from Various Temperatures // Philos. Mag. B. 2001. V. 81. № 4.

- Р. 433–449.  
<https://doi.org/10.1080/13642810110035537>
25. Wang Y., Jiang D., Yu W., Huang S., Wu D., Xu Y., Yang X. Short-Range Ordering in a Commercial Ni–Cr–Al–Fe Precision Resistance Alloy // *Mater. Des.* 2019. V. 181. P. 107981.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107981>
26. Костина А.Е., Новикова О.С., Глухов А.В., Антонов Б.Д., Волков А.Ю. Формирование ближнего атомного порядка в сплавах Cu–Pd с малым содержанием палладия: резистометрическое исследование // *ФММ.* 2022. Т. 123. № 1. С. 40–46.  
<https://doi.org/10.31857/S0015323022010089>
27. Kim M.J., Flanagan W.F. The Effect of Plastic Deformation on the Resistivity and Hall Effect of Copper-Palladium and Gold-Palladium Alloys // *Acta Metall.* 1967. V. 15. P. 735–745.
28. Буйнов Н.Н. Рентгенографическое исследование упорядочения в сплаве AuCu // *ЖЭТФ.* 1947. № 1. С. 41–46.
29. Volkov A. Yu., Novikova O.S., Antonov B.D. The Kinetics of Ordering in an CuPd Alloy: A Resistometric Study // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 581. P. 625–631.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.132>
30. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах; Пер. с англ. Бельского А.Я. и Темкина Д.Е. М.: Мир, 1978. Т. 1. 806 с.
31. Балина Е.А., Гельд П.В., Андреева Л.П., Зеленин Л.П. Кинетика процессов упорядочения и разупорядочения двойных сплавов Cu–Pd // *ФММ.* 1990. № 12. С. 144–148.
32. Kuczynski G.C., Hochman R.E., Doyama M. Study of the Kinetics of Ordering in the Alloy CuAu // *J. Appl. Phys.* 1955. V. 26. № 7. P. 871–878.  
<https://doi.org/10.1063/1.1722112>

УДК 546.07.271.883

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИБОРИДА ТАНТАЛА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АМОРФНОГО БОРА С ТАНТАЛОМ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. А. А. Винокуров<sup>1</sup>, Д. Ю. Ковалев<sup>2</sup>, Г. Р. Нигматуллина<sup>2</sup>, **И. И. Коробов<sup>1</sup>**,  
Н. Н. Дремова<sup>1</sup>, Г. В. Калинин<sup>1</sup>, А. В. Иванов<sup>1</sup>, С. П. Шилкин<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. Академика Осипяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: ssp@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Исследовано взаимодействие активированного механохимическим способом порошка тантала с аморфным бором, взятых в мольном соотношении 1 : 2, в ионных расплавах солей различного состава при температурах 1023 и 1073 К в атмосфере аргона. Показано, что применение ионных расплавов позволяет получать близкие к сферическим частицы TaB<sub>2</sub> (пр. гр. *R6/mmm*) со средним диаметром ~70 нм, с параметрами элементарной ячейки  $a = 0.3077\text{--}0.3090$  нм и  $c = 0.3227\text{--}0.3245$  нм.

**Ключевые слова:** диборид тантала, наночастица, механохимическая активация, гидридное диспергирование, тантал, аморфный бор, ионный расплав, реактор-автоклав

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060052, **EDN:** ENWUWM

### ВВЕДЕНИЕ

Диборид тантала (TaB<sub>2</sub>) обладает высокими значениями температуры плавления, твердости, прочности, износоустойчивости, теплопроводности, а также огнеупорностью, химической и коррозионной стойкостью, особенно в кислых средах, в силу чего находит применение в различных областях промышленности [1–4].

Перевод компактных тугоплавких боридов в нанокристаллическое состояние позволяет получать материалы с физико-химическими, механическими и другими свойствами, превосходящими таковые для микроструктурных аналогов [5]. В связи с этим актуальными становятся исследования по поиску новых эффективных методик получения нанокристаллического порошка диборида тантала.

Для синтеза высокодисперсного порошка TaB<sub>2</sub> обычно используют методы, разработанные для получения диборидов переходных металлов IV, VI групп: боротермическое восстановление различных оксидов и солей тантала бором, борогидридом натрия, дибораном или карбидом бора; карботермическое восстановление оксидов тантала и бора или восстановление оксидов тантала и бора магнием или оловом; механохимический синтез;

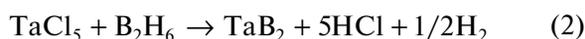
твердофазное взаимодействие пентахлорида тантала с диборидом магния [6–15].

Боротермическое восстановление оксида тантала (V) бором по реакции



является двухступенчатым: на первом этапе реакционная смесь нагревается в вакууме при 1073 К, на втором этапе, при 1823 К, удаляются оксиды бора. Частицы диборида тантала размером 0.7–0.8 мкм заметно агломерированы и содержат до 0.9 мас. % кислорода [6]. Нагрев до 973 К предварительно активированной механохимическим способом смеси оксида тантала (V) и NaBH<sub>4</sub> в аргоне приводит к получению двух видов частиц TaB<sub>2</sub>: округлых агломерированных размером ~300 нм и игольчатых — длиной до 200 нм и диаметром в несколько нанометров [7]. Восстановление оксида тантала (V) карбидом бора в вакууме при 1823–1923 К сопровождается образованием частиц диборида тантала размером ~0.7 мкм, содержащих до ~0.8 мас. % кислорода [8, 9]. Взаимодействие предварительно активированной механохимическим способом в шаровой мельнице (шаровая нагрузка 30 : 1, скорость вращения 600 об./мин) смеси оксида тантала (V) и бора с магнием в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза приводит к об-

разованию частиц  $TaB_2$  размером  $\sim 50$  нм [10]. При замене бора в этой реакции на борную кислоту при 923 К был синтезирован диборид тантала с частицами размером  $\sim 40$  нм [11]. Восстановление смеси  $TaCl_5$  и бора оловом в атмосфере аргона при 1073 К сопровождается образованием наноразмерного диборида тантала, размер частиц в оригинальной работе не указан [12]. Механохимическая обработка смеси порошков тантала и бора (планетарная мельница типа АИР с центробежным ускорением 25 g, стальные барабаны со стальными шарами диаметром 9.5 мм, атмосфера аргона) приводит к получению частиц  $TaB_2$  размером  $\leq 0.1$  мкм [13]. Взаимодействие паров  $TaCl_5$  и  $B_2H_6$  в атмосфере аргона в интервале температур 773–1200 К по реакции



приводит к получению диборида тантала в виде пленки с размером кристаллитов 5–10 нм в зависимости от температуры реакции (2) [14]. Твердофазное взаимодействие пентахлорида тантала с диборидом магния в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при 1123 К в течение 18 ч сопровождается получением порошка  $TaB_2$  с размерами кристаллитов 10–35 нм [15].

В настоящей работе предложена новая методика получения наноразмерного порошка  $TaB_2$ , основанная на явлении “бестокового” переноса бора на металл в ионных расплавах [16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Исходные реагенты.** Порошок тантала с размером частиц 10–15 мкм получали следующим образом: товарный порошок тантала марки Та ПМ с размером частиц  $\sim 36$  мкм и чистотой 99.9 мас. % нагревали при 1173 К в вакууме 0.13 Па, а затем подвергали 5 циклам гидрирование–дегидрирование по методике [17]. Источником водорода с чистотой не менее 99.999% служил автономный лабораторный генератор водорода, содержащий в качестве рабочего материала гидридные фазы на основе интерметаллидов  $TiFe$  и  $LaNi_5$  [18]. Остаточное содержание водорода в порошке не превышало  $1.0 \times 10^{-3}$  мас. %, кислорода –  $3.5 \times 10^{-3}$  мас. %. В работе использовали хлориды и бромиды натрия и калия квалификации “х. ч.”, аргон высокой чистоты (99.998%), а также товарный аморфный бор марки Б 99А с размером частиц 10–20 мкм. Бромиды и хлориды натрия, калия и их смеси непосредственно перед синтезом вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 573 К. Безводный тетраборнокислый натрий получали обезвоживанием товарного  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  квалификации “х. ч.” в вакууме 0.13 Па при 623 К.

**Методы анализа.** Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированного порошка проводили на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию рентгенограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении  $CuK_\alpha$  в интервале углов  $2\theta$   $20^\circ$ – $110^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$  и экспозицией 4 с в точке. Профильный анализ дифрактограмм осуществляли в программном пакете “Буревестник”. Расчет метрики ячейки и параметров тонкой структуры проводили по 12 рефлексам. Инструментальное уширение учитывали по уширению рефлексов эталона –  $LaB_6$  (SRM 660b). Для расчета размера кристаллитов – областей когерентного рассеяния (ОКР) – использовали метод вторых моментов.

Термическую стабильность  $TaB_2$  исследовали методом синхронного термического анализа с масс-спектрометрическим анализом продуктов разложения на термоанализаторе Netzch STA 409 PC Luxx и масс-спектрометре QVS 403 C Aeolos при линейном нагреве навески образца со скоростью 10 К/мин в потоке аргона высокой чистоты при температурах от 293 до 1273 К.

Электронно-микроскопические исследования и рентгеноспектральный анализ порошков  $TaB_2$  осуществляли на комплексе приборов, состоящем из сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss Supra 25 и рентгеноспектральной установки INCA X-sight. Электронно-микроскопические изображения получали при низких ускоряющих напряжениях электронного пучка (4 кВ). При таких ускоряющих напряжениях вклад в регистрируемый сигнал от подложки минимален либо отсутствует. Рентгеноспектральный анализ осуществляли при ускоряющем напряжении 8 кВ.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа РНОIBOS 150 MCD. Удельную поверхность образцов  $TaB_2$  находили по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих примесей в вакууме  $1.33 \times 10^{-3}$  Па при 373 К и рассчитывали по методу БЭТ. Площадь, занимаемую адсорбированной молекулой криптона, принимали равной  $19.5 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup> [19]. Относительная погрешность определения не превышала 10%. Из данных измерения удельной поверхности  $S_{уд}$  проводили оценку размера частиц  $TaB_2$  в предположении их сферической формы по формуле:  $d_x = 6/(\gamma S_{уд})$ , где  $d_x$  – диаметр частиц,  $\gamma$  – рентгеновская плотность  $TaB_2$ , равная 12.54 г/см<sup>3</sup>.

Содержание водорода и кислорода определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro cube. Содержание хлорид- и бромид-ионов, бора и тантала определяли по стандартным анали-

**Таблица 1.** Результаты и условия взаимодействия активированной смеси порошков тантала и аморфного бора в ионных расплавах

Ионный расплав	Температура реакции, К	Время реакции, ч	Давление Ar, МПа	Валовый состав продуктов реакции	Фазовый состав продуктов реакции	Параметры элементарной ячейки, нм	
						<i>a</i>	<i>c</i>
KBr	1073	20	4	TaB <sub>2.01</sub> O <sub>0.01</sub>	Ta + TaB <sub>2</sub>	0.3328 0.3077	— 0.3235
		24	4	TaB <sub>2.01</sub> O <sub>0.02</sub>	Ta + TaB <sub>2</sub>	0.3326 0.3079	— 0.3230
		28	4 1 0.5	TaB <sub>1.98</sub> O <sub>0.02</sub> TaB <sub>1.97</sub> O <sub>0.01</sub> TaB <sub>2.01</sub> O <sub>0.03</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3080 0.3085 0.3078	0.3227 0.3231 0.3228
50 мол. % NaCl– 50 мол. % KCl	1023	20	1	TaB <sub>1.99</sub> O <sub>0.01</sub>	Ta + TaB <sub>2</sub>	0.3327 0.3090	— 0.3237
		24	0.5	TaB <sub>2.01</sub> O <sub>0.03</sub>	Ta + TaB <sub>2</sub>	0.3330 0.3087	— 0.3241
		28	0.5	TaB <sub>1.99</sub> O <sub>0.02</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3089	0.3232
		32	0.5	TaB <sub>1.97</sub> O <sub>0.01</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3081	0.3229
KCl	1073	28	0.5	TaB <sub>2.02</sub> O <sub>0.02</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3084	0.3231
		32	0.5	TaB <sub>2.03</sub> O <sub>0.02</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3088	0.3240
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1073	28	0.5	TaB <sub>2.03</sub> O <sub>0.02</sub>	TaB <sub>2</sub>	0.3079	0.3231

тическим методикам, а также рентгеноспектральным методом.

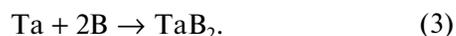
**Методика эксперимента.** Активированный порошок тантала после обработки водородом и аморфный бор в мольном отношении 1 : 2 смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 6 (шары из ZrO<sub>2</sub> диаметром 10 мм, шаровая загрузка 1 : 10, скорость вращения 400 об./мин, время обработки 20 мин) в атмосфере аргона при комнатной температуре. Полученную смесь порошков Ta (9.04 г) и B (1.08 г) вместе с навесками KCl, KBr, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 50 мол. % NaCl + 50 мол. % KCl (по 14.0 г) загружали в кварцевую ампулу, которую помещали в реактор-автоклав из нержавеющей стали с внутренним диаметром 30 мм, длиной 200 мм. Реактор вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па, заполняли аргоном и проводили изотермический отжиг, режимы которого приведены в табл. 1.

Температуру синтеза выбирали исходя из температур плавления ионных расплавов: она должна быть несколько выше температур их плавления. Давление аргона в реакторе должно обеспечить от-

сутствие контакта расплава с воздухом. Полученный спек после охлаждения измельчали и затем последовательно обрабатывали охлажденной до 277 К дистиллированной водой, этиловым спиртом, ацетоном и вакуумировали до остаточного давления 0.13 Па при 323 К. Порошок после охлаждения реактора выгружали в атмосфере аргона.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены результаты расчета термодинамических параметров реакции (3) в температурном интервале 623–1173 К:



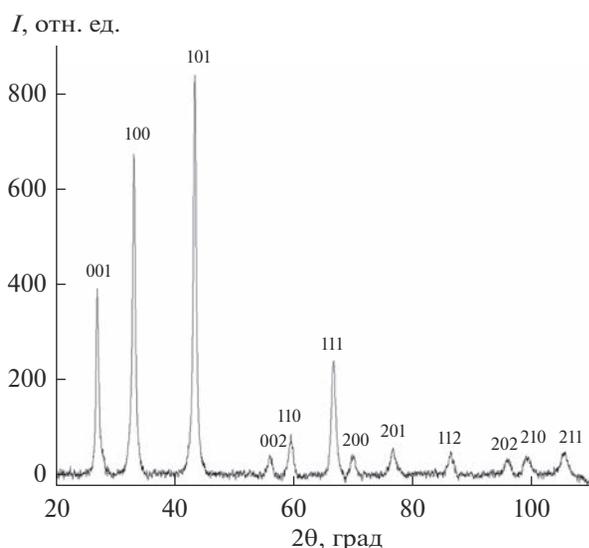
Как следует из этих данных, в рассматриваемом интервале температур указанное взаимодействие характеризуется высокой термодинамической вероятностью образования диборида тантала. Реакция является экзотермической. Расчеты изменения энергии Гиббса указывают на то, что реакция в данном температурном интервале энергетически выгодна, а повышение температуры способ-

**Таблица 2.** Результаты расчета термодинамических параметров реакции (3) в температурном интервале 673–1173 К

$T, \text{ К}$	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль К)	$\Delta G,$ кДж/моль
673	-119.8	547.7	-488.4
723	-123.4	542.4	-515.6
773	-126.8	538.0	-542.6
823	-185.7	465.5	-568.9
873	-186.4	465.0	-592.3
923	-187.0	464.4	-615.7
973	-187.7	463.9	-639.1
1023	-188.2	463.5	-662.4
1073	-188.7	463.2	-685.7
1123	-189.0	463.0	-708.9
1173	-189.2	462.8	-732.1

ствует ее протеканию. Термодинамические функции (температурная зависимость энтальпии и энтропии) для  $\text{TaV}_2$  взяты из работы [20], а для Ta и В – из справочника [21].

Выделенный из реакционной смеси диборид тантала по результатам химического и рентгено-спектрального анализов имеет валовый состав  $\text{TaV}_{1.97-2.03}\text{O}_{0.01-0.03}$ . Следов водорода, бромид- и хлорид-ионов не обнаружено. РФА продуктов синтеза после отмывки от солей показывает, что однофазный порошок  $\text{TaV}_2$  получен для всех используемых расплавов только при времени взаимодействия  $\geq 28$  ч (рис. 1, табл. 1). При меньшей

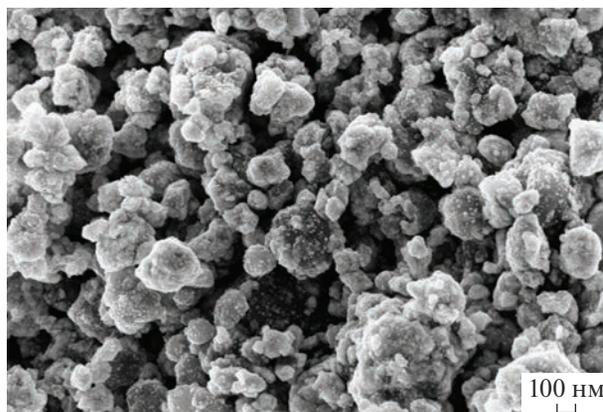


**Рис. 1.** Дифрактограмма наночастиц  $\text{TaV}_2$ , полученных в ионном расплаве KBr.

длительности взаимодействия (20 и 24 ч) в составе порошка наряду с основной фазой  $\text{TaV}_2$  присутствует Ta. Параметры элементарной ячейки  $\text{TaV}_2$  (пр. гр.  $R\bar{6}/mmm$ ) близки к данным дифракционной базы ICDD (PDF-2, card #000-75-1047). Обнаруженное небольшое количество кислорода в порошке  $\text{TaV}_2$  по данным РФЭС находится в поверхностных слоях наночастиц в виде оксида бора или борной кислоты ( $B1s - 192.3$  эВ) и пентаоксида тантала ( $O1s - 530.7$  эВ). Эти значения согласуются с данными [22–24] для  $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{H}_3\text{VO}_3$ ),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{TaV}_2$ .

Давление аргона, применяемого в качестве защитной среды при проведении реакции (3) в ионных расплавах, не влияет на фазовый и химический составы полученного продукта. Параметр элементарной ячейки Ta ( $0.3326-0.3330$  нм), входящего в состав продукта, синтезированного за время менее 28 ч, несколько выше известного параметра ячейки Ta ( $0.33058$  нм) (PDF-2, card #000-04-0788).

На рис. 2 представлена характерная микрофотография наночастиц  $\text{TaV}_2$ . По данным СЭМ, форма частиц диборида тантала близка к сферической, что характерно для соединений, полученных в результате химической реакции. Частицы заметно агломерированы. Данные СЭМ и оценка эквивалентного диаметра частиц  $\text{TaV}_2$ , полученная из результатов измерений удельной поверхности, дают близкие значения средних размеров частиц. В табл. 3 сопоставлены средние диаметры частиц  $\text{TaV}_2$ , оцененные из данных электронно-микроскопических исследований, профильного анализа дифрактограмм, а также по результатам измерения удельной поверхности. Как следует из этих данных, независимо от химического состава и природы ионного расплава средний диаметр частиц порошка  $\text{TaV}_2$  близок к 70 нм. Размер ОКР  $\text{TaV}_2$  оказался в 2 раза ниже ( $\sim 33-35$  нм), т.е. частицы порошка  $\text{TaV}_2$  состоят из нескольких кристаллитов.

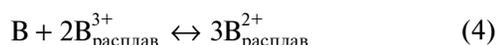


**Рис. 2.** Электронная микрофотография наночастиц  $\text{TaV}_2$ , полученных в ионном расплаве KBr.

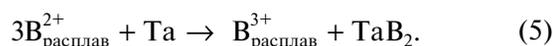
**Таблица 3.** Средний диаметр частиц, полученных при взаимодействии Ta и B в мольном соотношении 1 : 2 при температурах 1023–1073 К, давлении аргона 0.5 МПа и времени взаимодействия 28 ч в ионных расплавах

Ионный расплав	Средний диаметр частиц, по данным СЭМ, нм	Размер ОКР, нм	Эквивалентный диаметр частиц, по данным $S_{уд}$ , нм
КВr	~68	~34	~71 ( $S_{уд} = 6.7 \text{ м}^2/\text{г}$ )
50 мол. % NaCl–50 мол. % KCl	~69	~34	~74 ( $S_{уд} = 6.5 \text{ м}^2/\text{г}$ )
KCl	~73	~33	~76 ( $S_{уд} = 6.3 \text{ м}^2/\text{г}$ )
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	~70	~35	~74 ( $S_{уд} = 6.5 \text{ м}^2/\text{г}$ )

Таким образом, наблюдаемое явление переноса B на Ta в ионных расплавах KCl, KBr, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и 50 мол. % NaCl–50 мол. % KCl, согласно данным [16, 25–28], можно объяснить образованием ионов низшей валентности B<sup>2+</sup> по реакции



и затем их взаимодействием с Ta с образованием TaB<sub>2</sub> по реакции



При нагревании в атмосфере аргона наноразмерный диборид тантала, полученный взаимодействием тантала с аморфным бором в указанных ионных расплавах, термически стабилен до 1273 К и не испытывает фазовых превращений, связанных с выделением либо поглощением тепла или с изменением массы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ионных расплавов различного химического состава в качестве среды для синтеза TaB<sub>2</sub> из порошков Ta и B в атмосфере аргона позволяет получать близкие к сферическим наночастицы диборида тантала со средним размером ~70 нм.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках тем Государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (рег. номер АААА-А19-119061890019-5 и ИСМАН РАН тема FFSZ-2022-0009 (рег. номер 1021071612847-0-1.4.3).

Использовалось оборудование АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН и ЦКП ИСМАН РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. Челябинск: Metallurgy, 1991. 368 с.
2. Carenco S., Portehault D., Boissiere C., Mezailles N., Sanchez C. Nanoscaled Metal Borides and Phosphides: Recent Developments and Perspectives // Chem. Rev. 2013. V. 113. № 10. P. 7981–8065. <https://doi.org/10.1021/cr400020d>
3. Demirskyi D., Vasylykiv O. Consolidation and Grain Growth of Tantalum Diboride During Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 16396–16400. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.059>
4. Sani E., Mercatelli L., Meucci M., Balbo A., Musa C., Licheri R., Orrö R., Cao G. Optical Properties of Dense Zirconium and Tantalum Diborides for Solar Thermal Absorbers // Renewable Energy. 2016. V. 91. P. 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.01.068>
5. Andrievski R.A., Khatchoyan A.V. Nanomaterials in Extreme Environments, Fundamentals and Applications. Berlin: Springer, 2016. 107 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25331-2>
6. Guo W.M., Zeng L.Y., Su G.K., Li H., Lin H.T., Wu S.H. Synthesis of TaB<sub>2</sub> Powders by Borothermal Reduction // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 6. P. 2368–2372. <https://doi.org/10.1111/jace.14824>
7. Peshev P., Leyarovska L., Bliznakov G. On the Borothermal Preparation of Some Vanadium, Niobium and Tantalum Borides // J. Less-Common Met. 1968. V. 15. P. 259–267. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(68\)90184-7](https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90184-7)
8. Zoli L., Galizia P., Silvestroni L., Sciti D. Synthesis of Group IV and V Metal Diboride Nanocrystals via Borothermal Reduction with Sodium Borohydride // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 2627–2637. <https://doi.org/10.1111/jace.15401>
9. You Y., Tan D.W., Guo W.M., Wu S.H., Lin H.T., Luo Z. TaB<sub>2</sub> Powders Synthesis by Reduction of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with B<sub>4</sub>C // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 897–900. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.193>
10. Jalaly M., Gotor F.J. A new Combustion Route for Synthesis of TaB<sub>2</sub> Nanoparticles // Ceram. Int. 2018. V. 44.

- P. 1142–1146.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.074>
11. *Ma J., Du Y.* A Convenient Inorganic Solvent Thermal Route to Nanocrystalline Tantalum Diboride // *Chem. Lett.* 2008. V. 37. № 5. P. 510–511.  
<https://doi.org/10.1246/cl.2008.510>
  12. *Palani R. Jothi, Kunio Yubuta, Boniface P.T. Fokwa.* A Simple, General Synthetic Route toward Nanoscale Transition Metal Borides // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 14. P. 1704181-1–1704181-6.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201704181>
  13. *Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Мацера В.Е., Васильковская М.А., Уварова И.В.* Особенности формирования диборидов переходных металлов  $\text{IV–VI}$  в процессе механохимического синтеза // *Порошковая металлургия.* 2014. № 9/10. С. 24–32.
  14. *Randich E.* Low Temperature Chemical Vapor Deposition of  $\text{TaB}_2$  // *Thin Solid Films.* 1980. V. 72. P. 517–522.
  15. *Rao L., Grillon E.G., Kaner R.B.* Rapid Synthesis of Transition – Metal Borides by Solid – State Metathesis // *J. Mater. Res.* 1995. V. 10. № 2. P. 353–361.
  16. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991. 176 с.
  17. *Семенов К.Н., Шилкин С.П., Бурнашева В.В., Коробов И.И., Волкова Л.С., Говоркова Л.В.* Взаимодействие сплавов на разрезе  $\text{CeFe}_2\text{–LaFe}_2$  с азотом в присутствии водорода // *Журн. общ. химии.* 1983. Т. 53. Вып. 5. С. 961–966.
  18. *Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Шилкин С.П.* Синтез гидридов некоторых металлов в крупнокристаллическом состоянии // *Журн. общ. химии.* 1996. Т. 66. Вып. 8. С. 1249–1252.
  19. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Киселева А.В. и Древинга В.П. М.: Изд-во МГУ, 1973. 447 с.
  20. *Болгар А.С., Блиндер А.В.* Термодинамические характеристики диборидов гафния и тантала в широкой области температур // *Порошковая металлургия.* 1989. № 2. С. 60–64.
  21. *Donald R. Burgess, Jr.* Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69/ Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 20899.  
<https://doi.org/10.18434/T4D303>
  22. *Алешин В.Г., Харламов А.Н., Чудинов М.Г.* Изучение поверхностного состояния тугоплавких соединений методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. № 4. С. 672–676.
  23. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бриггса Д. и Сиха М.П. М.: Мир, 1987. 598 с.
  24. *Attanassova E., Tyuliev G., Paskoleva A., Spassov D., Kostov K.* XPS Study of  $\text{N}_2$  Annealing Effect on Thermal  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  Layers on Si // *Appl. Surf. Sci.* 2004. V. 225. P. 86–99.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.09.040>
  25. *Волкова Л.С., Шульга Ю.М., Шилкин С.П.* Синтез наноразмерного диборида титана в расплаве безводного тетраборнокислого натрия // *Журн. общ. химии.* 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 709–712.
  26. *Кравченко С.Е., Домашнев И.А., Дремова Н.Н., Винокуров А.А., Шилкин С.П.* Синтез наночастиц диборида ванадия взаимодействием аморфного бора с ванадием в ионных расплавах  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{KCl}$  // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 5. С. 481–485.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19050117>
  27. *Кравченко С.Е., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Надхина С.Е., Шилкин С.П.* Синтез наночастиц диборида ниобия взаимодействием аморфного бора с ниобием в ионных расплавах  $\text{KCl}$  и  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // *Журн. общ. химии.* 2021. Т. 91. № 2. С. 326–328.
  28. *Кравченко С.Е., Ковалев Д.Ю., Винокуров А.А., Дремова Н.Н., Ивано А.В., Шилкин С.П.* Синтез и термоокислительная устойчивость наноразмерного диборида ниобия // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 10. С. 1063–1072.  
<https://doi.org/10.1134/S002016852110006X>

УДК 621.762.2+661.878

## ИССЛЕДОВАНИЕ БОРИДОВ ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СВЧ-ПЛАЗМОЙ

© 2023 г. Д. И. Балахонов<sup>1</sup>, \*, С. В. Николенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт материаловедения ДВО Российской академии наук — обособленное подразделение ХФИЦ ДВО Российской академии наук, ул. Тихоокеанская, 153, Хабаровск, 680033 Россия

\*e-mail: karoxar@mail.ru

Поступила в редакцию 13.02.2023 г.

После доработки 17.04.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Исследованы структуры боридов вольфрама, полученных из минерального вольфрамсодержащего концентрата, на экспериментальной установке электродуговой СВЧ-плазмы. Разработана схема установки с генератором СВЧ-поля, плазмотроном косвенного действия и реакционной камерой. Рассмотрены некоторые вопросы позиционирования плазмотрона на волноводной камере и формирования СВЧ-потока плазмы в зоне конфузора с последующим выходом потока в зону концентрата. Дано описание процессов, протекающих при плазмохимическом синтезе боридов вольфрама. Изложен способ изготовления и подготовки смеси на основе многокомпонентного минерального концентрата — шеелита Дальневосточного региона. Приведены результаты анализа химико-физических свойств боридов вольфрама, полученных при локальном высокоэнергетическом воздействии потоком плазмы с удельной мощностью 10–100 кВт/см<sup>2</sup>. В ходе исследований получены соединения WB, WB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B и W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Обоснована перспективность применения плазменных технологий для формирования тугоплавких соединений на основе бора и вольфрама из шеелитового концентрата.

**Ключевые слова:** шеелит, бориды, борид вольфрама, плазмотрон, плазма, плазмохимический синтез

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060039, **EDN:** ЕКРЛЛТ

### ВВЕДЕНИЕ

Применяемые повсеместно в металлообработке, электротехнике, химической и др. отраслях народного хозяйства соединения на основе тугоплавких металлов W, Ti, Zr, Mo, Hf с неметаллами, бором или углеродом, и по сей день не нашли полноценной альтернативы. Различные сплавы и композиты, получаемые на основе карбидов и боридов тугоплавких металлов, являются сверхтвердыми материалами, позволяющими добиваться высоких показателей твердости, износо- и жаростойкости в различных областях своего применения [1–3].

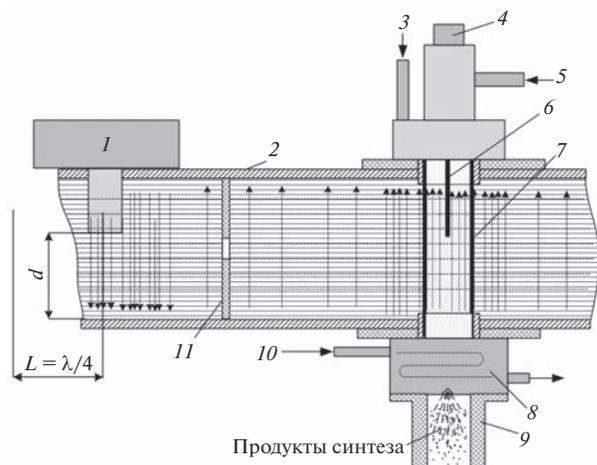
Для создания конкурирующей технологической среды в стране, где есть серьезная машиностроительная отрасль, жизненно необходимы развитие и наращивание производства собственного доступного металлорежущего инструмента. Для производства тугоплавких соединений для металлообработки необходима сырьевая и технологическая основа, позволяющая быстро и безопасно добывать и производить все компоненты будущей продукции. Например, минерального сырья, содержащего вольфрам (в т.ч. ферберита, гюбнерита, а также шеелита), в Дальневосточном (ДВ) регио-

недостаточно для покрытия необходимых объемов производства по всей России [3, 4].

Существует много технологических примеров получения тугоплавких соединений на основе карбидов и боридов вольфрама, в т.ч. и из шеелитового концентрата [4–9]. Активно прорабатывается возможность получения тугоплавких соединений на основе карбидов и боридов титана [2, 3, 5, 8] из минеральных концентратов ДВ-региона [3, 8, 9].

Целью работы является исследование боридов вольфрама, полученных из вольфрамсодержащего концентрата при воздействии СВЧ-плазмой. Основным направлением исследований является разработка технологии плазмохимического синтеза боридов вольфрама из многокомпонентного минерального сырья, минуя стадии гидрометаллургической и химической переработки. В свою очередь решается целый комплекс задач технической и методологической направленности [9], изучается природа и свойства получаемых в ходе синтеза материалов.

Кроме того, нарабатывается опыт использования СВЧ-излучения для формирования потока



**Рис. 1.** Схема размещения магнетрона и плазмотрона косвенного действия на волноводной камере: 1 – магнетрон, 2 – волновод, 3 – штуцер подачи смеси, 4 – винт регулировки катода, 5 – штуцер подачи газа, 6 – катод, 7 – огнеупорная трубка, 8 – концентратор, 9 – горловина реакционной камеры, 10 – трубка охладителя, 11 – мембрана.

плазмы как инструмента для синтеза новых соединений из минерального сырья.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения боридов вольфрама в качестве источника плазмы применялась экспериментальная СВЧ-установка (рис. 1). Для понимания процессов, протекающих в ходе плазмохимического синтеза, важно понимать методику экспериментов.

Одним из подходов для реализации аппаратной части установки, является применение СВЧ-генератора (магнетрона) электромагнитного поля частотой 2.44 ГГц, вся установка выполнена по принципу “магнетрон–волновод–плазмотрон”. Схема размещения магнетрона и плазмотрона на камере волновода представлена на рис. 1, где расстояние между осевыми центрами фактически приближено к значению  $L_1 \approx \lambda$  ( $\lambda$  – длина волны, генерируемая антенной магнетрона).

На практике сложно идеально установить местоположение точки наибольшей напряженности электрического  $\vec{E}$  и магнитного  $\vec{H}$  полей, в связи с чем теряется некоторая мощность  $P_e$ . Так, в работах [11, 12] представлено обширное объяснение природы поведения высокочастотных волн в различных типах волноводных камер. В качестве волновода 2 применялась прямоугольная камера, стенки которой выполнены из металла. Для большей наглядности на схеме (рис. 1) показаны силовые линии электромагнитного поля с увеличением их плотности в зоне повышенной напряженности. Для достижения резонирующего эффекта в каме-

ру волновода добавлена перегородка – мембрана с щелью 11, позволяющая более эффективно использовать мощность магнетрона.

В качестве основного источника плазмы применяется плазмотрон косвенного действия, разделенный в свою очередь на три основные составляющие: устройство подачи смеси 3 и газа 5, огнеупорная трубка 7 волноводной камеры с подводом газа в зону формирования дугового разряда, концентратор 8, формирующий поток плазмы. Поджог дуги и стабилизация дугового разряда в плазмотроне проводятся за счет стержня – катода 6, выполненного из вольфрамового прутка.

Предварительный математический анализ камеры волновода (рис. 2 а) позволил спозиционировать трубку плазмотрона так, чтобы осевая линия максимально близко совпадала с зоной электромагнитного резонанса.

Зависимость на рис. 2б показывает температуру плазменного потока при отдалении от сопла-концентратора на различных режимах при одинаковом расходе газа. Установлено, что при нарастающей мощности потока электродуговой плазмы под воздействием СВЧ-излучения удельная мощность потока составляет порядка  $10^4$ – $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, температура на выходе из сопла достигает 9000–10000 К. Прогрев стенок реакционной камеры до температуры присопловой области  $1273 \pm 96$  К достигается в среднем за 74–110 с.

Для проведения экспериментов порошкообразную смесь закладывали в бункер установки. Под давлением из бункера по огнеупорной трубке порошкообразная смесь дозированно поступала в концентратор и камеру синтеза, частицы смеси переносились транспортирующим газом (аргоном).

Для приготовления смеси применялся шеелитовый концентрат, фазовый состав которого представлен в табл. 1, и борный ангидрид. Источником бора может служить любой материал, содержащий достаточное его количество: борная кислота, тетраборат натрия или датолитовый концентрат. К примеру, для приготовления смеси берется 10–50% оксида бора (В) и 10–50% шеелитового концентрата (Ш), расчет проводится в зависимости от содержания оксида основного металла и сопутствующих химических элементов, учитывается количество кислорода в оксидах, добавление бора в смесь может завывшаться на 10–15%.

В процессе приготовления смеси проводится механоактивация и усреднение состава в планетарной шаровой мельнице [10]. Если смесь получали с борной кислотой, то после перемешивания проводят сушку при температуре 90–280°C, если используется тетраборат натрия или борный ангидрид – при 90°C.

Вследствие переноса частиц смеси Ш + В потоком газа по трубке 7 формируется квазинейтральное поле плазмы. Затем смесь газа и мелкодисперс-

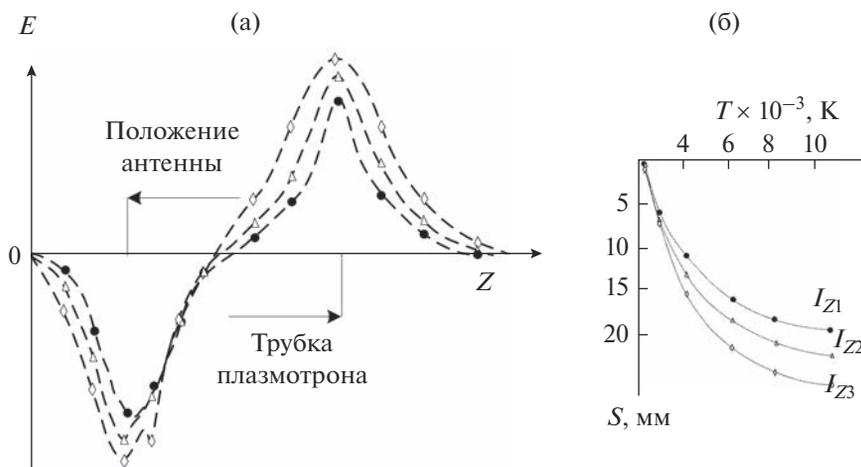


Рис. 2. Расчетные зависимости распределения напряженности электромагнитного поля по длине волновода (а) и распределение температуры потока плазмы при удалении от сопла (б).

ных частиц проходит зону конфузора и попадает в концентратор, на участке критического давления формируется диспергированный раствор, попадающий в область диффузора, соединенного с реакционной камерой. При воздействии высокой температуры плазменного потока смесь претерпевает следующие стадии: быстрый нагрев, плавление, деструктуризация и возгонка. Смесь Ш + В попадает в камеру парциально в момент открытия клапана при выравнивании давления в бункере с периодичностью 1–1.5 с.

Основной гипотезой проводимых исследований является то, что в процессе нагрева в потоке плазмы частицы шеелитового концентрата, являющиеся по своей природе неоднородными сложноструктурированными объектами, имеющими прочные химические связи, под действием высокой температуры разделяются на более простые составляющие. При длительном процессе нагрева минерал разрушается до более простых соединений, а затем до отдельных химических элементов, находящихся в атомарном состоянии. При выбросе материала из потока плазмы начинается процесс охлаждения, образуются зародышевые центры, например боридов вольфрама, вдали от термодинамического равновесия. Все указанные процессы протекают в одну технологическую стадию в закрытой камере. Предполагается, что более тугоплавкий металл вольфрам прореагирует с бором

раньше, чем с остальными химическими элементами или соединениями в процессе охлаждения и кристаллизации.

Фазовый и элементный анализы образцов, получаемых в ходе синтеза, проводились на электронном энергодисперсионном спектрометре, входящем в сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 LMN, а также на рентгеновском дифрактометре MiniFlex II Rigaku с трубкой из Cu (мощность 0.45 кВт, минимальный шаг  $2\theta = 0.01^\circ$ ).

В процессе резкого нагрева смеси Ш + В, вводимой в поток плазмы, при достижении температуры 6500–7000 К частицы шеелита с размером 10–150 мкм переходят в атомарное состояние или достигают состояния жидкой наноразмерной фазы. При максимально реализуемой температуре в 9000–10000 К частицы жидкой диспергированной фазы не образуют связей с бором и другими химическими элементами, достигается квазинейтральность потока плазмы.

Предполагается, что при достижении температуры в 4000–6000 К фазовый состав частиц подаваемой смеси полностью меняется: в первую очередь происходит разделение более легких частиц водорода и кислорода и других попутных химических элементов, например, Al, Mn, Mg, Ca, P и др., являющихся по отношению к вольфраму менее тугоплавкими. Так, частичная возгонка материа-

Таблица 1. Состав (мас. %) применяемого шеелитового концентрата

WO <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	FeO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO
36.74	34.14	11.46	3.72	1.83	7.42	0.66	0.11	0.02
As	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	—
0.16	1.46	0.12	0.13	0.08	0.1	0.54	1.31	—

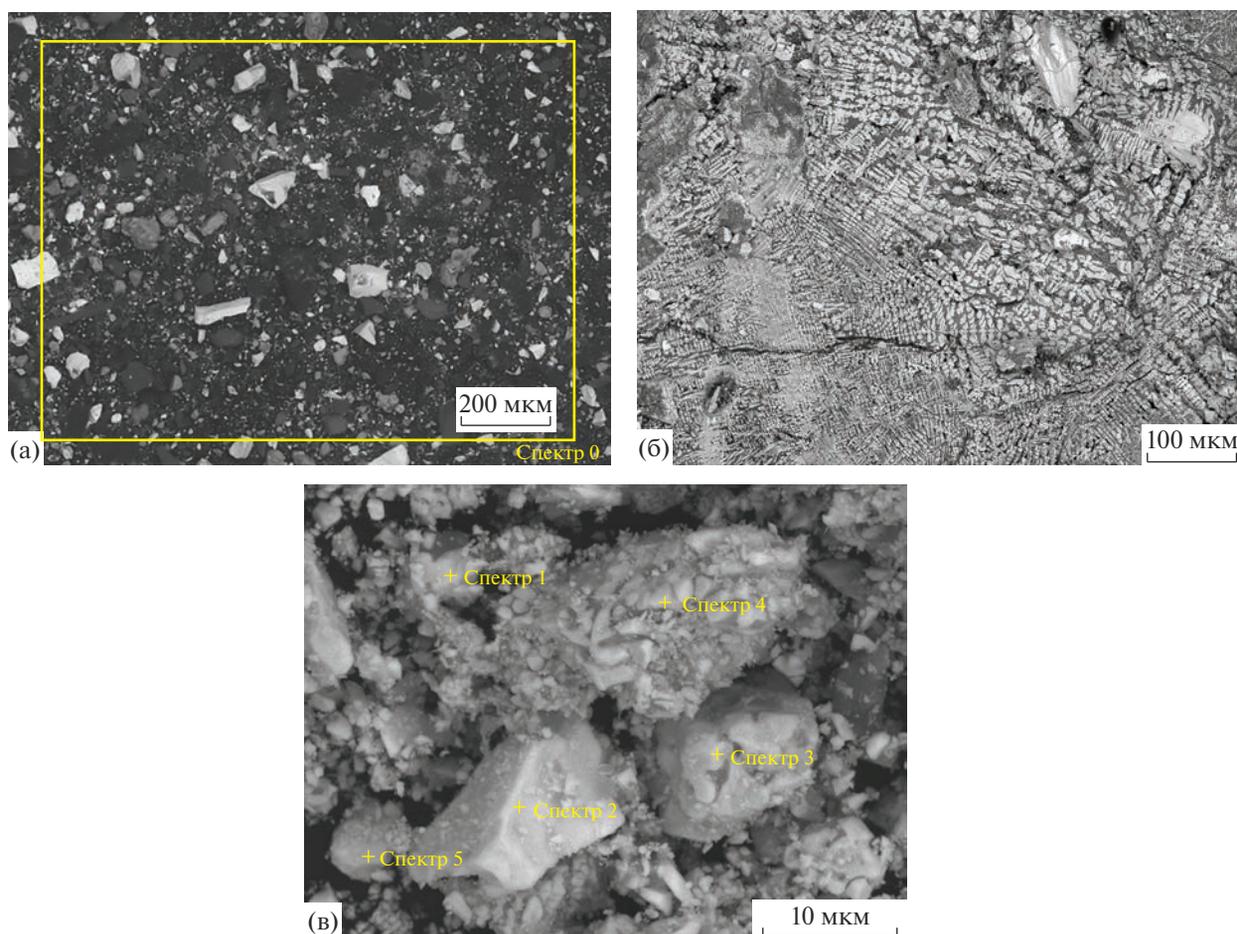


Рис. 3. СЭМ-изображения структур шеелитового концентрата (а), боридов вольфрама (б, в).

ла реализуется еще на выходе из огнеупорной трубки в зону конфузора.

В дальнейшем, при охлаждении смеси в реакционной камере, формируются наноразмерные и мелкодисперсные частицы. Процесс протекает до полного прекращения подачи смеси. Полученный материал остывает до температуры 22–28°C.

По окончании синтеза порядка 40% материала от общего объема теряется, что обусловлено диспергированным состоянием продуктов синтеза и образованием газа, выводимого из камеры.

Полученные образцы представляли собой легко дробящиеся твердые частицы серого цвета, сформированные на стенках камеры под слоем стекловидного тела. Синтезированный материал постепенно остывал и затем измельчался для последующего изучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СЭМ-изображение шеелитового концентрата (рис. 3а) позволяет визуально оценить содержание оксида вольфрама (светлая область) и наличие

оксидов кальция и других химических элементов: наиболее светлые участки соответствуют частицам более тяжелых элементов, а темные – более легких, например, CaO, SiO<sub>2</sub>, FeO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.

На рис. 3б, 3в приведены СЭМ-изображения продуктов синтеза, где аналогичным образом отмечены частицы боридов вольфрама (светлая область) и частицы соединений бора и попутных химических элементов (Fe, Si, Ca и др.) или их сплавов, входящих в состав шлака (темная область). Важно отметить, на рис. 3а и 3б при разном увеличении области практически одинаковы, что позволяет примерно оценить результат синтеза боридов вольфрама.

Перед приготовлением смеси был проведен спектральный анализ шеелитового концентрата (спектр на рис. 4а), концентрат предварительно усреднялся без размалывающего оборудования, обычным перемешиванием. Результаты спектрального анализа показали наличие всех химических элементов, входящих в состав концентрата (табл. 2). К прочим химическим элементам, указанным в табл. 2, относится кислород, входящий в состав

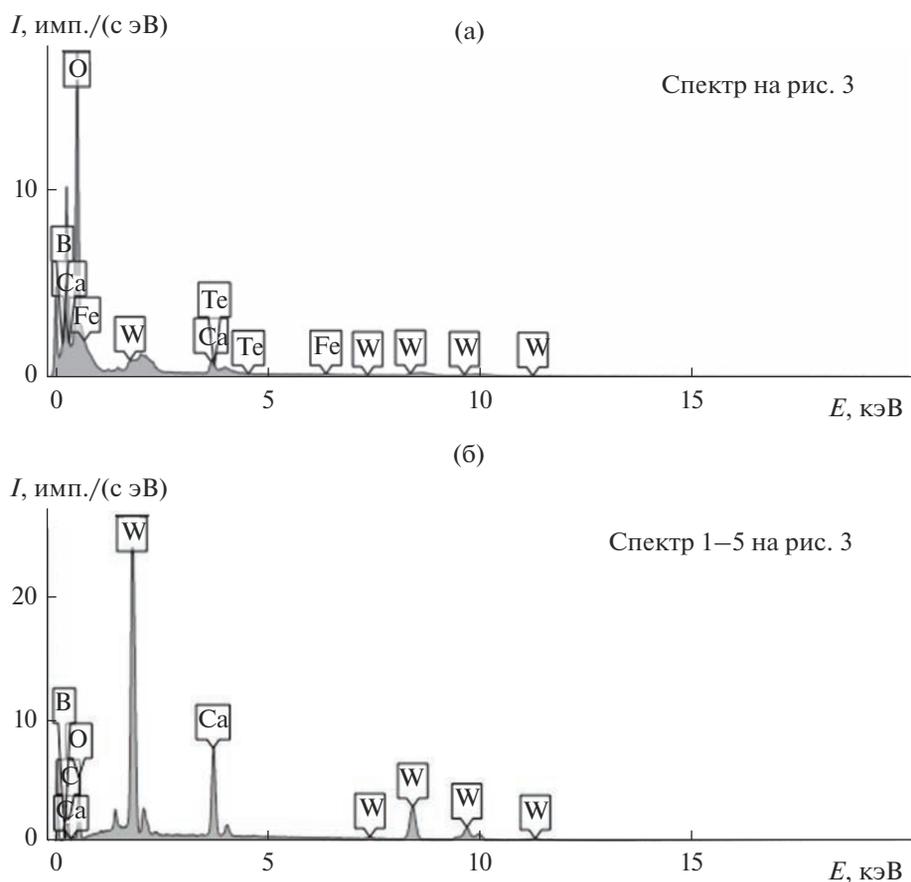


Рис. 4. Результаты рентгеноспектрального анализа шеелитового концентрата (а) и боридов вольфрама (рис. 3в) (б).

концентрата и формирующий оксиды, которые составляют до 90% всего объема концентрата.

Данные спектров 1–5 (табл. 2) указывают на наличие W до 92.58 мас. % (до 49.8 ат. %), B до 7.32 мас. % (до 48 ат. %) и попутных элементов 0.088 мас. % (до 2.2 ат. %). Рентгеноспектральный анализ показал наличие фаз  $W_2B_5$ ,  $W_2B$ , WB,  $WB_2$ . Размер частиц, полученных при ручном измельчении в агатовой ступе, достигает 250–1000 нм, однако получены и более твердые частицы разме-

рами до 10–15 мкм, сплавленные из более мелких частиц того же материала.

Кристаллы боридов вольфрама, полученные в ходе экспериментов, преимущественно имеют дендроидную форму. Основанием роста кристалла является зародышевый центр, образованный при выходе W и B из потока плазмы при быстром охлаждении. Так как скорость охлаждения в процессе синтеза высокая, то предполагается, что рост кристаллов быстро замедляется и образуются кристаллы боридов вольфрама размером 10–1000 нм.

Таблица 2. Химический состав образца (рис. 3а и 3в)

Спектр	Элементный состав, мас. %							
	W	B	Si	Ca	Fe	Mn	Na	прочие
0	22.12	—	8.19	32.54	4.11	0.01	0.06	32.97
1	92.81	7.12	0.02	0.03	—	—	0.01	0.01
2	92.57	7.34	0.02	0.03	0.02	—	0.01	0.01
3	92.74	7.15	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
4	92.67	7.24	0.03	0.01	0.01	—	0.02	0.02
5	92.14	7.78	0.03	0.01	0.01	—	0.02	0.01

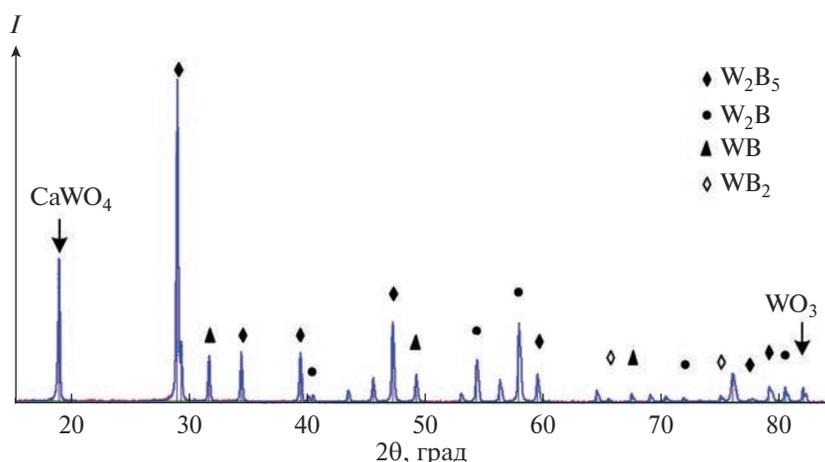


Рис. 5. Рентгенограмма боридов вольфрама, полученных при плазмохимическом синтезе.

Спектральный анализ (рис. 4б, 4в) указывает на наличие химических элементов W и B, однако присутствуют также Fe, Ca, O и др., данные элементы входят в шлаковую составляющую продуктов синтеза, находящуюся на поверхности образованных боридов вольфрама. Шлак легко удаляется химическим и виброакустическим способами, а также в процессе обычного вымывания растворами на водной основе.

Также выявлено наличие теллура, образованного в ходе эрозии элементов плазмотрона, входящего в состав неплавящегося электрода (катода) или концентратора, либо в состав концентратора или камеры реактора. По результатам анализа, содержание Te составило  $\sim 0.001$  мас. %.

Среднее содержание вольфрама и бора во всех образцах (рис. 4б и 4в) схожее, а их фазовый состав различается. Содержание бора в образцах (рис. 4б) неравномерное, т.к. охлаждение материала в присопловой области происходит медленнее, рост кристаллов дендритной структуры идет дольше, а средний размер структур составляет 1–20 мкм в поперечном сечении.

В ходе рентгенофазового анализа образцов боридов вольфрама (рис. 5), полученных плазмохимическим синтезом из минерального концентрата, выявлено небольшое количество фаз  $W_2B_5$ ,  $W_2B$ , WB и  $WB_2$ . Продукты синтеза, содержащие бориды вольфрама, перед анализом отчищались от загрязнений в ультразвуковой ванне жидким раствором на водной основе, однако в очищенных образцах также выявлены фазы  $CaWO_4$  и  $WO_3$  (рис. 5). В ходе рентгенофазового анализа продуктов синтеза без предварительной очистки выявлены бориды попутных химических элементов FeB,  $Fe_2B$ ,  $CaB_6$ , а также интерметаллиды  $W_2FeSi$  и  $W_2FeB_2$ .

Если вводить в состав смеси избыток  $B_2O_3$ , то при нагревании возможно образование элементарного бора и последующего его перехода в  $B_2O$ . В работе [9] при использовании борной кислоты процессы образования  $B_2O$  и элементарного бора протекают еще на стадии сушки и механоактивации.

Чистота боридов вольфрама (бориды вольфрама, полученные в ходе плазменного синтеза, формируют твердый раствор), предварительно отделенных от шлака, составляет в среднем 99.6 мас. %, среднее содержание вольфрама – 92.58 мас. %, бора – 7.32 мас. %.

Как и любой процесс, данный способ получения боридов вольфрама из минерального сырья имеет свои недостатки, в частности: температура плазменного потока под постоянным СВЧ-излучением нарастает, приводя к необратимой деградации некоторых компонентов плазмотрона. Для предотвращения деградации элементов плазмотрона и волновода СВЧ-излучение подается с перерывами. Однако высокотемпературная область имеет некоторую инертность, что можно компенсировать настройкой подачи смеси, а это требует усложнения аппаратной части и детального математического анализа процесса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований подтверждена возможность получения боридов вольфрама с применением борного ангидрида и шеелитового концентрата с содержанием основного металла от 22.12 мас. %, в камере синтеза при удельной мощности потока электродуговой СВ-плазмы  $10^4$ – $10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. Чистота боридов вольфрама может быть доведена до 99.6 мас. %, среднее содержание вольфрама – 92.58 мас. %, бора – 7.32 мас. %.

Фазовый анализ полученных образцов показал наличие  $W_2B_5$ ,  $WB_2$ ,  $W_2B$ ,  $WB$ . Кристаллы данных боридов формируют дендритные структуры, где размер отдельных кристаллов составляет 10–1000 нм либо 0.1–20 мкм, при этом более крупные частицы состоят из мелких, а их формирование происходит в результате низкой скорости охлаждения.

Отработана экспериментальная схема размещения магнетрона и плазмотрона косвенного действия на волноводной камере. Определены зоны наибольшей напряженности электрического поля, что позволяет наиболее выгодно концентрировать поток газа и диспергированный материал для дальнейшего нагрева в потоке квазинейтральной плазмы.

Полученные мелкодисперсные и наноразмерные бориды вольфрама пригодны для дальнейшего применения как полуфабрикат для формирования огнеупорных и химически износостойких покрытий при футеровке различных тиглей в литейном производстве или в качестве абразивного материала для струйной обработки поверхностей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Акбердин А.А.* Применение бора и его соединений в металлургии. Новосибирск: Академиздат, 2018. 156 с.
2. *Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Ярусова С.Б.* Комплексная переработка ильменитового концентрата // Хим. технология. 2019. Т. 20. № 14. С. 657–661.
3. *Гостищев В.В., Хосен Ри, Шекин А.В., Дзюба Г.С.* Получение металлов и композиционных материалов с использованием минерального сырья Дальнего Востока. Хабаровск: ТОГУ, 2019. 230 с.
4. *Николенко С.В., Верхотуров А.Д.* Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005. 219 с.
5. *Балахонов Д.И., Макаров И.А., Коновалова Н.С., Крутикова В.О.* Плазмохимический синтез боридов вольфрама из многокомпонентного оксидосодержащего концентрата // Материаловедение. Энергетика. 2020. Т. 26. № 2. С. 56–65.
6. *Долматов О.Ю., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Шаманин И.В., Верхотурова В.В.* Обоснование возможности применения борсодержащих материалов, полученных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в технике радиационной защиты // Атомная энергия. 2021. Т. 131. № 1. С. 8–11.
7. *Сизяков В.М., Бажин В.Ю., Виленская А.В., Федоров С.Н.* Способ получения порошка диборида титана: Пат. 2684381 РФ № 2018100505. БИ № 10. 7 с.
8. *Балахонов Д.И., Николенко С.В., Макаров И.А.* Исследование структур боридов вольфрама, полученных при плазмохимическом синтезе из минерального вольфрамсодержащего концентрата // Глобальная энергия. 2022. Т. 28. № 3. С. 41–52. <https://doi.org/10.18721/JEST.28304>
9. *Туманов Ю.Н.* Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: Физматлит, 2010. 968 с.
10. *Капсаламова Ф.Р., Красиков С.А., Журавлев В.В.* Особенности фазовых превращений при механохимическом легировании в композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C // Расплавы. 2021. № 1. С. 79–89.
11. *Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Горкавенко В.В., Бойков А.А.* Исследование структуры и свойств радио- и радиационно-защитных полимерных наноконпозитов // Электромагнитные волны и электронные системы. 2018. Т. 23. № 1. С. 4–11.
12. *Анчаров А.И., Григорьева Т.Ф., Грачев Г.Н., Косачев М.Ю.* Исследование механокомпозитов нитрида бора с вольфрамом и с молибденом в качестве материала в электронно-лучевых и лазерных аддитивных технологий // Изв. Российской академии наук. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 842–844. <https://doi.org/10.1134/S036767651906005X>

УДК 538.9539.2

## МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЛОКАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА С РАЗНОЙ АТОМНОЙ ДОЛЕЙ ОЛОВА И ВИСМУТА

© 2023 г. Л. В. Баран\*

Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

\*e-mail: baran@bsu.by

Поступила в редакцию 26.12.2022 г.

После доработки 24.03.2023 г.

Принята к публикации 25.03.2023 г.

Методами сканирующей зондовой и электронной микроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофазового анализа, КР- и Фурье-спектроскопии исследованы морфология поверхности, элементный и фазовый составы, локальные электрические свойства пленок фуллерита с разной атомной долей олова и висмута. Пленки получены из совмещенного атомно-молекулярного потока методом резистивного испарения в вакууме на подложках из окисленного монокристаллического кремния. Толщина пленок составила 1 мкм. Установлено, что свежеконденсированные пленки состоят из частиц разных размеров – от 30 до 200 нм, на рентгенограммах наблюдаются отражения фуллерита  $C_{60}$  с гранцентрированной кубической решеткой, находящейся в напряженном состоянии из-за внедрения атомов примеси, а также отражения чистых олова и висмута. С помощью оптической спектроскопии выявлено образование комплексов фуллеренов с атомами Sn и Bi. Электросиловая микроскопия показала значительное уменьшение поверхностного потенциала пленок фуллерита, легированных оловом и висмутом, и неоднородное распределение градиента поверхностной емкости.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, фуллерит, легирование оловом и висмутом, морфология поверхности, твердофазное взаимодействие

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060040, **EDN:** ELSZHX

### ВВЕДЕНИЕ

Фуллеритовые пленки в чистом виде не нашли широкого практического применения из-за низких механических свойств (в кристаллической решетке молекулы  $C_{60}$  связаны силами Ван-дер-Ваальса и, как следствие, обладают малой твердостью, легко разрушаются) и высокого удельного электросопротивления [1]. Легирование фуллерита различными элементами приводит к возникновению более сильной ковалентной связи и способствует получению химически более стойкого материала, что значительно расширяет его функциональные возможности и области применения. Добавление, например, висмута [2, 3] или олова [4, 5] в пленки фуллерита приводит к уменьшению их удельного электросопротивления на несколько порядков, а термический отжиг способствует возникновению ковалентных связей между атомами примеси и молекулами фуллерена [6–8]. Однако и олово [9], и фуллерит [10] при хранении на воздухе подвержены самопроизвольному росту нитевидных кристаллов. Для предотвращения образования вискеров и перехода  $\beta$ -Sn в  $\alpha$ -Sn олово легируют различными элементами, в т.ч. висмутом [11]. К настоящему времени известно достаточно огра-

ниченное число работ, посвященных двойному легированию фуллеритовых пленок. В основном такие работы проводились при изучении сверхпроводимости в системах фуллерит–металл, когда в качестве интеркалятов использовалось по 2–3 щелочных или щелочноземельных металла, что способствовало увеличению температуры перехода в сверхпроводящее состояние [12]. Также имеется незначительное количество работ по исследованию влияния полупроводниковых соединений CdTe,  $Bi_2Te_3$  на термоэлектрические свойства фуллерита [13, 14].

Представляет научный и практический интерес создание новых материалов на основе фуллерита, легированного одновременно несколькими примесями, способствующими образованию ковалентных связей и повышению электропроводности. Цель таких исследований заключается в поиске эффективных способов контролируемого изменения структурно-фазового состояния новых нанокомпозитов для управления их свойствами. Олово и висмут имеют низкую температуру плавления (231.89 и 271.3°C соответственно), что позволяет в одном технологическом цикле ввести примесь заданной концентрации в пленки фуллерита. Боль-

шой радиус атома (0.158 нм для Sn и 0.182 нм для Bi), сопоставимый с радиусом октаэдрических пустот кристаллической решетки фуллерита (0.206 нм), будет благоприятствовать одноатомному (а не кластерному) внедрению примеси в кристаллическую решетку, тем самым создавая меньшие микронапряжения.

Цель работы – исследование влияния атомов олова и висмута разной концентрации на морфологию поверхности, фазовый состав и локальные электрические свойства пленок фуллерита  $C_{60}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки фуллерит–олово–висмут толщиной 1 мкм получены методом резистивного испарения в вакууме. Из совмещенного атомно-молекулярного потока молекул  $C_{60}$  и атомов висмута и олова пленки осаждались на неподогреваемые подложки из окисленного монокристаллического кремния. Атомная доля элементов задавалась массой навески, а затем контролировалась методом рентгено-спектрального микроанализа. Исследовались пленки фуллерита с разным содержанием олова и висмута (ат. %):  $C_{60}$ –1 Sn–2 Bi,  $C_{60}$ –3 Sn–2 Bi,  $C_{60}$ –20 Sn–6 Bi. Фазовый состав образцов контролировался на дифрактометре Rigaku Ultima IV в  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Анализ элементного состава выполнен с помощью энергодисперсионного безазотного спектрометра Aztec Energy Advanced X-Max 80. Морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1455 VP и сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro. Локальные электрические свойства изучали методами электросиловой микроскопии. Спектры комбинационного рассеяния (КР) света регистрировались с помощью спектрально-аналитического комплекса на базе конфокального микроскопа Nanofinder. Для возбуждения образца использовалось лазерное излучение с  $\lambda = 532$  нм. Мощность лазера была ослаблена с помощью фильтров до значений менее 0.5 Вт/см<sup>2</sup>, чтобы избежать фотоиндуцированных изменений в образцах и их разогрева. Исследование пленок методом ИК-спектроскопии проводилось на Фурье-спектрометре Vertex-70.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

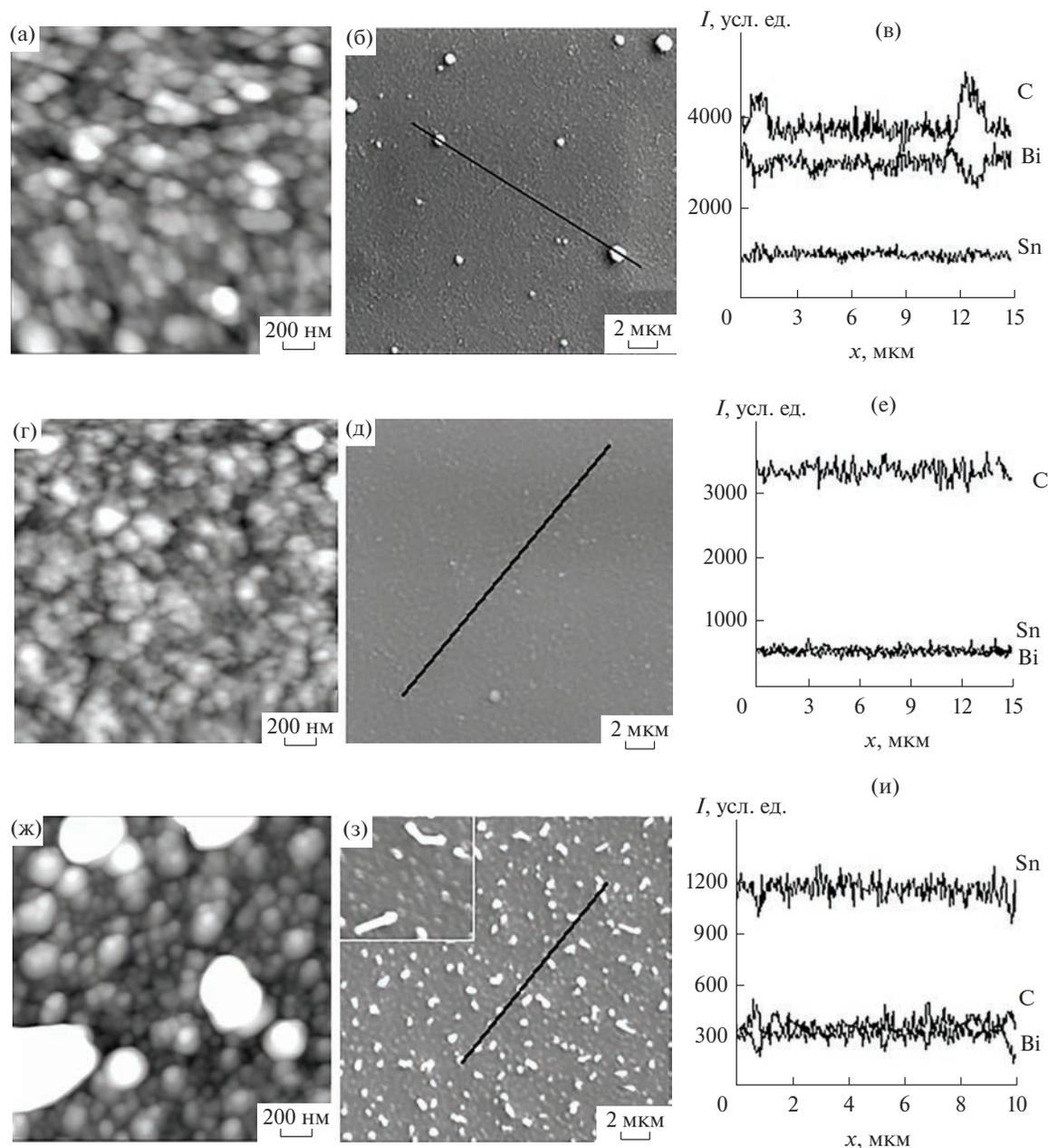
Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлено, что свежеприготовленные пленки фуллерита с разной атомной долей олова и висмута имеют неоднородную морфологию поверхности: латеральный размер структурных элементов пленки фуллерита с 1 ат. % Sn и 2 ат. % Bi составляет 50–150 нм, средний перепад высот – 52 нм при среднеквадратичной шероховатости 14.6 нм, при этом на поверхности наблюдается незначительное количество крупных частиц размером 0.5–1.6 мкм, состоящих из углерода (рис. 1). Увели-

чение атомной доли олова в три раза при неизменной концентрации висмута не изменяет существенно морфологию поверхности пленок: незначительно уменьшается размер структурных элементов до 50–130 нм, средний перепад высот – 43 нм, среднеквадратичная шероховатость – 13.7 нм. На поверхности практически отсутствуют крупные частицы микронных размеров (рис. 1д), что связано, вероятнее всего, с тем, что атомы полуметаллов препятствуют росту крупных фуллеритовых частиц. Уменьшение размера структурных элементов ранее наблюдалось при исследовании пленок фуллерита, легированных атомами олова, алюминия, меди [15–17].

В пленках  $C_{60}$ –20 ат. % Sn–6 ат. % Bi установлено образование нитевидных кристаллов фуллерита длиной 0.3–1.2 мкм и диаметром 100–300 нм. Рост нитевидных кристаллов обусловлен релаксацией внутренних механических напряжений, возникающих в пленках из-за несоответствия параметров кристаллических решеток контактирующих фаз, внедрения кластеров атомов олова и висмута в кристаллическую решетку фуллерита и наличия структурных дефектов. Образование нитевидных кристаллов фуллерита наблюдалось также в работах [18–21]. Методом АСМ установлено, что средняя высота неровностей на поверхности пленок  $C_{60}$ –20 ат. % Sn–6 ат. % Bi составляет 88 нм при среднеквадратичной шероховатости 78 нм.

На дифрактограмме пленки  $C_{60}$ –1 ат. % Sn–2 ат. % Bi присутствуют отражения от плоскостей гранецентрированной кубической решетки фуллерита: 111, 220, 311 – практически все линии висмута в заданном интервале углов (рис. 2), что свидетельствует о поликристаллической структуре металлической фазы, и рентгеновские максимумы олова небольшой интенсивности: 200, 101, 103. В области малых углов появляется пик, обусловленный, вероятнее всего, образованием новой фазы  $C_{60}(SnBi)_x$ .

В пленках  $C_{60}$ –3 ат. % Sn–2 ат. % Bi все линии  $C_{60}$  сдвинуты в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметра решетки. Расчет показал, что параметр решетки составляет 1.3989 нм, что на 2.2% меньше по сравнению с параметром решетки чистого фуллерита (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 1.4308$  нм). На дифрактограмме (рис. 2б) увеличиваются интенсивность и количество линий олова. При этом в области углов  $2\theta = 4^{\circ}$ – $6^{\circ}$  появляется малоинтенсивное гало, связанное, вероятно, с образованием новой фазы. При добавлении в пленки фуллерита 20 ат. % Sn и 6 ат. % Bi интенсивность гало в области углов  $2\theta = 4^{\circ}$ – $6^{\circ}$  увеличивается, что свидетельствует об увеличении доли новой фазы. В области линий фуллерита 111 и 220 появляется широкие гало, что может быть связано с уменьшением размера структурных элементов фуллерита. Значительно увеличивается интенсивность отражений олова и висмута по сравнению с пленками



**Рис. 1.** АСМ- (а, г, ж) и РЭМ-изображения (б, д, з) морфологии поверхности и распределение интенсивности характеристического излучения элементов (в, е, и) при сканировании электронным лучом вдоль выделенной линии на РЭМ-изображениях пленок  $C_{60}$ -Sn-Bi разного состава (ат. %): а-в –  $C_{60}$ -1 Sn-2 Bi; г-е –  $C_{60}$ -3 Sn-2 Bi; ж-и –  $C_{60}$ -20 Sn-6 Bi.

с низким содержанием Sn и Bi, что свидетельствует о наличии кристаллических включений этих фаз.

Об образовании новой фазы в пленках свидетельствует и спектр КР света (рис. 3). В КР-спектре проявляются все 10 колебательных мод, характерных для фуллеренов [22]. В работе [23] при изучении фуллеридов щелочных металлов установлено, что смещение тангенциальной моды  $A_g(2)$  на  $6\text{ см}^{-1}$  соответствует переносу одного электрона с атома металла на молекулу фуллерена. При разложении с использованием формы линии Лоренца моды  $A_g(2)$ , отвечающей за симметричные ко-

лебания пентагонов молекулы  $C_{60}$ , установлено, что она состоит из трех пиков:  $1442$ ,  $1458$  и  $1468\text{ см}^{-1}$  (вставка на рис. 3). Как известно, в чистом фуллерите пик  $A_g(2)$  расположен при  $1468.4\text{ см}^{-1}$ . Наличие исходной моды  $C_{60}$  в пленках свидетельствует о том, что некоторые молекулы  $C_{60}$  свободны от взаимодействия с атомами олова и висмута, а появление пиков  $1442$  и  $1458\text{ см}^{-1}$  вызвано образованием комплексов молекул  $C_{60}$  с атомами Sn и Bi.

На рис. 4 приведен спектр поглощения пленок  $C_{60}$ -3 ат. % Sn-2 ат. % Bi. Как известно, из 46 нор-

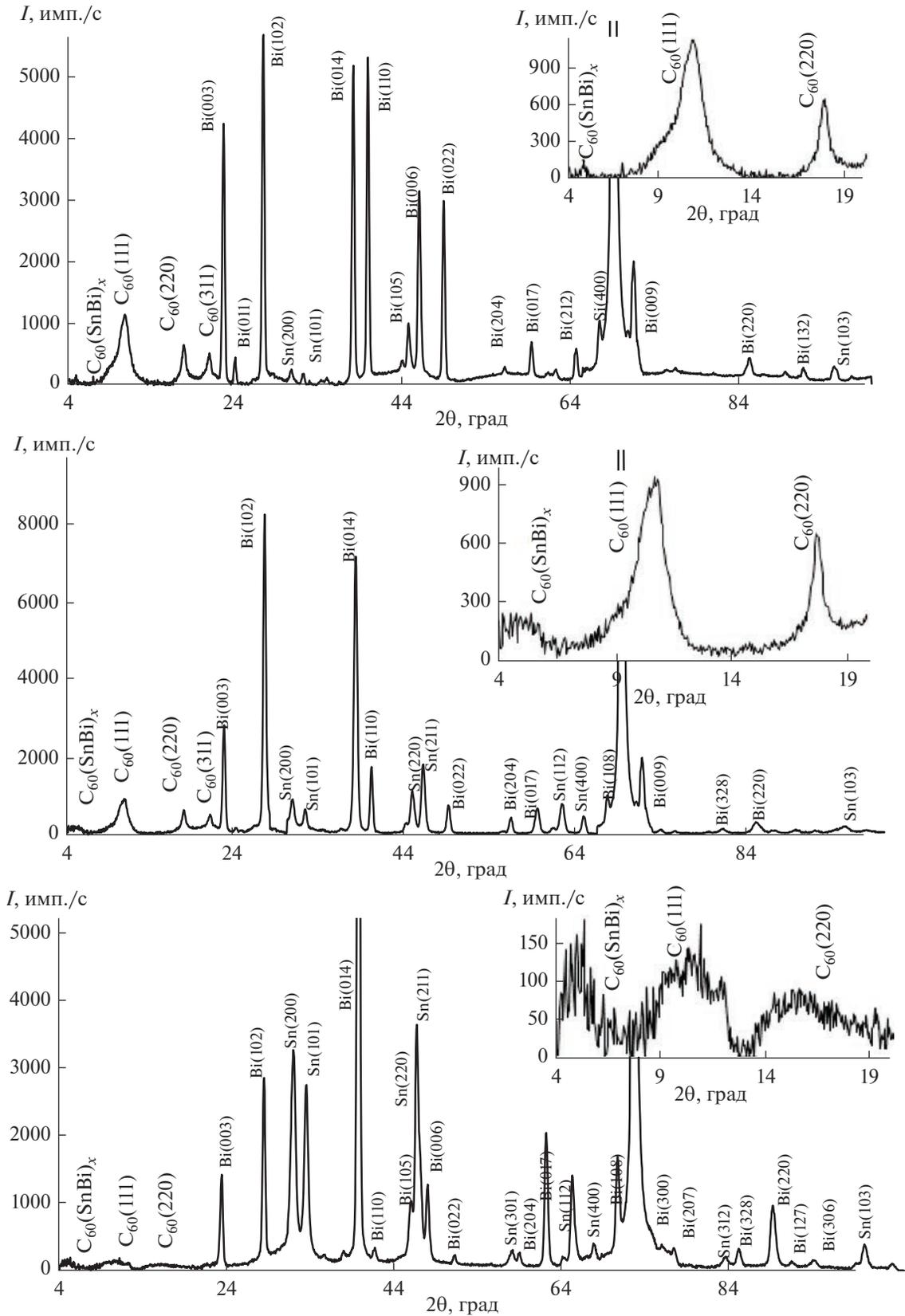


Рис. 2. Дифрактограммы пленок фуллерита с разными концентрациями олова и висмута (ат. %): а – C<sub>60</sub>-1 Sn-2 Bi; б – C<sub>60</sub>-3 Sn-2 Bi; в – C<sub>60</sub>-20 Sn-6 Bi.

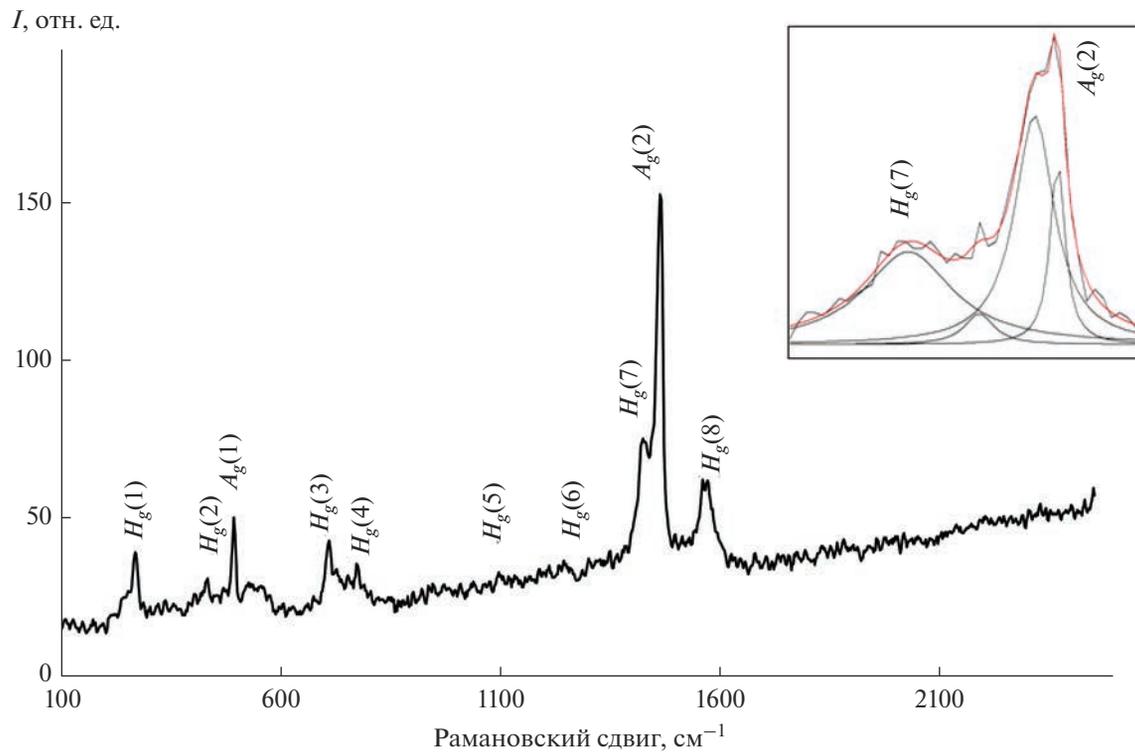


Рис. 3. Спектр КР света пленок  $\text{C}_{60}$ -3 ат. % Sn-2 ат. % Bi.

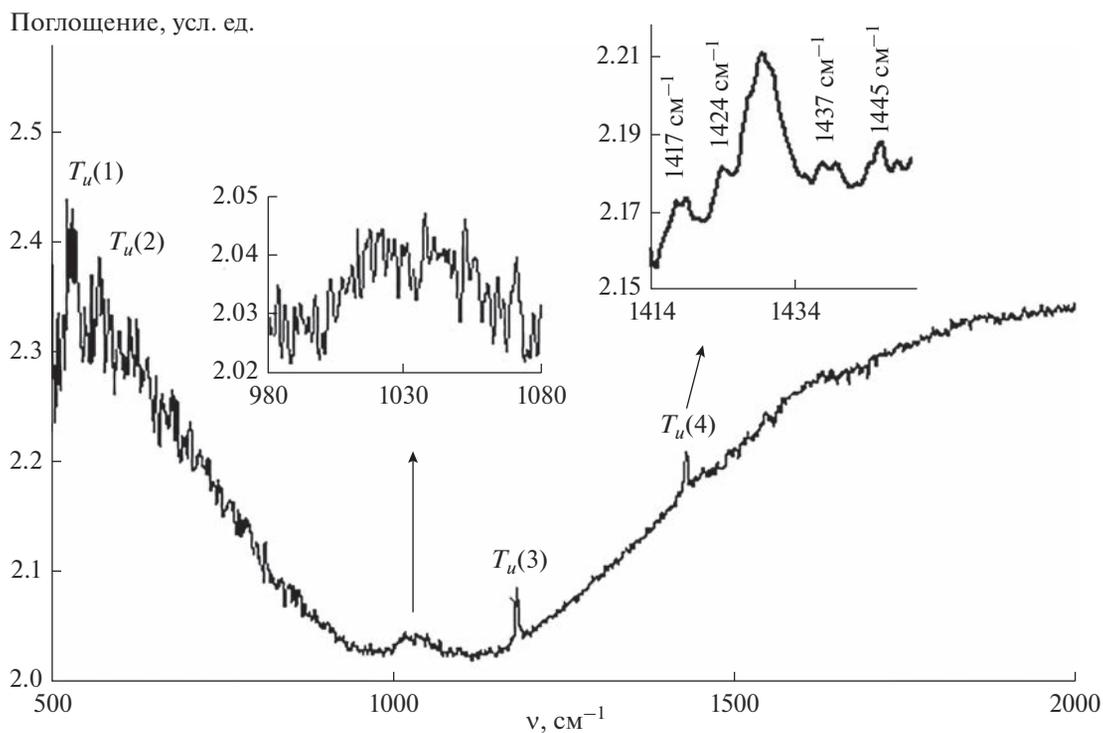
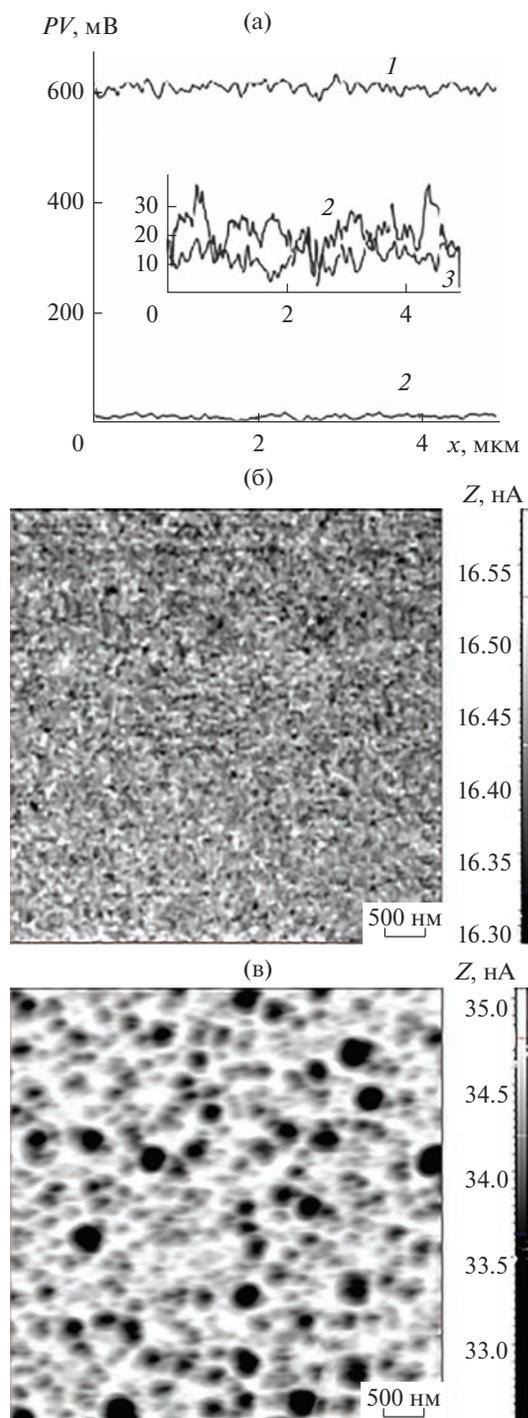


Рис. 4. ИК-спектр поглощения пленок  $\text{C}_{60}$ -3 ат. % Sn-2 ат. % Bi.



**Рис. 5.** Профили сечения распределения  $Z$ -составляющей градиента электрического потенциала (а) на поверхности пленок фуллерита (1),  $C_{60}$ –1 ат. % Sn–2 ат. % Bi (2) и  $C_{60}$ –3 ат. % Sn–2 ат. % Bi (3); изображения пространственного распределения  $Z$ -составляющей градиента поверхностной емкости для пленок фуллерита (б) и  $C_{60}$ –3 ат. % Sn–2 ат. % Bi (в).

мальных колебаний свободных молекул  $C_{60}$ , благодаря их высокой симметрии, только четыре являются активными в ИК-спектрах [24]. Наруше-

ние симметрии окружения и перераспределение электронной плотности при образовании соединений  $C_{60}$  приводят к частичному разрешению запрещенных по симметрии колебаний и проявлению их в ИК-спектрах. В ИК-спектрах пленок фуллерита, интеркалированных атомами олова и висмута, присутствуют все 4 колебательные моды  $C_{60} T_u(1-4)$ : 527, 576, 1183 и 1429  $\text{cm}^{-1}$ , при этом рядом с модой  $T_u(4)$  появляются новые линии 1417, 1424, 1437 и 1445  $\text{cm}^{-1}$ , как видно на вставке к рис. 4. Поскольку колебание  $T_u(4)$  является наиболее чувствительным к переносу заряда в молекуле  $C_{60}$ , появление новых линий может свидетельствовать о взаимодействии атомов олова и висмута с фуллеритом. Смещение моды  $T_u(4)$  было установлено в работах [25, 26] при исследовании взаимодействия фуллерита с калием, литием и натрием.

Также в ИК-спектрах наблюдается широкая полоса в спектральном диапазоне 1000–1100  $\text{cm}^{-1}$ , свидетельствующая о полимеризации фуллеритовой фазы за счет химического взаимодействия, приводящего к образованию молекулярных комплексов, содержащих агрегаты  $C_{60}$ . Наличие широкой полосы в ИК-спектрах в указанном спектральном диапазоне наблюдалось и в работах [27, 28] при исследовании фуллеритовых пленок разного состава.

На рис. 5 представлены результаты исследования методами электросиловой микроскопии локальных электрических свойств пленок фуллерита, легированных оловом и висмутом. Добавление 1 ат. % Sn и 2 ат. % Bi приводит к снижению поверхностного потенциала почти на 2 порядка, а на изображениях сигнала, пропорционального градиенту поверхностной емкости пленок, появляются контрастные области, свидетельствующие о формировании гетерофазной структуры с различной локальной проводимостью.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что добавление в небольших концентрациях атомов олова (1–3 ат. %) и висмута (2 ат. %) в матрицу фуллерита приводит к формированию нанокompозитного материала с высотой неровностей поверхности 40–50 нм и среднеквадратичной шероховатостью около 14 нм, характеризующегося различными локальными электрическими свойствами и содержащего новую фазу  $C_{60}(\text{BiSn})_x$ .

Измерение ИК- и КР-спектров, а также рентгенофазовый анализ подтверждают образование новой фазы в пленках фуллерит–олово–висмут.

При увеличении содержания олова до 20 ат. % и висмута до 6 ат. % в пленках  $C_{60}$  возникают значительные внутренние механические напряжения, релаксация которых вызывает рост нитевидных кристаллов фуллерита.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит С.В. Злоцкого за получение дифрактограмм исследуемых пленок, О.В. Королик – за измерение КР-спектров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен, 2005. 688 с.
2. Баран Л.В. Влияние атомной доли металла на шероховатость поверхности и электросопротивление пленок фуллерит–висмут // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 1. С. 38–44. <https://doi.org/10.31857/S004418562201003X>
3. Gothard N., Spowart J.E., Tritt T.M. Thermal Conductivity Reduction in Fullerene-Enriched P-Type Bismuth Telluride Composites // Phys. Status Solidi A. 2010. V. 207. № 1. P. 157–162. <https://doi.org/10.1002/pssa.200925145>
4. Ke N., Cheung W.Y., Wong S.P., Peng S.Q. Electrical and Defect Properties of Sn–Doped  $C_{60}$  Thin Films // Carbon. 1997. V. 35. № 6. P. 759–762. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00032-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00032-8)
5. Баран Л.В. Электросиловая микроскопия локальных электрических свойств пленок олово–фуллерит // Перспективные материалы. 2009. № 5. С. 86–90.
6. Баран Л.В. Твердофазное взаимодействие в пленках фуллерит–висмут при термическом отжиге // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исследования. 2019. № 8. С. 30–34. <https://doi.org/10.1134/S0207352819080031>
7. Дроздов А.Н., Вус А.С., Пуха В.Е., Пугачев А.Т. Особенности формирования дифракционных картин кристаллами металлофуллеренов // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1861–1866.
8. Баран Л.В. Структурные и фазовые изменения в пленках олово–фуллерит при отжиге // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исследования. 2010. № 8. С. 89–94.
9. Cornelius B., Treivish S., Rosenthal Y., Pecht M. The Phenomenon of Tin Pest: A Review // Microelectron. Reliab. 2017. V. 79. P. 175–192. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2017.10.030>
10. Baran L.V. Spontaneous Growth of Petal Crystals in Fullerite Films // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. 2018. V. 9. № 2. P. 295–299.
11. Россошинский А.А., Ланшов Б.П., Яценко Ю.К. Олово в процессах пайки. Киев: Навукова думка, 1985. 195 с.
12. Tanigaki K., Zhou O. Conductivity and Superconductivity in  $C_{60}$  Fullerides // J. Phys. I. 1996. V. 6. № 12. P. 2159–2173. <https://doi.org/10.1051/jp1:1996212.jp1-00247304>
13. Захарова И.Б., Зиминов В.М., Романов Н.М., Квятковский О.Е., Макарова Т.Л. Оптические и структурные свойства пленок фуллерена с добавлением теллурида кадмия // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 5. С. 1024–1029.
14. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Бланк В.Д., Буга С.Г., Попов М.Ю. Термоэлектрические свойства наноконпозитов теллурида висмута с фуллеренами // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1241–1245.
15. Баран Л.В. Структурно-фазовое состояние и локальные механические свойства пленок фуллерит – алюминий с разной атомной долей металла // Перспективные материалы. 2014. № 12. С. 51–58.
16. Popescu R., Macovei D., Devenyi A., Manaila R., Barna P.B., Kovacs A., Labar J.L. Metal Clusters in Metal/ $C_{60}$  Thin Film Nanosystems // Eur. Phys. J. B. 2000. V. 13. P. 737–743. <https://doi.org/10.1007/s100510050093>
17. Chen N., Yu P., Guo K., Lu X. Rubrene-Directed Structural Transformation of Fullerene ( $C_{60}$ ) Microsheets to Nanorod Arrays with Enhanced Photoelectrochemical Properties // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 6. P. 954 (1–13). <https://doi.org/10.3390/nano12060954>
18. Lei Y., Wang S., Lai Z., Yao X., Zhao Y., Zhang H., Chen H. Two-dimensional  $C_{60}$  Nano-meshes: Via Crystal Transformation // Nanoscale. 2019. V. 11. № 18. P. 8692–8698. <https://doi.org/10.1039/c8nr09329f>
19. Баран Л.В. Самопроизвольный рост монокристаллов различной формы в пленках олово–фуллерит // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 4. С. 736–741.
20. Баран Л.В. Структура и условия образования кристаллитов фуллерита в пленках Sn– $C_{60}$  // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 112–115.
21. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Raman Scattering in Fullerenes // J. Raman Spectrosc. 1996. V. 27. P. 351. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4555\(199603\)27:3/4%3C351::AID-JRS969%3E3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4555(199603)27:3/4%3C351::AID-JRS969%3E3.0.CO;2-N)
22. Kuzmany H., Matus M., Burger B., Winter J. Raman Scattering in  $C_{60}$  Fullerenes and Fullerides // Adv. Mater. 1994. V. 6. № 10. P. 731–745. <https://doi.org/10.1002/adma.19940061004>
23. Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R., Allaf A.W., Balm S., Walton D.R.M. The IR Spectra of Fullerene-60 and -70 // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991. № 6. P. 412–413. <https://doi.org/10.1039/C39910000412>
24. Wilson William L., Hebard A.F., Narasimhan L.R., Haddon R.C. Doping-Induced Spectral Evolution in  $A_xC_{60}$  ( $A = K, Rb; X = 0, 3, \text{ and } 6$ ) Thin Films // Phys. Rev. B. 1993. V. 46. № 4. P. 2591–2594. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.2738>

25. *Титова С.Н., Домрачев Г.А., Хоршев С.Я., Обьедков А.М., Калакутская Л.В., Кетков С.Ю., Черкасов В.К., Каверин Б.С., Жогова К.Б., Лопатин М.А., Карнацевич В.Л., Горина Е.А.* Стехиометрический синтез соединений фуллерена с литием и натрием, анализ их ИК и ЭПР спектров // ФТТ. 2004. Т. 46. № 7. С. 1323–1327.
26. *Sun Y.-P., Ma B., Bunker Christ E., Liu Bing.* All-Carbon Polymers (Polyfullerenes) from Photochemical Reactions of Fullerene Clusters in Room-Temperature Solvent Mixtures // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. P. 12705–12711.
27. *Shuichi Osawa, Jun Onoe, Kazuo Takeuchi.* Coalesced C<sub>60</sub> Molecules in Toluene under Ultrahigh Pressure // Fullerene Sci. Technol. 1998. V. 6. № 2. P. 301–308.
28. *Казаченко В.П., Рязанов И.В.* Структура полимерных покрытий из C<sub>60</sub>, полученных методом электронно-лучевого диспергирования фуллерита // ФТТ. 2009. Т. 51. № 4. С. 822–827.

УДК 666.189.21:661.682:546.027

## КВАРЦЕВЫЙ СВЕТОВОД НА ОСНОВЕ ИЗОТОПНО ОБОГАЩЕННОГО $^{28}\text{SiO}_2$

© 2023 г. О. Ю. Трошин<sup>1, 2, \*</sup>, А. Д. Буланов<sup>1, 2</sup>, М. Ю. Салганский<sup>1</sup>, О. В. Тимофеев<sup>1, 2</sup>,  
М. Е. Комшина<sup>1, 2</sup>, К. Ф. Шумовская<sup>1</sup>, А. Л. Томашук<sup>3</sup>, П. Ф. Кашайкин<sup>3</sup>, М. Н. Дроздов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук,  
Тропинина ул., 49, БОКС-75, Нижний Новгород, 603951 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, ул. Вавилова, 38, Москва, 119333 Россия

<sup>4</sup>Институт физики микроструктур Российской академии наук, ГСП-105, Нижний Новгород, 603950 Россия

\*e-mail: troshin@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 24.01.2023 г.

После доработки 05.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Методом MCVD из высокочистого изотопно обогащенного тетраоксида кремния-28 изготовлена преформа кварцевого световода со светоотражающей оболочкой и сердцевиной на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28. Измерен профиль показателя преломления полученной преформы. Методом вторичной ионной масс-спектрометрии охарактеризован профиль распределения изотопов кремния по сечению преформы: содержание  $^{28}\text{Si}$  в составе кремния находится на уровне 99.9%. Из преформы вытянут волоконный световод со светоотражающей оболочкой и сердцевиной на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28: оптические потери в световоде в диапазоне длин волн 900–1700 нм составляют 1–2 дБ/км. Измерен уровень радиационно-наведенных потерь в кварцевом световоде с сердцевиной из изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  при мощности дозы 3.2 Гр/с на длине волны 1.31 и 1.55 мкм.

**Ключевые слова:** кремний, изотопы, стекло, заготовка, световод

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060143, **EDN:** EVMXMX

### ВВЕДЕНИЕ

Получение, изучение свойств и практическое применение веществ с высокой степенью химической и изотопной чистоты является перспективным направлением в химии и материаловедении. Особый интерес вызывает изучение влияния изотопного состава на свойства высокочистых оптических материалов, в частности кварцевого стекла [1–4]. В [1] на основании расчетов, выполненных с привлечением эмпирической формулы Селлмейера, получена спектральная зависимость показателя преломления для стекол на основе  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$  и  $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$ : в диапазоне 1.6–1.7 мкм разность показателей преломления между ними  $\Delta n$  составляет  $1 \times 10^{-3}$ . В [2, 3] отмечается возможность снижения оптических потерь и расширения окна прозрачности кварцевых световодов с модифицированным изотопным составом кремния и кислорода. В работе [4] указывается на возможность изготовления кварцевых световодов с различным изотопным составом сердцевины и светоотражающей

оболочки ( $^{30}\text{Si}^{18}\text{O}_2$  и  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}_2$  соответственно) без применения легирующих добавок; в работе [5] для изготовления изотопно модифицированной кварцевой заготовки предлагается проводить ее облучение медленными нейтронами. Однако в литературе описание методик получения и физико-химических свойств световодных структур на основе изотопно обогащенного диоксида кремния нами не обнаружено.

Целью работы является изготовление кварцевого световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28 и изучение некоторых свойств полученной преформы и вытянутого из нее световода.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный изотопно обогащенный тетраоксид кремния-28 получали из простых веществ при температуре около 500°C в кварцевом реакторе, в среднюю часть которого помещали кусочки

высокочистого кремния-28 (ИХВВ РАН), а газообразный хлор (Хлор 5.0, ООО “Фирма “Хорст”) подавали в верхнюю часть реактора. Тетрахлорид кремния-28 собирали в нижней части реактора и далее перегоняли в приемную кварцевую ампулу с фторопластовым краном. Полученный  $^{28}\text{SiCl}_4$  очищали методом изотермической дистилляции в кварцевой аппаратуре [6] со средней удельной скоростью перегонки  $1.5 \times 10^{-3}$  см/мин. Определение примесного элементного состава и изотопного состава кремния в изотопно обогащенных веществах проводили методом масс-спектрометрии (масс-спектрометр высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой ELEMENT 2 Thermo Scientific) по методике, приведенной в работе [7]. По данным масс-спектрометрии в высокочистом хлориде кремния-28 содержание алюминия, кальция составляло  $1.0 \pm 0.1$  мкг/г; железа – менее 0.1 мкг/г; кадмия, кобальта, хрома, никеля, свинца – менее  $4 \times 10^{-3}$  мкг/г. По данным газохроматографического анализа, в дистиллированном  $^{28}\text{SiCl}_4$  содержание  $\text{CCl}_4$  составляет  $(1.8 \pm 0.4) \times 10^{-5}$  мол. %, а содержание ряда хлорорганических веществ находится ниже предела обнаружения методики анализа ( $\text{CHCl}_3 < 5 \times 10^{-6}$ ;  $1,1,1\text{-C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3 < 2 \times 10^{-6}$ ;  $\text{C}_2\text{HCl}_3 < 4 \times 10^{-6}$  мол. %). В качестве вещества для легирования оболочки фтором применяли  $^{28}\text{SiF}_4$  со степенью обогащения по кремнию-28  $99.99782 \pm 0.00012\%$ .

Преформу кварцевого световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28 изготавливали на автоматизированной установке получения заготовок волоконных кварцевых световодов методом осаждения из паровой фазы на внутреннюю поверхность опорной трубки из кварцевого стекла с естественным изотопным составом (стекло F300, фирма Heraeus) по известной методике [8]. Профиль показателя преломления полученной преформы на основе обогащенного кварцевого стекла измеряли при помощи анализатора преформ РК 2600 (фирма Photon Kinetics). Профиль распределения изотопов кремния в преформе определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии на установке TOF.SIMS-5 [9]; образцы для исследования в виде дисков толщиной 4.5 мм отрезали с торцов заготовки и полировали.

Из преформы на установке для вытяжки световодов в Научном центре волоконной оптики им. Е.М. Дианова Российской академии наук вытянут волоконный световод общей длиной около 400 м. Уровень оптических потерь световода измеряли на установке, изготовленной на базе монокроматора МДР-12.

Представляет интерес изучение радиационной стойкости волоконных световодов с модифицированным изотопным составом. Для этого волоконные световоды с сердцевинной на основе  $^{28}\text{SiO}_2$

облучали от источника  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  при мощности дозы  $D = 3.2$  Гр/с при комнатной температуре. В процессе облучения и в течение 15 мин после завершения облучения измеряли значения оптических потерь при  $\lambda = 1.31$  мкм и  $\lambda = 1.55$  мкм, которые представляются наиболее актуальными длинами волн для практического применения световодов [10]. Методика определения спектральной зависимости радиационно-наведенных оптических потерь описана в [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен профиль показателя преломления полученной преформы световода на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$ . Видно, что разность показателя преломления  $\Delta n$  сердцевинной и оболочки преформы световода на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  составляет 0.010.

На рис. 2 показан профиль распределения изотопов кремния в преформе на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  по данным вторичной ионной масс-спектрометрии. Содержание изотопов кремния в центральной части преформы составило:  $^{28}\text{Si} - 99.89 \pm 0.10\%$ ,  $^{29}\text{Si} - 0.087 \pm 0.080\%$ ,  $^{30}\text{Si} - 0.023 \pm 0.020\%$ .

Следует отметить заметное снижение содержания изотопа кремния-28 в преформе относительно его содержания в исходных веществах ( $^{28}\text{SiCl}_4$  и  $^{28}\text{SiF}_4$ ) до уровня 99.9%. Наиболее вероятной причиной этого является диффузия изотопов кремния  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$  из опорной кварцевой трубы с естественным изотопным составом кремния на стадии сплавления пористого слоя.

На рис. 3 приведен спектр оптических потерь кварцевого световода с сердцевинной из  $^{28}\text{SiO}_2$  и кварцевого световода с естественным изотопным составом  $^{\text{nat}}\text{SiO}_2$ .

В волоконном световоде с сердцевинной из изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  оптические потери в диапазоне длин волн 1000–1700 нм составляют около 2 дБ/км; основной вклад в поглощение в области 1400 нм на уровне 13 дБ/км дает полоса ОН-групп.

На рис. 4 приведена зависимость радиационно-наведенных потерь для кварцевого волоконного световода с сердцевинной из  $^{28}\text{SiO}_2$  от продолжительности облучения на длинах волн 1.31 и 1.55 мкм при мощности дозы 3.2 Гр/с. Видно, что в начальный период облучения (5–10 мин) радиационно-наведенные потери резко возрастают, особенно на длине волны 1.31 мкм. При дальнейшем облучении на длине волны 1.31 мкм радиационно-наведенные потери монотонно снижаются, а на длине волны 1.55 мкм после снижения до уровня 10 дБ/км

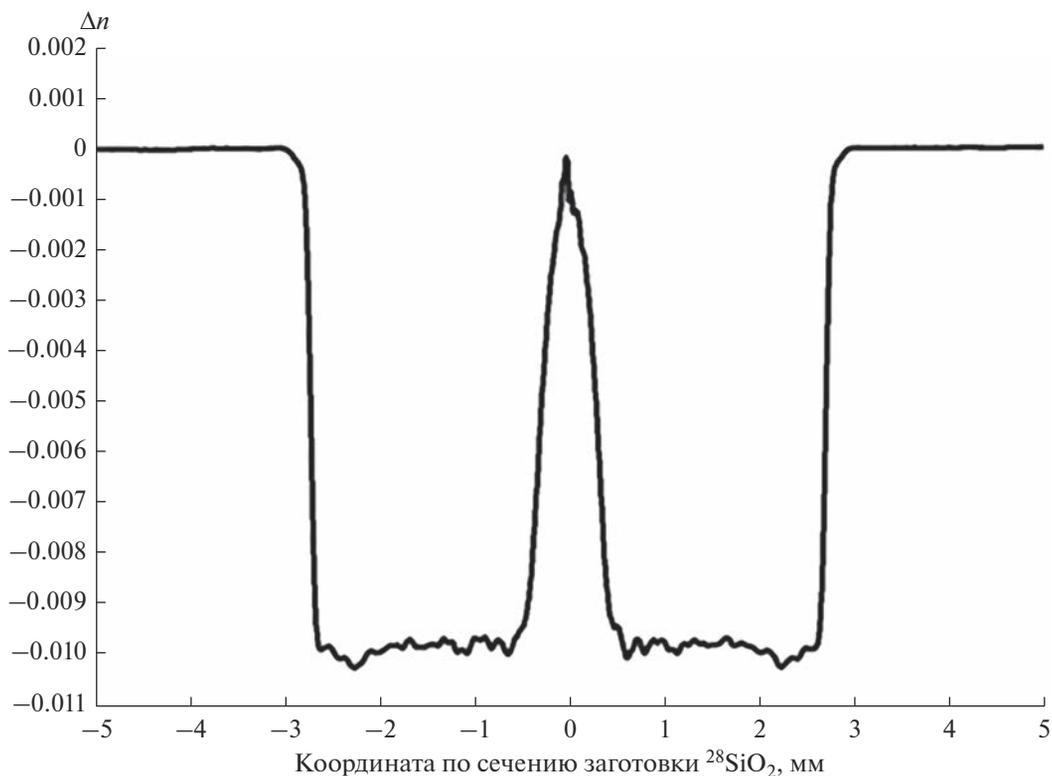


Рис. 1. Профиль показателя преломления преформы световода на основе  $^{28}\text{SiO}_2$ .

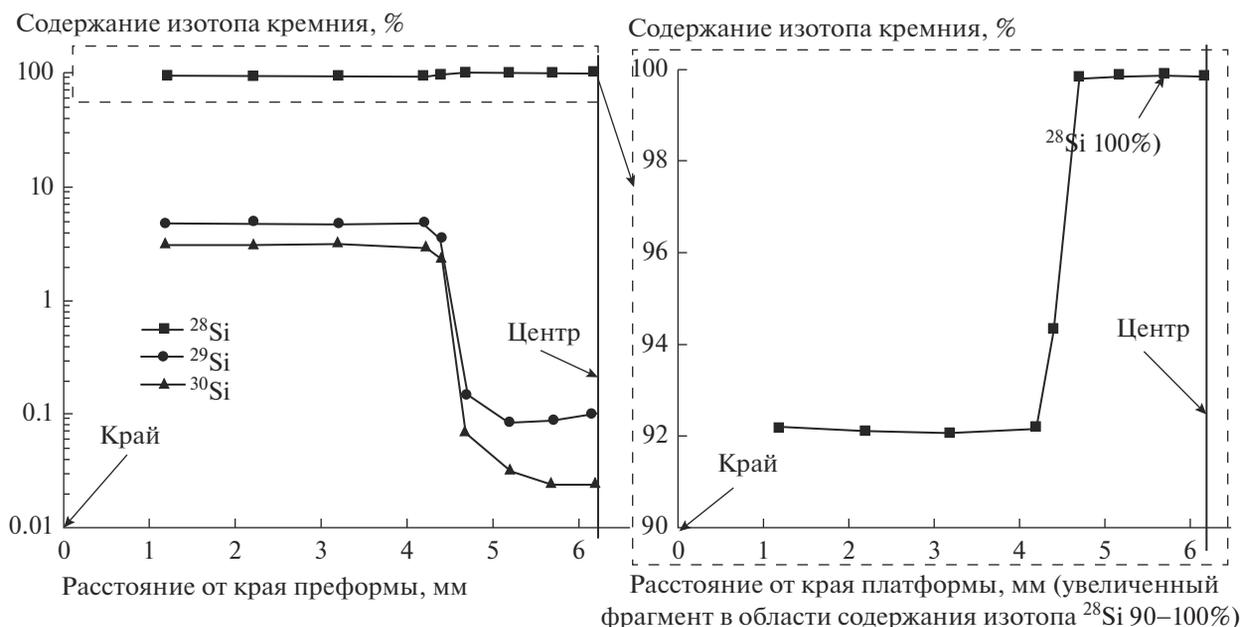


Рис. 2. Профили распределения изотопов кремния в преформе на основе  $^{28}\text{SiO}_2$  по данным метода вторичной ионной масс-спектрометрии.

наблюдается плавное возрастание радиационно-наведенных потерь.

По данным [10], возникающие в кварцевых световодах при воздействии  $\gamma$ -облучения радиа-

ционные центры окраски представляют собой два типа автолокализованных дырочных состояний: на  $p$ -орбитали одного атома кислорода ( $\text{АДС}_1$ ) или одновременно на двух  $p$ -орбиталях соседних атомов

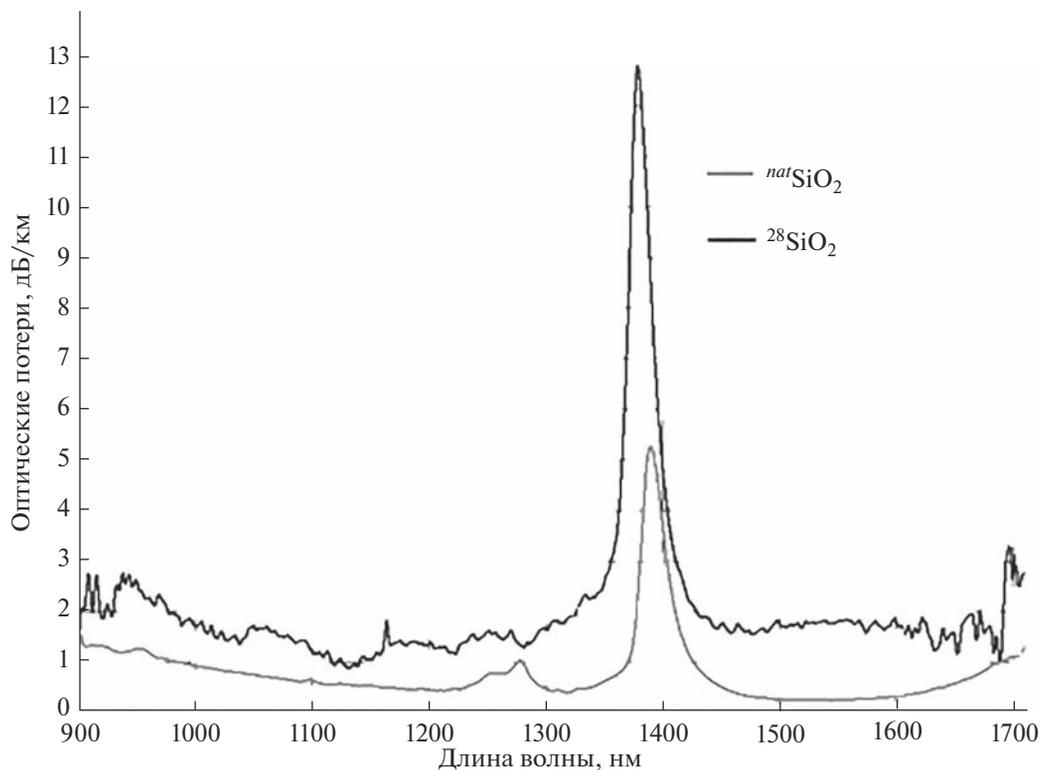


Рис. 3. Спектры оптических потерь кварцевых световодов – с сердцевиной из  $^{28}\text{SiO}_2$  и с естественным изотопным составом  $^{nat}\text{SiO}_2$ .

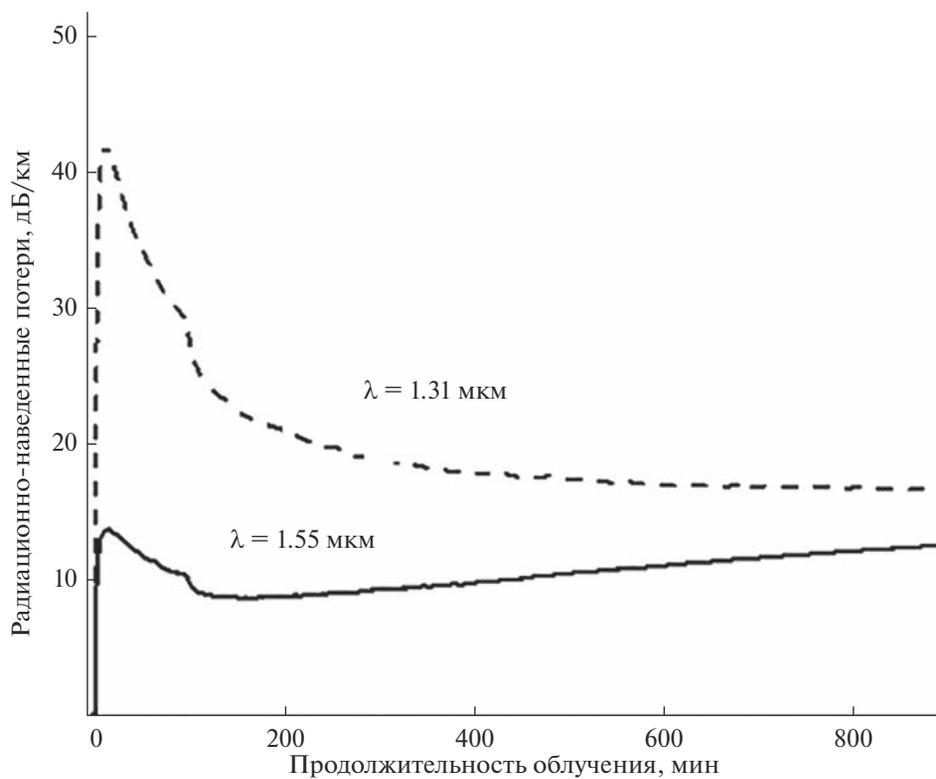
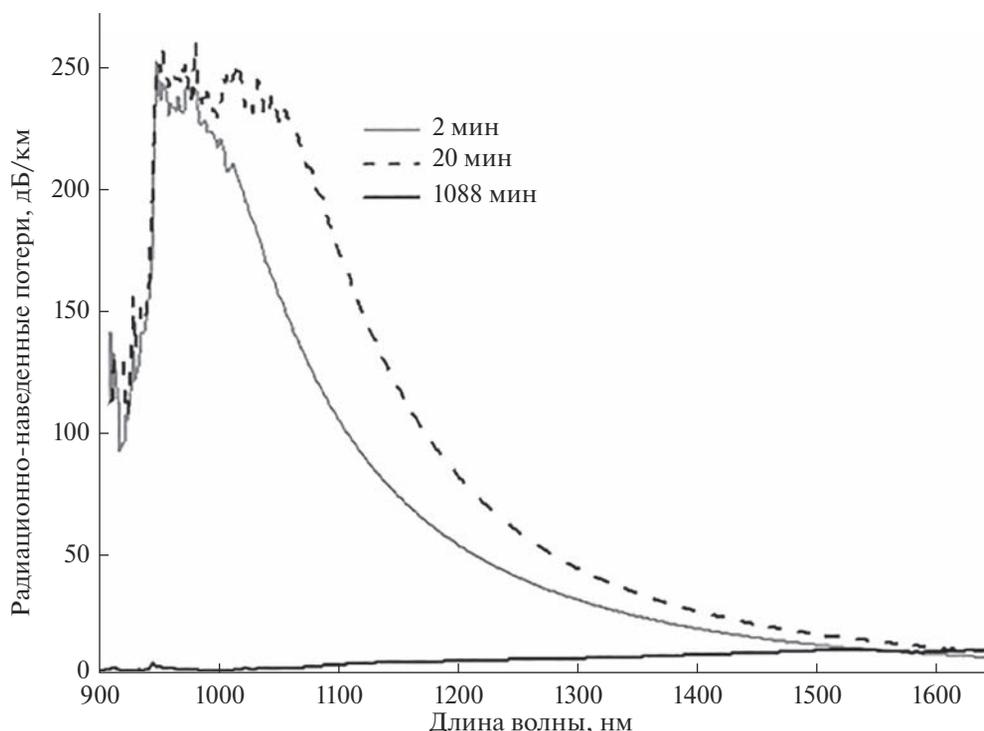


Рис. 4. Зависимости радиационно-наведенных потерь кварцевого волоконного световода на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  от продолжительности облучения на длине волны 1.31 и 1.55 мкм при мощности дозы 3.2 Гр/с.



**Рис. 5.** Спектральные зависимости радиационно-наведенных потерь кварцевого волоконного световода с сердцевинной из  $^{28}\text{SiO}_2$  при продолжительности облучения 2, 20, 1088 мин (мощность дозы 3.2 Гр/с).

кислорода ( $\text{АДС}_2$ ), а также и  $\text{Сl}^0$ -центры, возникающие вследствие радиационно-индуцированного разрыва связи  $\text{Si}-\text{Cl}$ . В процессе облучения радиационно-наведенные потери, обусловленные  $\text{АДС}_2$ , резко увеличиваются до достижения дозы  $D \approx 1$  кГр (5–6 мин при мощности 3.2 Гр/с, рис. 4), сильно превосходя по интенсивности другие механизмы радиационно-наведенного поглощения ( $\text{АДС}_1$ ,  $\text{Сl}^0$ -центры), после чего начинают плавно снижаться по мере продолжения облучения и при прекращении облучения мгновенно распадаются [10]. Немонотонная зависимость концентрации  $\text{АДС}_2$  от дозы объясняется тем, что в процессе облучения происходит радиационно-индуцированная перестройка сетки стекла волоконного световода, при которой из сетки стекла исчезают напряженные (деформированные) тетраэдры  $\text{SiO}_4$  [10].

На рис. 5 приведена спектральная зависимость радиационно-наведенных потерь кварцевого волоконного световода с сердцевинной из изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  при продолжительности облучения 2, 20, 1088 мин при мощности дозы 3.2 Гр/с в диапазоне 900–1650 нм.

При сопоставлении данных рис. 5 и спектральной зависимости радиационно-наведенных потерь, вызванных состояниями  $\text{АДС}_1$ ,  $\text{АДС}_2$  и  $\text{Сl}^0$ -центрами из работы [10], можно сделать вывод о том, что после облучения в течение 2 мин в световоде основ-

ным механизмом радиационно-наведенных потерь является образование  $\text{Сl}^0$ -центров, по мере увеличения продолжительности облучения (20 мин) преобладает механизм  $\text{АДС}_2$ , который после длительного облучения сменяется на механизм  $\text{АДС}_1$ .

Следует отметить, что использование опорной трубы из кварца с естественным изотопным составом кремния при изготовлении кварцевого световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28 в условиях высоких температур создает благоприятные условия для диффузии изотопов кремния  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  и изотопного разбавления кремния в составе осаждаемого изотопно обогащенного материала. Этот эффект, вероятно, будет сильнее проявляться при получении данным методом материалов на основе “редких” изотопов кремния ( $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ ) и кислорода ( $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изотопно обогащенного тетраоксида кремния-28 методом МСVD путем осаждения на опорную трубу из кварцевого стекла с естественным изотопным составом изготовлена преформа с сердцевинной на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$ .

Измерен профиль показателя преломления преформы на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$ . Методом вторичной ионной масс-спектрометрии охарактеризован профиль распределения изото-

пов кремния в полученной преформе на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$ . Содержание  $^{28}\text{Si}$  в составе сердцевины составляет  $99.89 \pm 0.10\%$ .

Из полученной преформы на основе изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  вытянут световод. Уровень оптических потерь в полученном световоде в диапазоне 900–1750 нм составляет около 2 дБ/км.

Измерен уровень радиационно-наведенных потерь в кварцевом световоде с сердцевиной из изотопно обогащенного  $^{28}\text{SiO}_2$  при мощности дозы 3.2 Гр/с на длинах волн 1.31 и 1.55 мкм. На основании зависимости радиационно-наведенных потерь от мощности дозы облучения установлено, что основным механизмом возникновения радиационно-наведенных потерь в процессе облучения является образование радиационных центров окраски, представляющих собой автолокализованные дырочные состояния на двух  $p$ -орбиталях соседних атомов кислорода ( $\text{АДС}_2$ ).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Программе НИР Госзадания FFSR-2022-0003.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят А.Ю. Созина, А.М. Потапова и П.А. Отопкову за проведение измерений уровня химической и изотопной чистоты веществ, а также и сотрудников УНУ Волокно ФИЦ ИОФ РАН за изготовление и исследование свойств световода на основе изотопно обогащенного диоксида кремния-28.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Brown T.G., Painter B.A.* Low Loss Isotopic Optical Waveguides: Пат. США № 2003/0002834. Оpubл. 02.01.2003.
2. *Heitmann W., Klein K.F.* Glass for Optical Waveguides or the Like: Пат. США № 6490399. Оpubл. 03.12.2002.
3. *Allan D.C., Brown J.T., Chacon L.C. et al.* Isotopically Altered Optical Fiber: Пат.США № 20030128955. Оpubл. 10.07.2003.
4. *Плеханов В.Г.* Изотопическая инженерия // Успехи физ. наук. 2000. Т. 170. № 11. С. 1245–1252. <https://doi.org/10.3367/UFN.0170.200011i.1245>
5. *Журавлева Л.М., Плеханов В.Г.* Способ изготовления фотонно-кристаллического волокна: Пат. РФ 2401813. Оpubл. 20.10.2010.
6. *Трошин О.Ю., Буланов А.Д., Кириллов Ю.П., Потапов А.М., Отопкова П.А., Комшина М.Е., Игнатова К.Ф., Ермаков А.А.* Получение высокоочищенного тетраоксида кремния-28 из тетрафторида кремния-28 // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 884–890. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080127>
7. *Отопкова П.А., Потапов А.М., Сучков А.И., Буланов А.Д., Лашков А.Ю., Курганова А.Е.* Изотопный анализ высокообогащенного кристаллического  $^{28}\text{Si}$  и исходного  $^{28}\text{SiF}_4$  методом масс-спектрометрии высокого разрешения с индуктивно связанной плазмой // Масс-спектрометрия. 2018. Т. 15. № 3. С. 209–215. <https://doi.org/10.25703/MS.2018.15.35>
8. *Гурьянов А.Н., Салганский М.Ю., Хопин В.Ф., Косопанов А.Ф., Семенов С.Л.* Высокоапертурные световоды на основе кварцевого стекла, легированного фтором // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 887–891.
9. *Дроздов М.Н., Дроздов Ю.Н., Пряхин Д.А., Шашкин В.И., Сенников П.Г., Польш Х.-Й.* Количественный безэталонный анализ концентрации изотопов  $^{28,29,30}\text{Si}$  в кремнии методом ВИМС на установке TOF.SIMS-5 // Изв. Российской академии наук. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 1. С. 84–86.
10. *Томашук А.Л., Дворецкий Д.А., Лазарев В.А., Пнев А.Б., Карасик В.Е., Салганский М.Ю., Кашайкин П.Ф., Хопин В.Ф., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М.* Отечественные радиационно-стойкие волоконные световоды // Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2016. № 5. С. 111–124. <https://doi.org/10.18698/0236-3933-2016-5-111-124>
11. *Kashaykin P.F., Tomashuk A.L., Salgansky M.Yu., Guryanov A.N., Dianov E.M.* Anomalies and Peculiarities of Radiation-Induced Light Absorption in Pure Silica Optical Fibers at Different Temperatures // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 213104. <https://doi.org/10.1063/1.4984601>

## МОНОЛИТНЫЕ СТРУКТУРЫ Ni/LiNbO<sub>3</sub> С ИНТЕРФЕЙСНЫМ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ

© 2023 г. С. А. Шарко<sup>1</sup>, \*, А. И. Серокурова<sup>1</sup>, Н. Н. Новицкий<sup>1</sup>,  
Н. Н. Поддубная<sup>2</sup>, В. А. Кецко<sup>3</sup>, А. И. Стогний<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси  
по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

<sup>2</sup>Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси,  
пр. Генерала Лядникова, 13, Витебск, 210023 Беларусь

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: sharko@physics.by

Поступила в редакцию 02.02.2023 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Методом ионно-лучевого распыления–осаждения получены слоистые структуры в виде субмикронных слоев никеля на монокристаллических подложках сегнетоэлектрика ниобата лития LiNbO<sub>3</sub>. В данных структурах при комнатной температуре наблюдается интерфейсный магнитоэлектрический эффект, максимальная величина которого в поперечной конфигурации магнитного и электрического полей составляет 108, а в продольной – 4 мВ/А. На основании анализа механических деформаций сделан вывод о значительном вкладе интерфейса в магнитоэлектрическое взаимодействие в полученных структурах Ni/LiNbO<sub>3</sub>. Данные материалы могут найти применение при разработке устройств пьезотехники, а также акустической, оптической и спин-волновой электроники.

**Ключевые слова:** ионно-лучевое распыление–осаждение, слоистые структуры ферромагнетик/сегнетоэлектрик, интерфейс ферромагнетик/сегнетоэлектрик, ниобат лития, магнитоэлектрический эффект

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060179, **EDN:** EW0JMO

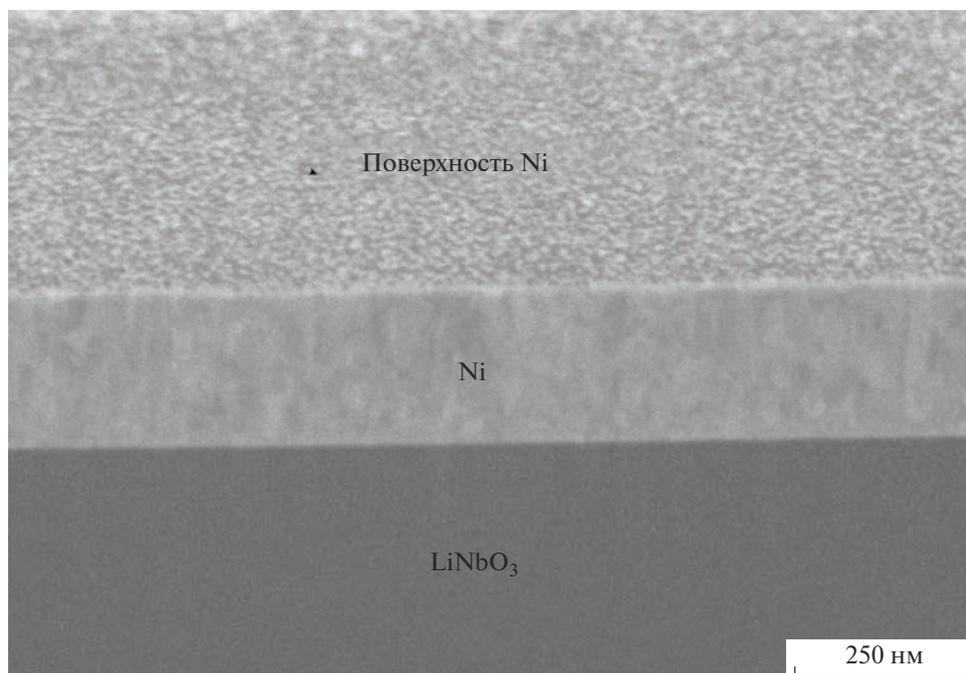
### ВВЕДЕНИЕ

Ниобат лития LiNbO<sub>3</sub> [1–3] широко применяется в оптоэлектронике для модуляции электромагнитного излучения. Его высокие электрооптические, пироэлектрические, нелинейно-оптические и пьезоэлектрические коэффициенты [2, 3] в монокристаллическом состоянии являются причиной неоспоримых преимуществ модуляторов на его основе [4, 5] по сравнению с аналогичными устройствами на основе таких традиционных материалов, как фосфид индия (InP), арсенид галлия (GaAs). Другое бесспорное преимущество ниобата лития – широкая область прозрачности (0.32–5.2 мкм [3, 6]) – позволяет использовать его в видимом, ближнем и среднем ИК-диапазонах.

Кристаллическая структура ниобата лития, принадлежащего пр. гр. R3c [2, 3], не имеет центральной симметрии, поэтому ниобат лития является одновременно пьезоэлектриком и сегнетоэлектриком с температурой Кюри ~1140°C [2] и величиной спонтанной поляризованности 71 мкКл/см<sup>2</sup> при 300 К [1, 2]. Это стало причиной обнаруженного в слоистых структурах ферромагнетик/сегнетоэлек-

трик на основе ниобата лития магнитоэлектрического (МЭ) эффекта. Данный эффект [7, 8] состоит в возникновении электрической поляризации образца во внешнем магнитном поле (прямой эффект) либо в изменении магнитного состояния во внешнем электрическом поле (обратный эффект). С практической точки зрения он перспективен для устройств взаимного преобразования магнитных и электрических сигналов (датчиков магнитных полей) [7–9], а также в маломощных источниках питания [7]. МЭ-эффект, реализованный в пленочных структурах на ниобате лития, позволяет воздействовать на электрические характеристики модулирующей среды посредством внешних магнитных полей и за счет этого эффективно управлять свойствами электромагнитных волн.

Особый интерес представляют слоистые структуры ферромагнетик/сегнетоэлектрик, поскольку они обладают существенно большей величиной МЭ-эффекта при комнатной температуре, чем однофазные материалы [7]. В таких структурах электрическое сопротивление сквозным токам утечки значительно больше, электрическая



**Рис. 1.** РЭМ-изображение поперечного сечения области интерфейса структуры Ni (0.5 мкм)/LiNbO<sub>3</sub> (500 мкм, монокристалл).

прочность на пробой и, соответственно, электроёмкость выше. Вследствие этого гораздо легче происходит их электрическая поляризация.

В силу всего сказанного получение слоистых структур на основе LiNbO<sub>3</sub> методом ионно-лучевого распыления—осаждения [10, 11] является актуальной темой. Применение данного метода позволяет обеспечить формирование прямого контакта сегнетоэлектрической (СЭ) подложки и ферромагнитного (ФМ) металла и тем самым исключить проблему низкой термостабильности и воспроизводимости МЭ-характеристик при высоких температурах, свойственную структурам, полученным методом склеивания [7, 12, 13].

Целью данной работы является создание методом ионно-лучевого распыления—осаждения слоистых структур в виде субмикронных слоев никеля на монокристаллической подложке ниобата лития LiNbO<sub>3</sub> и исследование их магнитных и МЭ-свойств.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложек использовались коммерчески доступные полированные пластины монокристаллического ниобата лития LiNbO<sub>3</sub>, выращенного методом Чохральского [1, 3]. Подложки были обработаны в кислородной плазме СВЧ-ряда для удаления адсорбированных на поверхности органических примесей. На предварительном

этапе поверхность подложек облучали низкоэнергетическими ионами кислорода в течение 20 мин.

На поверхность подложек монокристаллического LiNbO<sub>3</sub> в виде пластин размерами 9 × 3 × 0.5 мм осаждался слой ФМ-металла никеля со скоростью 1.1 мкм/ч методом ионно-лучевого распыления мишени никеля ионами аргона с энергией 1.4 кэВ. Рабочее давление в вакуумной камере составляло 2.5 × 10<sup>-2</sup> Па. В результате проведенной операции осаждения поверхность полученных структур приобретала характерный металлический блеск.

Рентгеновские исследования полученных гетероструктур были проведены на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в диапазоне углов 2θ 15°–100° на излучении CuK<sub>α</sub> с длиной волны 1.5405 Å. Сканирование осуществлялось с шагом 0.0133° в течение 3 с. Поиск соответствующих кристаллических фаз для их идентификации проводился по базе данных неорганических кристаллических структур Inorganic crystal structure database [14].

Анализ поперечных сечений полученных гетероструктур проводился на растровом электронно-ионном микроскопе РЭМ Helios NanoLab 600 производства FEI Company (США). Для получения поперечного сечения (рис. 1) использовались сфокусированные пучки ионов галлия с энергией 32 кэВ. Толщины металлических слоев определялись с помощью интерференционного микроскопа Линника—Номарски МИИ 4 и по данным РЭМ.

МЭ-измерения проводились при комнатной температуре в постоянном и переменном магнит-

**Таблица 1.** Значения дифракционных углов  $2\theta$  рефлексов от монокристалла ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  (рис. 2а) и слоя никеля в структуре  $\text{Ni}$  (0.76 мкм)/ $\text{LiNbO}_3$  (500 мкм) (рис. 2б); соответствующие им справочные данные; относительные искажения  $\Delta a/a$  межплоскостных расстояний, вычисленные по формуле (1); а также относительные деформации  $\epsilon$  пленки и подложки, перпендикулярные поверхности раздела и обусловленные искажением межплоскостных расстояний, вычисленные по формуле (2)

Материал	Рефлекс	$2\theta$ , град		$\Delta a/a$	$\epsilon$ , $10^{-9}$
		на рентгенограмме	справочное значение		
Ni	111	44.27	44.60	$7 \times 10^{-3}$	308
LiNbO <sub>3</sub>	104	32.75	32.91	$5 \times 10^{-3}$	0.92
	208	68.75	68.75	0	0

ных полях на частоте 1 кГц, а за величину МЭ-отклика принимался МЭ-коэффициент по напряжению  $\alpha$  (мВ/А). Данный коэффициент определялся по выражению  $\alpha = dU/(hdH)$ , где  $dU$  – индуцируемое напряжение,  $dH$  – напряженность магнитного поля,  $h$  – толщина пластины  $\text{LiNbO}_3$ . Для линеаризации МЭ-эффекта осуществлялось подмагничивание образцов постоянным полем напряженностью 400 А/м (5 Э). В продольной конфигурации электрическое и магнитное поля направлены перпендикулярно плоскости образца; в поперечной конфигурации электрическое поле направлено перпендикулярно, магнитное – параллельно плоскости образца.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме (рис. 2) структуры  $\text{Ni}$  (0.76 мкм)/ $\text{LiNbO}_3$  (500 мкм) наблюдаются наиболее интенсивные рефлексы монокристаллической подложки и металлической пленки. Относительное изменение межплоскостных расстояний  $\Delta d/d$  в направлении, перпендикулярном поверхности образца, определяемое по угловому смещению рефлекса  $\Delta\theta$  на рентгенограмме (по отношению к свободному недеформированному материалу)

$$\Delta d/d = -\text{ctg}\theta\Delta\theta, \quad (1)$$

составляет менее 1% ( $\theta$  – угол дифракции) (табл. 1).

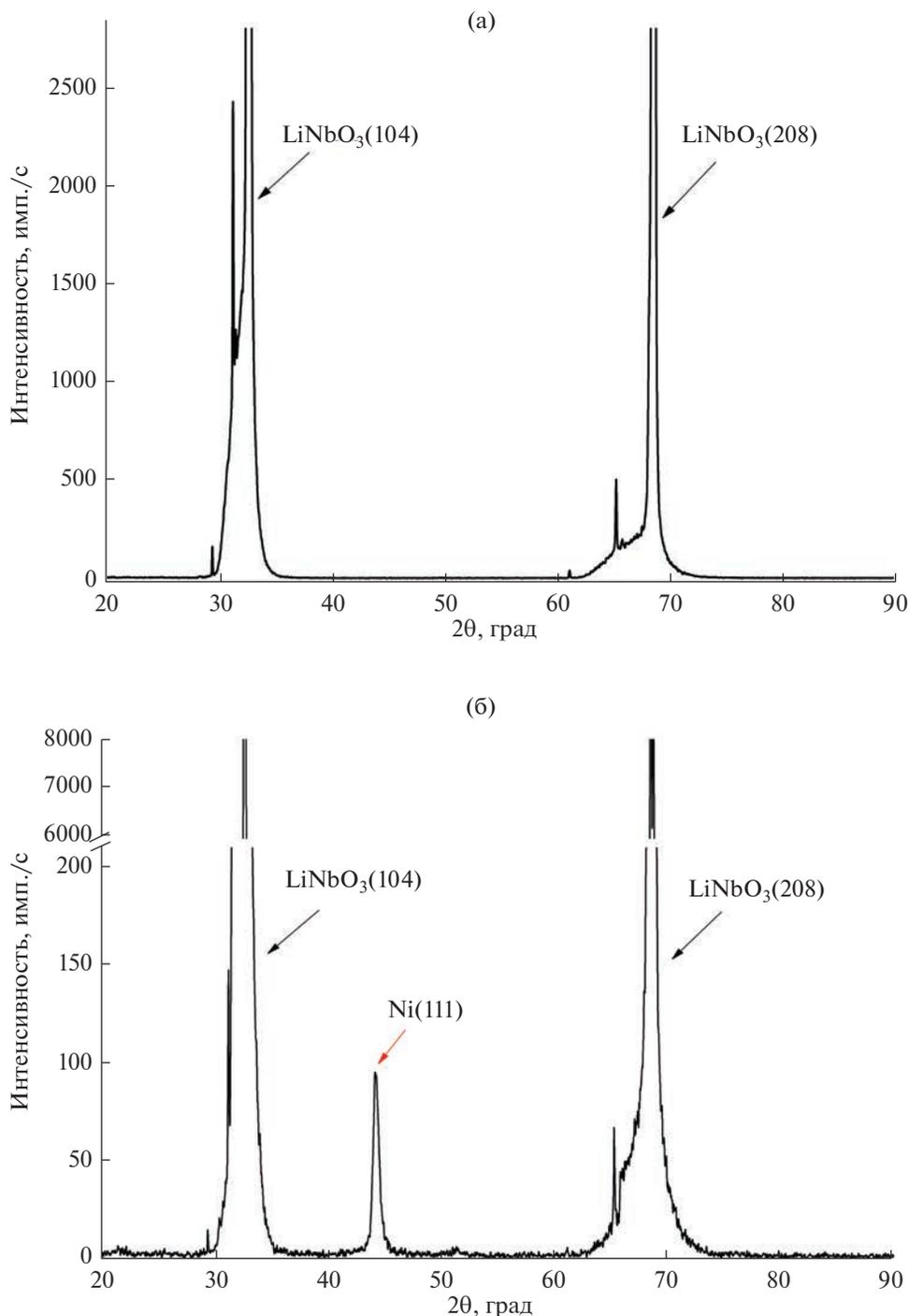
Кривые перемагничивания слоя никеля толщиной 0.5 мкм на подложке ниобата лития (рис. 3) имеют вид, характерный для пленок с большим вкладом поверхностной магнитной анизотропии и анизотропии формы. Данные типы анизотропии обусловлены полями рассеяния в перпендикулярном плоскости пленки направлении. В то время как в плоскости образца намагниченность выходит на насыщение (кривая 1) уже в магнитных полях около 300 кА/м, в перпендикулярном плоскости направлении (кривая 2) насыщения не происходит даже в полях 800 кА/м. При этом коэрцитивная сила ФМ-слоя никеля в первом и во втором случаях составляет соответственно 2.2 и 11.1 кА/м. Таким образом, наиболее легкое намаг-

нивание осуществляется в плоскости магнитного слоя, что характерно для поликристаллической пленки ФМ-металла, в которой хаотическое распределение кристаллитов приводит к случайной ориентации их осей легкого намагничивания в этой плоскости.

Намагниченность насыщения никеля в массивном состоянии при 300 К составляет  $4\pi M_s = 6095 \text{ Гс/см}^3 = 4\pi 485 \text{ Гс/см}^3$  [15]. Сравнение наших результатов (рис. 3) с этими данными показывает, что отношение величин намагниченностей в состоянии насыщения не превышает 0.85. Подобное уменьшение намагниченности характерно и для пленок кобальта на различных подложках: кремнии, СЭ-керамике цирконата-титаната свинца (PZT) и арсениде галлия [16], а также для пленок железоиттриевого граната на подложках PZT [17]. Во всех перечисленных случаях на магнитное состояние ФМ-материалов в пленочном виде существенное влияние оказывают интерфейсы, а также несплошность пленок на несовершенных подложках.

Зависимости МЭ-коэффициента от внешнего магнитного поля (рис. 4) имеют вид, характерный для слоистых структур [7, 11]. Отличительной чертой является наличие максимумов МЭ-отклика при прямой и обратной развертках магнитного поля. Кривая МЭ-гистерезиса коррелирует с шириной ФМ-гистерезиса [11]. С ростом напряженности поля МЭ-коэффициент снижается, что обусловлено насыщением продольной магнитострикции в достаточно сильных магнитных полях [7]. МЭ-эффект в поперечной конфигурации, как и следовало ожидать, существенно выше, чем в продольной (табл. 2) из-за отсутствия полей размагничивания в плоскости магнитного слоя, а также более высокого значения пьезомагнитного модуля [7].

Деформации как металлического слоя, так и СЭ-подложки вдоль поверхности раздела на интерфейсе пленка/подложка обусловлены относительным изменением межплоскостных расстояний  $\Delta a/a$  соответствующих кристаллических решеток.



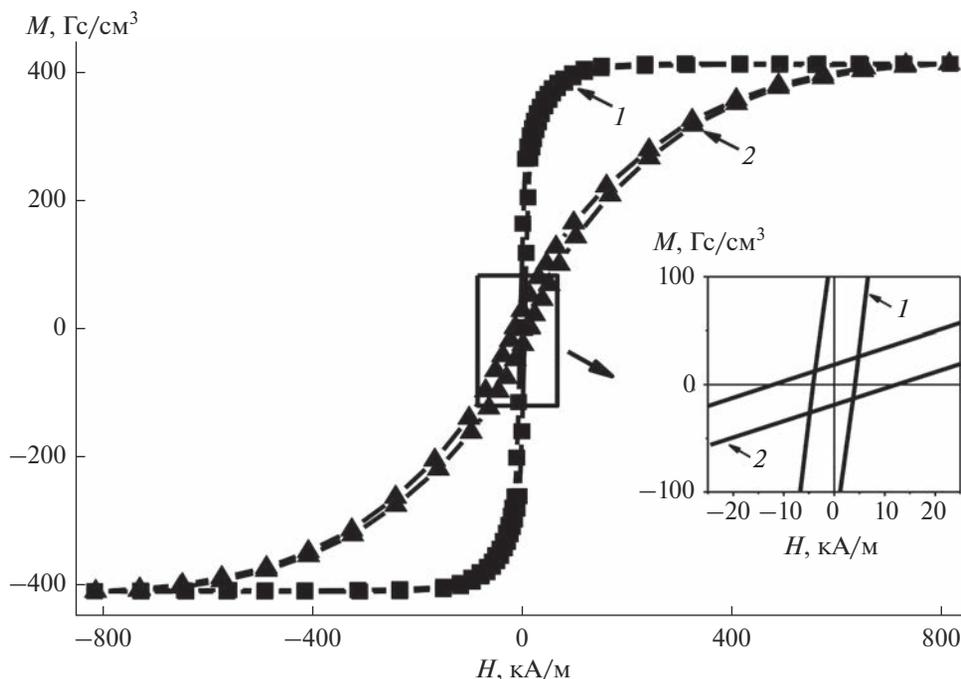
**Рис. 2.** Рентгенограммы монокристалла ниобата лития (LiNbO<sub>3</sub>) (а) и структуры Ni (0.76 мкм)/LiNbO<sub>3</sub> (500 мкм, монокристалл) (б).

Их средние значения определяются следующим выражением:

$$\varepsilon = \nu \frac{(\Delta a/a)}{2h} a_0, \quad (2)$$

где  $\nu$  – коэффициент Пуассона для слоя металла или подложки,  $a_0$  – параметр кристаллической ре-

шетки соответствующего материала в направлении, перпендикулярном поверхности. Коэффициент Пуассона связан с взаимной ортогональностью деформаций межплоскостных расстояний  $\Delta a/a$  и изменением параметров кристаллических решеток вдоль поверхности. Для никеля и ниобата лития он составляет соответственно 0.33 [18] и



**Рис. 3.** Кривые перемангничивания структуры Ni (0.5 мкм)/LiNbO<sub>3</sub> (500 мкм) во внешнем магнитном поле, параллельном (1) и перпендикулярном (2) к плоскости ФМ-слоя; на вставке показаны те же кривые перемангничивания в большем масштабе.

0.25 [6]. Никель имеет гранецентрированную решетку с ребром куба  $a = 3.524 \text{ \AA}$  [15, 18]. Ниобат лития при комнатной температуре кристаллизуется в ромбоэдрической (тригональной) решетке с параметрами элементарной ячейки в ортогональной кристаллофизической системе координат  $a = 5.150$  и  $c = 13.863 \text{ \AA}$  [2]. Расчеты показывают, что деформации в пленке на два порядка превышают соответствующие деформации в подложке (табл. 1).

Оценка относительных деформаций, возникающих в незакрепленном образце вследствие МЭ-эффекта, в самом общем случае, без учета анизотропного характера эффектов в монокристалле, была проведена по формуле (для оценочного расчета все индексы в формулах были опущены)

$$\varepsilon = dE = d\alpha H, \quad (3)$$

где  $d$  – пьезоэлектрический модуль,  $\alpha$  – МЭ-коэффициент по напряжению,  $E$  и  $H$  – напряженности электрического и магнитного полей соответственно. Значения пьезоэлектрических коэффициентов  $d_{31}$  и  $d_{33}$  соответственно равны  $-0.85$  и  $6.0 \text{ пКл/Н}$  [2].

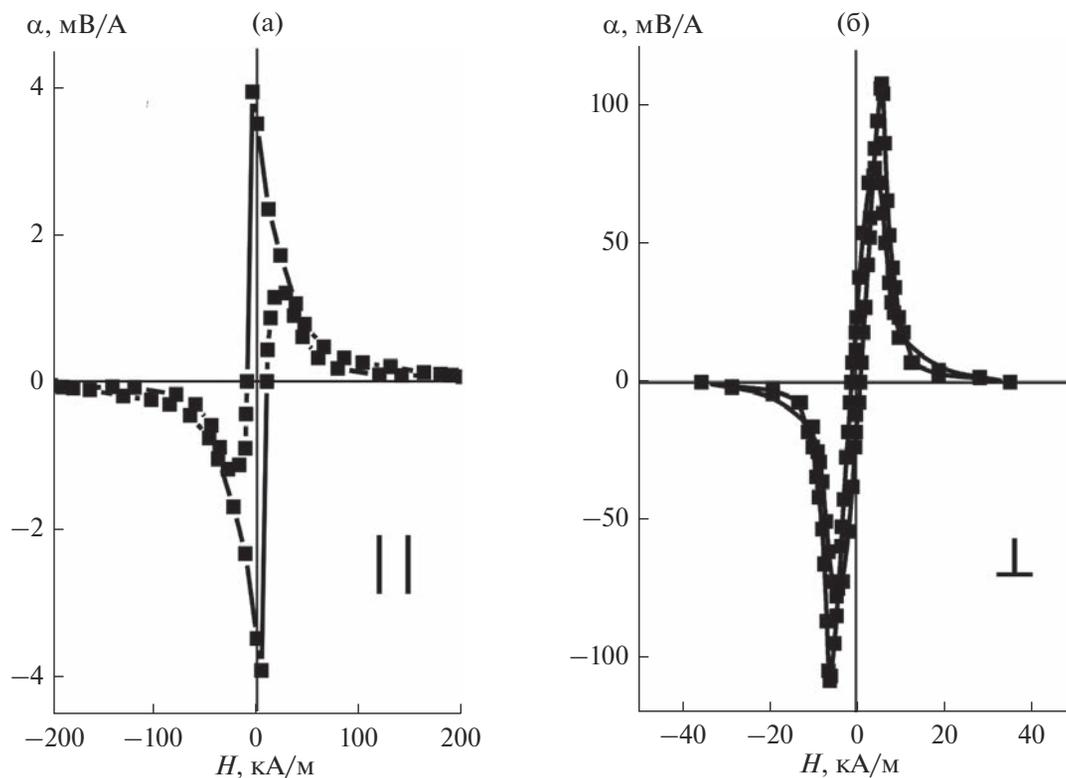
Расчет по формуле (3) дает порядок величины относительной деформации  $10^{-10}$ , что по крайней мере, на порядок меньше, чем деформации, обусловленные рассогласованием параметров кристаллических решеток на интерфейсе (табл. 2). Этот факт подтверждает выдвинутую ранее концепцию интерфейсного МЭ-эффекта [10, 16, 17],

согласно которой существенный вклад в МЭ-взаимодействие вносит граница раздела ферромагнетик/сегнетоэлектрик, или интерфейс. Это обусловлено прямым взаимодействием ФМ- и СЭ-компонентов, которое обеспечивается формированием сильной адгезии между пленкой и подложкой. Как уже упоминалось нами ранее, это возможно в слоистых композиционных структурах, получаемых методом ионно-лучевого распыления–осаждения, когда исключается промежуточная среда в виде клеевой связующей [7, 12, 13].

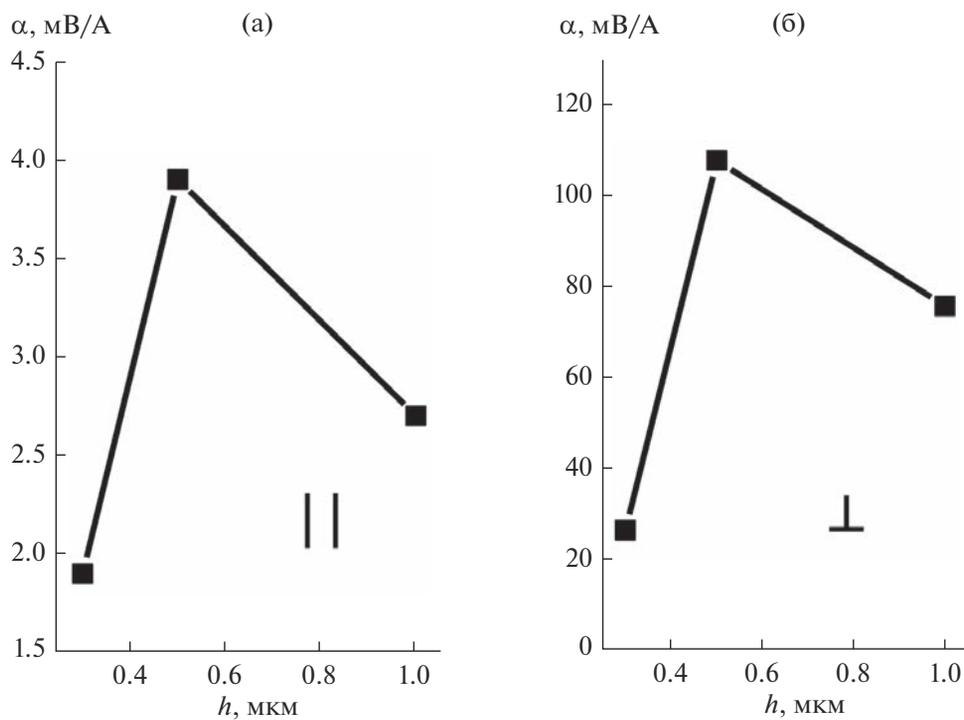
Для интерфейсного МЭ-эффекта характерно наличие максимума на зависимости МЭ-коэффициента по напряжению от толщины ФМ-слоя (рис. 5) в области толщин порядка микрометра. Эти толщины соответствуют наиболее напряженным ФМ-пленкам. Полученные результаты согласуются с нашими предыдущими исследовани-

**Таблица 2.** Значения продольного  $\alpha_{33}$  и поперечного  $\alpha_{31}$  МЭ-коэффициента по напряжению в максимуме для структур Ni ( $h$ )/LiNbO<sub>3</sub> (500 мкм) и соответствующие им значения напряженности  $H_0$  внешнего магнитного поля

$h$ (Ni), мкм	$\alpha_{33}$ , мВ/А	$H_0$ , кА/м	$\alpha_{31}$ , мВ/А	$H_0$ , кА/м
0.3	1.9	5.4	26.6	0.3
0.5	3.9	4.4	107.8	5.9
1.0	2.7	16.8	75.8	5.7



**Рис. 4.** Полевые зависимости продольного (а) и поперечного (б) МЭ-коэффициента  $\alpha$  по напряжению в структуре Ni (0.5 мкм)/LiNbO<sub>3</sub> (500 мкм).



**Рис. 5.** Зависимости продольного (а) и поперечного (б) МЭ-коэффициентов  $\alpha$  по напряжению в структурах Ni ( $h$ )/LiNbO<sub>3</sub> (500 мкм) от толщины  $h$  ФМ-слоя никеля.

ями, проведенными на аналогичных структурах на подложках СЭ-керамики на основе цирконата-титаната свинца (PZT) [11].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В слоистых структурах Ni/LiNbO<sub>3</sub> (500 мкм) на монокристаллических подложках ниобата лития с толщиной слоев никеля до 1 мкм, синтезированных методом ионно-лучевого распыления—осаждения, получены приемлемые для практических применений значения МЭ-коэффициента по напряжению 108 и 4 мВ/А соответственно в поперечной и продольной геометриях на частоте 1 кГц в магнитных полях до 20 кА/м.

Анализ механических деформаций показал, что деформации, обусловленные рассогласованием кристаллических решеток на интерфейсе пленка/подложка, как минимум, на порядок больше, чем деформации, обусловленные МЭ-взаимодействием, что свидетельствует в пользу интерфейсного МЭ-эффекта в полученных структурах.

Полученные структуры перспективны для использования в качестве функциональных материалов для пьезотехники, акустической, оптической и спин-волновой электроники.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-43-10004 и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Т23РНФ-010.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Ю.В. Радюша (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению) за помощь в проведении рентгеновских исследований.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Volk T., Wöhlecke M. Lithium Niobate: Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2009. P. 1–9. ISBN 978-3-540-70765-3 <https://doi.org/10.1007/978-3-540-70766-0>
2. Shur V.Y. Lithium Niobate and Lithium Tantalate-based Piezoelectric Materials, in Advanced Piezoelectric Materials: Science and Technology. Cambridge: Woodhead, 2010. P. 204–238. <https://doi.org/10.1533/9781845699758.1.204>
3. Sánchez-Dena O., Fierro-Ruiz C.D., Villalobos-Mendoza S.D., Flores D.M.C., Elizalde-Galindo J.T., Fariás R. Lithium Niobate Single Crystals and Powders Reviewed – Part I // Crystals. 2020. V. 10. P. 973–32. <https://doi.org/10.3390/cryst10110973>
4. Li M., Ling J., He Y., Javid U., Xue Sh., Lin Q. Lithium Niobate Photonic-Crystal Electro-Optic Modulator // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 4123–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17950-7>
5. Zhu D., Shao L., Yu M., Cheng R., Desiatov B., Xin C.J., Hu Y., Holzgrafe J., Ghosh S., Shams-Ansari A., Puma E., Sinclair N., Reimer Ch., Zhang M., Lončar M. Integrated Photonics on Thin-Film Lithium Niobate // Adv. Opt. Photon. 2021. V. 13 № 2. P. 242–352. <https://doi.org/10.1364/AOP.411024>
6. <https://www.korth.de/en/materials/detail/Lithium%20Niobate>, 2022 (accessed 12 August 2022).
7. Nan C.-W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D., Srinivasan G. Multiferroic Magnetolectric Composites: Historical Perspective, Status, and Future Directions // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 031101-35. <https://doi.org/10.1063/1.2836410>
8. Channagoudra G., Dayal V. Magnetolectric Coupling in Ferromagnetic/Ferroelectric Heterostructures: A Survey and Perspective // J. Alloys Compd. 2022. V. 928. P. 167181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167181>
9. Kumar A., Kaur D. Magnetolectric Heterostructures for Next-Generation MEMS Magnetic Field Sensing Applications // J. Alloys Compd. 2022. V. 897. P. 163091. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163091>
10. Bundesmann C., Neumann H. Tutorial: The Systematics of Ion Beam Sputtering for Deposition of Thin Films with Tailored Properties // J. Appl. Phys. 2018. V. 124. P. 231102-17. <https://doi.org/10.1063/1.5054046>
11. Sharko S.A., Serokurova A.I., Novitskii N.N., Poddubnaya N.N., Ketsko V.A., Stognij A.I. Elastically Stressed State at the Interface in the Layered Ferromagnetic / Ferroelectric Structures with Magnetolectric Effect // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 9. P. 12387–12394. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.103>
12. Srinivasan G., Fetisov Y.K., Fetisov L.Y. Influence of Bias Electrical Field on Magnetolectric Interactions in Ferromagnetic-Piezoelectric Layered Structures // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 132507-3. <https://doi.org/10.1063/1.3114406>
13. Fetisov L.Y., Chashin D.V., Fetisov Y.K., Segalla A.G., Srinivasan G. Resonance Magnetolectric Effects in a Layered Composite under Magnetic and Electrical Excitations // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 014103-6. <https://doi.org/10.1063/1.4733466>
14. International Centre for Diffraction Data, 2023, ICDD. <https://www.icdd.com>.
15. Kittel Ch., Hook J. Introduction to Solid State Physics. University of California: Wiley, 2017. 752 p.
16. Stognij A.I., Novitskii N.N., Trukhanov S.V., Trukhanov A.V., Panina L.V., Sharko S.A., Serokurova A.I., Poddubnaya N.N., Ketsko V.A., Dyakonov V.P., Szymczak H., Singh C., Yang Y. Interface Magnetolectric Effect in Elastically Linked Co/PZT/Co Layered Structures // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 485. P. 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.04.006>
17. Sharko S.A., Serokurova A.I., Novitskii N.N., Ketsko V.A., Stognij A.I. Continuous Ferrimagnetic Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Layers on the Ceramic PbZr<sub>0.45</sub>Ti<sub>0.55</sub>O<sub>3</sub> Substrates // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 22049–22056. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.210>
18. Grigoriev I.S., Meilikhov E.Z., Radzig A.A. Handbook of Physical Quantities. Boca Raton: CRC, 1996.

УДК 536.63

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$ ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$ )

© 2023 г. Л. Т. Денисова<sup>1</sup>, \*, Л. Г. Чумилина<sup>1</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>2</sup>,  
Г. В. Васильев<sup>1</sup>, В. В. Белецкий<sup>1</sup>, В. М. Денисов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

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

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

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Твердофазным синтезом из смесей оксидов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{R}_2\text{O}_3$  обжигом на воздухе при 1273 и 1573 К получены замещенные титанаты  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Tm}$  и  $\text{Yb}$ ). По данным рентгеновской дифракции определена их кристаллическая структура. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры (320–1000 К) на теплоемкость синтезированных соединений. По экспериментальным данным  $C_p = f(T)$  рассчитаны основные термодинамические функции и методом групповых вкладов рассчитаны стандартные значения энтальпии и энергии Гиббса образования  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Tm}$  и  $\text{Yb}$ ).

**Ключевые слова:** твердофазный синтез, замещенные титанаты, теплоемкость, термодинамические свойства

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060088, **EDN:** EQWQUF

### ВВЕДЕНИЕ

В течение длительного времени титанаты редкоземельных элементов (РЗЭ)  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  остаются в поле зрения исследователей и практиков [1–5]. Это связано с возможностями их практического применения [1, 6–8]. Для расширения областей их использования проводят допирование [2], изоморфное замещение одних РЗЭ на другие [9, 10], а также частичное замещение РЗЭ другими металлами  $\text{RM-Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}$ ) [11–15]. К настоящему времени наименее исследованными являются соединения  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$ . Для некоторых из них имеются сведения о кристаллической структуре и термодинамических свойствах:  $\text{R} = \text{Eu}$  и  $\text{Dy}$  [16],  $\text{Gd}$  [17],  $\text{Er}$  [18],  $\text{Lu}$  [19]. Подобные данные для галлийсодержащих титанатов с другими РЗЭ в литературе отсутствуют. В то же время такие результаты необходимы для компьютерного моделирования диаграмм состояния, которые для систем  $\text{R}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  полностью не построены.

В настоящем сообщении приведены данные о кристаллической структуре и основных термодинамических функциях (изменении энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) титанатов  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Tm}$  и  $\text{Yb}$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Замещенные титанаты  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) получали твердофазным методом. Для синтеза в качестве исходных компонентов использовали  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  “ос. ч.”,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  “х. ч.”. Методика синтеза описана нами ранее [16–19]. Контроль полноты твердофазного взаимодействия исходных компонентов проводили с использованием рентгенофазового анализа синтезированных образцов (дифрактометр D8 Advance фирмы Bruker, линейный детектор Vantec,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Методика проведения дифракционного эксперимента аналогична описанной в работах [17, 19].

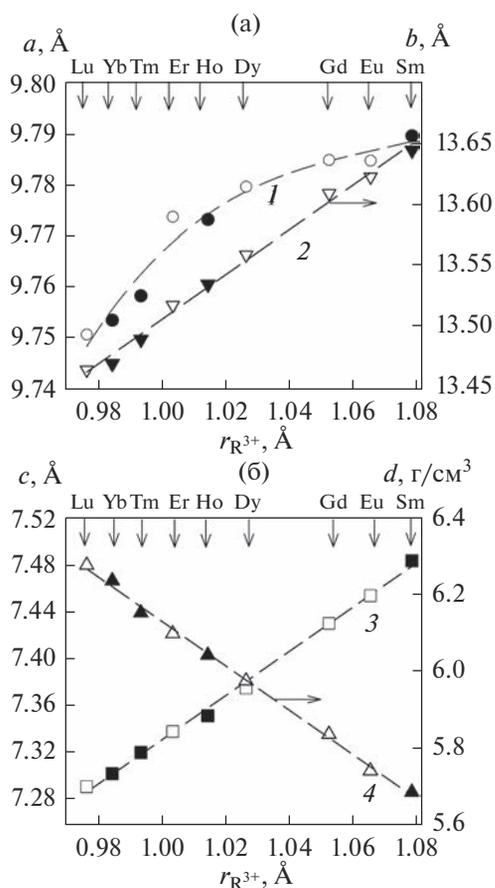
Высокотемпературную теплоемкость  $C_p$  полученных титанатов  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  измеряли на термодифференциальном анализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методика экспериментов подобна описанной в работе [20]. Ошибка определения  $C_p$  не превышала 2%.

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек и рассчитанные значения плотности титанатов

$\text{RGaTi}_2\text{O}_7$	$\text{SmGaTi}_2\text{O}_7$	$\text{HoGaTi}_2\text{O}_7$	$\text{TmGaTi}_2\text{O}_7$	$\text{YbGaTi}_2\text{O}_7$
$a, \text{Å}$	9.78912(7)	9.77274(6)	9.75790(6)	9.75311(3)
$b, \text{Å}$	13.64303(2)	13.53414(3)	13.48913(1)	13.46927(3)
$c, \text{Å}$	7.48341(6)	7.35214(2)	7.32101(3)	7.30318(4)
$V, \text{Å}^3$	999.43(4)	972.43(3)	963.63(4)	959.39(3)
$d, \text{г/см}^3$	5.685	6.041	6.152	6.236

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на дифрактограммах однофазных образцов для всех синтезированных соединений проиндексированы в ромбической ячейке (пр. гр. *Rcnb*). Полученные данные по параметрам элементарных ячеек и рассчитанные значения плотности титанатов  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) приведены в табл. 1. Сравнить полученные нами результаты с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия.

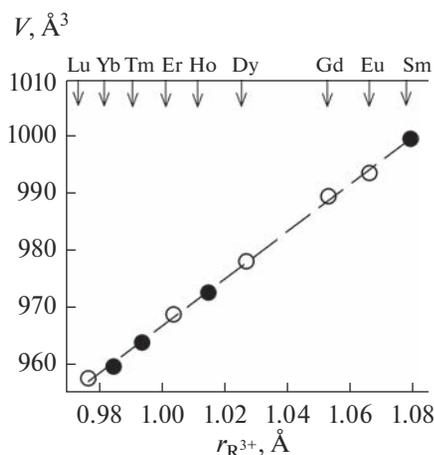


**Рис. 1.** Влияние значений ионных радиусов РЗЭ на параметры элементарной ячейки  $a$  (1),  $b$  (2),  $c$  (3) и плотность  $d$  (4) титанатов  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$ ; темные символы – настоящая работа, светлые – [16].

Ранее было установлено, что для титанатов  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Lu}$ ) зависимости параметров элементарной ячейки ( $b, c$ ), а также их плотности от ионных радиусов РЗЭ имеют линейный характер [16]. Аналогичная зависимость для этих титанатов наблюдается и для объема элементарных ячеек [18]. На рис. 1 и 2 показана корреляция между параметрами элементарных ячеек титанатов  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  и значениями ионных радиусов РЗЭ. На них приведены полученные данные для  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) и результаты работ [16] и [18]. Видно, что установленные ранее закономерности для  $\text{R} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$  и  $\text{Lu}$  соблюдаются и для всего ряда изученных РЗЭ. Это свидетельствует о том, что полученные нами значения параметров элементарных ячеек титанатов  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Tm}$  и  $\text{Yb}$ ) можно считать достаточно корректными.

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, и данные [16] и [18] для  $b, c, V$  и  $d$  в зависимости от ионных радиусов РЗЭ могут быть описаны следующими уравнениями:

$$b = (11.68 \pm 0.06) + (1.82 \pm 0.05)r_{\text{R}^{3+}}, \quad (1)$$



**Рис. 2.** Зависимость объема элементарной ячейки титанатов  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  от радиусов РЗЭ: темные символы – настоящая работа, светлые – [18].

$$c = (5.46 \pm 0.04) + (1.87 \pm 0.04)r_{R^{3+}}, \quad (2)$$

$$V = (548.16 \pm 5.46) + (418.27 \pm 5.33)r_{R^{3+}}, \quad (3)$$

$$d = (11.92 \pm 0.12) - (5.79 \pm 0.12)r_{R^{3+}}. \quad (4)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1)–(4) равны соответственно 0.9969, 0.9984, 0.9994 и 0.9985. Значения ионных радиусов  $R^{3+}$  взяты из работы [21]. Следует отметить, что параметр  $a$  для титанатов  $RGaTi_2O_7$  в зависимости от  $r_{R^{3+}}$  меняется нелинейно. Подобное отмечено ранее [16]. Не исключено, что это связано с малым изменением параметра  $a$  ( $\Delta a \approx 0.04 \text{ \AA}$ ), тогда как  $\Delta b$  и  $\Delta c$  составляют  $\approx 0.2 \text{ \AA}$ .

Из-за близости значений молярной теплоемкости титанатов  $RGaTi_2O_7$  ( $R = Sm, Ho, Tm, Yb$ ) на рис. 3 в качестве примера показано влияние температуры на теплоемкость  $HoGaTi_2O_7$  и  $SmGaTi_2O_7$ . Видно, что в интервале температур 320–1000 К значения  $C_p$  закономерно увеличиваются, а на кривых  $C_p = f(T)$  нет различного рода экстремумов (такие же данные получены для  $TmGaTi_2O_7$  и  $YbGaTi_2O_7$ ). Установлено, что полученные экспериментальные данные по теплоемкости в данном интервале температур хорошо описываются уравнением Майера–Келли [22]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (5)$$

Коэффициенты уравнения (5) для исследованных титанатов приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения приведены данные [16–19].

С использованием экспериментальных данных по теплоемкости исследованных титанатов

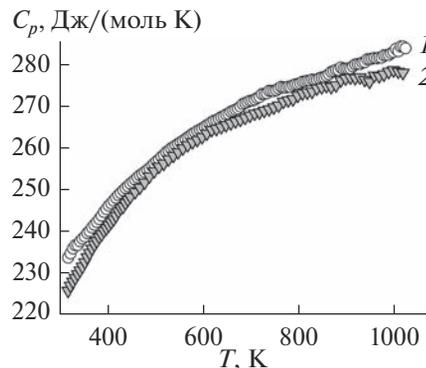


Рис. 3. Температурные зависимости молярной теплоемкости  $HoGaTi_2O_7$  (1),  $SmGaTi_2O_7$  (2).

(табл. 2) были рассчитаны их основные термодинамические свойства (табл. 3).

Сведений о стандартных энтальпиях  $\Delta_f H_{298}^0$  и энергиях Гиббса  $\Delta_f G_{298}^0$  образования замещенных титанатов  $RGaTi_2O_7$  в литературе нет. Поэтому мы их рассчитали методом групповых вкладов (ГВ) [23]. Достоинством этого метода является отсутствие необходимости иметь какие-либо дополнительные данные. Полученные результаты приведены в табл. 4. Поскольку другие данные для анализируемых соединений отсутствуют, сравнение полученных результатов проведем с данными [24] для титанатов  $R_2Ti_2O_7$ . Видно, что в последнем случае значения  $\Delta_f H_{298}^0$  несколько выше. Для оценки достоверности метода ГВ проведен расчет для незамещенных титанатов. Из данных табл. 4 следует, что максимальная ошибка не превышает 7.7%. Это

Таблица 2. Коэффициенты  $a$ ,  $b$  и  $c$  уравнения (5) для титанатов (320–1000 К)

$RGaTi_2O_7$	$a$	$b$	$c$	$r$	Источник
$SmGaTi_2O_7$	$262.90 \pm 0.35$	$20.63 \pm 0.40$	$46.99 \pm 0.36$	0.9991	НР*
$EuGaTi_2O_7$	$259.30 \pm 0.90$	$37.60 \pm 0.90$	$43.96 \pm 0.78$	0.9988	[16]
$GdGaTi_2O_7$	$266.70 \pm 0.50$	$15.91 \pm 0.50$	$45.39 \pm 0.48$	0.9992	[17]
$DyGaTi_2O_7$	$255.30 \pm 0.56$	$30.30 \pm 0.60$	$33.93 \pm 0.55$	0.9990	[16]
$HoGaTi_2O_7$	$254.61 \pm 0.65$	$32.40 \pm 0.70$	$34.14 \pm 0.64$	0.9987	НР
$ErGaTi_2O_7$	$255.85 \pm 0.43$	$30.90 \pm 0.50$	$39.11 \pm 0.42$	0.9990	[18]
$TmGaTi_2O_7$	$251.58 \pm 0.57$	$32.50 \pm 0.60$	$38.90 \pm 0.56$	0.9991	НР
$YbGaTi_2O_7$	$248.29 \pm 0.51$	$42.0 \pm 0.5$	$36.96 \pm 0.49$	0.9994	НР
$LuGaTi_2O_7$	$252.43 \pm 0.61$	$25.7 \pm 0.7$	$39.56 \pm 0.59$	0.9989	[19]

\* Настоящая работа.

Таблица 3. Термодинамические свойства титанатов

$T, K$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(320 K),$ кДж/моль	$S^0(T) - S^0(320 K),$ Дж/(моль К)	$-(\Delta G/T^*),$ Дж/(моль К)
<b>SmGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
320	223.7	—	—	—
350	231.8	6.84	20.42	0.88
400	241.9	18.70	52.7	5.33
450	249.1	30.98	81.00	12.16
500	254.5	43.57	107.5	20.39
550	258.8	56.41	132.0	29.44
600	262.3	69.44	154.7	38.94
650	265.3	82.63	175.8	48.66
700	267.8	95.96	195.5	58.45
750	270.1	109.4	214.1	68.22
800	272.1	123.0	231.6	77.89
850	274.0	136.6	248.2	87.42
900	275.7	150.4	263.8	96.79
950	277.4	164.2	278.8	106.0
1000	278.9	178.1	293.1	115.0
<b>HoGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
320	231.6	—	—	—
350	238.1	7.05	21.05	0.91
400	246.2	19.17	53.40	5.48
450	252.3	31.64	82.77	12.46
500	257.1	44.38	109.6	20.86
550	261.1	57.34	134.3	30.06
600	264.5	70.48	157.2	39.72
650	267.6	83.78	178.5	49.58
700	270.3	97.23	198.4	59.51
750	272.8	110.8	217.1	69.40
800	275.2	124.5	234.8	79.19
850	277.4	138.3	251.6	88.84
900	279.5	152.2	267.5	98.33
950	281.6	166.3	282.7	107.6
1000	283.5	180.4	297.1	116.7
<b>TmGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>				
320	224.0	—	—	—
350	231.2	6.83	20.40	0.88
400	240.3	18.63	51.90	5.32
450	247.0	30.82	80.61	12.12
500	252.3	43.31	106.9	20.30
550	256.6	56.03	131.2	29.29
600	260.3	68.96	153.6	38.73
650	263.5	82.05	174.6	48.38
700	266.4	95.30	194.2	58.11
750	269.0	108.7	212.7	67.81
800	271.5	122.2	230.2	77.41

Таблица 3. Окончание

$T, K$	$C_p,$ Дж/(моль К)	$H^0(T) - H^0(320 K),$ кДж/моль	$S^0(T) - S^0(320 K),$ Дж/(моль К)	$-(\Delta G/T^*),$ Дж/(моль К)
850	273.8	135.8	246.7	86.89
900	276.0	149.6	262.4	96.21
950	278.2	163.4	277.4	105.4
1000	280.2	177.4	291.7	114.3
YbGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>				
320	225.6	—	—	—
350	232.8	6.88	20.55	0.89
400	242.0	18.76	52.27	5.36
450	248.9	31.04	81.19	12.20
500	254.5	43.63	107.7	20.45
550	259.2	56.48	132.2	29.51
600	263.2	69.54	154.9	39.02
650	266.8	82.79	176.1	48.76
700	270.1	96.22	196.0	58.58
750	273.2	109.8	214.8	68.37
800	276.1	123.5	232.5	78.08
850	278.9	137.4	249.3	87.66
900	281.5	151.4	265.3	97.09
950	284.1	165.6	280.6	106.3
1000	286.6	179.8	295.3	115.4

\*  $-\Delta G/T = [H^0(T) - H^0(320 K)]/T - [S^0(T) - S^0(320 K)]$ .

Таблица 4. Стандартные энтальпии и энергии Гиббса образования титанатов RGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и R<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^0,$ кДж/моль	$-\Delta_f G_{298}^0,$ кДж/моль	Соединение	$-\Delta_f H_{298}^0,$ кДж/моль [24]	$-\Delta_f H_{298}^0,$ кДж/моль
SmGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3267.7 ± 73.8	3062.1 ± 112.9	Sm <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3808.5 ± 4.8	3723.1 (−2.2)
EuGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3184.4 ± 73.8	2990.1 ± 112.2	Eu <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3646.4 ± 9.5	3656.6 (0.3)
GdGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3255.4 ± 72.7	3067.9 ± 112.2	Gd <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3822.5 ± 4.7	3698.5 (−3.2)
DyGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3261.7 ± 74.6	3079.0 ± 112.0	Dy <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3849.2 ± 5.5	3711.3 (−3.6)
HoGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3276.8 ± 73.3	3089.9 ± 112.0	Ho <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3848.4 ± 6.8	3741.3 (−2.8)
ErGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3274.2 ± 73.8	3089.4 ± 112.0	Er <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3852.7 ± 4.5	3556.6 (−7.7)
TmGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3248.1 ± 75.5	2979.5 ± 113.1	Tm <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3998.8 ± 3.6	3684.0 (−5.8)
YbGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3234.4 ± 75.5	3044.8 ± 112.9	Yb <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3770.8 ± 4.2	3556.7 (−5.7)
LuGaTi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3273.8 ± 75.5	3079.9 ± 114.3	Lu <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3819.0 ± 8.6	3735.5 (−2.2)

Примечание. В скобках указано отклонение (%).

позволяет считать, что результаты расчетов стандартных энтальпий и энергий Гиббса для замещенных титанатов являются удовлетворительными.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены замещенные титанаты  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Sm, Ho, Tm и Yb}$ ). С использованием рентгеновской дифракции установлена их кристаллическая структура. В интервале температур 320–1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость синтезированных соединений. Установлено, что зависимости  $C_p = f(T)$  могут быть описаны уравнением Майера–Келли.

По экспериментальным данным рассчитаны основные термодинамические функции. Методом ГВ рассчитаны значения  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $\Delta_f G_{298}^0$  титанатов  $\text{RGaTi}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ ).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
2. Li C., Xiang H., Chen J., Fang L. Phase Transition, Dielectric Relaxation and Piezoelectric Properties of Bismuth Doped  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Ceramics // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 1153–1158.
3. Zhang W., Zhang L., Zong H. et al. Synthesis and Characterization of Ultrafine  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Sm, Gd, Dy, Er}$ ) Pyrochlore Oxides by Stearic Method // *Mater. Character.* 2010. V. 61. P. 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.materchar.2009.11.005>
4. Gao Z., Wu L., Gu W., Zhang T. et al. Anisotropic Conductivity of Ferroelectric  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 1. P. 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2016.08.020>
5. Ben Amor N., Bejar M., Hussein M. et al. Synthesis, Magnetic Properties, Magnetic Entropy and Arrot Plot of Antiferromagnetic Frustrated  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Compound // *Supercond. Nov. Magn.* 2012. V. 25. P. 1035–1042. <https://doi.org/10.1007/s10948-011-1344-9>
6. Сулов Д.Н. Теплоемкость и теплопроводность титаната диспрозия // *Перспективные материалы.* 2004. № 3. С. 28–30.
7. Васильева М.Ф., Герасюк А.К., Гоев А.И. и др. Высококачественные оптические покрытия для видимой и ближней ИК-областей спектра, созданные на базе новых пленкообразующих материалов – дититаната гадолиния и дититаната лютеция // *Прикл. физика.* 2007. № 8. С. 91–98.
8. Hwang D.W., Lee J.S., Li W., Oh S.H. Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$ ) // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 4963–4970. <https://doi.org/10.1021/jp034229n>
9. Chen C., Gao Z., Yan H., Reece M.J. Crystallographic Structure and Ferroelectricity of  $(\text{A}_x\text{La}_{1-x})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{A} = \text{Sm and Eu}$ ) Solid Solutions with High  $T_c$  // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 98. № 2. P. 523–530. <https://doi.org/10.1111/jacs.13970>
10. Gao Z., Shi B., Ye H. et al. Ferroelectric and Dielectric Properties of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$  Ceramics // *Adv. Appl. Ceram.* 2014. V. 144. № 4. P. 191–197. <https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000221>
11. Генкина Е.А., Адрианов И.И., Белоконова Е.А. и др. Синтетический  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  – новая полиморфная модификация полимигнита // *Кристаллография.* 1991. Т. 36. № 9. С. 1408–1414.
12. Петраковский Г.А., Дрокина Т.В., Великанов Д.А. и др. *Физика твердого тела.* 2012. Т. 54. № 9. С. 1701–1704.
13. Drokina T.V., Petrakovskii G.A., Molokeyev M.S. et al. Spin-Glass Magnetism in  $\text{RFeTi}_2\text{O}_7$  ( $R = \text{Lu and Tb}$ ) // *Phys. Procedia.* 2015. V. 312. P. 580–588. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.12.074>
14. Drokina T.V., Petrakovskii G.A., Velikanov D.A., Molokeyev M.S. X-ray and Magnetic Measurements of  $\text{TmFeTi}_2\text{O}_7$  // *Solid State Phenom.* 2014. V. 215. P. 470–473. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.215.470>
15. Дрокина Т.В., Петраковский Г.А., Молокеев М.С., Великанов Д.А. Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства соединения  $\text{YbFeTi}_2\text{O}_7$  // *Физика твердого тела.* 2018. Т. 60. № 3. С. 526–530. <https://doi.org/10.21883/FIT.2018.03.45557.209>
16. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф., Рябов В.В., Чумилина Л.Г., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Структура и термодинамические свойства титанатов  $\text{DyGaTi}_2\text{O}_7$  и  $\text{EuGaTi}_2\text{O}_7$  // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 7. С. 768–775. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21070058>
17. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Чумилина Л.Г. и др. Теплоемкость и термодинамические функции  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  в области 320–1000 К // *Физика твердого тела.* 2021. Т. 63. № 4. С. 471–474. <https://doi.org/10.21883/FIT.2021.04.50711.261>
18. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Рябов В.В., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г., Денисов В.М. Кристаллическая структура и термодинамические свойства титаната  $\text{ErGaTi}_2\text{O}_7$  // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 4. С. 492–497. <https://doi.org/10.31857/S00444457X21040085>
19. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Чумилина Л.Г., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М., Рябов В.В. Синтез, кристаллическая структура и термодинамические свойства  $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$  // *Неорган. материалы.* 2020.

- Т. 56. № 12. С. 1311–1316.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120052>
20. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость  $Tb_2Sn_2O_7$  // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
21. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Inter-atomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751–767.
22. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246.  
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
23. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Yarbrow S.L. Prediction of Standard Heats and Gibbs Free Energies of Formation of Solid Inorganic Salts from Group Contributions // Ind. Eng. Res. 1995. V. 34. P. 4577–4582.
24. Navrotsky A., Lee W., Mielewczyk-Gryn A., Ushakov S.V. et al. Thermodynamics of Solid Phases Containing Rare Earth Oxides // J. Chem. Thermodyn. 2015. V. 88. P. 126–141.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.04.008>

УДК 621.355.9

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ФОСФАТА НАТРИЯ-ВАНАДИЯ(III) И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

© 2023 г. И. Сидоров<sup>1, 2</sup>, В. В. Жилинский<sup>1, \*</sup>, В. П. Новиков<sup>2</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь<sup>2</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси  
по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

\*e-mail: zhilinski@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 21.06.2023 г.

В настоящей работе апробирован усовершенствованный твердофазный синтез  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой суперионного проводника NASICON и размерами частиц 0.5–4.5 мкм на основе распылительной сушки водного раствора прекурсоров с последующим отжигом в атмосфере азота. Максимальная удельная емкость для композита из полученного  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и терморасширенного графита составляет 117.00 мАч/г при скорости заряда и разряда C/20 и уменьшается до 76.73 мАч/г после 200 циклов зарядно-разрядных ресурсных испытаний при скорости заряда и разряда 1С. Величина кажущегося коэффициент  $a$  диффузии иона натрия в твердой фазе композита  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  для процесса де- и интеркаляции составляет  $5.87 \times 10^{-11}$  и  $4.60 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с соответственно.

**Ключевые слова:** фосфат натрия-ванадия(III), композит, катодный материал, натрий-ионный аккумулятор, интеркаляция, кажущийся коэффициент диффузии, удельная емкость

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060131, **EDN:** FAPGJV

### ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) характеризуются высокой удельной энергией, что обуславливает их широкое применение в качестве источника электропитания портативного электронного оборудования, электромобилей и солнечных электростанций [1]. Постоянное нарастание потребности в ЛИА малых и средних габаритов сталкивается с проблемой дороговизны литиевого сырья, ограниченности его мировых запасов и неоднородного распределения литийсодержащих природных ископаемых по странам и регионам [1]. Расчеты аналитиков [1–4] показывают, что при текущем уровне потребления лития его разведанных запасов хватит не более чем на 110 лет. Среди существующих альтернатив ЛИА [2–5] наибольшими перспективами обладают натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые привлекли внимание исследователей [6–8] из-за их высокой удельной энергии и доступности больших рудных запасов натриевых солей.

Подходящие для НИА катодные материалы должны обеспечивать быстрый транспорт ионов  $\text{Na}^+$ , а также сохранять структурную стабильность и противостоять искажениям из-за изменения объ-

ема в процессе интеркаляции–деинтеркаляции ионов  $\text{Na}^+$  [9]. Катодные материалы для НИА в основном представлены слоистыми структурами, полианионными и полимерными композитами, а также слоистыми фосфатами с общей формулой  $\text{NaMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) [9].

Фосфат натрия-ванадия(III) (ФНВ) является лучшим натриевым суперионным проводником типа NASICON [4, 10–17]. Большое число транспортных вакансий для ионов  $\text{Na}^+$  в  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  – результат его открытой трехмерной структуры [4].

Кристаллы  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  имеют ромбоэдрическую решетку и принадлежат к пр. гр.  $R3m$ . Октаэдры  $[\text{VO}_6]^{9-}$  и тетраэдры  $[\text{PO}_4]^{3-}$  взаимно связаны друг с другом и образуют трехмерный  $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{3+}$  через их общие углы [11, 12], в которых ионы  $\text{Na}^+$  занимают две разные позиции – Na1 и Na2. Процесс деинтеркаляции двух ионов  $\text{Na}^+$  связан с превращением  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  в  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ , при этом реализуется теоретическая удельная емкость, равная 117.6 мАч/г. Несмотря на то что два иона  $\text{Na}^+$  деинтеркалированы, структура  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  сохраняется благодаря сильному ковалентному эффекту

$[\text{PO}_4]^{3-}$ , что приводит к максимальной удельной емкости 117.6 мАч/г [13].

Вместе с тем,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  имеет относительно низкую проводимость, которую повышали, используя наноразмерные кристаллы [4]. В наноразмерных кристаллах  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  уменьшается самодиффузия  $\text{Na}^+$  и возрастает электропроводность. Кроме того, покрытие кристаллов  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  проводящими углеродными/полимерными материалами или модификация  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  другими, неизовалетными  $\text{V}^{3+}$ , ионами также приводит к улучшению объемной электропроводности [4].

Методы синтеза  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  играют важную роль в контроле морфологии и размера частиц, влияющих в свою очередь на электрохимические характеристики [4]. Существует несколько подходов к синтезу ФНВ как электродного материала для НИА: золь–гель-метод [14], гидротермальный [15] и твердофазный методы [16].

Золь–гель-метод является наиболее распространенным способом синтеза  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , при этом коллоидная суспензия (золь) превращается в цельную трехмерную сеть (гель) с порами субмикронного размера [4, 18–22]. Авторы [18] получили  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  золь–гель-методом с использованием лимонной кислоты в качестве лиганда. Полученный в работе [18] образец  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  показал деградацию разрядной емкости с 107.0 до 97.1 мАч/г после 150 циклов заряда–разряда со скоростью  $C/20$ . В работе [19] синтезированный золь–гель-методом  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  с размером частиц от 10 до 20 мкм, покрытый углеродным материалом, характеризовался разрядной удельной емкостью, равной 92 мАч/г для 1-го цикла и 85 мАч/г для 100-го цикла заряда–разряда со скоростью  $C/20$ . Величина кажущегося коэффициента диффузии ионов  $\text{Na}^+$  в полученном ромбоэдрическом  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  находилась в диапазоне от  $6 \times 10^{-13}$  до  $2 \times 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с. По сравнению с другими подходами золь–гель-синтез  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  имеет более низкую рабочую температуру, но требует применения сложных способов подготовки исходных реагентов, что не соответствует требованиям крупнотоннажного промышленного производства [20–22].

Гидротермальный метод, основанный на жидкостном химическом синтезе, обеспечивает получение химически чистого  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  с однородным распределением частиц по размерам [4, 23–27]. ФНВ, полученный гидротермальным методом в работе [23], имел разрядную емкость, равную 89.3 мАч/г для 1-го цикла и 91 мАч/г для 30-го цикла заряда–разряда со скоростью  $C/20$ . В работе [24] сообщается, что введение нанолayers графена в синтезированный гидротермальным методом  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  позволило достичь максималь-

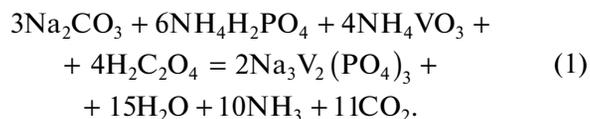
ной величины разрядной емкости 117.4 мАч/г на 1-м цикле заряда–разряда со скоростью  $C/20$ , которая деградировала после 1000 циклов до 87.5 мАч/г. Следует отметить, что гидротермальный метод трудно контролировать, поскольку реакции проводятся при относительно высокой температуре, а введение нанолayers графена в композит существенно увеличивает себестоимость производства [25, 26].

ФНВ с углеродным покрытием, изготовленный с помощью твердофазного метода [27], имеет пористую сетчатую структуру, которая способствует увеличению удельной поверхности и облегчает подвод ионов  $\text{Na}^+$  к кристаллам фосфата. ФНВ с углеродным покрытием  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  характеризовался деградацией величины разрядной емкости с 95.6 до 71.39 мАч/г после 1000 циклов заряда–разряда со скоростью  $C/20$ . В обзоре [4] представлен ФНВ с покрытием из неструктурированного углерода, который сохранял 92.9% величины начальной разрядной емкости (107.1 мАч/г) после 80 циклов заряда–разряда со скоростью  $C/20$ . Таким образом, твердофазный метод синтеза позволяет получать композиты  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  в промышленных объемах с высокими емкостными характеристиками, но разнородным размером частиц и существенным различием по химическому составу [4, 23–27], что нуждается в доработке при применении в производстве НИА.

Целью настоящей работы являлось усовершенствование твердофазного метода синтеза композитов на основе  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и терморасширенного графита как катодных материалов для НИА.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Методика синтеза.** Фосфат натрия-ванадия (III) получали методом распылительной сушки с последующим отжигом в атмосфере азота из водного раствора метаванадата аммония, карбоната натрия, дигидрофосфата аммония и щавелевой кислоты (с 40%-ным избытком) по реакции



Исходную смесь прекурсоров массой 15 г растворяли в 100 мл деионизированной воды при температуре 80°C. После полного растворения прекурсоров раствор перемещали в аппарат распылительной сушки ТОВ-8000ST. При этом избыток щавелевой кислоты предупреждает переход  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ . Полученный после сушки порошок подвергли отжигу в трубчатой печи в атмосфере азота при температуре 900°C в течение 9 ч. Далее к полученному ФНВ добавляли 10 мас. % терморасширенного графита [28] и всю смесь измельчали до однородной массы в шаровой мельнице в

среде этилацетата в течение 9 ч. Далее полученный композит подвергали сушке в вакуумной камере при температуре 120°C в течение 24 ч для удаления этилацетата.

**Методика изготовления электродов и проведения электрохимических исследований.** Методика изготовления электродов заключалась в нанесении активной массы (плотность нанесения 5 мг/см<sup>2</sup>) вместе со связующим (10 мас. % поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне) в соотношении 10 : 1 на лицевую сторону алюминиевой подложки (толщина 0.2 мм). Сушка изготовленного электрода проводилась в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 24 ч. После сушки активная рабочая масса подвергалась прессованию при давлении 300 МПа. Готовые к дальнейшим исследованиям электроды взвешивались на аналитических весах (Radwag) с точностью до 0.0001 г.

Сборку тefлоновой ячейки проводили в перчаточном боксе с защитной атмосферой аргона и содержанием воды и кислорода менее 10 ppm.

Потенциалы измеряли относительно натриевого электрода сравнения, электролитом служил 1 М раствор NaClO<sub>4</sub> (≥99.0 мас. %) в смеси пропиленкарбоната (ПК) и этиленкарбоната (ЭК) в объемном соотношении 1 : 1. Содержание воды в электролите, измеренное кулонометрическим титрованием по Фишеру [29], не превышало 15 ppm.

В качестве вспомогательного электрода использовали ленту из натрия (толщина 0.5 мм), которую напрессовывали на перфорированный титановый диск толщиной 200 мкм и диаметром 25 мм).

Электрохимические исследования системы Na | 1 М NaClO<sub>4</sub> (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) | Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C проводили в трехэлектродной герметичной тefлоновой ячейке, описанной в работе [29], с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х (Россия). Емкость системы Na | 1 М NaClO<sub>4</sub> (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) | Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C оценивали посредством гальваностатического зарядно-разрядного циклирования (от 1 до 200 циклов) при заряде и разряде удельным током 117.00 мА/г (далее 1С) в диапазоне потенциалов от +3.4 до +3.0 В (отн. Na/Na<sup>+</sup>-электрода в 1 М NaClO<sub>4</sub>). Для получения достоверных результатов измерения проводили на 5 однотипных электрохимических системах.

Электрохимические свойства композита Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C в 1 М NaClO<sub>4</sub> (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) исследовали методом циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала от 0.05 до 1.00 мВ/с в диапазоне от +2.5 до +4.0 В (отн. Na/Na<sup>+</sup>-электрода в 1 М NaClO<sub>4</sub>).

Для определения численного значения кажущегося коэффициента диффузии иона натрия использовали уравнение Рэндлса—Шевчика [30]

$$i = kn^{1.5}SD^{0.5}v^{0.5}C, \quad (2)$$

где  $i$  — максимальная плотность тока пиков, мА/см<sup>2</sup>;  $n$  — число электронов;  $S$  — площадь электрода, см<sup>2</sup>;  $D$  — коэффициент диффузии см<sup>2</sup>/с;  $v$  — скорость развертки потенциала, мВ/с;  $C$  — концентрация, моль/см<sup>3</sup>.

**Методика исследования морфологии и состава катодного материала.** Анализ морфологической структуры осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа высокого разрешения Zeiss (Германия).

Наличие кристаллических фаз в композите Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C фиксировали посредством рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в CuK<sub>α</sub>-излучении.

Композит Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии с использованием спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer, США) и приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

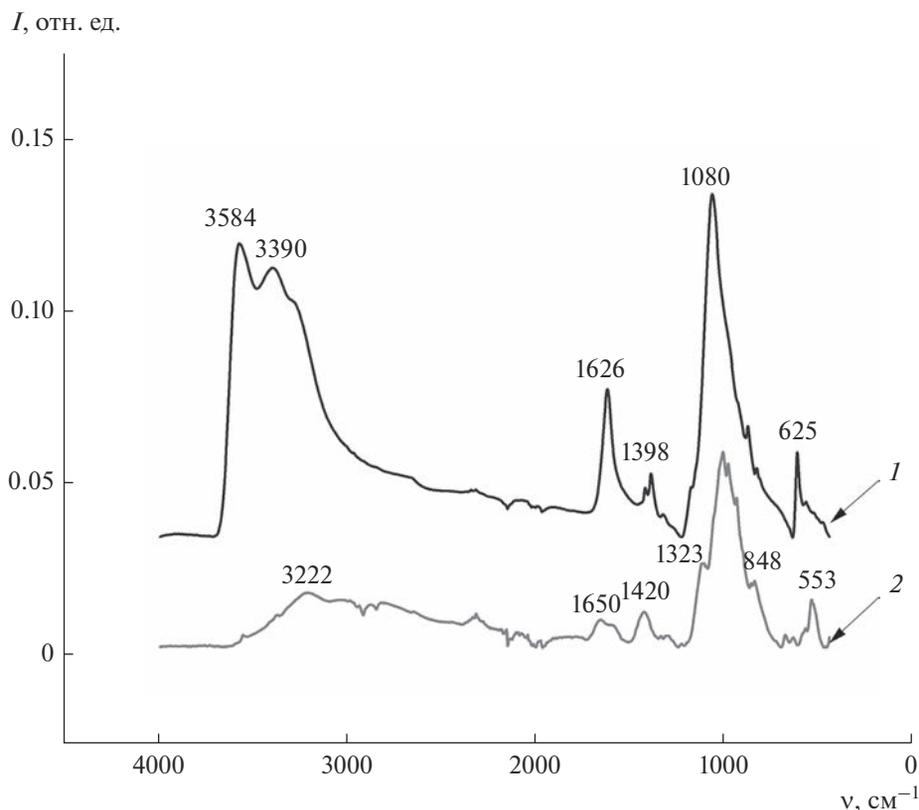
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Морфология поверхности и химический состав синтезированного композита ФНВ/С.** На рис. 1 представлены инфракрасные спектры измельченного в шаровой мельнице композита Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C до и после сушки в вакуумной камере.

В области валентных колебаний О—Н для композита ФНВ/С можно выделить два типа полос поглощения (рис. 1, кривая 1). Широкие полосы поглощения в области 2800–3600 см<sup>-1</sup> относятся к колебаниям ОН-групп [31], задействованных в образовании водородных связей, т.е. относятся к сорбированной воде, в то время как более узкие полосы поглощения в области 3200–3600 см<sup>-1</sup> — к структурной воде [31], связанной с катионами на дефектах кристаллической решетки. Следует отметить, что после сушки композита ФНВ/С в течение 5 ч при 120°C в вакуумной камере в ИК-спектре (рис. 1, кривая 2) уменьшаются пики сорбированного этилацетата в областях 1350–1450 и 1600–1700 см<sup>-1</sup> (колебания связи С=О) [32].

В ИК-спектрах композита ФНВ/С (рис. 1) наблюдаются пики при 850–1350 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связей Р—О) [17] и 480–650 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания связей Р—О в тетраэдрах [PO<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>) [17]. Асимметричные деформационные колебания связей V<sup>3+</sup>—O<sup>2-</sup> в октаэдрах [VO<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> обнаружены при 1080 см<sup>-1</sup> [17] в ИК-спектре высушенного композита ФНВ/С (рис. 1, кривая 2).

Дифрактограмма высушенного синтезированного композита ФНВ/С представлена на рис. 2. Несмотря на наличие в композите до 10 мас. % терморасширенного графита, рентгенограмма ФНВ/С хорошо согласуется с рентгенограммой ромбоэдри-



**Рис. 1.** ИК-спектры поглощения синтезированного ФНВ до (1) и после (2) сушки в вакуумной камере при температуре 120°C в течение 24 ч.

ческого  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [33], который принадлежит к пр. гр.  $R3m$  с  $a = b = 8.7306 \text{ \AA}$  и  $c = 21.7863 \text{ \AA}$ . Ромбоэдрический  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  имеет трехмерный каркас [4], в котором ионы щелочных металлов могут легко диффундировать через ионные каналы из  $[(\text{PO}_4)_3]^{9-}$ -блоков в направлении оси  $c$ , при этом каждый блок  $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$  соединен через  $[\text{PO}_4]^{3-}$  с теми же соседними блоками, что характерно для натриевого суперионного проводника типа NASICON [17].

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения высушенного синтезированного ФНВ/С, которые показывают, что размер частиц ФНВ находится в диапазоне от 0.5 до 4.5 мкм. На СЭМ-изображениях (рис. 3) наблюдаются бесформенные частицы терморасширенного графита размером около 0.2 мкм.

**Электрохимические исследования.** Электрохимические исследования системы  $\text{Na} | 1 \text{ M NaClO}_4$  (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) | ФНВ/С выполняли методом циклической вольтамперометрии (рис. 4). При анодной поляризации наблюдаются широкие анодные пики плотности тока (рис. 4) при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.40, 0.80, 1.00 мВ/с в диапазоне потенциалов от +3.4 до +3.6 В (отн.  $\text{Na}^+/\text{Na}$ -электрода в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ), относящиеся к деинтеркаляции ионов  $\text{Na}^+$  из  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [17].

Катодные пики наблюдаются в диапазоне потенциалов от +3.0 до +3.4 В и смещены относительно анодного пика на величину от 0.1 до 0.3 В при увеличении скорости развертки потенциала от 0.05 до 1.00 мВ/с соответственно. Представленные циклические вольтамперограммы синтезированного композита  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  указывают на протекание обратимого процесса окисления–восстановления при интеркаляции–деинтеркаляции ионов натрия.

При восстановлении ромбоэдрической структуры  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  ионы  $\text{Na}^+$  избирательно занимают позиции Na1 и Na2. Позиция Na1 расположена между единицами  $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{6-}$  вдоль оси  $c$ , позиция Na2 – при том же значении  $z$ , что и атомы фосфора [17].

Если ионы  $\text{Na}^+$  занимают все вакантные позиции Na1 и Na2 (всего четыре позиции  $\text{Na}^+$ ), образуется  $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , где один ион  $\text{Na}^+$  находится в позиции Na1 и три иона  $\text{Na}^+$  – в позиции Na2 [17]. Процесс восстановления  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  до  $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  протекает при потенциале +1.75 В (отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ -электрода в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ) [4].

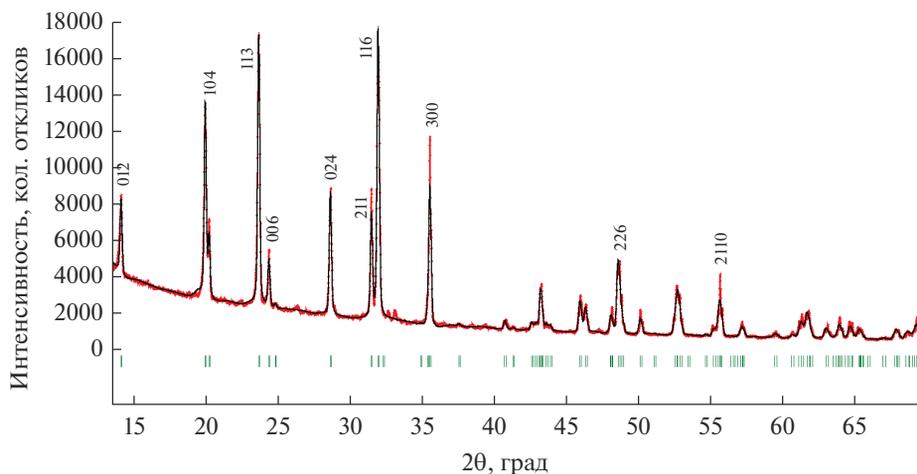


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного композита ФНВ/С после сушки в вакуумной камере при температуре 120°C в течение 24 ч.

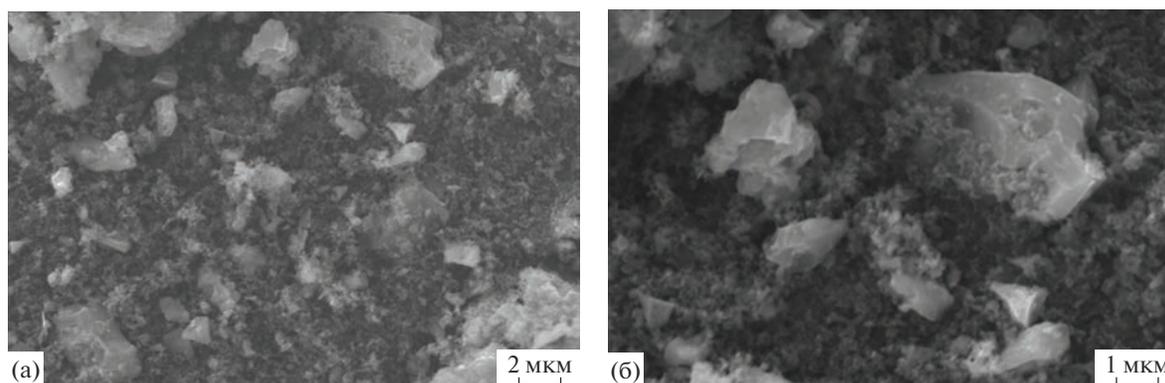
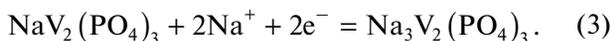


Рис. 3. СЭМ-изображения синтезированного ФНВ/С.

Образование  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  при восстановлении  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  происходит тогда, когда ионы натрия занимают все позиции Na1 и 2/3 позиций Na2 [17]:



Восстановление  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  до  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  характеризуется потенциалом +3.4 В (отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ -электрода в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ) [4], что согласуется с присутствием пиков в этом диапазоне потенциалов на циклических вольтамперограммах (рис. 4).

Из циклических вольтамперограмм (рис. 4) по уравнению (2) определены кажущиеся коэффициенты диффузии ионов  $\text{Na}^+$  в ФНВ/С при интеркаляции и деинтеркаляции. Установлено, что для процесса деинтеркаляции ионов  $\text{Na}^+$  из ФНВ/С величина кажущегося коэффициента диффузии равна  $5.87 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ , а для процесса интеркаляции —  $4.60 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ . Следует отметить, что значение кажущегося коэффициента диффузии ионов  $\text{Na}^+$  при интеркаляции в ФНВ/С составляет 78.4% от аналогичной величины при деинтеркаляции. Вероятно, это связано с тем, что в кристаллической

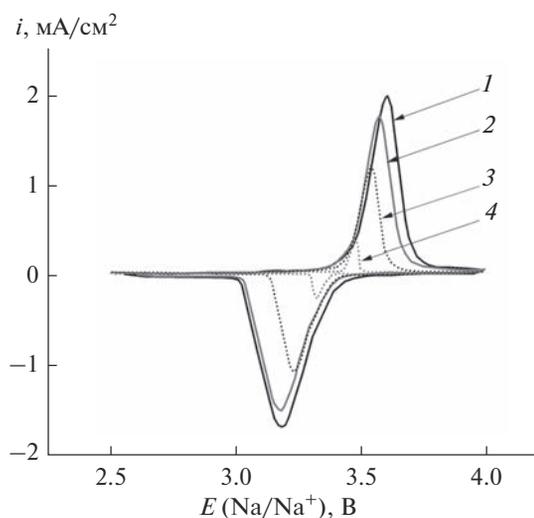


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма синтезированного композита ФНВ/С в 1 М  $\text{NaClO}_4$  (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) при скоростях развертки потенциала 0.05 (1), 0.40 (2), 0.80 (3), 1.00 мВ/с (4) в диапазоне потенциалов от +2.5 до +4.0 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ -электрода в 1 М  $\text{NaClO}_4$ .

**Таблица 1.** Результаты ресурсных испытаний композита ФНВ/С

Цикл заряда–разряда	Удельный ток заряда, мА/г	Скорость заряда	Удельный ток разряда, мА/г	Скорость разряда	Удельная разрядная емкость, мАч/г
1	5.75	<b>C/20</b>	5.75	<b>C/20</b>	117.0
2	117.00	<b>1C</b>	117.00	<b>1C</b>	89.80
2	117.00	<b>1C</b>	585.00	<b>5C</b>	86.62
2	117.00	<b>1C</b>	1404.00	<b>12C</b>	75.50
20	117.00	<b>1C</b>	117.00	<b>1C</b>	88.26
100	117.00	<b>1C</b>	117.00	<b>1C</b>	82.61
200	117.00	<b>1C</b>	117.00	<b>1C</b>	76.73

решетке  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  все три позиции Na2 остаются вакантными для переноса ионов  $\text{Na}^+$ , тогда как в структуре  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  перенос ионов  $\text{Na}^+$  возможен только по позиции Na2. Такое расположение ионов  $\text{Na}^+$  в структуре  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  благоприятно при деинтеркаляции ионов  $\text{Na}^+$ , т.к. возможен дополнительный канал переноса иона  $\text{Na}^+$  с позиции Na1 на вакантную позицию Na2 и наоборот без искажения кристаллической ромбоэдрической структуры [17].

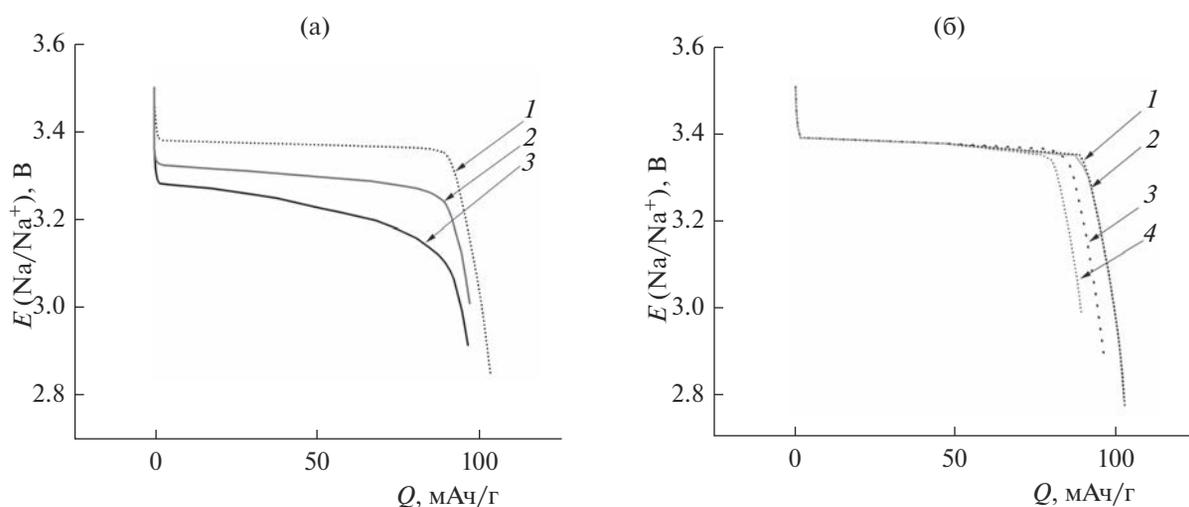
Максимальная удельная емкость для синтезированного композита ФНВ/С достигает 117.00 мАч/г при +3.4 В (отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ -электрода в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ) и скорости заряда и разряда C/20 (табл. 1), что практически сопоставимо с величиной максимальной удельной емкости (117.6 мАч/г) для  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  [17].

Полученный композит ФНВ/С был подвергнут гальваностатическому заряду при удельном токе 117 мА/г (1С) и последующему разряду при удельном токе разряда 117.0 мА/г (1С), 585.0 мА/г (5С),

1404.0 мА/г (12С) в диапазоне потенциалов от +3.4 до +3.0 В (отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  электрода в 1 М  $\text{NaClO}_4$ ) (рис. 5). Наблюдаемая емкость синтезированного композита ФНВ/С достигает 89.80 мАч/г (табл. 1) для скорости разряда 1С при потенциале +3.38 В, что сопоставимо со значениями удельных емкостей при скоростях заряда и разряда C/20 для композитов ФНВ/С, полученных в работах [20–27].

Наблюдаемое поведение синтезированного композита ФНВ/С в 1 М  $\text{NaClO}_4$ , наиболее вероятно, связано с тем, что добавка терморасширенного графита повышает электропроводность и эффективность процессов интеркаляции и деинтеркаляции ионов  $\text{Na}^+$  в структуре  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Более того, при повышении скорости разряда с 1С до 5С и 12С удельная разрядная емкость композита ФНВ/С уменьшается до 86.62 и 75.50 мАч/г соответственно, что указывает на появление диффузионных ограничений в синтезированном композите к процессу де- и интеркаляции ионов  $\text{Na}^+$ .



**Рис. 5.** Гальваностатические разрядные кривые синтезированного композита ФНВ/С в 1 М  $\text{NaClO}_4$  (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) в диапазоне потенциалов от +3.4 до +3.0 В после заряда при скорости 1С для 1-го разряда при скорости 1С (1), 5С (2), 12С (3) (а), для 2-го (1), 20-го (2), 100-го (3) и 200-го (4) циклов заряда–разряда при скорости 1С (б).

Полученная в результате ресурсных испытаний синтезированного композита ФНВ/С в 1 М NaClO<sub>4</sub> при скорости заряда–разряда 1С величина разрядной емкости после 200 циклов составляет 76.73 мАч/г и сопоставима с величинами разрядных емкостей (71.39–87.5 мАч/г) композитов ФНВ/С после многократных зарядно–разрядных испытаний при С/20 [24, 27]. В связи с этим можно сделать вывод о том, что синтезированный композит ФНВ/С способен сохранять приемлемые значения удельной разрядной емкости при высоких токовых нагрузках.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенное в работе усовершенствование твердофазного синтеза Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> путем введения распылительной сушки водного раствора прекурсоров позволяет получать ромбоэдрический Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> со структурой натриевого суперионного проводника типа NASICON с размерами частиц 0.5–4.5 мкм.

Методом гальваностатического разряда–заряда установлено, что максимальная удельная емкость для синтезированного композита Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/С составляет 117.00 мАч/г при скорости заряда и разряда С/20. Удельная разрядная емкость ФНВ/С на 200-м цикле зарядно–разрядных ресурсных испытаний достигает 76.73 мАч/г при скорости заряда и разряда 1С.

Величина кажущегося коэффициента диффузии ионов Na<sup>+</sup> в твердой фазе Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> для процессов деинтеркаляции и интеркаляции составляет  $5.87 \times 10^{-11}$  и  $4.60 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с соответственно.

В связи с этим можно сделать вывод, что предложенный на основе промышленно освоенного твердофазного синтеза способ получения композита из Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и терморасширенного графита позволяет производить катодный материал со структурой натриевого суперионного проводника NASICON, который способен выдерживать высокие токовые нагрузки при сохранении приемлемых значений удельной разрядной емкости.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough J.B., Park K.S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 4. P. 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>
2. Fang Y., Xiao L., Qian J., Cao Y., Yang H. 3D Graphene Decorated NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Microspheres as a Superior High-Rate and Ultracycle-Stable Anode Material for Sodium Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2016. V. 6. P. 1502197. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502197>
3. Komaba S., Murata W., Ishikawa T., Yabuuchi N., Ozeki T., Nakayama T. Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2011. V. 21. № 20. P. 3859–3867. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100854>
4. Zeng X., Peng J., Guo Y., Zhu H., Huang X. Research Progress on Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Cathode Material of Sodium Ion Battery // *Front. Chem.* 2020. V. 8. P. 635. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00635>
5. Deng J., Luo W.B., Chou S.L., Liu H.K., Dou S.X. Sodium-Ion Batteries: from Academic Research to Practical Commercialization // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. № 4. P. 1701428. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701428>
6. Komaba S., Takei C., Nakayama T., Ogata A., Yabuuchi N. Electrochemical Intercalation Activity of Layered NaCrO<sub>2</sub> vs. LiCrO<sub>2</sub> // *Electrochem. Commun.* 2010. V. 12. № 3. P. 355–358. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.033>
7. Klee R., Aragón M.J., Lavela P., Alcántara R., Tirado J.L. Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C Nanorods with Improved Electrode-Electrolyte Interface as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016. V. 8. № 35. P. 23151–23159. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07950>
8. Tepavcevic S., Xiong H., Stamenkovic V.R., Zuo X., Balasubramanian M., Prakapenka V.B. Nanostructured Bilayered Vanadium Oxide Electrodes for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // *ACS Nano*. 2012. V. 6. № 1. P. 530–538. <https://doi.org/10.1021/nn203869a>
9. Qi Y., Mu L., Zhao J., Hu Y.S., Liu H., Dai S. Superior Na-Storage Performance of Low-Temperature-Synthesized Na<sub>3</sub>(VO<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>1+2x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) Nanoparticles for Na-Ion Batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 34. P. 9911–9916. <https://doi.org/10.1002/anie.201503188>
10. Li H., Zhu Z.Q., Duan W. Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>@C Core-Shell Nanocomposites for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. № 23. P. 8668–8675. <https://doi.org/10.1039/C4TA00106K>
11. Kabbour H., Coillot D., Colmont M., Masquelier C., Mentré O. α-Na<sub>3</sub>M<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Ti, Fe): Absolute Cationic Ordering in NASICON-Type Phases // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. № 31. P. 11900–11903. <https://doi.org/10.1021/ja204321y>
12. Kang J.W., Baek S., Mathew V., Gim J., Song J.J., Park H. High Rate Performance of a Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C Cathode Prepared by Pyro-Synthesis for Sodium-Ion Batteries // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 39. P. 20857–20860. <https://doi.org/10.1039/c2jm34451c>
13. Zheng Q., Yi H.M., Li X.F., Zhang H.M. Progress and Prospect for NASICON-Type Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> for Electrochemical Energy Storage // *J. Energy Chem.* 2018. V. 27. № 6. P. 1597–1617. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2018.05.001>
14. Lim S.J., Han D.W., Nam D.H., Hong K.S., Eom J.Y., Ryu W.H. Structural Enhancement of Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C Composite Cathode Materials by Pillar Ion Doping for High Power and Long Cycle Life Sodium-Ion Batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. № 46. P. 19623–19632. <https://doi.org/10.1039/C4TA03948C>

15. Ren W.H., Zheng Z.P., Xu C., Niu C.J., Wei Q.L., An Q.Y. Self-Sacrificed Synthesis of Three-Dimensional  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Nanofiber Network for High-Rate Sodium-Ion Full Batteries // *Nano Energy*. 2016. V. 25. P. 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.018>
16. Zatozsk I.V. NASICON-type  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  // *Acta Crystallogr., Sect. E*. 2010. V. 66. № 2. P. i12. <https://doi.org/10.1107/S1600536810002801>
17. Lim S.Y., Kim H., Shakoor R.A., Jung Y., Choi J.W. Electrochemical and Thermal Properties of NASICON Structured  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  as a Sodium Rechargeable Battery Cathode: A Combined Experimental and Theoretical Study // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. № 9. P. A1393–A1397. <https://doi.org/10.1149/2.015209jes>
18. Wang M., Huang X., Wang H., Zhou T., Xie H., Ren Y. Synthesis and Electrochemical Performances of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$  Composites as Cathode Materials for Sodium Ion Batteries // *RSC Adv*. 2019. V. 9. P. 30628–30636. <https://doi.org/10.1039/c9ra05089b>
19. Böckenfeld N., Balducci A. Determination of Sodium Ion Diffusion Coefficients in Sodium Vanadium Phosphate // *J. Solid State Electrochem.* 2014. V. 18. № 4. P. 959–964. <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2342-6>
20. Zhou X.C., Liu Y.M., Guo Y.L. Effect of Reduction Agent on the Performance of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Positive Material by One-Step Solid-State Reaction // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. № 14. P. 2253–2258. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.062>
21. Rui X.H., Yan Q.Y., Skyllas-Kazacos M., Lim T.M.  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Review // *J. Power Sources*. 2014. V. 258. P. 19–38. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.126>
22. Wang D., Chen N., Li M., Wang C., Ehrenberg H., Bie X., Wei Y., Chen G., Du F.  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Composite as the Intercalation-Type Anode Material for Sodium-Ion Batteries with Superior Rate Capability and Long-Cycle Life // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 16. P. 8636–8642. <https://doi.org/10.1039/C5TA00528K>
23. Wang Q., Cheng B.M., Zhong H.Y., Wang Q.H., Zhong S.W. Effect of Sol–Gel-Method on Crystal Growth and Electrochemical Properties of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  // *Chin. J. Power Sources*. 2019. V. 43. № 21. P. 559–561. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-087X.2019.04.005>
24. Ruan Y.L., Liu J.J., Song S.D., Jiang N.Y., Battaglia V. Multi-Hierarchical Nanosheet-Assembled Chrysanthemum-Structured  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries // *Ionics*. 2017. V. 24. P. 1663–1673. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2342-0>
25. Liu H., Rahm E., Holze R., Wu H.Q. Cathode Materials for Lithium Ion Batteries Prepared by Sol-Gel Methods // *J. Solid State Electrochem.* 2004. V. 8. № 7. P. 450–466. <https://doi.org/10.1007/s10008-004-0521-1>
26. Gao M.R., Xu Y.F., Jiang J., Yu S.H. Nanostructured Metal Chalcogenides: Synthesis, Modification, and Applications in Energy Conversion and Storage Devices // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 7. P. 2986–3017. <https://doi.org/10.1039/c2cs35310e>
27. Zhu Q., Cheng H., Zhang X.M., He L.Q., Hu L.Z., Yang J.W., Chen Q.Q., Lu Z.G. Improvement in Electrochemical Performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  Cathode Material for Sodium-Ion Batteries by K-Ca Co-Doping // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 281. P. 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.174>
28. Новиков В.П., Кирик С.А. Способ получения расширенного графита: Пат. № 17336 РБ: МПК С01В 31/04: 30.08.2013.
29. Озерова В.В., Новикова С.А., Чеканников А.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Электрохимическая интеркаляция натрия в композиты на основе фосфата железа (III) и углерода // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 5. С. 501–508. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19050166>
30. Капаев Р., Чеканников А., Новикова С., Ярославцев С., Кулова Т., Русаков В., Скундин А., Ярославцев А. Mechanochemical Treatment of Maricite-Type  $\text{NaFePO}_4$  for Achieving High Electrochemical Performance // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 2373–2380. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3592-5>
31. Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Selemenev V.F., Karpov S.I., Smagin M.A. IR Spectroscopic Study of the Mechanism of Phenylalanine Sorption from Aqueous Solutions by a Shaped Sulfonic Acid Cation-Exchange Membrane with a Styrene–Divinylbenzene Matrix // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. № 3. P. 542–550.
32. Саримсакова Н.С., Файзуллаев Н.И., Бакиева Х.А. Механизм и кинетика реакции получения этилового эфира из уксусной кислоты // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* 2021. Т. 5. № 86. URL: <https://universum.com/ru/tech/archive/item/11751>
33. Kosova N.V., Rezepova D.O.  $\text{Na}_{1+y}\text{VPO}_4\text{F}_{1+y}$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) as Cathode Materials for Hybrid Na/Li Batteries // *Inorganics*. 2017. V. 5. P. 19–21.

УДК 546.65:549.75

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ И ПОВЕДЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ ВАНАДАТОВ КАЛЬЦИЯ, ЛАНТАНОИДОВ И ЦИРКОНИЯ СО СТРУКТУРОЙ ЦИРКОНА

© 2023 г. А. К. Корытцева<sup>1</sup>\*, А. И. Орлова<sup>1</sup>, Н. С. Литонова<sup>1</sup>, А. В. Нохрин<sup>1</sup>, А. А. Мурашов<sup>1</sup>,  
К. Е. Сметанина<sup>1</sup>, В. А. Турченко<sup>2</sup>, А. И. Бескровный<sup>2</sup>, Е. Ю. Боровикова<sup>3</sup>, Д. М. Коршунов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт ядерных исследований,  
ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
геологический факультет, Ленинские горы, 1, ГСП-1, Москва, 119991 Россия

<sup>4</sup>Геологический институт Российской академии наук,  
Пыжевский пер, 7, стр. 1, Москва, 119017 Россия

\*e-mail: koak@mail.ru

Поступила в редакцию 09.12.2022 г.

После доработки 13.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Методом соосаждения получены простые  $\text{LnVO}_4$  и тройные  $\text{CaLnZr}(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ) ортованадаты лантаноидов; твердый раствор  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ , моделирующий состав фракции лантаноидов РАО, имеющие структурный тип циркона (пр. гр.  $I4_1/amd$ ); а также  $\text{LaVO}_4$ , кристаллизующийся в структурном типе монацита. Параметры элементарных ячеек монотонно возрастают с ростом ионного радиуса лантаноида. Колебательные спектры в средней и дальней ИК-областях свидетельствуют о понижении симметрии соединений по сравнению с классическим цирконом. Фазовая стабильность полученных соединений сохраняется до  $900^\circ\text{C}$ . Средние коэффициенты теплового расширения варьируются в интервале  $(6-11) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** лантаноиды, ванадаты, циркон

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060106, **EDN:** ETRZNZ

### ВВЕДЕНИЕ

Наиболее безопасным способом иммобилизации высокоактивных компонентов радиоактивных отходов (РАО) является использование кристаллических матриц на основе природных минералов цирконолита, пирохлора, муратаита, граната, перовскита, циркона, монацита, бритолита и др. [1]. Среди большого разнообразия соединений наиболее перспективны минералы монацита и циркона, содержащие радиоактивные изотопы и сохраняющие стабильную кристаллическую структуру в условиях сверхдлительного естественного природного облучения.

Структуры монацита и циркона изучаются в литературе в качестве матриц для иммобилизации РАО [2–4], но большая часть публикаций относится к синтезу и изучению простых фосфатов трехвалентных редкоземельных элементов со структурой монацита и циркона [4]. Вопрос о совместном включении 2-, 3- и 4-валентных элементов в эти

структуры при изоморфном замещении анионных группировок, например фосфат-иона на арсенат-, ванадат-, хромат-ионы и т.д., гораздо менее изучен [5–7].

Цель настоящей работы – получение и исследование простых ванадатов лантаноидов, а также тройных ванадатов со структурами минералов циркона и монацита, содержащих совместно с лантаноидами цирконий и кальций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза ванадатов использовали: гидрат оксида-хлорида циркония  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  “х. ч.”, оксиды (“х. ч.”)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , метаванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  “х. ч.”, карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  “ч.”, мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  “ч. д. а.”, лимонную кислоту  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  “х. ч.”.

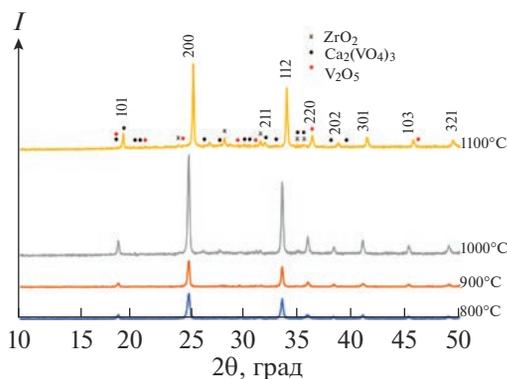


Рис. 1. Рентгенограммы шихты, подвергнутой отжигу при разных температурах синтеза  $\text{CaYbZr}(\text{VO}_4)_3$ .

Соединения получали методом соосаждения с помощью осадителя – метаванадата аммония. Синтез ванадатов  $\text{LnVO}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$  и  $\text{La}_{0,3}\text{Nd}_{0,5}\text{Sm}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{VO}_4$ , проводили по методике [8]. Для получения ванадатов стехиометрические количества  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  растворяли в 6 Н  $\text{HNO}_3$ , после чего упаривали расплав при постепенном нагревании до  $400^\circ\text{C}$ . Полученный порошок отжигали при  $600, 700, 900^\circ\text{C}$  от 4 до 8 ч с промежуточным диспергированием в агатовой ступке.

Синтез тройных ванадатов  $\text{CaLnZr}(\text{VO}_4)_3$ , где  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ , проводили по двум методикам. В первой оксиды  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , карбонат кальция, гидрат оксида-хлорида циркония, взятые в стехиометрических количествах, растворяли в  $\text{HNO}_3$ . Далее добавляли мочевины в 10-кратном мольном избытке от суммы молей металлов и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Дальнейшую обработку раствора и шихты проводили аналогично простым ванадатам. Во второй методике к растворенным оксидам добавляли комплексобразователь – лимонную кислоту в 3-кратном мольном избытке относительно суммарного количества металлов, осадитель  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , упаривали раствор при  $90^\circ\text{C}$  и подвергали шихту аналогичной термообработке.

Рентгенограммы образцов при комнатной температуре регистрировали на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 в фильтрованном излучении  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Фазовый состав идентифицировали с использованием программного обеспечения Phasax и базы данных PDF-2 [9].

Высокотемпературные ( $300\text{--}1170 \text{ K}$ ) исследования проводили в рентгеновской камере Anton Paar HTK 1200N, установленной на дифрактометре Empyrean PANalytical, с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Сканирование проводилось при фокусировке по Брэггу–Брентано с шагом сканирования  $\Delta(2\theta) = 0.023^\circ$ . Время экспозиции в каждой точке составляло 240 с.

ИК-спектры в средней области были получены на FTIR-спектрометре FSM-1201 в диапазоне  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  со спектральным разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$  с использованием стандартной техники таблетирования с KBr. Исследования в дальней ИК-области ( $650\text{--}50 \text{ см}^{-1}$ ) проводили с помощью Фурье-ИК-спектрометра Vertex 80v (Bruker). Предварительно растертый материал размешивали с изопропиловым спиртом, затем пипеткой наносили на полиэтиленовую пленку (HDPE) толщиной 0.55 мм. Запись спектров проводили в вакууме, режим работы – 64 сканирования на образец (щель апертуры 3 мм, разрешения спектров  $4 \text{ см}^{-1}$ ).

Микроструктуру и морфологию порошков изучали с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) свидетельствуют об образовании при  $800$  и  $900^\circ\text{C}$  однофазных соединений  $\text{LnVO}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ ; твердого раствора  $\text{La}_{0,3}\text{Nd}_{0,5}\text{Sm}_{0,1}\text{Eu}_{0,1}\text{VO}_4$  и ванадатов  $\text{CaZrLn}(\text{VO}_4)_3$ , где  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ . В качестве примера на рис. 1 показаны рентгенограммы шихты, отожженной при разных температурах в ходе синтеза ванадата  $\text{CaZrYb}(\text{VO}_4)_3$ . После отжига при  $1000^\circ\text{C}$  наблюдается разложение соединения на простые ванадаты и оксиды:  $3\text{CaYbZr}(\text{VO}_4)_3 = 3\text{YbVO}_4 + \text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2 + 3\text{ZrO}_2 + 2\text{V}_2\text{O}_5$ .

На рис. 2 представлены рентгенограммы синтезированных ванадатов. Проведенные исследования показывают, что соединения кристаллизуются в двух структурных типах. La-содержащий ванадат кристаллизуется в структурном типе монацита (аналог  $\text{LaPO}_4$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ). Положения и относительные интенсивности дифракционных максимумов для остальных продуктов идентичны между собой. Анализ полученных результатов с использованием аналога  $\text{Ca}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{VO}_4$  позволил установить, что все сложные соединения характеризуются тетрагональной сингонией и относятся к структурному типу циркона (пр. гр.  $I4_1/amd$ ). Рентгенограммы соединений, полученных в синтезах с мочевиной или с лимонной кислотой, не отличаются друг от друга.

Кристаллографические параметры соединений представлены в табл. 1. Обобщение представленных результатов свидетельствует о том, что параметры решетки ванадатов возрастают с увеличением ионного радиуса лантаноида [10], что согласуется с данными по другим ванадатам и фосфатам со структурным типом циркона [4]. Интересно отметить, что для тройных ванадатов зависимость параметров решетки от ионного радиуса менее выражена, чем для простых соединений  $\text{LnVO}_4$ .

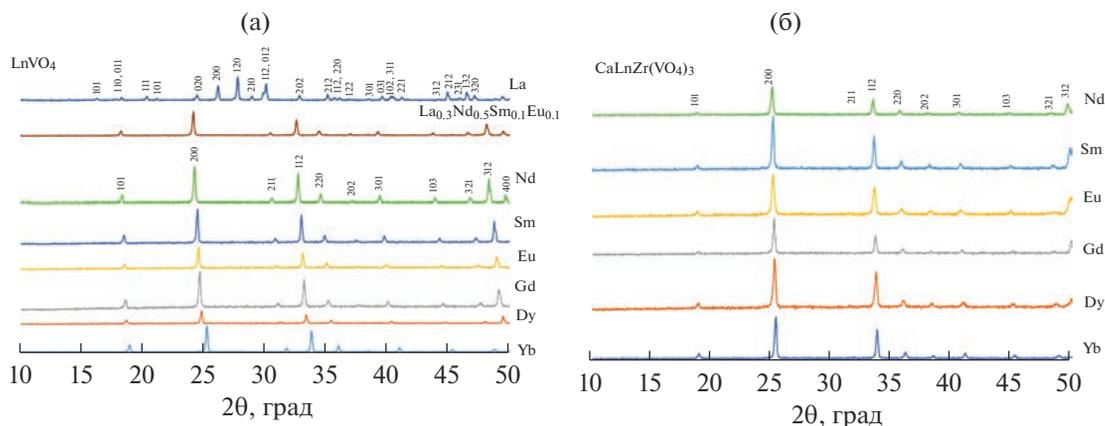


Рис. 2. Рентгенограммы ванадатов лантаноидов:  $\text{LnVO}_4$  (а),  $\text{CaLnZr}(\text{VO}_4)_3$  (б), где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$ .

Рентгендифракционные измерения *in situ* показали, что в интервале температур 300–1170 К все образцы сохраняют свой фазовый состав, проявляя высокую устойчивость к нагреванию. В качестве примера на рис. 3 показаны рентгенограммы  $\text{LaVO}_4$ ,  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  и  $\text{YbVO}_4$ . На основании анализа зависимости параметров элементарных ячеек от температуры нагрева рассчитаны осевые и средние коэффициенты теплового расширения (КТР) (табл. 2). Полученные результаты свидетельствуют о том, что данные ванадаты относятся к классу средне расширяющихся веществ. Отметим, что полученный в данной работе ванадат  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  со структурой циркона имеет более низкий КТР ( $\alpha_{\text{ср}} = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) по сравнению с твердым раствором фосфата  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{PO}_4$  со структурой монацита ( $\alpha_{\text{ср}} = 9.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), который был получен нами ранее.

На рис. 4 представлены ИК-спектры ванадатов в средней и дальней областях. Теоретико-групповой анализ для ванадатов со структурным

типом циркона и пр. гр.  $I4_1/amd$  предсказывает следующие активные ИК-колебания:  $3A_{2u}$  и  $4E_u$ , из них внутренние колебания  $\text{VO}_4$ -тетраэдров – 2 полосы валентных антисимметричных  $\nu_3$  ( $A_{2u} + E_u$ ) и 2 полосы деформационных антисимметричных  $\nu_4$ -колебаний ( $A_{2u}$  и  $E_u$ ). Идентификация полос в ИК-спектрах ванадатов проведена согласно [11–13]. Анализ представленных в табл. 3 результатов свидетельствует об увеличении частоты трансляционных колебаний ионов лантаноидов при уменьшении радиуса редкоземельного катиона. Спектр  $\text{EuVO}_4$  содержит дополнительные полосы  $\sim 946$  и  $\sim 90 \text{ см}^{-1}$ , что косвенно свидетельствует о присутствии примесной фазы в образце. Отсутствие сторонних пиков на рентгенограммах  $\text{EuVO}_4$  связано, вероятно, с малым содержанием примесной фазы. Спектр твердого раствора  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  в дальней ИК-области характеризуется очень широкими полосами поглощения, в которых трудно выделить четкие максимумы, что свидетельствует о резко разупорядоченном характере заполнения додекаэдра Хорда ионами лантаноидов.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек синтезированных ванадатов при комнатной температуре

Ln	Параметры элементарной ячейки, Å						
	$\text{LnVO}_4$				$\text{Ca Ln Zr}(\text{VO}_4)_3$		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>a</i> = <i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>
La	6.7217	7.2833	8.3941	333.3			
Nd	7.3285	7.3285	6.4316	345.4	7.1014	6.3188	318.7
Sm	7.264	7.264	6.3861	337.0	7.0755	6.2967	315.2
Eu	7.231	7.231	6.363	332.7	7.0688	6.2932	314.5
Gd	7.2017	7.2017	6.3436	329.0	7.0600	6.2812	313.1
Dy	7.1308	7.1308	6.295	320.1	7.0369	6.2690	310.4
Yb	7.0379	7.0379	6.2459	309.4	7.0070	6.2509	306.9
$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}$	7.3485	7.3485	6.4527	348.4			

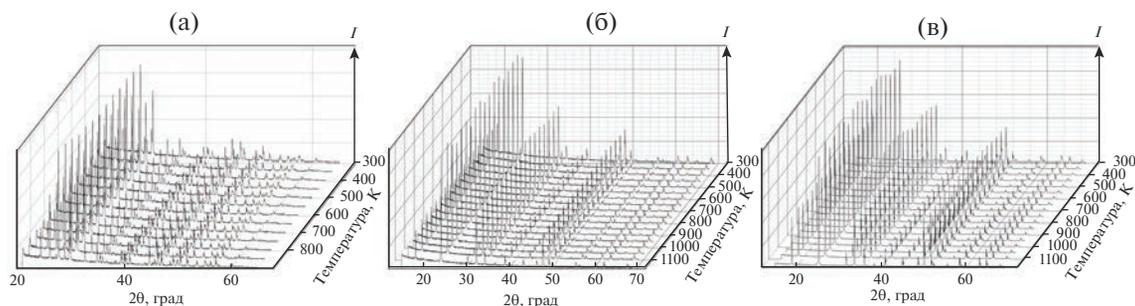


Рис. 3. Рентгенограммы, полученные при непосредственном нагревании ванадатов:  $\text{YbVO}_4$  (а),  $\text{LaVO}_4$  (б),  $\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  (в).

ИК-спектры тройных ванадатов в области валентных колебаний  $\text{VO}_4$ -ионов содержат больше максимумов, чем предсказывает анализ колебаний для структуры циркона с пр. гр.  $I4_1/amd$ . Этот результат указывает на понижение симметрии структуры соединений типа  $\text{CaLnZr}(\text{VO}_4)_3$  по сравнению с цирконом. В дальней ИК-области тройных ванадатов наблюдаются: расщепление полосы деформационных антисимметричных колебаний  $\nu_4 \sim 450 \text{ см}^{-1}$  на два менее интенсивных пика; появление полосы поглощения при  $\sim 320 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к трансляционным колебаниям  $\text{Zr}^{4+}$  [14]; сдвиг к большим волновым числам полос трансляционных колебаний редкоземельных ионов  $162\text{--}195 \rightarrow 201\text{--}205 \text{ см}^{-1}$  (вероятно, уменьшение расстояния  $\text{Ln}\text{--}\text{O}$ ); а также появление низкочастотных полос колебаний в области  $50\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ , которые могут относиться к трансляционным колебаниям ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

ИК-спектр  $\text{LaVO}_4$  со структурой монацита существенно отличается от спектров остальных ванадатов. Теоретико-групповой анализ для  $\text{LaVO}_4$  [15] показывает 33 активных ИК-колебания ( $16B_u$  и  $17A_u$ ), из них к внутренним колебаниям низкосимметричных ( $C_1$ )  $\text{VO}_4$ -тетраэдров относятся 2 полосы симметричных валентных  $\nu_1 (A_u + B_u)$ , 4 поло-

сы деформационных симметричных  $\nu_2 (2A_u + 2B_u)$  и по 6 полос валентных и деформационных антисимметричных колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4 (3A_u + 3B_u)$ . Полосы в области  $900\text{--}770 \text{ см}^{-1}$  относятся к внутренним валентным колебаниям  $\text{VO}_4$ , полосы в диапазоне  $480\text{--}300 \text{ см}^{-1}$  отвечают деформационным колебаниям  $\text{VO}_4$ -тетраэдров, а более низкочастотные полосы относятся к внешним колебаниям — трансляциям атомов La, групп  $\text{VO}_4$  как целого и либрациям  $\text{VO}_4$ -тетраэдров.

На рис. 5 представлены результаты электронно-микроскопических исследований порошков ванадатов  $\text{CaYbZr}(\text{VO}_4)_3$  (рис. 5а, 5б),  $\text{CaNdZr}(\text{VO}_4)_3$  (рис. 5в, 5г) и  $\text{SmVO}_4$  (рис. 5д, 5е). Во всех порошках встречаются единичные агломераты размером  $20\text{--}40 \text{ мкм}$  (рис. 5а), состоящие из индивидуальных частиц различного размера и формы. Порошки  $\text{CaYbZr}(\text{VO}_4)_3$  имеют ограниченную форму, размер частиц варьируется в очень широком диапазоне: от субмикронных частиц до частиц, размер которых достигает  $4\text{--}5 \text{ мкм}$  (рис. 5б). В порошках встречаются частицы вытянутой формы, длина которых в несколько раз превосходит их ширину. Форма частиц  $\text{CaNdZr}(\text{VO}_4)_3$  (рис. 5в, 5г) близка к аналогичным параметрам для частиц  $\text{CaYbZr}(\text{VO}_4)_3$ ; при этом в составе порошковых образцов  $\text{CaNdZr}(\text{VO}_4)_3$  практически отсутствуют

Таблица 2. Осевые и средние КТР  $\text{LnVO}_4$  при  $1170 \text{ К}$

Ln	$\alpha_a \times 10^6, \text{ К}^{-1}$	$\alpha_b \times 10^6, \text{ К}^{-1}$	$\alpha_c \times 10^6, \text{ К}^{-1}$	$\alpha_{\text{ср}} \times 10^6, \text{ К}^{-1}$
La	9.79	6.73	15.1	10.5
Nd	3.52	3.52	10.7	5.92
Sm	4.12	4.12	8.24	5.49
Eu	4.53	4.53	11.1	6.7
Gd	4.94	4.94	11.1	6.99
Dy	4.35	4.35	11.1	6.61
Yb	5.06	5.06	10.8	7.01
$\text{La}_{0.3}\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$	4.05	4.05	10.2	6.09

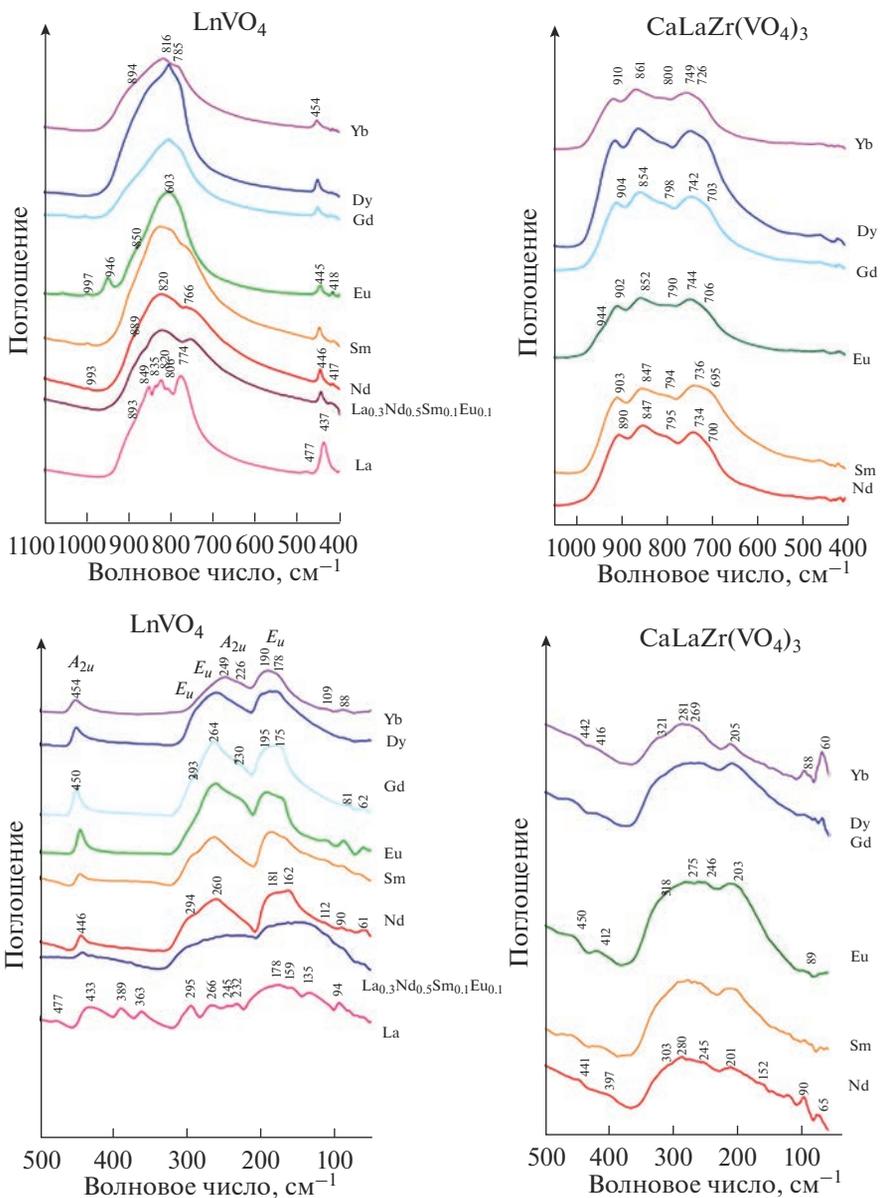


Рис. 4. ИК-спектры ванадатов LnVO<sub>4</sub> и CaLnZr(VO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в средней и дальней ИК-областях.

Таблица 3. Отнесение полос в ИК-спектрах ванадатов LnVO<sub>4</sub>

La <sub>0,3</sub> Nd <sub>0,5</sub> Sm <sub>0,1</sub> Eu <sub>0,1</sub>	ν, см <sup>-1</sup>						Мода
	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	
Внутренние моды							
875	889	893	880	878	850	894	A <sub>2u</sub> , ν <sub>3</sub>
821	820	820	803	802	800	816	E <sub>u</sub> (LO), ν <sub>3</sub>
752	766	763		775	775	785	E <sub>u</sub> (TO), ν <sub>3</sub>
443	446	445	445	451	451	454	A <sub>2u</sub> (LO), ν <sub>4</sub>
	417	415	418				A <sub>2u</sub> (TO), ν <sub>4</sub>
	294	291	295	293	288		E <sub>u</sub> , ν <sub>4</sub>
Внешние моды							
	260	264	260	264	258	249	E <sub>u</sub> , либрации VO <sub>4</sub>
			230	230		226	A <sub>2u</sub> , трансляции Ln <sup>3+</sup> и VO <sub>4</sub>
	181	187	193	195	195	190	E <sub>u</sub> (LO), трансляции Ln <sup>3+</sup> и VO <sub>4</sub>
	162	167	172	175	179	178	E <sub>u</sub> (TO), трансляции Ln <sup>3+</sup> и VO <sub>4</sub>

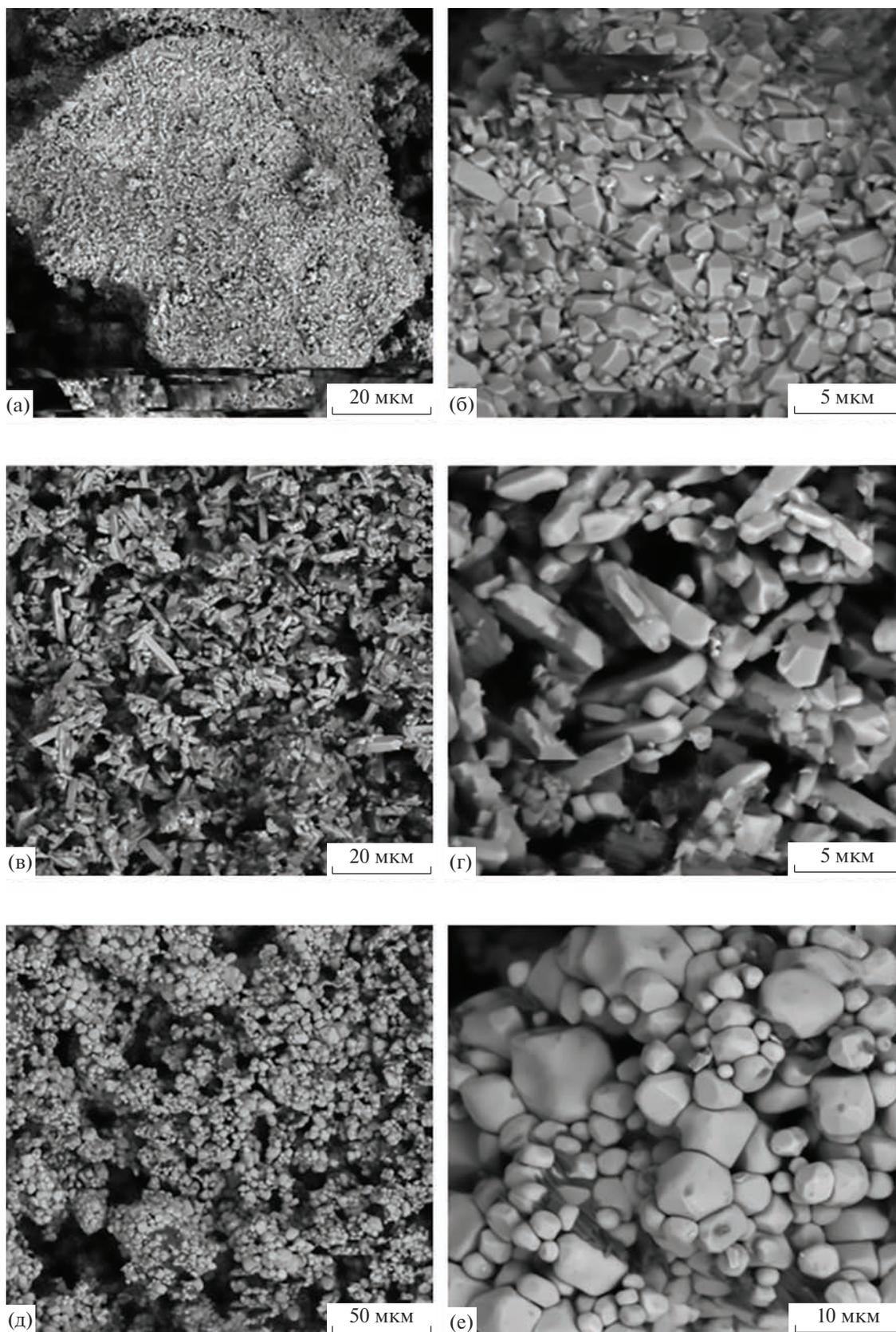


Рис. 5. Электронные микрофотографии порошков ванадатов  $\text{CaYbZr}(\text{VO}_4)_3$  (а, б),  $\text{CaNdZr}(\text{VO}_4)_3$  (в, г) и  $\text{SmVO}_4$  (д, е).

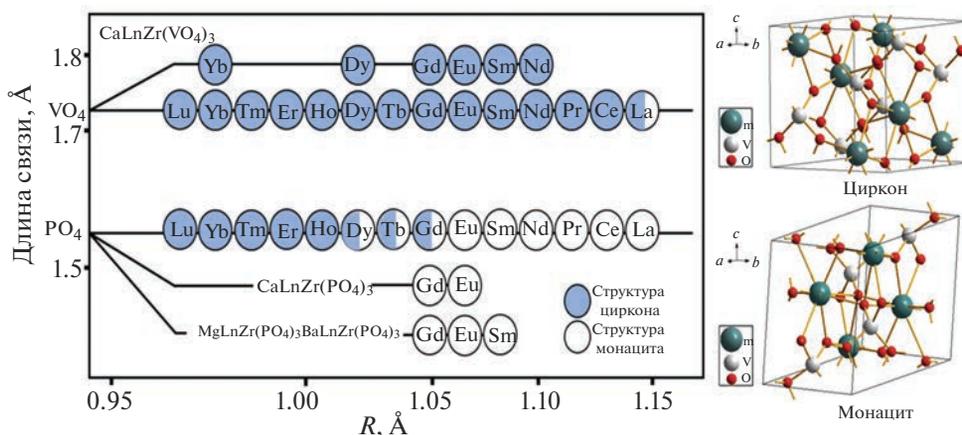


Рис. 6. Сравнение фазообразования в простых и тройных фосфатах и ванадатах лантаноидов.

мелкие субмикронные частицы, характерные для порошков  $\text{CaYbZr}(\text{VO}_4)_3$ . Частицы соединения  $\text{SmVO}_4$  имеют микронный размер и близкую к сферической форму (рис. 5д, 5е). Мелкие субмикронные частицы в порошковых образцах простых ванадатов  $\text{LnVO}_4$  отсутствуют.

Сравнение полученных данных с литературными (рис. 6) показывает, что у фосфатов Ln структурный тип зависит от радиуса катиона Ln: они кристаллизуются в типе монацита только в случае крупных катионов и в типе циркона в остальных случаях. При увеличении размера аниона от  $\text{PO}_4^{3-}$  к  $\text{VO}_4^{3-}$  граница между структурами циркона и монацита сдвигается и соединения преимущественно кристаллизуются в структуре циркона. Таким образом, полученные новые тройные ванадаты  $\text{CaNdZr}(\text{VO}_4)_3$  расширяют сведения об изоморфизме 2-, 3- и 4-валентных катионов в структуре циркона, поскольку фосфаты аналогичного катионного состава кристаллизуются в структуре монацита.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика соосаждения в расплаве мочевины новых тройных ванадатов кальция, циркония и лантаноидов  $\text{CaZrLn}(\text{VO}_4)_3$ , где Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb. Соединения кристаллизуются в структурном типе циркона, причем колебательные спектры свидетельствуют о возможном понижении симметрии относительно пр. гр.  $I4_1/amd$ . Параметры элементарных ячеек монотонно возрастают с ростом радиуса лантаноида.

Порошки  $\text{LnVO}_4$  имеют микронный размер частиц, форма которых близка к сферической. Порошковые образцы тройных ванадатов характеризуются большим разбросом частиц по размерам, в том числе присутствием большого числа мелких субмикронных частиц. Частицы тройных ванада-

тов имеют ограниченную форму; длина частиц достигает 4–5 мкм.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 21-13-00308.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. P. 2638.
2. Кумаев Д.Б., Волков Ю.Ф., Орлова А.И. Ортофосфаты четырехвалентных Ce, Th, U, Np и Pu со структурой монацита // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 3. С. 195–200.
3. Ewing R., Lutze W., Weber W. Zircon: A Host-Phase for the Disposal of Weapons Plutonium // J. Mater. Res. 1995. V. 10. № 2. P. 24–246.
4. Clavier N., Podor R., Dacheux N. Crystal Chemistry of the Monazite Structure // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 6. P. 941–976.
5. Nabar M.A., Mhatre B.G. Studies on Triple Orthovanadates VIII. Synthesis and Spectrostructural Characterization of Triple Orthovanadates  $\text{BaLnTh}(\text{VO}_4)_3$  (Ln = La or Pr) and  $\text{BaLnCe}(\text{VO}_4)_3$  (Ln = La, Pr, Nd or Sm) // J. Alloys Compd. 2001. V. 323–324. P. 83–85.
6. Nabar M.A., Mhatre B.G., Vasaiika A.P. Studies on Triple Orthovanadates. Part 3. Crystal Chemistry of the Zircon Analogues of Type  $\text{M}^{\text{II}}\text{LnM}^{\text{IV}}(\text{VO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  = Ca or Pb;  $\text{M}^{\text{IV}}$  = Ce or Th; Ln = Lanthanide element) // J. Appl. Crystallogr. 1981. V. 323–324. № 5. P. 469–470.
7. Nabar M.A., Mhatre B.G. Studies on Triple Orthovanadates. IV. Crystal Chemistry of the Solid Solutions  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{LaTh}(\text{VO}_4)_3$  // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 140. P. 165–166.
8. Chakoumakos B.C., Abraham M.M., Boatner L.A. Crystal Structure Refinements of Zircon-Type  $\text{MVO}_4$  (M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) // J. Solid. State Chem. 1994. V. 109. P. 197–202.

9. DIFFRAC.EVA. Release 2011. Copyright Bruker AXS 2010, 2011. Version 2.0. www.bruker-axs.com.
10. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.
11. Zhou D., Li J., Pang L.-X., Chen G.-H., Qi Z.-M., Wang D.-W., Reaney I.M. Crystal Structure, Infrared Spectra, and Microwave Dielectric Properties of Temperature-Stable Zircon-Type (Y,Bi)VO<sub>4</sub> Solid-Solution Ceramics // ACS Omega, 2016. V. 1. P. 963–970.
12. Elliott R. J., Harley R. T., Hayes W., Smith, S. R. P. Raman Scattering and Theoretical Studies of Jahn-Teller Induced Phase Transitions in Some Rare-Earth Compounds // Proc. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci. 1972. V. 328. P. 217–266.
13. Vali R. *Ab initio* Vibrational and Dielectric Properties of YVO<sub>4</sub> // Solid. State Commun. 2009. V. 149. P. 1637–1640.
14. Borovikova E.Yu., Kurazhkovskaya V.S., Boldyrev K.N., Sukhanov M.V., Pet'kov V.I., Kokarev S.A. Vibrational Spectra and Factor-Group Analysis of Double Arsenates of Zirconium and Alkali Metal MZr<sub>2</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Li–Cs) // Vibr. Spectrosc. 2014. V. 73. P. 158–163.
15. Sun L., Zhao X., Li Y., Li P., Sun H., Cheng X., Fan W. First-Principles Studies of Electronic, Optical, and Vibrational Properties of LaVO<sub>4</sub> Polymorph // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 093519.

УДК 546/46+05

## ЗОЛЬ–ГЕЛЬ-СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК $Y_2O_3$ И $Eu_2O_3$ НА ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМОМАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

© 2023 г. Ф. Г. Хомидов<sup>1</sup>, \*, З. Р. Кадырова<sup>1</sup>, Х. Л. Усманов<sup>1</sup>, Ш. М. Ниязова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,  
ул. Мирзо Улугбек, 77А, Ташкент, 100170 Узбекистан

\*e-mail: faha0101@mail.ru

Поступила в редакцию 06.11.2022 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 05.05.2023 г.

Синтезирована алюмомагнезиальная шпинель с использованием золь–гель-метода. Изучено влияние оксидов европия и иттрия на синтез и кинетику формирования алюмомагнезиальной шпинели при термической обработке в интервале температур 500–1000°C. Методами рентгенофазового и химического анализов установлено, что формирование алюмомагнезиальной шпинели происходит при температуре 1000°C и выдержке 240 мин ксерогеля, полученного на основе смеси соединений  $Al(NO_3)_3 + Mg(NO_3)_2$  при соотношении 2 : 1 соответственно. Полученный продукт содержит примесь несвязанного MgO. Добавка минерализующего оксида  $Eu_2O_3$  в количестве 1.5 мас. % от общей массы исходной смеси при выдержке 240 мин снижает температуру максимального формирования шпинели до 900°C. В случае  $Y_2O_3$  для максимального формирования шпинели при этой же температуре требуется добавка в количестве 3 мас. %.

**Ключевые слова:** фазообразование, гомогенизация, обжиг, минерализующие добавки, ускорение реакций

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060167, **EDN:** EWFQQC

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что алюмомагнезиальная шпинель  $MgAl_2O_4$  имеет большое значение для технологий специальных высокоогнеупорных, диэлектрических, абразивных материалов и является ценным сырьем в производстве оптически прозрачных поликристаллических материалов. Кроме того, материалы на основе шпинели, активированной ионами редкоземельных элементов, занимают значительное место в оптической промышленности для производства люминесцентных ламп и светодиодов [1–5].

В промышленности более 70–80% шпинели  $MgAl_2O_4$  производится методом твердофазной реакции. Для синтеза шпинели по классической технологии требуются гомогенные, высоко реакционноспособные и неагломерированные порошки исходных компонентов с температурой обжига более 1600°C, которая необходима для завершения шпинелизации посредством твердофазных реакций [6, 7].

За последние годы было разработано и использовано множество способов синтеза нанопорошка алюмомагнезиальной шпинели, включая гидротер-

мальные методы [8], метод Печини [9], лиофилизацию (Freeze-Drying) [10], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [11], метод *in situ* [12], синтез сжиганием [13], литье из геля [14], осаждение из геля [15], а также золь–гель-метод [16–19]. При этом следует отметить, что год за годом снижение температуры синтеза шпинели  $MgAl_2O_4$  становится очень важной актуальной проблемой материаловедения. В качестве минерализующих добавок при синтезе шпинели в основном используются  $V_2O_5$ ,  $V_4C$ ,  $BeO$  и др. [20–23].

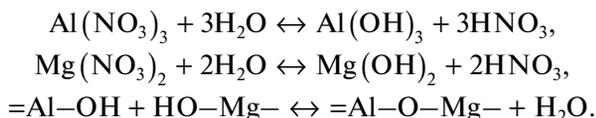
Цель настоящей работы – синтез алюмомагнезиальной шпинели золь–гель-методом с использованием минерализующих добавок – оксидов европия ( $Eu_2O_3$ ) и иттрия ( $Y_2O_3$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использованы следующие химические реактивы: гексагидрат нитрата магния  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  квалификации “х. ч.” и нонагидрат нитрата алюминия  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  “ч. д. а.”, в качестве хелатообразующего и полимеризующего агента – моногидрат

лимонной кислоты, гидролизующим агентом служила дистиллированная вода.

На первой стадии синтеза начальный раствор алюмината магния получали растворением нитрата магния, нитрата алюминия и лимонной кислоты в дистиллированной воде по отдельности. Реакции, происходящие между гидроксидами алюминия и магния, могут быть представлены следующим образом:



Молярное соотношение лимонной кислоты и ионов металлов в растворе составляло 3 : 1. Готовый раствор непрерывно перемешивали на магнитной мешалке при температуре 60–70°C до получения желтоватого гелеобразного золя. Затем стабилизированный нитрат-цитратный золь быстро нагревали до 100°C при постоянном перемешивании до образования прозрачного геля, который выдерживали в сушильном шкафу в температурном интервале 120–130°C в течение 8 ч. Затем для изучения кинетики образования шпинели высушенный ксерогель обжигали в интервале 500–1200°C в течение 240 мин. В полученные образцы ксерогелей добавляли 0.5–1.5% оксида европия и 1–3% оксида иттрия.

Для идентификации фазового состава используемых компонентов и полученных образцов применяли рентгенофазовый анализ, который выполняли на дифрактометре LABX XRD-6100 SHIMADZU (CuK $\alpha$ -излучение, Ni- $\beta$ -фильтр, длина волны 1.5418 Å, режим тока 30 мА, напряжение трубки 30 кВт, постоянная скорость вращения детектора 4 град/мин с шагом 0.02°, угол сканирования изменялся от 4° до 80°). В расчетах и при идентификации фаз использовали базу данных ICDD PDF-2 (2007) [24]. Количество образовавшегося продукта определяли с использованием программы Crystall impact match (версия 3) в ICDD PDF-2 и программы FullProf (версия 3). Параметры элементарной ячейки определяли с помощью программы Bruker TOPAS 4.2 по методу Ритвельда.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Itracser 100 (Shimadzu, Япония) в области частот 400–4000 см $^{-1}$ .

Размер и форму кристаллов синтезированной шпинели определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа Phillips CM 12 и TESLA-242E. Испытуемые пробы предварительно подвергались напылению в вакуумной установке ВУП-4К с использованием графитового стержня. Элементный состав полученных мате-

риалов определяли на рентгеновском микроанализаторе INCA Energy-350 (Oxford Instruments), а морфологию – на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6460 LV (JEOL).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа показали (рис. 1), что формирование алюмомагнезиальной шпинели с использованием нитратов магния и алюминия в присутствии несвязанного оксида магния ( $d = 0.210, 0.148$  нм) происходит при температуре 1000°C с выдержкой в течение 240 мин.

На рис. 2 показано влияние минерализующих оксидов европия и иттрия на степень формирования алюмомагнезиальной шпинели в зависимости от температуры обжига при постоянной выдержке 240 мин. Видно, что при температуре 700°C в образцах без добавки образуется 39.0 мас. % шпинели, с добавкой 3.0 мас. % оксида иттрия – до 68 мас. %, а с добавлением 1.0 и 1.5% оксида европия – до 74–76 мас. %. Максимальное образование шпинели в образцах с 3.0 мас. % Y $_2$ O $_3$  и 1.0–1.5 мас. % Eu $_2$ O $_3$  происходит при 900°C (рис. 3).

Константы скорости реакции фазообразования алюмомагнезиальной шпинели при температуре 1000°C с различными временами выдержки (табл. 1) рассчитали с использованием уравнения Гинстлинга–Броунштейна:

$$1 - \frac{3}{2}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{3}{2}} = K_{ГБ}\tau,$$

где  $\alpha$  – степень превращения;  $K_{ГБ}$  – эффективная константа скорости, с $^{-1}$ ;  $\tau$  – время, с.

В смесях солей металлов и оксидов редкоземельных элементов наблюдается высокая эффективность образования фазы шпинели за счет проявления эффекта Хедвалла [25–27], имеющего важное значение в реакциях с участием Al $_2$ O $_3$ , для которого характерен сложный полиморфизм. В состоянии полиморфного превращения решетка Al $_2$ O $_3$  становится временно нестабильной, что способствует повышению скорости реакции. Так, гидроксид алюминия испытывает при нагревании целый ряд фазовых превращений: Al(OH) $_3$   $\rightarrow$  бемит AlO(OH) (~180°C)  $\rightarrow$   $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$  (300–500°C)  $\rightarrow$   $\delta$ -Al $_2$ O $_3$  (850°C)  $\rightarrow$   $\theta$ -Al $_2$ O $_3$  (1050°C)  $\rightarrow$   $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  (1200°C).

Полученные результаты показали, что при температуре 1000°C и выдержке 20 мин реакция образования шпинели протекает с большой скоростью, при дальнейшей выдержке с увеличением количества образовавшейся шпинели константа скорости естественно снижается. То есть константа скорости

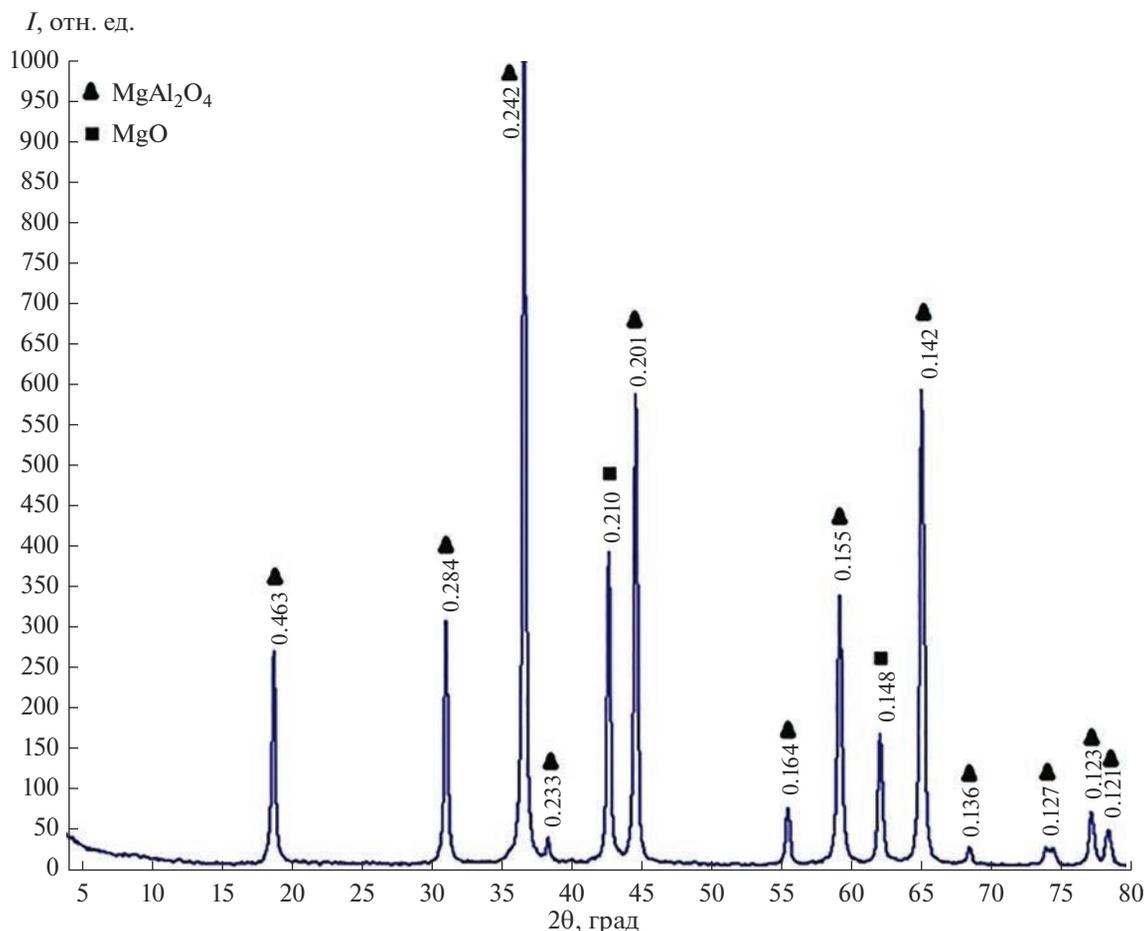


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного образца  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , обожженного при температуре  $1000^\circ\text{C}$  с выдержкой 240 мин (у пиков указаны  $d$  в нм).

реакции образования шпинели обратно пропорциональна количеству образовавшейся шпинели.

В смеси  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5$  мас. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  реакция шпинелеобразования при  $1000^\circ\text{C}$  заканчивается уже за 60 мин. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 4) показывают, что все дифракционные максимумы соответствуют шпинели. При этом следует отметить, что для шпинелеобразования при температуре  $900^\circ\text{C}$  требуется 240 мин.

В алюмомагниево-шпинели катионы алюминия диффундируют значительно медленнее, чем катионы магния, поэтому целесообразно введение добавок, которые приводят к повышению скорости спекания. Ионы  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  замещают  $\text{Al}^{3+}$  в структуре шпинели, вызывая деформацию решетки из-за различия в ионных радиусах, что облегчает перенос массы за счет диффузии в твердом состоянии.

На снимке синтезированного образца состава  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 1.5\%$   $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , обожженного при температуре  $1000^\circ\text{C}$  с выдержкой 60 мин (рис. 5), видно,

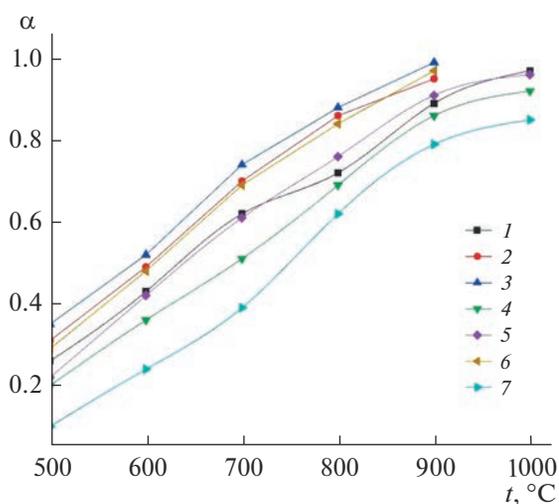
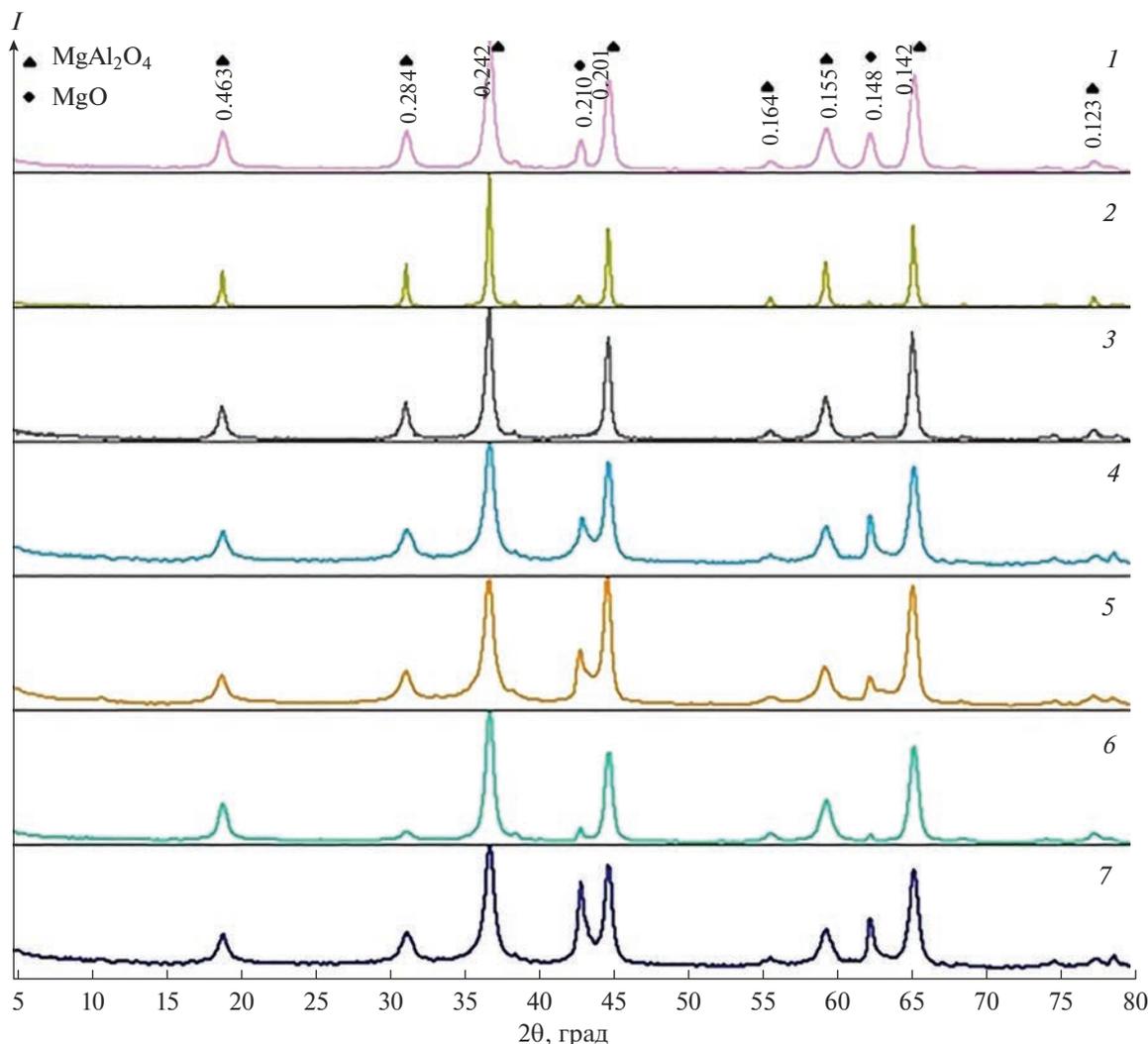


Рис. 2. Влияние содержания (мас. %) минерализующих оксидов на степень образования алюмомагнезиальной шпинели в зависимости от температуры обжига: 1 – 0.5  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 2 – 1.0  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 3 – 1.5  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 4 – 1.0  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 5 – 2.0  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 6 – 3.0  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 7 – без добавки.



**Рис. 3.** Рентгенограммы синтезированных образцов шпинели (900°C, 4 ч), содержащих добавки (мас. %) оксидов РЗЭ: 1 – 0.5 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – 1.0 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – 1.5 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – 1.0 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 – 2.0 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 – 3.0 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7 – без добавки (на дифрактограмме 1 указаны *a* в нм).

что он в основном состоит из крупных (<1 мкм) и слабо агломерированных частиц размером 500–700 нм. Спектр характеристического рентгеновского излучения показал, что оксид европия участвует в реакции структурообразования и распределен равномерно по кристаллической решетке синтезированной шпинели. Параметр решетки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*a* = 8.0780 Å) при добавлении 1.5 мас. % Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшается до значения 8.0712 Å. Но следует отметить, что изменение времени выдержки и температуры существенно влияет на значение параметра элементарной ячейки (табл. 2).

Электронно-микроскопические исследования (рис. 6) показали, что синтезированная шпинель с 1.5 мас. % оксида европия состоит из кристаллов с ярко выраженной кубической формой.

ИК-спектры высушенного ксерогеля (рис. 7, спектр 2) можно интерпретировать следующим образом: полоса поглощения 3404 см<sup>-1</sup> характерна для валентных колебаний групп –ОН [28] и связана с адсорбированной водой в Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и бемите (AlOOH) [29, 30]. Максимум при 1640 см<sup>-1</sup> относится к деформационному колебанию воды в бемите. В спектре также наблюдаются характерные полосы поглощения нитрат-ионов: в области 1418 см<sup>-1</sup> – симметричное валентное колебание ν<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 1075 см<sup>-1</sup> – ν<sub>1</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) и 827 см<sup>-1</sup> – ν<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [31].

В образцах, термообработанных при 1000°C (рис. 7, спектр 1), наблюдаются полосы поглощения 671, 541 и 418 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям [MgO<sub>4</sub>] и [AlO<sub>6</sub>] [32–34].

**Таблица 1.** Рассчитанные константы скорости реакции образования шпинели с минерализующими оксидами европия и иттрия

Состав	Время выдержки, мин	$K_{ГБ} \times 10^5, c^{-1}$	Степень превращения
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.5 мас. % Eu <sub>2</sub> O	20	41.2	0.72
	40	19.1	0.79
	60	12.1	0.83
	120	8.51	0.88
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 1.0 мас. % Eu <sub>2</sub> O	20	37.3	0.81
	40	16.8	0.89
	60	9.63	0.98
	120	6.94	1.0
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 1.5 мас. % Eu <sub>2</sub> O	20	36.4	0.83
	40	16.0	0.92
	60	9.26	1.0
	120	—	
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 1.0 мас. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	42.7	0.68
	40	20.0	0.75
	60	12.4	0.81
	120	8.63	0.87
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 2.0 мас. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	39.1	0.77
	40	18.7	0.81
	60	11.7	0.86
	120	7.88	0.93
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 3.0 мас. % Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	36.9	0.82
	40	16.8	0.89
	60	9.81	0.97
	120	6.94	1.0

**Таблица 2.** Параметры решетки образцов шпинели при различных температурах синтеза

Температура, °C/выдержка, мин	$a, \text{Å}$	
	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 1.5 мас. % Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
900/240	8.0981	8.0910
1000/60	8.0870	8.0801
1000/240	8.0780	8.0712

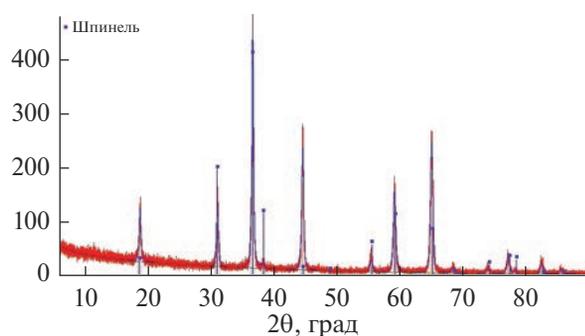


Рис. 4. Рентгенограмма образца  $MgAl_2O_4 + 1.5 \text{ мас. \% } Eu_2O_3$ , синтезированного при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и выдержке 60 мин.

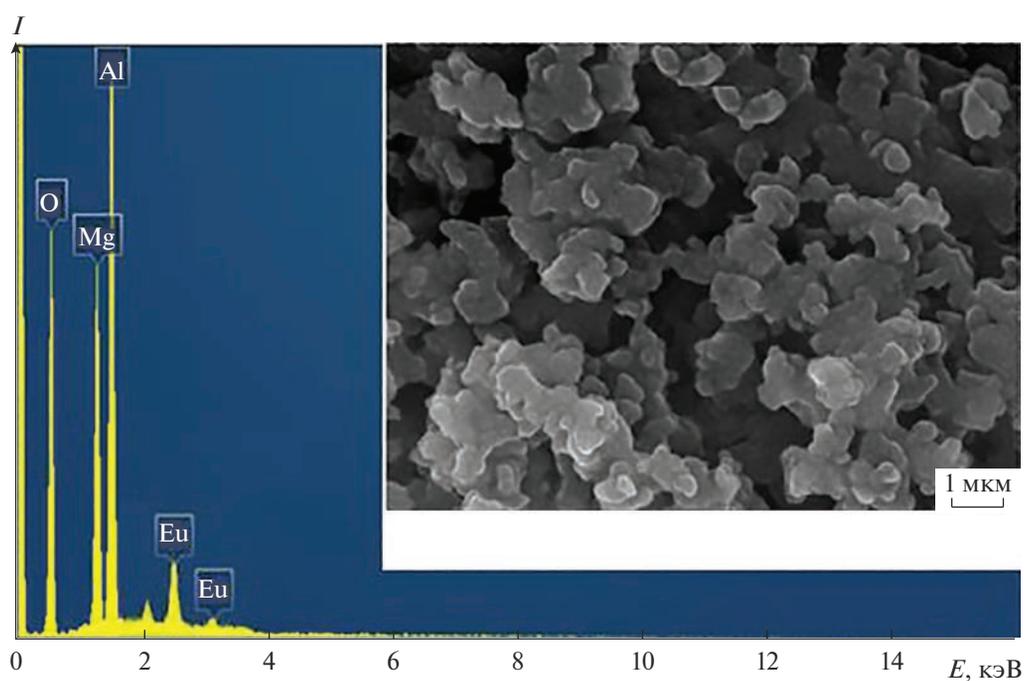


Рис. 5. СЭМ-снимок и спектр характеристического рентгеновского излучения образца  $MgAl_2O_4 + 1.5\% Eu_2O_3$ , синтезированного при температуре  $1000^\circ\text{C}$  и выдержке 60 мин.



Рис. 6. Микрофотографии синтезированного образца  $MgAl_2O_4 + 1.5\% Eu_2O_3$ ;  $\times 4500$ .

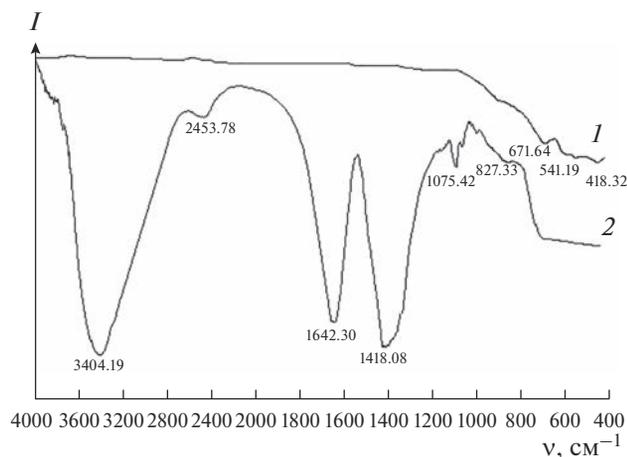


Рис. 7. ИК-спектры синтезированной шпинели (1), высушенного ксерогеля (2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирована алюмомагнезиальная шпинель с использованием золь–гель-метода. Изучено влияние оксидов европия и иттрия на синтез, кинетику реакции фазообразования алюмомагнезиальной шпинели при спекании в интервале температур 500–1000°C.

Установлено, что при температуре 1000°C и выдержке 240 мин без добавки минерализатора наряду со шпинелью присутствует несвязанный MgO. Добавка 1.5 мас. % минерализующего оксида  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  снижает температуру образования шпинели до 900°C при выдержке 240 мин. При увеличении температуры синтеза до 1000°C время синтеза шпинели сокращается от 240 до 60 мин.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ćirić A., Ristić Z., Periša J., Antić Ž., Dramićanin M.D.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$  Luminescence Thermometry Probe in the Physiological Temperatures Range // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 19. P. 27151–27156. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.131>
2. Ganesh I. A Review on Magnesium Aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) Spinel: Synthesis, Processing and Applications // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 58. № 2. P. 63–112. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>
3. Wang C., Zhao Z. Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Ceramic Produced by Spark Plasma Sintering // *Scr. Mater.* 2009. V. 61. P. 193–196. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.03.039>
4. Kolesnikov I.E., Golyeva E.V., Kurochkin A.V., Mikhailov M.D. Structural and Luminescence Properties of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$  Nanopowders // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 654. P. 32–38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.122>
5. Balabanov S.S., Yavetskiy R.P., Belyaeva A.V., Gavriishchuk E.M., Drobotenko V.V., Evdokimov I.I., Novikova A.V., Palashov O.V., Permin D.A., Pimenov V.G. Fabrication of Transparent  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Ceramics by Hot-Pressing of Sol-Gel-Derived Nanopowders // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 10. P. 133661–13371. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.123>
6. Knyazeva S.S., Chernorukov N.G., Smirnova N.N., Knyazev A.V., Korokin V.Zh., Baidakov K.V. Low-Temperature Studies of Spinel // *Physics Days 2015*. Helsinki, Finland. 2015. P. 137–139.
7. Хомидов Ф.Г., Кадырова З.Р., Усманов Х.Л., Ниязова Ш.М., Сабиров Б.Т. Особенности синтеза алюмомагнезиальной шпинели золь–гель-методом // *Стекло и керамика*. 2021. № 6. С. 48–52.
8. Zhang X. Hydrothermal Synthesis and Catalytic Performance of High-Surface-Area Mesoporous Nanocrystallite  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  as Catalyst Support // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 116. P. 4154. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.012>
9. Sanjabi S., Obeydavi A. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel via Modified Sol–Gel-Method // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 645. P. 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.107>
10. Wang C.T., Lin L.S., Yang S.J. Preparation of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel Powders via Freeze-Drying of Alkoxide Precursors // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. V. 75. P. 2240–2243. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04490.x>
11. Чижииков А.П., Константинов А.С., Бажин П.М. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамического материала на основе алюмомагнезиальной шпинели и диборида титана // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 8. С. 1002–1008. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21080031>
12. Raghu R., Nampoothiri J., Kumar T.S. In-Situ Generation of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Particles in Al–Mg Alloy Using  $\text{H}_3\text{BO}_3$  Addition for Grain Refinement Under Ultrasonic Treatment // *Measurement*. 2018. V. 129. P. 389–394. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.07.056>
13. Ianoş R., Lazău I., Păcurariu C., Barvinschi P. Solution Combustion Synthesis of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Using Fuel Mixtures // *Mater. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 3408–3415. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.02.003>
14. Shahbazi H., Tataei M. A Novel Technique of Gel-Casting for Producing Dense Ceramics of Spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 8727–8733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.196>
15. Adison S., Sirithan J., Supatra J., Karn S. Synthesis and Sintering of Magnesium Aluminate Spinel Nanopowders Prepared by Precipitation Method using Ammonium Hydrogen Carbonate as a Precipitant // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 690. P. 224–229. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.690.224>
16. Страумал Е.А., Гожикова И.О., Котцов С.Ю., Лермонтов С.А. Влияние концентрации золя на основные характеристики аэрогелей оксида алюминия // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 10. С. 1485–1491. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100208>
17. Zarazúa V.L., Téllez J.L., Vargas B.N. Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Nanopowder by Sol–Gel and Low-Temperature Processing // *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 2018. V. 85. P. 110–120. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4526-5>

18. *Морозова Л.В.* Синтез нанокристаллических порошков в системе  $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{-Al}_2\text{O}_3$  цитратным золь–гель-методом // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 163–172.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21020093>
19. *Ноа В.Т., Phuc L.H., Hien N.Q. et al.* Synthesis of Silver-Containing Bioactive Glass Material by an Improved Sol–Gel Method // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. (Suppl 1). P. 63–70.  
<https://doi.org/10.1134/S003602362260160X>
20. *Бюхель Г., Гири Д., Бур А.* Шпинельные алюмомагниевого материалы для стойких футеровок сталеразливочных ковшей // Новые огнеупоры. 2009. № 4. С. 117–123.
21. *Кащеев И.Д., Каменских В.А., Земляной К.Г.* Синтез шпинели из каустического магнезита и пыли производства глинозема // Огнеупоры и техническая керамика. 2003. № 8. С. 17–21.
22. *Кащеев И.Д., Земляной К.Г.* Производство шпинели // Новые огнеупоры. 2017. № 3. С. 127–133.  
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-3-127-133>
23. *Kim T., Kim D., Kang Sh.* Effect of Additives on the Sintering of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 594–599.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.250>
24. X-Ray ASTM Standards Part 17. “Refractories, Glass, Ceramic Materials, Carbon and Graphite Products”. ASTM. Philadelphia. 2005. P. 7–9, 51–61.
25. *Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Родионова В.И., Егорова А.А.* Твердофазный синтез цинковой шпинели // Научные труды SWORLD. 2017. № 3. С. 35–39.
26. *Titov D.D., Shcherbakova G.I., Gumennikova E.A. et al.* Effect of the Addition of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  on the Sintering of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  from a Pre ceramic Al, Mg Oligomer // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1141–1147.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621080295>
27. *Щербакова Г.И., Похоренко А.С., Стороженко П.А., Варфоломеев М.С., Драчев А.И., Титов Д.Д., Ашма-  
пин А.А.* Zr(Hf)-оксанмагнийоксаналюмоксаны – предшественники модифицированной алюмомагниевого керамики // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 5. С. 547–558.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22050166>
28. *Assih T., Ayrat A., Abenzoza M., Phalippou J.* Raman Study of Alumina Gels // J Mater Sci. 1988. V. 23. P. 3326–3331.  
<https://doi.org/10.1007/BF00551313>
29. *Koichumanova K., Sai Sankar Gupta K.B., Lefferts L.* An in Situ ATR-IR Spectroscopy Study of Aluminas under Aqueous Phase Reforming Conditions // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. V. 17. P. 23795–23804.  
<https://doi.org/10.1039/C5CP02168E>
30. *Chang T.C., Irish D.E.* Raman and Infrared Studies of Hexa-, Tetra-, and Dihydrates of Crystalline Magnesium Nitrate // Can. J. Chem. 1973. V. 51. P. 118–125.  
<https://doi.org/10.1139/v73-017>
31. *Al-Abadleh H.A., Grassian V.H.* Phase Transitions in Magnesium Nitrate Thin Films: a Transmission FT-IR Study of the Deliquescence and Efflorescence of Nitric Acid Reacted Magnesium Oxide Interfaces // J. Phys. Chem. Bull. 2003. V. 107. P. 10829–10839.  
<https://doi.org/10.1021/jp0275692>
32. *Jayarambabu N., Siva Kumari B., Venkateswara Rao K., Prabhu Y.* Enhancement of Growth in Maize by Biogenic-Synthesized MgO Nanoparticles // Int. J. Pure Appl. Zool. 2016. V. 4. P. 262–270.
33. *Boumaza A., Favaro L., Lédion J.* Transition Alumina Phases Induced by Heat Treatment of Boehmite: an X-ray Diffraction and Infrared Spectroscopy Study // J. Solid. State Chem. 2009. V. 182. P. 1171–1176.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.02.006>
34. *Chandradass J., Kim K.H.* Effect of Precursor Ratios on the Synthesis of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Nanoparticles by a Reverse Microemulsion Method // J. Ceram. Process. Res. 2010. V. 11. P. 96–99.

УДК 546.05

## ДВУХСЛОЙНЫЕ СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЧИСТЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКИМИ ЗЕМЛЯМИ, КАК ИСТОЧНИКИ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. Э. В. Караксина<sup>1</sup>, \*, В. С. Ширяев<sup>1</sup>, Т. В. Котерева<sup>1</sup>, Г. Е. Снопатин<sup>1</sup>,  
А. П. Вельмужов<sup>1</sup>, М. В. Суханов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деярых Российской академии наук,  
ул. Троицына, 49, Нижний Новгород, ГСП-75, 603950 Россия

\*e-mail: evk@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 21.12.2022 г.

После доработки 31.01.2023 г.

Принята к публикации 01.02.2023 г.

Представлены результаты исследований двухслойных световодов на основе легированных ионами редких земель многокомпонентных халькогенидных стекол систем Ge–Ga(In)–As(Sb)–Se. Оптические, эмиссионные и лазерные характеристики световодов в ИК-диапазоне демонстрируют преимущества материалов перед зарубежными аналогами вследствие низкого содержания лимитируемых примесей.

**Ключевые слова:** халькогенидные стекла, редкие земли, лимитируемые примеси, двухслойные световоды, эмиссия, генерация

DOI: 10.31857/S0002337X23050068, EDN: VDSYWI

### ВВЕДЕНИЕ

Для разработки волоконных излучателей ИК-диапазона на основе как спонтанной, так и вынужденной эмиссии представляют интерес многокомпонентные халькогенидные стекла (ХС), содержащие элементы S, Se, Te, As, Sb, Ge, Ga, In и легированные ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) [1–5]. Из свойств этих стекол наиболее важными и соответствующими требованиям их использования для данной задачи являются низкие значения энергии фононов матричных материалов (300–450 см<sup>-1</sup>), широкий диапазон прозрачности (0.5–20 мкм), эффективные излучательные характеристики ионов РЗЭ в данных матрицах, возможность накачки коммерчески доступными и недорогими источниками излучения.

До недавнего времени исследования по получению световодов на основе халькогенидных стекол и анализу их излучательных характеристик были нацелены на разработку составов матриц стекла и лигатуры, обеспечивающих спонтанную эмиссию световодов в диапазоне 1–8 мкм [1–8]. Большое число работ посвящено теоретическому моделированию лазерной генерации в таких материалах [9–12], однако ее экспериментальная реализация в многокомпонентных халькогенидных стеклах и световодах стала возможной отно-

сительно недавно [13–15]. Одной из основных проблем, сдерживающих развитие этих материалов как источников лазерного излучения, являлась проблема получения стекол высокой степени чистоты по лимитируемым примесям, поглощающим излучение на длинах волн ИК-диапазона, соответствующих электронным переходам с возбужденных состояний ионов РЗЭ. С развитием методов очистки компонентов стекол и лигатуры в последние годы, в особенности усилий по очистке от трудноудаляемых лимитируемых примесей (кислорода, водорода в химически связанных формах), удалось не только достичь повышения мощности спонтанного излучения световодов, но и реализовать эффект генерации лазерного излучения в образцах световодов [13–15].

Задача разработки волоконных источников излучения в среднем ИК-диапазоне требует развития исследований, связанных с поиском новых составов стекол, оптимизацией излучательных характеристик световодов на их основе, расширением спектрального диапазона их практического применения, обеспечением устойчивых параметров выходного излучения.

Целью работы явились сравнительный анализ свойств полученных нами световодов различного состава, а также демонстрация излучательных ха-

рактических световодов новых составов, превосходящих ранее описанные.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ДВУХСЛОЙНЫХ СВЕТОВОДОВ  
НА ОСНОВЕ ХС**

В табл. 1 представлены характеристики полученных нами образцов двухслойных световодов. Получению световодов предшествовала разработка методик синтеза стекол в высокочистом состоянии, подробно описанных в работах [16–22]. Низкое содержание примесей, лимитирующих оптическое пропускание световодов, а именно: содержание водорода и кислорода на уровне десятых долей ppm, обеспечивает низкие оптические потери в ИК-области, а также мощность выходящего излучения световодов, что критически важно для эффективности работы излучателя.

Макросоставы ХС сердцевин и оболочек световодов, представленных в табл. 1, были подобраны таким образом, чтобы значения температур стеклования ( $t_g$ ) пар стекол были близки, а высокая числовая апертура ( $NA \sim 1$ ) световодов в большинстве образцов обеспечивала эффективный ввод излучения накачки.

Средняя механическая прочность световодов при изгибе составляла для образцов с сульфидной и сульфо-селенидной оболочками 500–700 МПа, а с селенидной оболочкой – около 350 МПа.

Регистрации спектров эмиссии проводилась с помощью установки на базе ИК-Фурье-спектрометра IFS–113v (рис. 1). В качестве детекторов использовались охлаждаемые жидким азотом детекторы МСТ (CdHgTe) и InSb. Источники возбуждения спонтанного излучения – непрерывные одномодовые волоконные лазеры с длинами волн 1.98 либо 1.56 мкм. Соединение лазерного выхода и активного волоконного элемента осуществлялось

**Таблица 1.** Характеристика световодов на основе ХС, легированных редкими землями

№	Состав стекла: сердцевина/оболочка	$t_g$ сердцевин, °C ( $\pm 2$ )	Концентрация РЗЭ, ppmw	$D_{серд}/ D_{обол}$ , мкм ( $\pm 2$ )	Оптические потери, дБ/м ( $\lambda$ , мкм)	Время жизни эмиссии, мс ( $\lambda$ , мкм)	Мощность излучения, мВт ( $\lambda$ , мкм)
1	Ge <sub>3</sub> Ge <sub>17</sub> As <sub>18</sub> Se <sub>62</sub> /Ge <sub>2</sub> As <sub>39</sub> S <sub>59</sub>	228	1300 Pr <sup>3+</sup>	16/320	–	8.2 (4.7)	–
2	Ge <sub>15</sub> As <sub>16</sub> Se <sub>63</sub> In <sub>3</sub> I <sub>3</sub> /Ge <sub>2</sub> As <sub>39</sub> S <sub>59</sub>	195	2000 Pr <sup>3+</sup>	80/230	0.8–1.1 (2.6–3.1) 1.0 (6.5–7.1)	7.5 (4.7)	60*
3	Ge <sub>3</sub> Ge <sub>16</sub> As <sub>17</sub> Se <sub>64</sub> /As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	225	500 Pr <sup>3+</sup>	10/200	1.2–1.5 (2.7–3.3)	8.2 (4.7)	2.5*
4	Ge <sub>3</sub> Ge <sub>31</sub> As <sub>18</sub> Se <sub>48</sub> /Ge <sub>18</sub> As <sub>22</sub> S <sub>60</sub>	356	1300 Pr <sup>3+</sup>	15/260	1.2 (7.1)	11.2 (4.7)	20*
5	Ge <sub>3</sub> Ge <sub>31</sub> As <sub>18</sub> Se <sub>48</sub> /Ge <sub>18</sub> As <sub>22</sub> S <sub>60</sub>	354	1300 Pr <sup>3+</sup> +350 Dy <sup>3+</sup>	30/250	1.0 (6.8)	10.8 (4.7)	–
6	Ge <sub>3.2</sub> Ge <sub>24.9</sub> As <sub>15.3</sub> Se <sub>56.6</sub> /Ge <sub>18</sub> As <sub>22</sub> S <sub>60</sub>	310	1050 Tb <sup>3+</sup>	18/400	3.0 (7.1)	4.1 (5.2)	Генерация (5.38)
7	Ge <sub>5</sub> Ge <sub>20</sub> Sb <sub>10</sub> Se <sub>65</sub> /Ge <sub>20.5</sub> As <sub>22</sub> Se <sub>57.5</sub>	255	1200 Tb <sup>3+</sup>	20/240	2.0 (2.6)	5.0 (5.2)	10*
8	Ge <sub>5</sub> Ge <sub>20</sub> Sb <sub>10</sub> Se <sub>65</sub> /Ge <sub>12</sub> As <sub>20</sub> Sb <sub>5</sub> S <sub>63</sub>	255	1020 Tb <sup>3+</sup>	19/270	1.8–3.0 (1.6)	–	до 150 генерация (5.1–5.4)
9	Ge <sub>2.2</sub> Ge <sub>26.5</sub> As <sub>14.6</sub> Se <sub>56.7</sub> /Ge <sub>26</sub> As <sub>14</sub> Se <sub>55</sub> S <sub>5</sub>	330	700 Sm <sup>3+</sup>	80/250	2.0 (6.0)	–	–
10	Ge <sub>2.2</sub> Ge <sub>26.5</sub> As <sub>14.6</sub> Se <sub>56.7</sub> /Ge <sub>26</sub> As <sub>14</sub> Se <sub>50</sub> S <sub>10</sub>	330	700 Sm <sup>3+</sup>	80/240	0.4 (5.7)	0.06 (2.8)**	–

\*Мощность спонтанной эмиссии в волокнах измерена в максимуме полосы излучения (4.5–5.5 мкм). Для измерений выбиралась оптимальная длина волокна с точки зрения максимальных значений выходной мощности. Относительная погрешность определения не превышала 10%.

\*\*Накачка – параметрический генератор (1.5 мкм) [30].

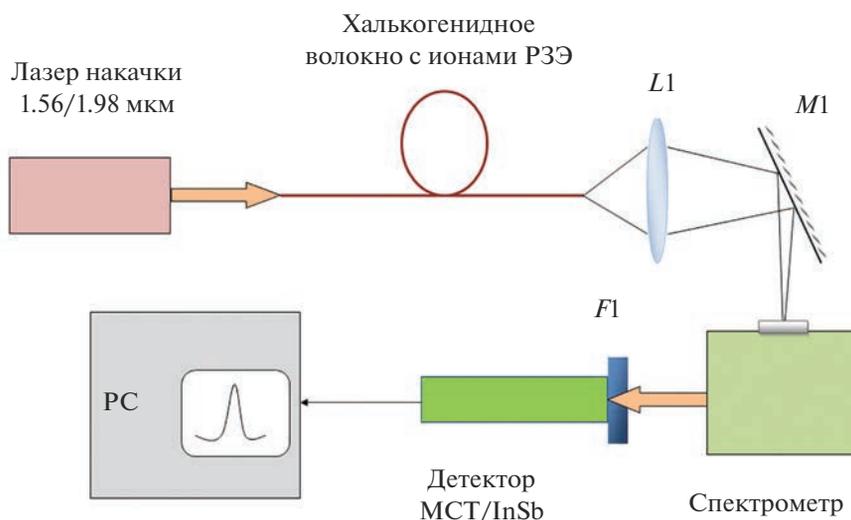


Рис. 1. Схема регистрации эмиссионных спектров световодов.

прямой стыковкой торцов с использованием трехкоординатной платформы с микрометрическим регулированием (Thorlabs MBT616D). Торцы кусков активных волокон скальвались под углом  $90^\circ$  к оси, что минимизировало потери и обеспечивало максимальную эффективность ввода излучения накачки в волокно. Люминесцентное излучение собиралось с выхода активного волоконного световода линзой  $L1$  из ZnSe ( $F = 100$  мм) и направлялось с помощью зеркала  $M1$  на вход спектрометра. Эмиссионные спектры регистрировались в режиме пропускания в спектральном интервале 2–15 мкм. Излучение лазера накачки отсекалось оптическим фильтром  $F1$  на входе детектора.

Мощность выходящего излучения в световодах в спектральной области дальше 3 мкм определялась с помощью измерителя мощности (OPHIR NOVA II с датчиком 3A-FS P/N 7Z02628). Для минимизации вклада сигнала накачки до входа в измеритель мощности использовался оптический фильтр с длиной волны отсечки 3 мкм. Для наиболее интенсивных полос эмиссии в спектрах ХС и световодов ранее исследовали зависимости интенсивности выходящего излучения от мощности накачки [4, 8]. Наибольший интерес представляет область 4–5 мкм, для которой приведены значения мощности выходящего излучения в последней колонке табл. 1.

Времена жизни спонтанной эмиссии в диапазоне 4–5 мкм определялись по временным зависимостям затухания люминесценции и служили критерием сравнения и отбора световодов по значению этого параметра для целевых применений (задач спектрального анализа объектов, изучения лазерного эффекта). Механизмы релаксаций воз-

бужденных состояний, определяющие характеристики кривых затухания, выходят за рамки данной статьи.

### СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ $\text{Pr}^{3+}$ -ЛЕГИРОВАННЫХ СТЕКОЛ

Первое, чем мы руководствовались при выборе составов стекол для световодов, это известные из литературы оценки эмиссионных характеристик легированных ХС, устойчивость стекол к кристаллизации, их температурные характеристики. Этим требованиям соответствуют стекла систем Ge–Ga(In)–As(Sb)–Se, в которых характеристики спонтанной люминесценции ряда редких земель высоки [3]. Кроме того, при выборе составов мы использовали данные моделирования характеристик световодов для оценки возможности лазерной генерации [9–12].

Первоначальный акцент мы сделали на ХС-световодах, легированных  $\text{Pr}^{3+}$ , описанных в литературе как наиболее перспективный материал для области 3–5 мкм. Спектры оптических потерь, зарегистрированных с помощью ИК-Фурье-спектрометра IFS-113v, для первых полученных образцов представлены на рис. 2, где вклад примесных полос поглощения связей GeH, Ge–O, SH, SeH невозможно выделить вследствие наложения их спектрального положения на полосы поглощения редких земель (вставка на рис. 2). Тем не менее, в полосе эмиссии в области 4–6 мкм (рис. 3) присутствие этих связей проявляется в виде провалов и свидетельствует о необходимости дальнейшего повышения чистоты стекол. Как видно из рис. 3, все образцы световодов демонстрируют широкополосную интенсивную люминесценцию, интен-

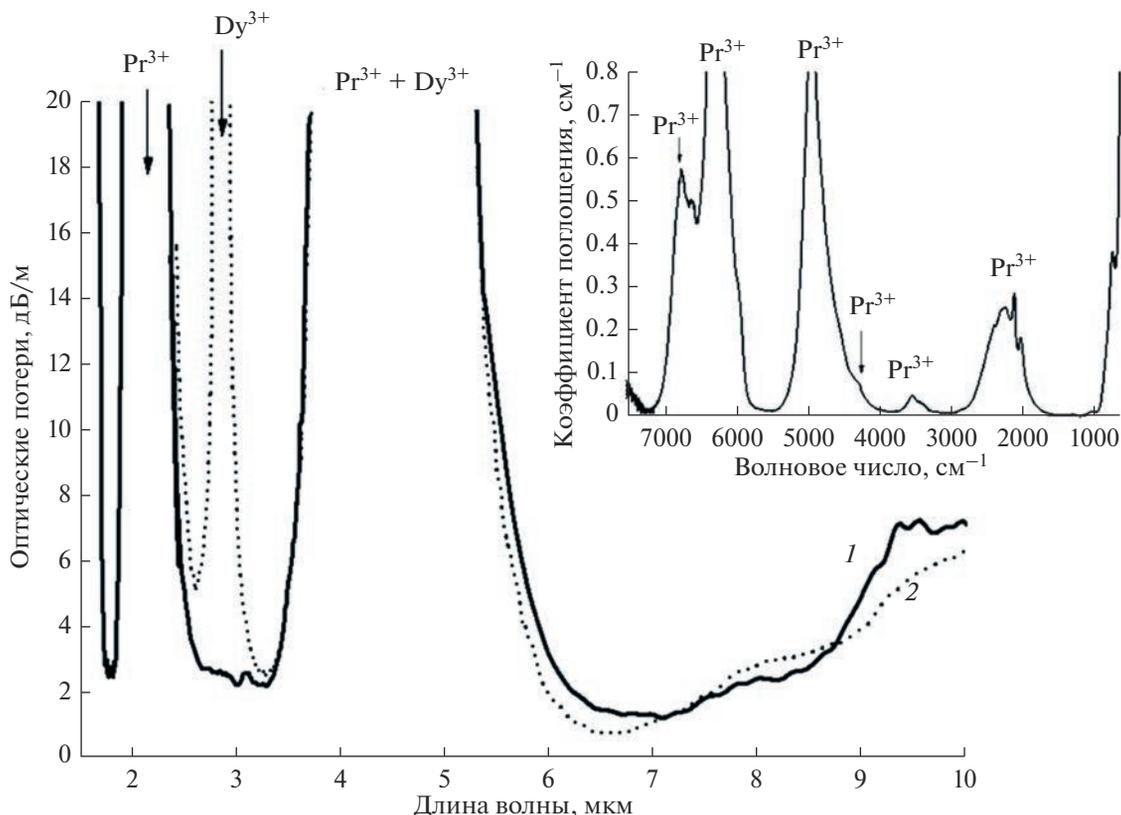


Рис. 2. Спектры оптических потерь образцов 4 (1) и 5 (2); на вставке – спектральная зависимость коэффициента поглощения для образца 4 (см. табл. 1).

сивность которой сохранялась в процессе многократного воздействия накачиваемого излучения в интервале мощности 0.3–1.6 Вт. Отметим, что в режиме накачки непрерывным излучением разогрева и разрушения световодов в данном интервале мощностей накачки не наблюдалось.

Поскольку для создания устойчивых к тепловым нагрузкам световодов требуются высокотемпературные стекла, мы разрабатывали составы с относительно высоким содержанием германия (до 31 ат. %). Действительно, как видно из табл. 1, температурные характеристики ( $t_g$ ) у таких стекол выше. Образцы световодов (4, 5 в табл. 1) на основе таких стекол демонстрируют максимальные значения времени жизни эмиссии на длине волны 4.7 мкм и устойчивость к непрерывному излучению накачки в пределах всей шкалы мощности накачки.

Отметим тот факт, что в пределах вводимой в стекло концентрации ионов празеодима (500–2000 ppmw) оптические потери световодов на длинах волн вне поглощения активатора находились на уровне от долей до единиц дБ/м. Косвенно это свидетельствует о том, что концентрации активатора не превышали “пороговые” значения,

обуславливающие образование поглощающих включений в результате кластеризации [23, 24]. Отметим, что гипотеза о кластеризации в литературе постулировалась, равно как и механизм концентрационного тушения в образцах близких составов, но прямые экспериментальные доказательства образования поглощающих кластеров отсутствовали.

Как следует из данных табл. 1, наибольшее значение мощности люминесценции (60 мВт) среди  $Pr^{3+}$ -содержащих образцов достигнута для световода 2 (длина 0.35 м). Низкое содержание Se–H-групп, обуславливающее уменьшение оптических потерь в области 4–5 мкм, в совокупности с относительно высоким содержанием ионов празеодима обеспечивают, по нашим сведениям, лучшие характеристики люминесценции в световодах на основе  $Pr^{3+}$ -легированных ХС, которые достигнуты в мире на сегодняшний день.

Несмотря на широкое обсуждение в литературе перспектив разработки  $Pr^{3+}$ -легированных ХС световодов как источников лазерного ИК-излучения, эти материалы имеют ограничение. Здесь существенную роль сыграли два фактора. Во-первых, в связи с т.н. явлением self-determination,

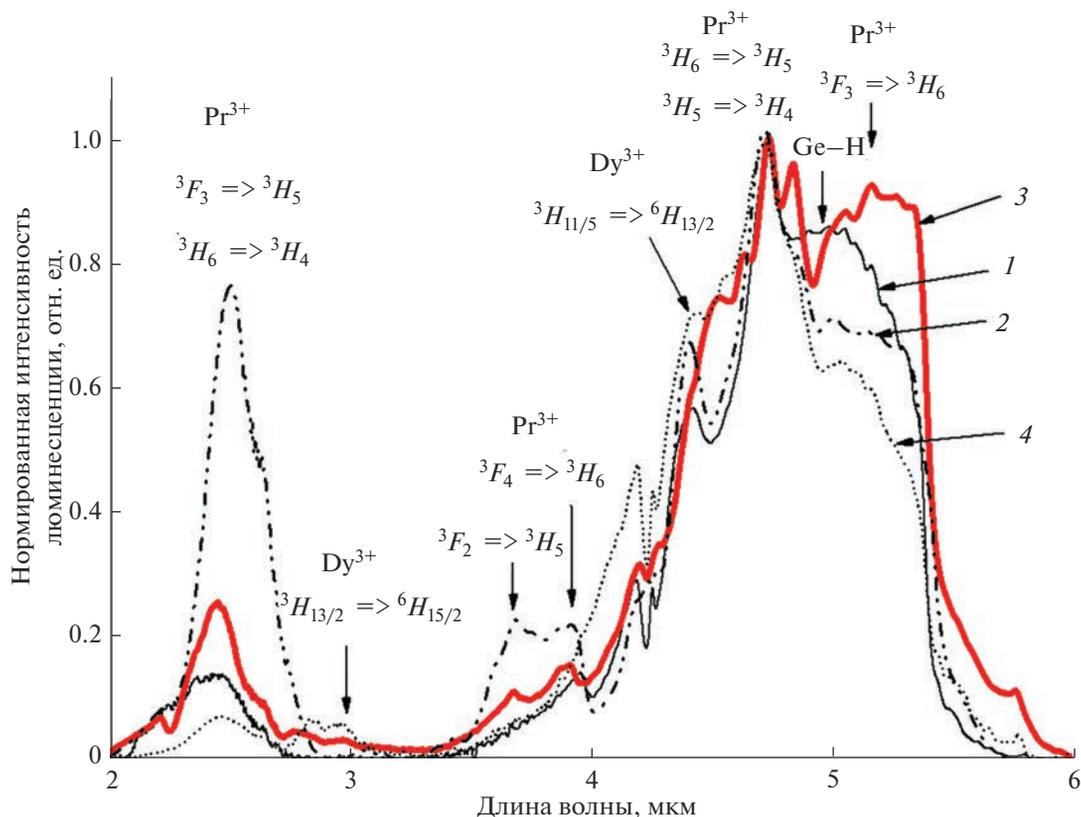


Рис. 3. Спектры эмиссии световодов; интенсивность эмиссии нормирована на длину волны 4.7 мкм; спектры 1–4 соответствуют световодам 2–5 (табл. 1); мощность накачки (1.56 мкм) – 0.3 Вт, длина световодов – 0.5 м.

описанным в литературе [25], для  $\text{Pr}^{3+}$ -легированных ХС трудно создать инверсную заселенность энергетического уровня, с которого происходит релаксация с излучением в области максимума на 4.7–4.8 мкм (переход  $H_5-H_4$ ). Механизм ESA (поглощение возбужденного состояния) ограничивает этот процесс [25]. Во-вторых, для диапазона 4–5 мкм серьезной проблемой является наличие примеси водорода в виде связей SeH, SH, GeH, поглощающих излучение в этой области. Кислородсодержащие примеси в виде связей с элементами матрицы и молекулярной воды также являются лимитируемыми примесями, поглощающими излучение в ИК-диапазоне. Наиболее чистые по содержанию водорода и кислорода (на уровне десятых и сотых долей ppm) образцы ХС были получены нами в [17–19, 22, 26]. Совокупный эффект очистки всех компонентов ХС и прекурсоров (соединений РЗЭ) позволил снизить на два порядка содержание лимитируемых примесей и, как следствие, получить световоды с низким уровнем оптических потерь [26] и эффективными излучательными характеристиками (табл. 1) в сравнении с зарубежными аналогами.

Возможность расширения диапазона использования световодов за счет увеличения числа активных оптических переходов в ИК-области была продемонстрирована на примере световода на основе солегированного ХС, где в качестве активаторов выступали ионы  $\text{Pr}^{3+}$  и  $\text{Dy}^{3+}$  одновременно. На рис. 2, 3 приведены соответственно спектры оптических потерь и эмиссии полученного нами световода из солегированного стекла. Видно, что появляются дополнительные полосы эмиссии (2.9 мкм) и происходит перераспределение интенсивностей полос составной широкой полосы на 3–5 мкм. При этом расширение спектральной области излучения солегированных ХС-световодов достигается с использованием одной и той же коммерчески доступной и простой системы накачки, например, с помощью эрбиевого или тулиевого волоконных лазеров.

В отличие от вышеупомянутых ограничений для генерации в области 4–6 мкм потенциал  $\text{Pr}^{3+}$ -легированных ХС как источников лазерного излучения для более длинноволнового ИК-диапазона не изучен. В то время как возможность реализации генерации в области 7 мкм (переход  $F_3-F_2$ ) рассматривалась ранее в кристаллических матрицах

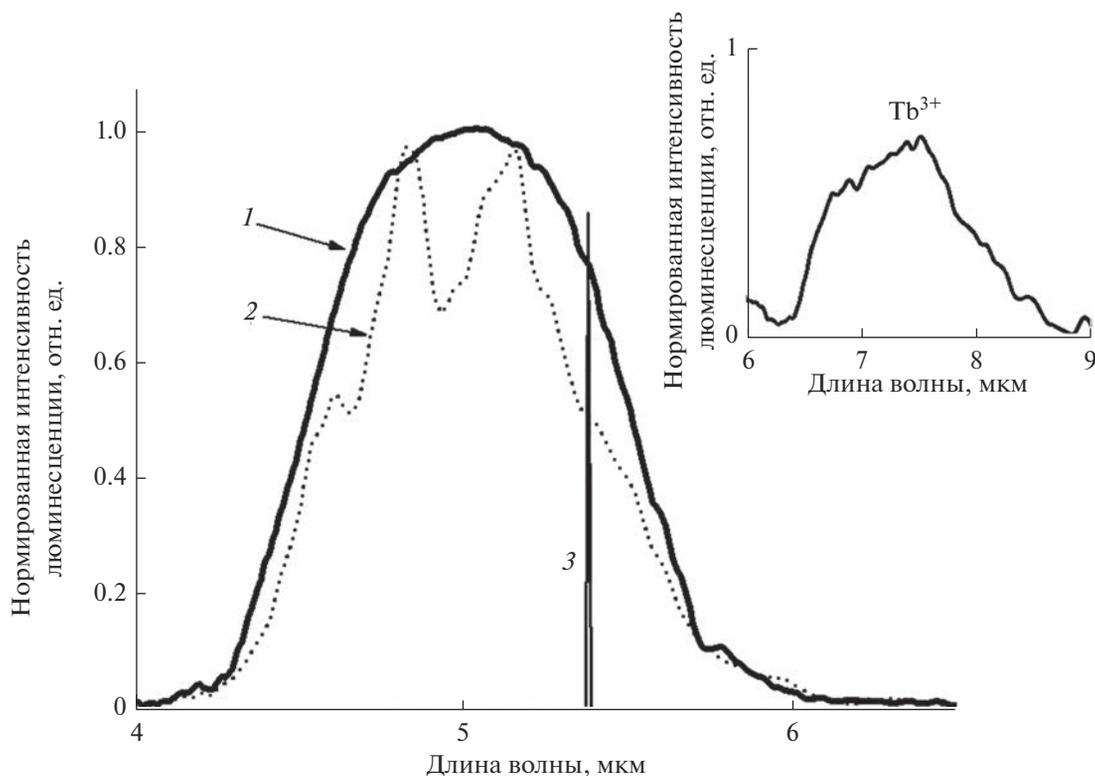
[27] и обсуждалась перспектива достижения этого эффекта также в ХС-световодах [5].

### СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ ТЬ<sup>3+</sup>-ЛЕГИРОВАННЫХ СТЕКОЛ

Известно, что ТЬ<sup>3+</sup>-легированные ХС также являются привлекательным материалом с точки зрения развития люминесцентных источников ИК-излучения. Теоретически для ТЬ<sup>3+</sup>-легированных ХС были оценены более предпочтительные условия реализации простой трехуровневой лазерной схемы [9, 11, 12, 14, 28, 29]. В отличие от Рг<sup>3+</sup>-легированных ХС с более сложной схемой конкурирующих процессов поглощения и излучения энергетические характеристики оптических переходов для тербия определяют возможность реализации генерации в диапазоне 3–5 мкм на переходе 7F5–7F6 (рис. 4). Однако для этого диапазона, как известно и как указано выше, критически важным является минимизация содержания связей SeH и GeH, поглощающих в области 4.5–5 мкм в матрицах ХС. На основе разработанных нами методик очистки всех компонентов стекол, включая ТЬ<sup>3+</sup>-содержащие прекурсоры, получены чистые по лимитирующим

примесям образцы световодов 6–8 (табл. 1) с различным составом стекол сердцевины и оболочки.

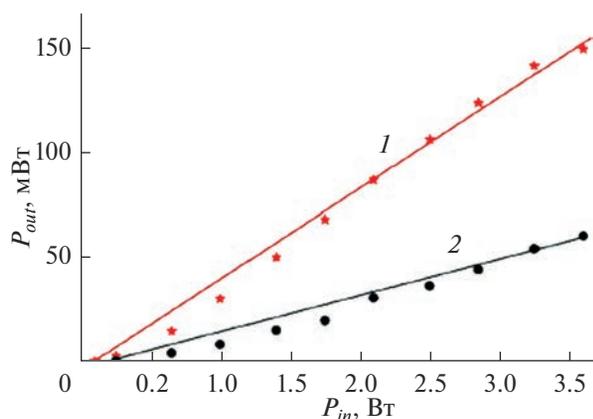
Вследствие в основном двух факторов, а именно: снижения содержания водорода до уровня 0.2–0.4 ppm и оптимизации составов стекол сердцевины и оболочки, нам удалось впервые в мире получить эффект лазерной генерации в двухслойных световодах [13–15]. Очевидно, что в связи с наложением полос поглощения связей SeH и собственно тербия (как и в случае с празеодимом) оптические потери на длинах волн 4–5 мкм определить невозможно. Однако отсутствие содержания этих примесных групп подтверждает спектр люминесценции [13], в котором впервые в ряду известных опубликованных ранее спектров не наблюдались провалы в полосе эмиссии тербия (рис. 4, спектр 1), связанные с наличием водорода в стеклах сердцевины. Полосы поглощения в спектре 2 на рис. 4 не связаны с примесями и отражают влияние собственного поглощения стекла оболочки, впоследствии легко устранимого за счет вариации состава стекла с сохранением апертуры. Генерация вынужденного излучения наблюдалась на длине волны 5.38 мкм, что явилось демонстрацией первого в мире экспериментально достигнутого результата лазерного эффекта в ХС-световодах [13].



**Рис. 4.** Спектры люминесценции образцов на основе ТЬ<sup>3+</sup>-легированного стекла: 1, 2 – базовое стекло сердцевины и световод 6 (табл. 1) соответственно, 3 – полоса генерации на длине волны 5.38 мкм [13] (накачка на 1.98 мкм); на вставке – спектр люминесценции стекла сердцевины световода 6 в более длинноволновой области.

Актуальной является задача получения ИК-излучателей на основе ХС, в составе которых мышьяк заменен на сурьму как более экологичный элемент. Эти стекла, хотя и являются менее стойкими к кристаллизации, при определенных составах (табл. 1, образцы 7, 8) обеспечивают получение световодных структур с хорошими спектральными характеристиками. Как показали последние исследования, высокочистые стекла систем Ge–Ga–Sb–S, Ge–Ga–Sb–Se являются основой для изготовления световодов, генерирующих излучение в области 5.1–5.4 мкм [14, 15] (табл. 1, образцы 6, 8). На рис. 5 представлена зависимость мощности выходящего генерируемого излучения от мощности накачки лазером с длиной волны 1.98 мкм в непрерывном режиме для разных конфигураций резонатора [15]. Максимально достигнутое значение мощности лазерного излучения – 150 мВт. И хотя эффективность генерации пока относительно невелика, 12 %, очевидны пути ее повышения. Потенциал увеличения эффективности, очевидно, связан с оптимизацией ряда параметров: как условий возбуждения и регистрации сигнала, так и характеристик излучателя, т.е. макросостава стекол сердцевин и оболочки, концентрации активатора, геометрии световода. Отметим, что подбор составов стекол сердцевин и оболочки проводили с учетом исходно большого значения апертуры, для того чтобы генерируемое излучение распространялось в основном по сердцевине волокна.

В длинноволновой области спектра легированные тербием материалы демонстрируют спонтанную эмиссию (вставка на рис. 4), что расширяет спектральный диапазон использования световодов как ИК-излучателей. Что касается возможности реализации лазерного излучения в более длинноволновом ИК-диапазоне в ХС, легированных терби-



**Рис. 5.** Зависимости мощности генерируемого излучения в световоде 8 (табл. 1) от мощности накачки; 1 и 2 соответствуют разным конфигурациям резонатора, длина световода 53 см [15].

ем, то таких результатов в мире пока нет, исследования в этой области продолжаются. В целом, задачу разработки излучателей в диапазоне 1–8 мкм на основе как спонтанной эмиссии, так и генерации лазерного излучения позволяет решить большое число РЗЭ в низкофононных халькогенидных матрицах [3]. В этом отношении привлекательным является и самарий.

### СВЕТОВОДЫ НА ОСНОВЕ $\text{Sm}^{3+}$ -ЛЕГИРОВАННЫХ СТЕКОЛ

Интерес к самарию как к активной лигатуре в ХС возник в связи с большим числом переходов, оптически активных в ИК-диапазоне вследствие релаксации возбужденных состояний ионов и, следовательно, в связи с возможностью использования световодов в качестве излучателей в широком спектральном диапазоне (*multi-spectral*). С применением последовательно всех приемов очистки на стадиях синтеза ХС были получены высокочистое стекло, легированное самарием [30], и на его основе – одно- и двухслойные световоды с низкими оптическими потерями в областях длин волн, где нет собственного поглощения самария.

В области длины волны ~6.0 мкм (рис. 6) потери в однослойном световоде (спектр 1) и в двухслойном световоде с  $\text{NA} \sim 0.3$  (спектр 3, образец 10, табл. 1) составили 0.5 и 0.4 дБ/м, соответственно. Оптические потери в двухслойном световоде несколько ниже, чем в однослойном, из-за более высокой однородности поверхности раздела сердцевина/оболочка. Отметим, что образцы световодов с самарием с таким низким уровнем потерь получены впервые. Оптические потери в двухслойном световоде с сердцевиной из того же материала, но с другой стеклянной оболочкой (спектр 2, образец 9, табл. 1) составили 2 дБ/м. Избыточные оптические потери в этом световоде связаны с тем, что из-за малой числовой апертуры ( $\text{NA} \sim 0.2$ ) моды сердцевин проходят через стеклянную оболочку и достигают полимерного покрытия, о чем свидетельствуют примесные полосы поглощения связей C–H и C=O от полимера в спектре световода.

Для самария характерно множество электронных переходов, соответствующих очень широкому спектру излучения ИК-диапазона. На рис. 7 приведена только часть схем переходов, относящихся к коротковолновой ИК-области. Эта область предварительно была более детально исследована с использованием различных источников накачки [30]. По временным зависимостям спада интенсивности люминесценции определены времена жизни некоторых возбужденных состояний атомов самария (рис. 7). Часть полос эмиссии является результатом суперпозиции электронных переходов, что отражается в неэкспоненциаль-

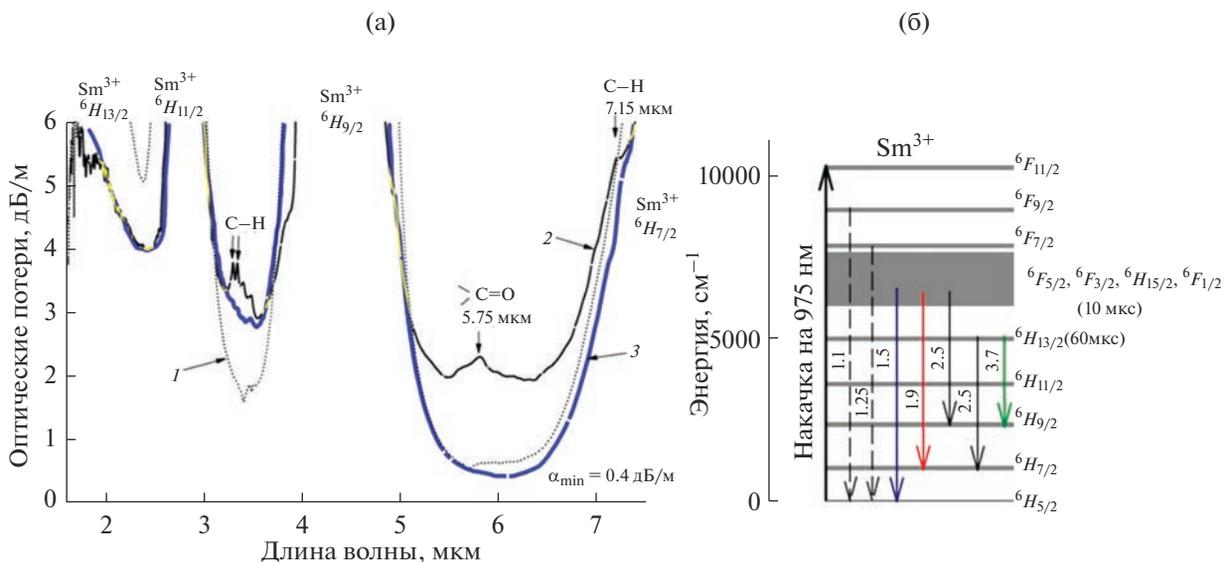


Рис. 6. Спектры оптических потерь световодов из ХС, легированных ионами  $Sm^{3+}$ : 1 – бесструктурный световод, 2 и 3 – образцы 9 и 10 (табл. 1) (а) и схема энергетических уровней самария (б).

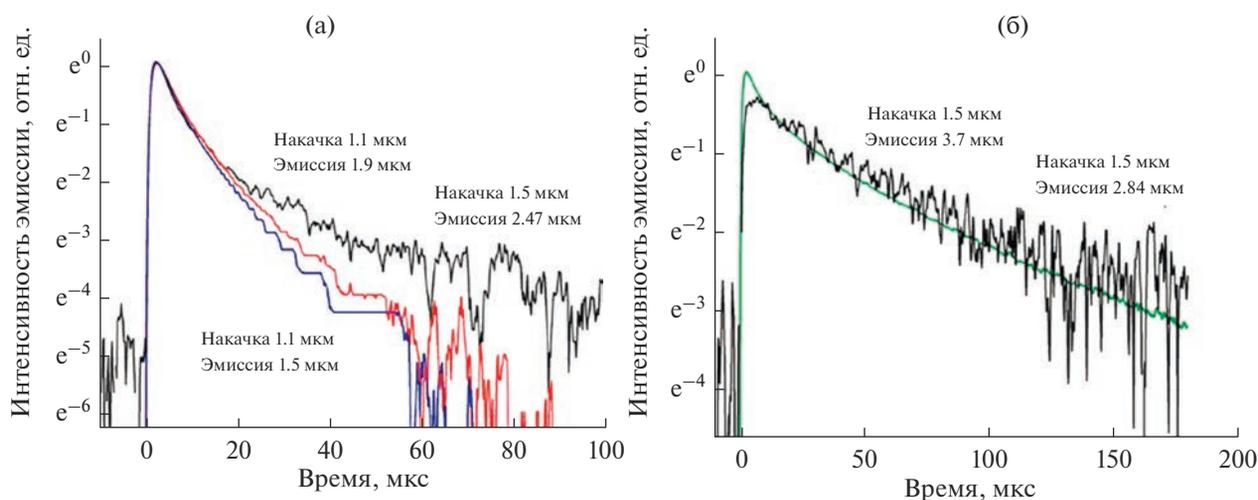


Рис. 7. Кривые затухания люминесценции на разных длинах волн; световоды – 9, 10 (табл.1) [30].

ной зависимости затухания люминесценции (рис. 7). На длинах волн 3.7, 2.8 мкм, напротив, данные кривые близки к экспоненте и возбужденные состояния, соответствующие переходам, являются более долгоживущими. Что касается более длинноволновой ИК-области (5–9 мкм), то излучательные характеристики этих световодов в настоящее время находятся на стадии исследования. Отметим, что именно  $Sm^{3+}$ -легированные ХС считаются перспективными для диапазона далее 7 мкм [31]. Исследований в этой области пока крайне мало.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе сравнительного анализа характеристик полученных световодов можно выделить следующие аспекты, актуальные для разработки направлений развития волоконных излучателей среднего ИК-диапазона.

1. С использованием комплекса разработанных нами методик очистки компонентов стекол, позволивших снизить содержание лимитирующих примесей, получены световоды на основе ХС, легированных редкими землями, с оптическими потерями в области 1–8 мкм на уровне десятых долей дБ/м, обладающие высокими излучательными характеристиками, такими как время

жизни эмиссии в максимуме полосы излучения, мощность выходящего излучения, стойкость к излучению накачки. Характеристики образцов световодов превосходят ранее описанные в литературе для близких составов матриц и активаторов.

2. Повышение степени чистоты стекол по лимитируемым примесям позволило впервые в мире экспериментально реализовать лазерную генерацию на длинах волн больше 5 мкм в световодах на основе легированных тербием ХС, что открывает перспективы развития активированных ХС-световодов не только в качестве ИК-люминесцентных источников, но и в качестве лазерных сред.

3. Элементный состав стекол сердцевин и оболочек двухслойных световодов демонстрирует различие в качественных (спектральный состав эмиссии) и количественных параметрах выходящего излучения, что указывает на возможность создавать материалы с широким спектром излучения и широким набором выходных характеристик излучения. Оптимизация совокупности таких параметров, как химический и примесный составы стекол сердцевин и оболочек, природа и концентрация активатора, геометрия световодов и др., позволит решить задачу разработки и создания волоконных излучателей на основе многокомпонентных ХС для среднего ИК-диапазона, где на сегодняшний день пока нет конкурентоспособных волоконных материалов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jackson S.D., Jain R.K. Fiber-Based Sources of Coherent MIR Radiation: Key Advances and Future Prospects // *Opt. Express*. 2020. V. 28. № 21. P. 30964–31017. <https://doi.org/10.1364/OE.400003>
2. Wang W.C., Zhou B., Xu S.H., Yang Z.M., Zhang Q.Y. Recent Advances in Soft Optical Glass Fiber and Fiber Lasers // *Prog. Mater. Sci.* 2019. № 101. P. 90–171. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.11.003>
3. Shaw L.B., Cole B., Thielen P.A., Sanghera J.S., Aggarwal I.D. Mid-Wave IR and Long-Wave IR Laser Potential of Rare-Earth Doped Chalcogenide Glass Fiber // *IEEE J. Quantum Electron* 2001. V. 48. № 9. P. 1127–1137. <https://doi.org/10.1117/12.478276>
4. Shiryayev V.S., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Churbanov M.F., Velmuzhov A.P., Nezhdanov A.V. Special Pure Pr<sup>3+</sup> Doped Ga<sub>3</sub>Ge<sub>31</sub>As<sub>18</sub>Se<sub>48</sub> Glass for Active Mid-IR Optics // *J. Lumin.* 2019. № 209. P. 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.060>
5. Sojka L., Tang Z., Jayasuriya D., Shen M., Nunes J., Furniss D., Farries M., Benson T.M., Seddon A.B., Sujecki S. Milliwatt-Level Spontaneous Emission across the 3.5–8 μm Spectral Region from Pr<sup>3+</sup> Doped Selenide Chalcogenide Fiber Pumped with a Laser Diode // *Appl. Sci.* 2020. № 10. P. 539–548. <https://doi.org/10.3390/app10020539>
6. Tang Z., Furniss D., Fay M., Sakr H., Sojka L., Neate N., Weston N., Sujecki S., Benson T.M., Seddon A.B. Mid-Infrared Photoluminescence in Small-Core Fiber of Praseodymium-Ion Doped Selenide-Based Chalcogenide Glass // *Opt. Mater. Express*. 2015. V. 5. № 4. P. 870–886. <https://doi.org/10.1364/OME.5.000870>
7. Shiryayev V.S., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Churbanov M.F., Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Ketkova L.A., Zernova N.S., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V. Preparation and Investigation of Pr<sup>3+</sup>-Doped Ge–Sb–Se–In–I Glasses as Promising Material for Active Mid-Infrared Optics // *J. Lumin.* 2017. № 183. P. 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.032>
8. Karaksina E.V., Kotereva T.V., Shiryayev V.S. Luminescence Properties of Core-Clad Pr-Doped Ge–As–Se–Ga(In,I) Glass Fibers // *J. Lumin.* 2018. № 20. P. 154–157. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.08.009>
9. Sójka Ł., Tang Z., Zhu H., Beres-Pawlik E., Furniss D., Seddon A.B., Benson T.M., Sujecki S. Study of Mid-Infrared Laser Action in Chalcogenide Rare Earth Doped Glass with Dy<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> // *Opt. Mater. Express*. 2012. V. 2. № 11. P. 1632–1640. <https://doi.org/10.1364/OME.2.001632>
10. Karaksina E.V., Shiryayev V.S., Anashkina E.A., Kotereva T.V., Churbanov M.F., Snopatin G.E. Core-Clad Pr-Doped Ga(In)–Ge–As–Se–(I) Glass Fibers: Preparation, Investigation, Simulation of Laser Characteristics // *Opt. Mater.* 2017. № 72. P. 654–660. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.012>
11. Sujecki S., Oladeji A., Phillips A., Seddon A.B., Benson T.M., Sakr H., Tang Z., Barney E., Furniss D., Sojka Ł., Beres-Pawlik E., Scholle K., Lamrini S., Furberg P. Theoretical Study of Population Inversion in Active Doped MIR Chalcogenide Glass Fiber Lasers (invited) // *Opt. Quantum Electron.* 2015. № 47. P. 1389–1395. <https://doi.org/10.1007/s11082-014-0086-x>
12. Sujecki S., Sojka Ł., Beres-Pawlik E., Sakr H., Tang Z., Barney E., Furniss D., Benson T.M., Seddon A.B. Numerical Modeling of Tb<sup>3+</sup> Doped Selenide-Chalcogenide Multimode Fiber Based Spontaneous Emission Sources // *Opt. Quantum Electron.* 2018. № 50. P. 416–427. <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1255-5>
13. Shiryayev V.S., Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Snopatin G.E., Denker B.I., Galagan B.I., Sverchkov S.E., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G. Core-Clad Terbium Doped Chalcogenide Glass Fiber with Laser Action at 5.38 μm // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. № 567. P. 120939–120948. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120939>
14. Denker B.I., Galagan B.I., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G., Snopatin G.E., Sukhanov M.V., Sverchkov S.E., Velmuzhov A.P. Continuous Tb-Doped Fiber Laser Emitting at ~5.25 μm // *Opt. Laser Technol.* 2022. № 154. P. 108355–108359. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108355>
15. Koltashev V.V., Denker B.I., Galagan B.I., Snopatin G.E., Sukhanov M.V., Sverchkov S.E., Velmuzhov A.P., Plotnichenko V.G. 150 mW Tb<sup>3+</sup> doped chalcogenide glass fiber laser emitting at λ > 5 μm // *Opt. Laser Technol.* 2023. № 161. P. 109233–109237. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.109233>
16. Shiryayev V.S., Churbanov M.F., Velmuzhov A.P., Tang Z.Q., Seddon A.B. Preparation of High Purity Glasses in the

- Ga–Ge–As–Se System // *Opt. Mater.* 2014. № 37. P. 18–23.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.04.021>
17. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Plotnichenko V.G., Plekhovich A.D., Shiryayev V.S., Churbanov M.F.* Preparation of REE-Doped Ge-Based Chalcogenide Glasses with Low Hydrogen Impurity Content // *J. Non-Cryst. Solids* 2019. V. 525. P. 119669–119674.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119669>
18. *Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Kotereva T.V., Skripachev I.V., Churbanov M.F.* New Approach for Preparation of High-Purity Sulfide–Germanium Glasses Doped with Praseodymium // *Opt. Mater. Express*. 2019. V. 9. № 8. P. 3204–3215.  
<https://doi.org/10.1364/OME.9.003204>
19. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Zernova N.S., Shiryayev V.S., Kotereva T.V., Ketkova L.A., Evdokimov I.I., Kurganova A.E.* Preparation of Ge<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> Glasses with Low Hydrogen and Oxygen Impurities Content for Middle IR Fiber Optics // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. № 521. P. 119505–119513.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119505>
20. *Shiryayev V., Churbanov M.* Preparation of High-Purity Chalcogenide Glasses // *Chalcogenide Glasses: Preparation, Properties and Applications*, Eds. Adam J.-L., Zhang X. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. No. 44. Oxford: Woodhead, 2014.  
<https://doi.org/10.1533/9780857093561.1.3>
21. *Karaksina E.V., Shiryayev V.S., Kotereva T.V., Velmuzhov A.P., Ketkova L.A., Snopatin G.E.* Preparation of High-Purity Pr<sup>3+</sup>-Doped Ge–As–Se–In–I Glasses for Active Mid-Infrared Optics // *J. Lumin.* 2016. № 177. P. 275–279.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.05.005>
22. *Суханов М.В., Вельмузов А.П., Ширяев В.С., Караксина Э.В., Чурбанов М.Ф.* Способ получения особо чистых халькогенидных стекол. Патент: Ru № 2 698 340 С1. 2019.
23. *Sakr H., Furniss D., Tang Z., Sojka L., Moneim N.A., Barney E., Sujecki S., Benson T.M., Seddon A.B.* Superior Photoluminescence (PL) of Pr<sup>3+</sup>-In, Compared to Pr<sup>3+</sup>-Ga, Selenide-Chalcogenide Bulk Glasses and PL of Optically-Clad Fiber // *Opt. Express*. 2014. V. 22. № 18. P. 21236–21252.  
<https://doi.org/10.1364/OE.22.021236>
24. *Liu Z., Bian J., Huang Y., Xu T., Wang X., Dai S.* Fabrication and Characterization of Mid-Infrared Emission of Pr<sup>3+</sup>-Doped Selenide Chalcogenide Glasses and Fibers // *RSC Adv.* 2017. № 7. P. 41520–41526.  
<https://doi.org/10.1039/C7RA05319C>
25. *Sójka L., Tang Z., Furniss D., Sakr H., Beres-Pawlik E., Seddon A.B., Benson T.M., Sujecki S.* Numerical and Experimental Investigation of Mid-Infrared Laser Action in Resonantly Pumped Pr<sup>3+</sup>-Doped Chalcogenide Fiber // *Opt. Quantum Electron.* 2017.  
<https://doi.org/10.1007/s11082-016-0827-0>
26. *Velmuzhov A.P., Sukhanov M.V., Kotereva T.V., Zernova N.S., Shiryayev V.S., Karaksina E.V., Stepanov B.S., Churbanov M.F.* Optical Fibers Based on Special Pure Ge<sub>20</sub>Se<sub>80</sub> and Ge<sub>26</sub>As<sub>17</sub>Se<sub>25</sub>Te<sub>32</sub> Glasses for FEWS // *J. Non-Cryst. Solids*. 2019. № 517. P. 70–75.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.04.043>
27. *Bowman S.R., Shaw L.B., Feldman B.J., Ganem J.A.* 7 μm Praseodymium-Based Solid-State Laser // *IEEE J. Quantum Electron.* 1996. № 32. P. 646–649.
28. *Sojka L., Tang Z., Furniss D., Sakr H., Fang Y., Beres-Pawlik E., Benson T.M., Seddon A.B., Sujecki S.* Mid-Infrared Emission in Tb<sup>3+</sup>-Doped Selenide Glass Fiber // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2017. V. 34. № 3. P. A70–A79.  
<https://doi.org/10.1364/JOSAB.34.000A70>
29. *Abdellaoui N., Starecki F., Boussard-Pledel C., Shpotyuk Y., Doualan J.-L., Braud A., Baudet E., Nemeč P., Chevire F., Dussauze M., Bureau B., Camy P., Nazabal V.* Tb<sup>3+</sup>-Doped Ga<sub>5</sub>Ge<sub>20</sub>Sb<sub>10</sub>Se<sub>65-x</sub>Te<sub>x</sub> (x = 0–37.5) Chalcogenide Glasses and Fibers for MWIR and LWIR Emissions // *Opt. Mater. Express*. 2018. V. 8. № 9. P. 2887–2900.  
<https://doi.org/10.1364/OME.8.002887>
30. *Shiryayev V.S., Sukhanov M.V., Velmuzhov A.P., Karaksina E.V., Kotereva T.V., Snopatin G.E., Blagin R.D., Denker B.I., Galagan B.I., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G., Sverchkov S.E.* Preparation of High Purity Sm<sup>3+</sup>-Doped Ga–Ge–As–Se Glass and Low-Loss Fiber // *J. Lumin.* 2022. № 242. P. 118552–118560.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118552>
31. *Crane R.W., Sojka L., Furniss D., Nunes J., Barney E., Farries M.C., Benson T.M., Sujecki S., Seddon A.B.* Experimental Photoluminescence and Lifetimes at Wavelengths Including Beyond 7 Microns in Sm<sup>3+</sup>-Doped Selenide-Chalcogenide Glass Fibers // *Opt. Express*. 2020. V. 28. № 8. P. 12373–12384.  
<https://doi.org/10.1364/OE.383033>

УДК 546.05;546.06;549.5;54.057

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

© 2023 г. О. Н. Королева<sup>1, 2</sup>, Н. М. Коробатова<sup>1, \*</sup>, Р. С. Морозов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт минералогии Южно-Уральского федерального научного центра минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, территория Ильменский заповедник, Челябинская обл., Миасс, 456317 Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

<sup>3</sup>Научно-образовательный центр “Нанотехнологии” Южно-Уральского государственного университета, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

\*e-mail: n.korobatova@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 16.03.2023 г.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота определены характеристики пористых материалов, полученных из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ . Показано, что при замещении кремния на германий наблюдается увеличение объема пор в изученных стеклах вплоть до состава с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ , равным 0.5. Пористое стекло этого состава характеризуется наибольшими удельной поверхностью, объемами микро- и мезопор. Кроме того, мы предположили, что изменение пористых характеристик стекла в случае полного замещения кремния на германий связано со структурными особенностями борогерманатной сетки, обусловленными разрывом связей В–О–В с образованием немостиковых атомов кислорода.

**Ключевые слова:** пористые стекла, характеристики пористых материалов, щелочные борогерманосиликатные стекла

**DOI:** 10.31857/S0002337X2306009X, **EDN:** ESIKLE

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые материалы могут рассматриваться как основа для производства катализаторов, электрохимического накопления энергии, зондирования и сорбентов, мембран, матриц для нанокompозитов, а также для применения в биомедицине [1–7]. Известно, что пористые боросиликатные стекла потенциально могут быть использованы как контейнеры для захоронения радиоактивных отходов [8]. Пористые стекла составов  $\text{M}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии [9, 10], спектрофотометрии [11], низкотемпературной адсорбции/десорбции  $\text{N}_2$  [12, 13]. Были изучены условия образования пористых стекол различной структуры в зависимости от технологии синтеза и соотношения оксидов в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [12, 14, 15]. Отдельными авторами изучалось влияние добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{PbO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  на свойства пористых стекол [10, 14, 16]. Проведенные исследования пористых характеристик материалов показали, что они зависят от любых изменений состава исходного стекла.

Пористые материалы на основе боросиликатных стекол приобрели наиболее широкое распространение, однако известны и другие пригодные для данных целей системы, в частности германийсодержащие [10, 17]. Германий является аналогом кремния и близок к нему по своим физико-химическим свойствам [18, 19]. Согласно рентгеноструктурным исследованиям германатов, основными структурными элементами в них являются тетраэдры  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ , подобные тетраэдрам  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  в силикатах. В связи с этим образуются германием и кремнием кислородсодержащие соединения обладают схожей структурой [20, 21], что позволяет им замещать друг друга как в кристаллических фазах, так и в сетке стекол и расплавов.

В качестве структурных элементов сетки стеклообразного диоксида германия наряду с германиево-кислородными тетраэдрами могут выступать гипервалентные конфигурации, в которых атомы характеризуются более высокими координационными числами [22]. Щелочногерманатные системы характеризуются наличием пяти- и шестикординированных атомов германия при нормальных условиях [23], тогда как подобные структурные группи-

**Таблица 1.** Состав исходных стекол по синтезу

Серия	Обозначение	Содержание оксидов, мол. %				Содержание оксидов, мас. %				SiO <sub>2</sub> /GeO <sub>2</sub>
		Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	
1	4Si/1Ge	7	23	56	14	6.21	28.51	45.35	19.91	4/1
	1Si/1Ge	7	23	35	35	5.18	25.84	25.15	43.80	1/1
	2Si/3Ge	7	23	28	42	4.96	25.51	19.24	50.27	2/3
2	1Si/2Ge	12	33	18.3	36.7	9.32	28.78	13.78	48.12	1/2
	0Si/1Ge	12	33	0	55	8.46	26.11	0.00	65.43	0/55

ровки в силикатной системе могут быть обнаружены только в условиях повышенных давлений.

За счет замещения атомов кремния на атомы германия в стекле образуется кремниевогерманатная сетка, что не противоречит условиям ликвации, исходя из которых ликвация в боросиликатной системе возможна за счет структурной несовместимости боратных и силикатных группировок [17]. В связи с этим можно предположить, что добавление германия к кремнийсодержащим стеклам может оказывать значительное влияние на структуру нерастворимой фазы и, соответственно, на пористые характеристики стекол. Авторы [8], например, добавляли оксид германия в стандартную боросиликатную систему при приготовлении пористых стекол. Из результатов их работы известно, что добавление 10 мол. % GeO<sub>2</sub> приводит к изменению показателя преломления получаемых стекол на 1% [8].

Целью данной работы было определение зависимости пористых характеристик материалов (пористости, удельной поверхности, размера и объема микро- и мезопор) от соотношения SiO<sub>2</sub>/GeO<sub>2</sub> в исходном стекле системы Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–GeO<sub>2</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных стекол проводился путем плавления шихты с последующей отливкой на воздухе. Состав исходных стекол представлен в табл. 1. Для приготовления шихты использовались просушенные реагенты (карбонат натрия, оксиды кремния, бора и германия) квалификаций “х. ч.” и “ос. ч.” в соответствующих пропорциях. Для определения навески использовались лабораторные весы Сартогосм SE-224С (точность 0.1 мг). Подготовленную шихту сплавляли в платиновом тигле в муфельной печи СНОЛ 12/12 в несколько этапов. Предварительно шихта была выдержана при 700–800°С в течение 1 ч для разложения карбоната натрия, затем тигель с образцом нагревали до 1200°С и выдерживали при максимальной температуре в течение 1.5 ч для полной гомогенизации расплава. Массу образца для низкотемпературной адсорбции/десорбции N<sub>2</sub> определяли на аналити-

ческих весах с ценой деления до пятого знака после запятой. Объем адсорбированного газа определяется высокоточными датчиками прибора с погрешностью  $1 \times 10^{-7}$  см<sup>3</sup>.

Расплав отливали в стальную форму и охлаждали на воздухе. Полученные стекла распиливали на пластинки примерно  $7 \times 7 \times 1$  мм. Пластинки выдерживали в печи при температуре 500°С 9 ч. Поскольку после первой термообработки стекла остались полностью прозрачными, была проведена повторная термообработка при температуре 520°С еще 9 ч. При второй температурной обработке часть пластинок оплавилась и стекла приобрели слабую опалесценцию, что сделало дальнейшее нагревание нецелесообразным.

Как правило, синтез пористых стекол состоит из нескольких этапов, таких как приготовление исходного стекла, его термообработка и выщелачивание [1, 10, 14]. При кислотном травлении часть кремния оседает в поровых каналах в виде вторичного кремнезема, и как следствие этого процесса происходит уменьшение размера пор. Одностадийное травление приводит к образованию т. н. микропористых стекол, тогда как при последовательном двухстадийном травлении в кислотах и щелочах образуются макропористые стекла [14]. Щелочное травление в качестве дополнительной ступени синтеза пористых материалов используют чаще всего с целью решения проблемы образования вторичного кремнезема [13, 14]. В своей работе мы использовали только один тип обработки стекла, а именно: кислотное выщелачивание в кипящей 1 М HCl в течение 2 ч. Это связано с тем, что, по литературным данным, для образования вторичного германия нужна температура выше 100°С и повышенное давление [24, 25]. Таким образом, исключение второго этапа травления позволяет определить влияние германия в составе стекла на размер пор и на пористые характеристики стекол в целом.

Структура образцов, полученных после выщелачивания, также была изучена с использованием растрового электронного микроскопа РЭММА-202М (Tescan Vega 3 с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-act. 20 кВ). Для измерения удельной поверхности, объема пор и

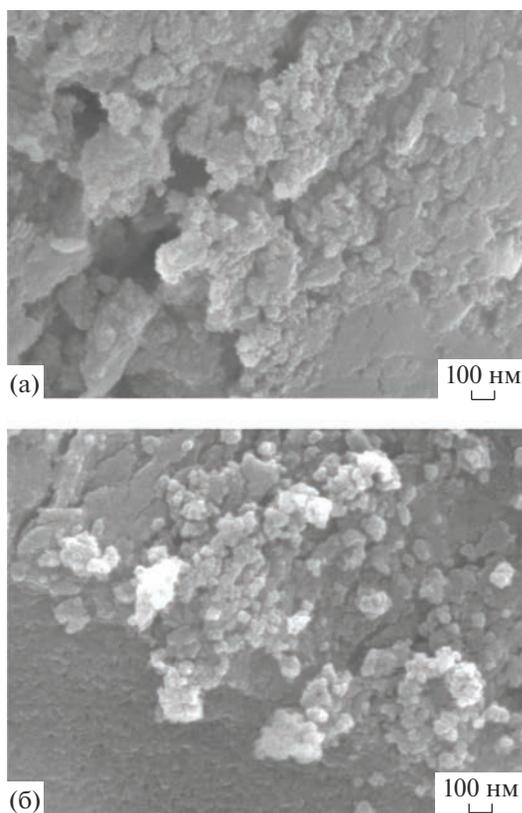


Рис. 1. Микрофотографии пористых стекол 1Si/1Ge (а), 1Si/2Ge (б).

распределения пор по размерам был использован метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, исследования проводили на адсорбционном анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP-2020.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены полученные на растровом электронном микроскопе фотографии пористых материалов 1Si/1Ge и 1Si/2Ge. Пористое стекло имеет губчатую микроструктуру, на поверхности в незначительном количестве можно отметить каверны и трещины. Глубина проникновения пор не являлась предметом исследования, поэтому основным критерием пористости полученных материалов был принят результат низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции азота, на рис. 3 – распределение мезопор по размерам, на рис. 4 – распределение микропор. Форма полученных изотерм (рис. 2) относится к IV типу согласно классификации ИЮПАК [26]. Данному типу присуще наличие петли гистерезиса при относительных давлениях от 0.5 до 1, что свидетельствует о присутствии мезопор (от 2 до 50 нм).

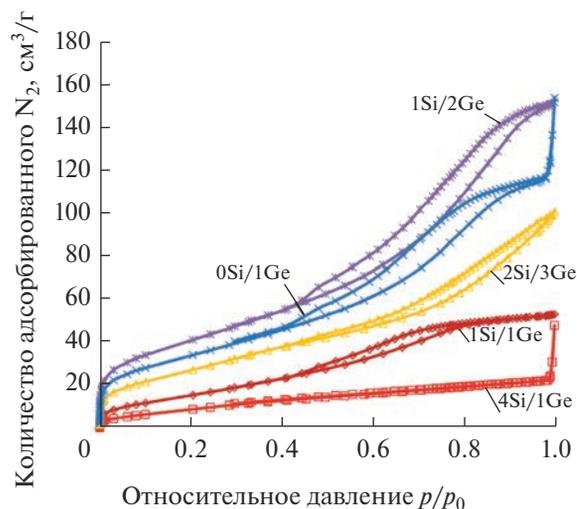


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота.

В стеклах первой серии диаметр мезопор около 4 нм, кроме материала 4Si/1Ge, где таких пор очень мало или они отсутствуют, т.к. на изотерме адсорбции данного стекла отсутствует петля гистерезиса. Стекла второй серии 1Si/2Ge и 0Si/1Ge имеют мезопоры размером порядка 5 нм. Значения объемов мезопор приведены в табл. 2. Из сопоставления результатов исследования характеристик образцов в зависимости от соотношения оксидов кремния и германия следует, что максимальный объем мезопор наблюдается в стекле 1Si/2Ge.

На рис. 4 показано распределение микропор по размерам. Для всех стекол как первой, так и второй серий максимум кривой приходится на 1 нм, объемы микропор приведены в табл. 2. Объем пор рассчитывался на анализаторе ASAP-2020 автоматически согласно формуле [27]

$$V = (V_{\text{ад. N}_2}) / (m_{\text{обр}}),$$

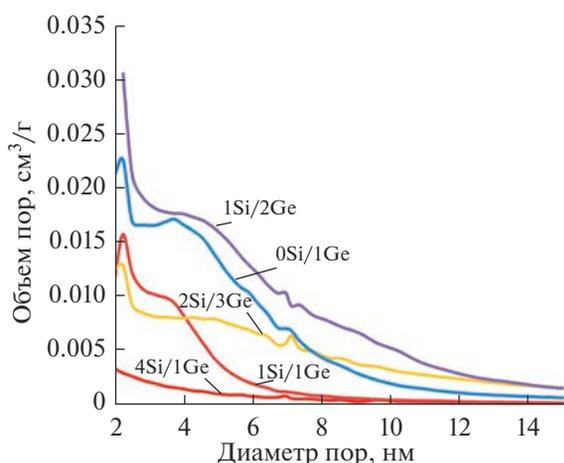
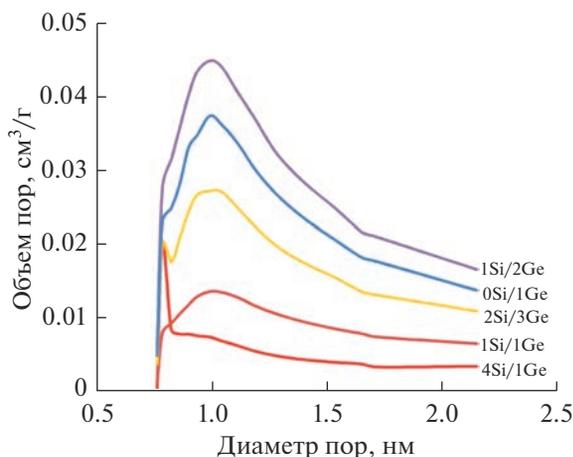
где  $V_{\text{ад. N}_2}$  – объем адсорбированного газа и  $m_{\text{обр}}$  – масса образца.

Из полученных результатов видно, что увеличение содержания оксида германия в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  приводит к росту как удельной поверхности пористого стекла, объема мезо- и микропор, так и диаметра мезопор. Возможно, это обусловлено тем, что вторичный оксид германия осаждается из раствора в меньшей степени или не осаждается на стенках в отличие от вторичного кремнезема. Данное предположение обосновано тем, что для образования аморфного  $\text{GeO}_2$  требуется или более высокая температура по сравнению с используемой при выщелачивании исходного стекла, или повышенное давление [24, 25]. Влияние типа катиона-стеклообразователя на качество пористых материалов подтверждает рост объема мезопор с уменьшением соот-

**Таблица 2.** Характеристики пористых стекол

Обозначение	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$
4Si/1Ge	$37.1 \pm 0.6$	0.012	0.007
1Si/1Ge	$61.4 \pm 0.9$	0.040	0.013
2Si/3Ge	$141.5 \pm 1.24$	0.085	0.026
1Si/2Ge	$147.5 \pm 2.5$	0.130	0.042
0Si/1Ge	$120.6 \pm 0.4$	0.098	0.035

ношения  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  от 4 до 0.5. В пористом стекле, содержащем 80 мол. % оксида кремния, практически отсутствуют мезопоры, тогда как в стекле 1Si/2Ge их объем максимальный. Однако объем пор борогерманатного стекла 0Si/1Ge меньше, чем стекла 1Si/2Ge (см. табл. 2), что говорит об ухудше-

**Рис. 3.** Распределение мезопор по размерам в пористых материалах, полученных из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ .**Рис. 4.** Распределение микропор по размерам в пористых материалах, полученных из стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ .

нии показателей адсорбции азота при полном замещении кремния на германий. Вероятно, это связано со структурными особенностями борогерманатного стекла. Ранее нами было показано, что в стеклах системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  с уменьшением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  наблюдается снижение содержания немостиковых атомов кислорода на фоне роста координационного числа атомов германия с 4 до 6 [21]. Однако при добавлении еще одного стеклообразователя, бора, с уменьшением соотношения  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  альтернативой переходу  $^{14}\text{Ge} \rightarrow ^{16}\text{Ge}$  становится энергетически менее затратный разрыв связей В—О—В с образованием асимметричных боратных треугольников [28]. Очевидно, что это приведет к изменению длины каналов в пористом стекле, которые формируются после выщелачивания боратной составляющей из общей стеклообразной матрицы. Таким образом, при равных концентрациях бора в стеклах соотношение кремния и германия в значительной мере влияет на структуру сетки. Именно это является причиной снижения пористости стекломатериала на основе стекла 0Si/1Ge по сравнению с характеристиками стекла 1Si/2Ge.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили определить влияние замещения оксида кремния оксидом германия в составе исходного стекла на пористые характеристики получаемого материала. Показано, что наибольшие показатели удельной поверхности, объема микро- и мезопор имеют стекла с соотношением  $1\text{SiO}_2/2\text{GeO}_2$ , наименьшая пористость и удельная поверхность наблюдается у пористого стекла с исходным соотношением  $4\text{SiO}_2/1\text{GeO}_2$ . Отмечено, что при замещении кремния на германий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  наблюдается увеличение диаметра мезопор. В то же время происходит снижение пористости стекломатериала на основе стекла 0Si/1Ge по сравнению с характеристиками стекла 1Si/2Ge.

Исходя из полученных результатов можно утверждать, что характеристики пористых материалов, которые зависят от состава исходного стекла, могут контролироваться уже на этапе синтеза.

Соотношение  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  в значительной степени влияет как на площадь удельной поверхности пористого стекла, так и на объем мезо- и микропор.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu B., Zhang Z., Zhang W., Wu Y., Zhang J., Imran Z., Zhang D. Synthesis and Applications of Porous Glass // J. Shanghai Jiaotong Univ. (Sci.). 2019. V. 24. № 6. P. 681–698. <https://doi.org/10.1007/s12204-019-2131-1>
- Kumar A., Sudipta Murugavel S. Influence of Textural Characteristics on Biomineralization Behavior of Mesoporous  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO}$  Bioactive Glass and Glass-ceramics // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 242. P. 122511. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122511>
- Firuzeh M., Labbaf S., Sabouri Z. A Facile Synthesis of Mono-dispersed, Spherical and Mesoporous Bioactive Glass Nanoparticles for Biomedical Applications // J. Non-Cryst. Solids. 2021. V. 554. P. 120598. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120598>
- Burunkova J.A., Alkhalil G., Veniaminov A.V., Csarnovics I., Molnar S., Kokenyesi S. Arsenic Trisulfide-Doped Silica-Based Porous Glass // Opt. Laser Tech. 2022. V. 147. P. 107658. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107658>
- Ibrahim M.H., Mustaffar M.I., Ismail S.A., Ismail A.N. A Review of Porous Glass-Ceramic Production Process, Properties and Applications // J. Phys. Conf. Ser. 2022. V. 2169. № 1. P. 012042. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2169/1/012042>
- Милинский А.Ю., Барышников С.В., Чернечкин И.А. Диэлектрические и тепловые свойства нанокompозита нитрат цезия – пористое стекло // Изв. вузов. Физика. 2022. Т. 65. № 9. С. 15–19.
- Фиронов Я.С., Мельников И.В., Надеждин Е.Р., Токарев В.Н. Лазерное сверление пористой алюмосиликатной керамики // Стекло и керамика. 2021. № 1. С. 28–35.
- Macedo P.B., Litovitz T.A. Method of Producing Optical Wave Guide Fibers^ Патент USA № 3,938,974. 462,481. Заяв. от 22.04.1974, 1976.
- Morimoto S. Porous Glass: Preparation and Properties // Key Eng. Mater. 1995. V. 115. P. 147–158. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.115.147>
- Антропова Т.В., Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2015. Т. 44. № 1. С. 25–41.
- Евстратов А.А., Есикова Н.А., Антропова Т.В. Исследование пористых стекол методами оптической спектроскопии // Опт. журн. 2008. Т. 74. № 4. С. 71–77.
- Крейсберг В.А., Антропова Т.В., Калинина С.В. Формирование микро- и мезопористой подструктур в процессе выщелачивания двухфазного щелочноборосиликатного стекла // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 508–513.
- Ertuş E.B., Vakifahmetoglu C., Öztürk A. Production and Properties of Phase Separated Porous Glass // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 4. P. 4947–4951. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.232>
- Janowski F., Enke D. Porous Glasses // Handbook of Porous Solids. 2002. P. 1432–1542.
- Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. Наноструктурированные материалы на основе пористого стекла // Фундаментальные исследования. 2015. Т. 2. № 2. С. 261–266.
- Rysiakiewicz-Pasek E. et al. An Insight into Inorganic Glasses and Functional Porous Glass-based Nanocomposites // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 243. P. 122585. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122585>
- Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 275 с.
- Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир, 1970. 312 с.
- Власов А.Г., Флоринская В.А. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. М.: Химия, 1972. 304 с.
- Koroleva O.N., Ivanova T.N. Raman Spectroscopy of the Structures of  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O-GeO}_2$  Melts // Russ. Metall. (Metally). 2014. V. 2014. № 2. P. 140–146. <https://doi.org/10.1134/S0036029514020098>
- Korobatova N.M., Koroleva O.N. Structural Variations of Germanosilicate Glasses with Change in Modifier Cation Type or Ge/Si Ratio // Spectrochim. Acta, Part A. 2020. V. 237. P. 118361. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118361>
- Дембовский С.А., Четчикова Е.А. Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
- Yiannopoulos Y., Varsamis C., Kamitsos E. Medium Range Order in Glass and the 'Germanate Anomaly' Effect // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. P. 246. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)00668-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00668-1)
- Tsu R. Structural Characterization of Amorphous Silicon and Germanium // Sol. Cells. 1987. V. 21. P. 19–24.
- Chambouleyron I., Comedi D., Sujan G.K. Amorphous Silicon and Germanium // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. N.Y.: Elsevier, 2016. P. 24.
- Thommes M. et al. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051–1069.
- ASAP 2020 Accelerated Surface Area and Porosimetry System Operator's Manual (V4.01. 202-42801-01). 2011. 552 p.
- Korobatova N.M., Koroleva O.N. Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$  Ratio in the  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-GeO}_2$  System on the Characteristics of Porous Glasses // Materialia. 2023. V. 27 P. 101669. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101669>

УДК 666.1:666.266.6

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРЕШЕТОК И ПЕРЕЗАПИСЬ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЯЮЩИХ СТРУКТУР В НАНОПОРИСТОМ СТЕКЛЕ

© 2023 г. С. С. Федотов<sup>1</sup>\*, А. С. Липатьев<sup>1</sup>, Т. О. Липатьева<sup>1</sup>,  
Ю. В. Михайлов<sup>1</sup>, С. В. Лотарев<sup>1</sup>, И. С. Глебов<sup>1</sup>, В. Н. Сигаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

\*e-mail: fedotov.s.s@muctr.ru

Поступила в редакцию 08.12.2022 г.

После доработки 20.01.2023 г.

Принята к публикации 23.01.2023 г.

Изучена динамика развития структуры двулучепреломляющих лазерно-индуцированных модификаций в нанопористом стекле в зависимости от количества записывающих фемтосекундных импульсов. Обнаружена трансформация эллиптической полости, вытянутой перпендикулярно поляризации записывающего лазерного пучка, в двулучепреломляющую нанорешетку, которая сопровождается увеличением фазовой задержки. Продемонстрирована возможность перезаписи структур путем изменения ориентации их медленной оси двулучепреломления, что обуславливает перспективность применения высококремнеземистых нанопористых стекол в качестве носителей информации с возможностью перезаписи.

**Ключевые слова:** нанопористое стекло, двулучепреломление формы, лазерная микрообработка, фемтосекундный лазер

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060155, **EDN:** EIXRGN

### ВВЕДЕНИЕ

Нанопористое стекло (НПС) известно с тех пор, когда фирмой Corning была разработана промышленная технология стекол с контролируемым размером пор Вусог [1], характеризующихся губчатой структурой со сквозной пористостью. В основе технологии получения таких стекол лежит процесс метастабильной ликвации, в результате которого получается материал, состоящий из двух взаимопроникающих фаз: высококремнеземистой и натриевооборотной. Натриевооборотная фаза является химически нестойкой и может быть удалена под действием неорганических кислот (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). В результате кислотной обработки формируется открытая разветвленная пористая структура. НПС нашло применения в изготовлении нанофильтров, подложек биологических препаратов [2], в качестве материала для изготовления элементов микрооптики [3, 4] и др.

В качестве объекта микромодифицирования пучком фемтосекундного (ФС) лазера НПС привлекло внимание исследователей относительно недавно. В.П. Вейко и др. продемонстрировали формирование уплотненных, непроницаемых каналов, которые могут быть использованы в качестве как физических барьеров для жидкостей и газов [5], так и волноводных структур [6], в т.ч.

обладающих сенсорными функциями [7]. Авторами [8] продемонстрирована возможность формирования в НПС нанорешеток, а также наноразмерных полых каналов [9, 10].

В РХТУ им. Менделеева выполнен цикл исследований ФС лазерного модифицирования НПС, направленных на изучение феномена возникновения микрообластей с локальным поляризационно-управляемым двулучепреломлением [11, 12]. Впервые возникновение двулучепреломления формы в стеклах под действием ФС-импульсов было продемонстрировано для кварцевого стекла [13]. Для его формирования требовалось сравнительно большое количество импульсов (более 100), а сама двулучепреломляющая структура состояла из нанопериодически расположенных дефектных слоев и была названа нанорешеткой (nanograting), причем ориентация нанорешетки жестко определяется направлением колебаний вектора электрического поля лазерного пучка. Анизотропия формы нанорешетки обуславливает ее двулучепреломление по типу одноосного отрицательного кристалла [14]. Позднее на основе нанорешеток была продемонстрирована технология оптической памяти с неограниченным сроком службы, уплотненной за счет многоуровневого кодирования [15]. В 2018 г. было показано, что для формирования поляри-

зационно-управляемых двулучепреломляющих структур с заметной фазовой задержкой в НПС требуется всего 3–4 импульса [11], а временной интервал между этими импульсами может быть сокращен до ~100 нс [12]. Впоследствии было выяснено, что при таких условиях формируется не нанорешетка, а полость с эллиптическим сечением и зоной уплотнения вокруг нее, а главная ось эллипса перпендикулярна поляризации лазерного пучка [16]. В той же работе была показана динамика формирования такой полости под действием 1–3 лазерных импульсов. Основным преимуществом использования НПС для записи информации представляется возможность на порядок или более повысить скорость и плотность записи информации за счет формирования двулучепреломляющих субмикронных структур без заметных механических напряжений и связанного с ними паразитного двулучепреломления в окружающей полость стекле [11, 12].

В данной работе мы продолжили исследование эволюции двулучепреломляющих структур в НПС, формирующихся под действием лазерного пучка, в зависимости от количества записываемых импульсов. Другой основной целью работы является изучение возможности их перезаписи.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты выполнены на натриевоборосиликатном стекле марки ДВ-1. Ликвация стекла проводилась в муфельной печи при температуре 530°C в течение 72 ч. Травление осуществлялось в растворе 3Н серной кислоты в автоклаве при температуре 150°C до полного вытравливания натриевооборотной фазы. В результате было получено стекло со средним размером пор 11–14 нм по данным БЭТ и пористостью 29%. Для лазерного модифицирования использовался ФС-регенеративный усилитель Pharos SP (Light Conversion Ltd.), генерирующий импульсы длительностью 180 фс с частотой следования 1 МГц на длине волны 1030 нм. Лазерный пучок фокусировался в образец НПС с помощью объектива Olympus 50X с числовой апертурой 0.65. Расчетный диаметр перетяжки пучка составлял ~1.2 мкм. Излучение было сфокусировано на глубину 30 мкм от верхней поверхности образца, установленного на прецизионном трехкоординатном трансляционном столе AVL1000 (Aerotech Inc.). Энергия каждого лазерного импульса составляла 50 нДж у поверхности образца, а количество импульсов, которыми записывалась одна модифицированная микрообласть, изменялось от 4 до 100.

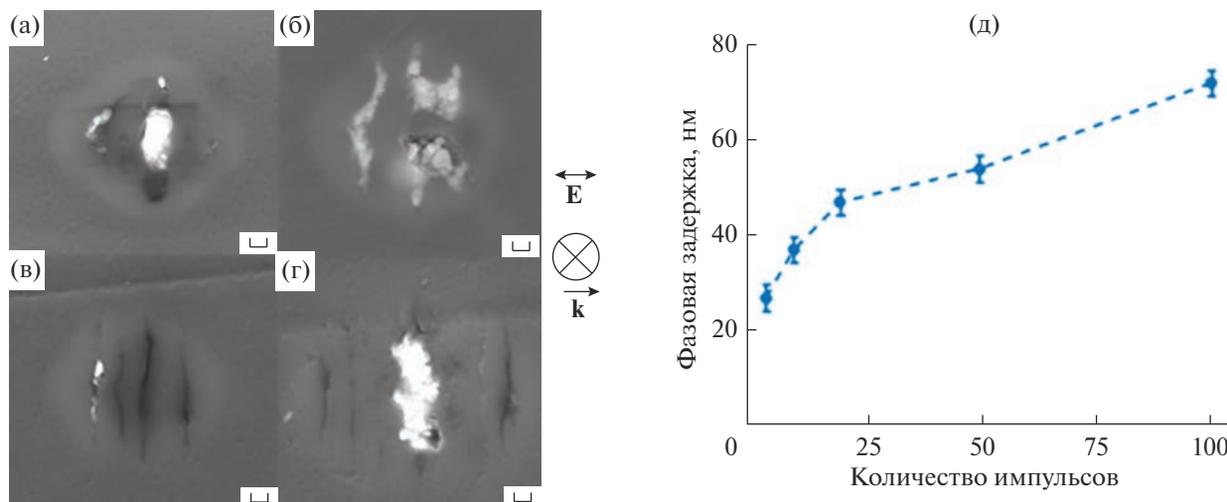
Для оценки фазовой задержки и ориентации медленной оси двулучепреломления в записанных лазером областях использовалась система количественного анализа двулучепреломления Abrio (CRi). Срезы двулучепреломляющих мик-

рообластей были проанализированы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), выполненной на приборе JEOL F7100 в режиме детектирования вторичных электронов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было показано, что модифицирование структуры НПС начинается уже после первого импульса, приводящего к образованию полости круглого сечения и области уплотнения вокруг нее [15]. Последующие импульсы, согласно данным [15], приводят к вытягиванию полости в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации лазерного пучка. В данной работе были сформированы массивы точек, записанных 4, 10, 20, 50 и 100 импульсами. Для удобства подготовки образца с целью изучения его структуры методом СЭМ запись массивов точек для каждого количества записываемых импульсов проводилась со сдвигом каждого следующего массива на 1 мкм в глубину образца (вдоль направления распространения лазерного пучка). Далее образец полировали и выводили модифицированные области на поверхность. Полученная после полировки поверхность была металлизирована платиной.

На рис. 1 представлены полученные с помощью СЭМ изображения двулучепреломляющих областей. На изображениях СЭМ области скопления электрического заряда имеют повышенную яркость (белый цвет), что связано с попаданием в полость оксида церия, применявшегося в ходе полировки образца при выводе структур на поверхность. Отклонения в поперечных размерах структур могут наблюдаться не только из-за различного количества записываемых импульсов, но и в связи с разной степенью вывода записанной структуры к поверхности образца. После воздействия 4 импульсами образуется эллиптическая полость, что согласуется с ранее полученными результатами [15]. При этом по бокам вблизи от полости можно видеть углубления малого поперечного размера, которые при увеличении количества импульсов трансформируются в отдельные четко выраженные наноплоскости, параллельные главной оси исходной эллиптической нанополости. Дальнейшее увеличение числа импульсов приводит к вытягиванию и сужению полости, а также к появлению дополнительных наноплоскостей и уменьшению периода между ними (рис. 1б–1г). При этом распределение величины периода неоднородно по направлению распространения лазерного пучка и существенно зависит от числа импульсов. Особенно это проявляется при относительно большом количестве импульсов (более 50). Так, для нанорешетки, сформированной 10 импульсами, период нанорешетки составляет 300–350 нм. В случае записи 50 или 100 импульсами, период составляет 110–250 нм для обоих режимов.

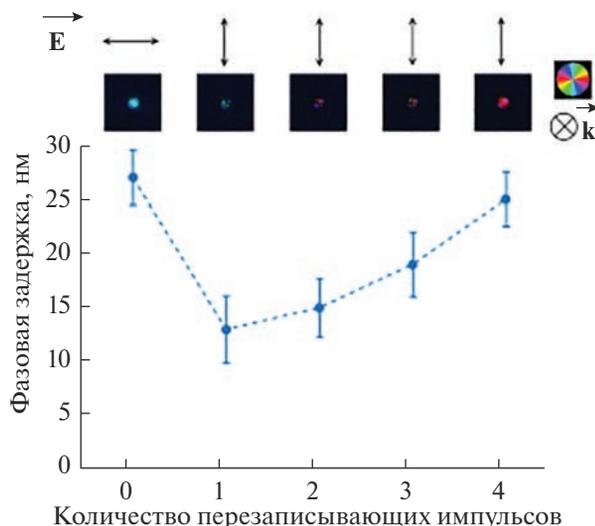


**Рис. 1.** Электронные микрофотографии лазерно-индуцированных модификаций в НПС после воздействия 4 (а), 10 (б), 50 (в), 100 импульсами (г); д – зависимость фазовой задержки от количества импульсов (масштабный отрезок соответствует 100 нм).

Развитие структуры модифицированной области от полости к нанорешетке, структурно аналогичной нанорешеткам в кварцевом стекле, сопровождается ростом фазовой задержки (рис. 1д) от 27 до 75 нм. Данный рост обусловлен прежде всего увеличением количества наноплоскостей и уменьшением периода между ними. При этом с увеличением количества воздействующих импульсов рост фазовой задержки замедляется, что согласуется с ранее полученными данными [14], согласно которым ход кривой роста фазовой задержки в НПС при увеличении числа записывающих импульсов сближался с ходом кривой для кварцевого стекла и практически совпадал с ним, когда это число превышало  $3 \times 10^4$  импульсов. В работах, посвященных формированию нанорешеток в кварцевом и нанопористом стеклах, включая как экспериментальные [8, 17], так и теоретические работы [18], динамика формирования таких структур при увеличении количества импульсов сводится к образованию скопления наноразмерных неоднородностей, которые далее выстраиваются в периодическую структуру, формируя пористые нанослои, перемежающиеся более плотными слоями кварцевого стекла. В нашем случае наблюдается иная картина, когда развитая периодическая структура формируется из исходной единичной полости. Ключевым процессом является вытягивание полости под действием линейно-поляризованного лазерного пучка, происходящее за счет эффекта ближнеполюсного усиления поля. Данный эффект заключается в усилении поля вокруг полости в направлении, перпендикулярном поляризации лазерного пучка, из-за чего в этом направлении наблюдается большая степень ионизации материала и возникновение анизотропного распределения давления, что ведет к

вытягиванию полости [15, 17, 19]. Последующие появление и развитие внутренней структуры параллельных наноплоскостей являются более сложным процессом, требующим отдельного изучения.

Важным вопросом для разработки технологии оптической памяти является возможность перезаписи наноструктур с изменением характеристик двулучепреломления. В рамках проверки данной возможности нами записан массив точек с помощью четырех лазерных импульсов с поляризацией  $0^\circ$ , далее в модифицированные области подавались лазерные импульсы с теми же энергией и частотой следования, но с поляризацией  $90^\circ$ . На рис. 2 представлены динамика изменения величины фазовой задержки в процессе перезаписи, а также соответствующие псевдоцветовые карты ориентации медленной оси двулучепреломляющих структур. Можно видеть, что стирание исходной структуры происходит уже после первого импульса с новой поляризацией: фазовая задержка резко уменьшается, а также практически полностью стирается ориентация медленной оси исходной структуры. После второго импульса фазовая задержка все еще невелика, однако модификация приобретает ориентацию, определяемую поляризацией перезаписывающего пучка. Дальнейшее увеличение числа перезаписывающих импульсов постепенно ведет к формированию структуры с новой ориентацией медленной оси. Четырех лазерных импульсов достаточно для полной перезаписи структуры, при этом фазовая задержка достигает уровня исходной модификации. Данный процесс перезаписи обладает очевидным сходством с перезаписью нанорешеток в кварцевом стекле [20], однако, как и запись исходной двулучепреломляющей структуры, происходит существенно быст-



**Рис. 2.** Зависимость фазовой задержки от количества перезаписывающих импульсов и соответствующие псевдоцветовые карты, ориентации медленной оси двулучепреломления модифицированных областей НПС:  $\vec{k}$  – направление распространения записывающего пучка,  $\vec{E}$  – плоскость поляризации лазерного пучка.

рее: для полной перезаписи нанорешетки в кварцевом стекле в проводившихся ранее экспериментах [20] требовалось 1500 импульсов при том, что частота их следования равнялась 100 кГц, что на порядок ниже, чем в настоящей работе.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что под действием четырех ФС-лазерных импульсов в НПС формируется эллиптическая полость, главная ось которой ориентирована перпендикулярно поляризации записывающего лазерного пучка. После воздействия десяти лазерных импульсов наблюдается формирование периодической структуры, подобной структуре нанорешеток, ранее продемонстрированных для многих оксидных стекол. Дальнейшее увеличение количества воздействующих лазерных импульсов приводит к развитию периодической структуры: увеличению количества наноплоскостей и уменьшению периода между ними. Данный процесс сопровождается увеличением фазовой задержки: при увеличении количества импульсов от 4 до 100 фазовая задержка увеличивается от 27 до 75 нм.

Впервые продемонстрирована возможность перезаписи двулучепреломляющих структур в нанопористом стекле с изменением ориентации медленной оси. Полная перезапись структуры происходит под действием четырех лазерных импульсов, т.е. того же количества, которое понадобилось для записи исходной структуры. Это число более чем на

два порядка меньше ранее полученного для кварцевого стекла.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 22-79-10231).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Аналитические исследования методом СЭМ выполнены с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ “Курчатовский институт”-ИРЕА.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hood H.P., Nordberg M.E. US Patent 2106744. 1934.
2. Janowski F., Enke D. Porous Glasses. Part of Handbook of Porous Solids. N.Y.: Wiley-VCH, 2002.
3. Антропова Т.В., Вейко В.П., Костюк Г.К., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Чуйко В.А., Яковлев Е.Б. Особенности формирования планарных микрооптических элементов на подложках из пористого стекла под действием лазерного излучения и последующего спекания // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 699–717.
4. Xia J., Chen D., Qiu J., Zhu C. Rare-Earth-Doped Silica Microchip Laser Fabricated by Sintering Nanoporous Glass // Opt. Lett. 2005. V. 30. № 1. P. 47–49. <https://doi.org/10.1364/OL.30.000047>
5. Veiko V.P., Zakoldaev R.A., Sergeev M.M., Danilov P.A., Kudryashov S.I., Kostyuk G.K., Sivers A.N., Ionin A.A., Antropova T.V., Medvedev O.S. Direct Laser Writing of Barriers with Controllable Permeability in Porous Glass // Opt. Express. 2018. V. 26. № 21. P. 28150–28160. <https://doi.org/10.1364/OE.26.028150>
6. Lijing Z., Zakoldaev R.A., Sergeev M.M., Petrov A.B., Veiko V.P., Alodjants A.P. Optical Sensitivity of Waveguides Inscribed in Nanoporous Silicate Framework // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 123 1–14. <https://doi.org/10.3390/nano11010123>
7. Lijing Z., Zakoldaev R.A., Sergeev M.M., Veiko V.P. Fluorescent Bulk Waveguide Sensor in Porous Glass: Concept, Fabrication, and Testing // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 2169. 1–12. <https://doi.org/10.3390/nano10112169>
8. Liao Y., Ni J., Qiao L., Huang M., Bellouard Y., Sugioka K., Cheng Y. Formation of Nanogratings in a Porous Glass Immersed in Water by Femtosecond Laser Irradiation // Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing (LAMOM) XX. 2015. V. 9350. P. 93500G. <https://doi.org/10.1117/12.2076905>
9. Liao Y., Cheng Y., Liu C., Song J., He F., Shen Y., Chen D., Xu Z., Fan X., Wei X., Sugioka K., Midorikawa K. Direct Laser Writing of sub-50 nm Nanofluidic Channels Buried in Glass for Three-Dimensional Micro-Nanofluidic Integration // Lab Chip. 2013. V. 8. P. 1626–1631. <https://doi.org/10.1039/C3LC41171K>
10. Liao Y., Song J., Li E., Luo Y., Shen Y., Chen D., Xu Z., Sugioka K., Midorikawa K. Rapid Prototyping of Three-Dimensional Microfluidic Mixers in Glass by

- Femtosecond Laser Direct Writing // *Lab Chip*. 2012. V. 12. P. 746–749.  
<https://doi.org/10.1039/C2LC21015K>
11. *Lipatiev A.S., Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., Lotarev S.V., Vasetsky A.M., Stepko A.A., Shakhgildyan G.Yu., Piyanzina K.I., Glebov I.S., Sigaev V.N.* Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses // *Appl. Opt.* 2018. V. 57. P. 978–982.  
<https://doi.org/10.1364/AO.57.000978>
  12. *Fedotov S.S., Okhrimchuk A.G., Lipatiev A.S., Stepko A.A., Piyanzina K.I., Shakhgildyan G.Yu., Glebov I.S., Lotarev S.V., Sigaev V.N.* 3-Bit Writing of Information in Nanoporous Glass by a Single Sub-Microsecond Burst of Femtosecond Pulses // *Opt. Lett.* 2018. V. 43. P. 851–854.  
<https://doi.org/10.1364/OL.43.000851>
  13. *Shimotsuma Y., Kazansky P.G., Qiu J., Hiraio K.* Self-Assembled Nanogratings in Glass Irradiated by Ultrashort Light Pulses. *Physical Review Letters* // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 247405.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.247405>
  14. *Bricchi E., Klappauf B.G., Kazansky P.G.* Form Birefringence and Negative Index Change Created by Femtosecond Direct Writing in Transparent Materials // *Opt. Lett.* 2004. V. 29. P. 119–121.  
<https://doi.org/10.1364/OL.29.000119>
  15. *Zhang J., Gecevicius M., Beresna M., Kazansky P.G.* Seemingly Unlimited Lifetime Data Storage in Nanostructured Glass // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 033901.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.033901>
  16. *Fedotov S.S., Lipatiev A.S., Presniakov M.Yu., Shakhgildyan G.Yu., Okhrimchuk A.G., Lotarev S.V., Sigaev V.N.* Laser-Induced Cavities with a Controllable Shape in Nanoporous Glass // *Opt. Lett.* 2020. V. 45. P. 5424–5427.  
<https://doi.org/10.1364/OL.398090>
  17. *Sakakura M., Lei Y., Wang L., Yu Y., Kazansky P.G.* Ultralow-Loss Geometric Phase and Polarization Shaping by Ultrafast Laser Writing in Silica Glass // *Light Sci. Appl.* 2020. V. 9. P. 1–10.  
<https://doi.org/10.1038/s41377-020-0250-y>
  18. *Rudenko A., Colombier J.-P., Itina T.E.* From Random Inhomogeneities to Periodic Nanostructures Induced in Bulk Silica by Ultrashort Laser // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. P. 075427.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075427>
  19. *Bhardwaj V.R., Simova E., Rajeev P.P., Hnatovsky C., Taylor R.S., Rayner D.M., Corkum P.B.* Optically Produced Arrays of Planar Nanostructures inside Fused Silica // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. P. 057404.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.057404>
  20. *Taylor R.S., Hnatovsky C., Simova E., Rajeev P.P., Rayner D.M., Corkum P.B.* Femtosecond Laser Erasing and Rewriting of Self-Organized Planar Nanocracks in Fused Silica Glass // *Opt. Lett.* 2007. V. 32. P. 2888–2890.  
<https://doi.org/10.1364/OL.32.002888>

УДК 666.295.4:666.75

## ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ЖЕСТКОЙ СИСТЕМОЙ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ТРАНСПОРТНЫХ ПОР, ПОЛУЧЕННЫЕ СПЕКАНИЕМ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН, С ДОБАВКАМИ CuS и ZrO<sub>2</sub>

© 2023 г. С. М. Азаров<sup>1, \*</sup>, Е. Е. Петюшик<sup>2</sup>, Е. М. Шишонок<sup>1</sup>,  
С. В. Злоцкий<sup>3</sup>, А. А. Дробыш<sup>1</sup>, А. В. Дрозд<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет,  
пр. Независимости, 65, Минск, 220013 Беларусь

<sup>2</sup>Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии,  
ул. Платонова, 41, Минск, 220005 Беларусь

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030 Беларусь

\*e-mail: azarov@bntu.by

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 05.04.2023 г.

Принята к публикации 03.05.2023 г.

Получены пористые керамические материалы из рубленого базальтового волокна БС16-6-76 с добавками CuS и ZrO<sub>2</sub> путем гранулирования, прессования и последующего спекания на воздухе. Дифрактометрические исследования с использованием программного обеспечения позволили реализовать профильный анализ, провести и оценить качественный и относительный количественный фазовый состав полученных материалов. Определена последовательность фазовых превращений в базальтовых волокнах. Подтверждено, что кристаллизация в волокнах при охлаждении после спекания начинается с образования зародышей алюмосиликатного шпинелида, которые действуют как центры кристаллизации и являются частью структуры ортоклаза. Последней в иерархии фаз является низкомолекулярная железосодержащая фаза – гематит [ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], внедренный в каркасный силикат изоморфного ряда. Показано, что поверхность базальтового волокна в спеченном пористом материале с добавками сульфида меди и оксида циркония содержит включения кристаллической фазы размерами ~500 нм.

**Ключевые слова:** базальт, волокно, оксиды железа, алюмосиликаты, структура, фазовый состав

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060015, **EDN:** EVVHQT

### ВВЕДЕНИЕ

Применение пористых материалов на основе керамических волокон в системах каталитического крекинга и очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания определяется условиями их эксплуатации при высоких температурах с сохранением технологической прочности. Интерес к использованию базальтового волокна для каталитических реакций в газовых потоках основан на возможности формирования пористой волокнистой матрицы с жесткой системой микрофильтрационных пор, обладающей высокой воздухопроницаемостью. В работах [1, 2] исследованы особенности структурообразования пористых материалов, спеченных из базальтового волокна; установлено влияние режимов формования, термообработки и свойств шихты на характеристики экспериментальных образцов. Диапазон характеристик полученных материалов достаточно велик: размеры пор могут изменяться в пределах 2.7–16 мкм,

прочность на сжатие – 0.2–2.1 МПа, воздухопроницаемость –  $(2-9) \times 10^{-10}$  м<sup>2</sup>. В работах [3, 4] доказан факт сохранения технологической прочности спеченного из базальтового волокна пористого материала после дополнительной термообработки после спекания и последующего резкого охлаждения в различных средах.

На сегодняшний день порядка 75% всех реакций в процессах нефтепереработки являются каталитическими. Используемые в указанных процессах промышленные катализаторы представляют собой одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентные системы на базе оксидов цветных металлов [5]. Длительное время считалось, что наличие серы в катализаторах негативно влияет на интенсивность любых реакций, протекающих на поверхности катализаторов. Однако исследования хорошо известных сульфидов [6] позволили установить каталитические свойства соединений серы, в частности сульфида меди CuS [7].

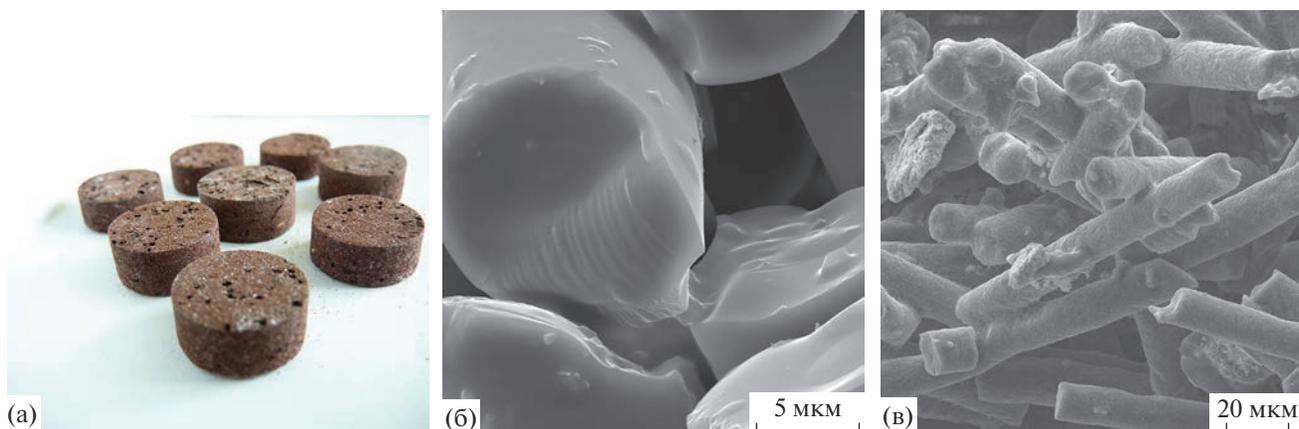


Рис. 1. Образцы из базальтового волокна (а), структура базальтового волокна (б) и материал на его основе (в).

Целью настоящей работы является исследование фазового состава пористых материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор, полученных спеканием базальтовых волокон с добавками соединений серы и циркония для использования при каталитической обработке газовых потоков.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах пористых материалов (далее образцы) диаметром 17 и высотой 5–17 мм, спеченных на воздухе при 1075°C из базальтового волокна с добавками оксида циркония и/или сульфида меди, с соблюдением условий, изложенных в [1]. Вид образцов и структура пористого материала представлены на рис. 1.

Прочность, плотность, пористость, удельную поверхность и фазовый состав образцов исследовали по стандартным методикам, принятым в материаловедении. Рентгендифрактометрические исследования по определению фазового состава материалов проводили на дифрактометре ULTIMA IV (Rigaku) в геометрии параллельного пучка с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$  с длиной волны 0.154179 нм. Программный пакет-PDXL 2 дифрактометра применялся для профильного анализа ди-

фрактограмм и определения качественного и относительного количественного (см. табл. 1) фазового состава полученных образцов, а также структурного анализа и расчета параметров решетки установленных кристаллических фаз как стандартный подход, в частности использованный в [8].

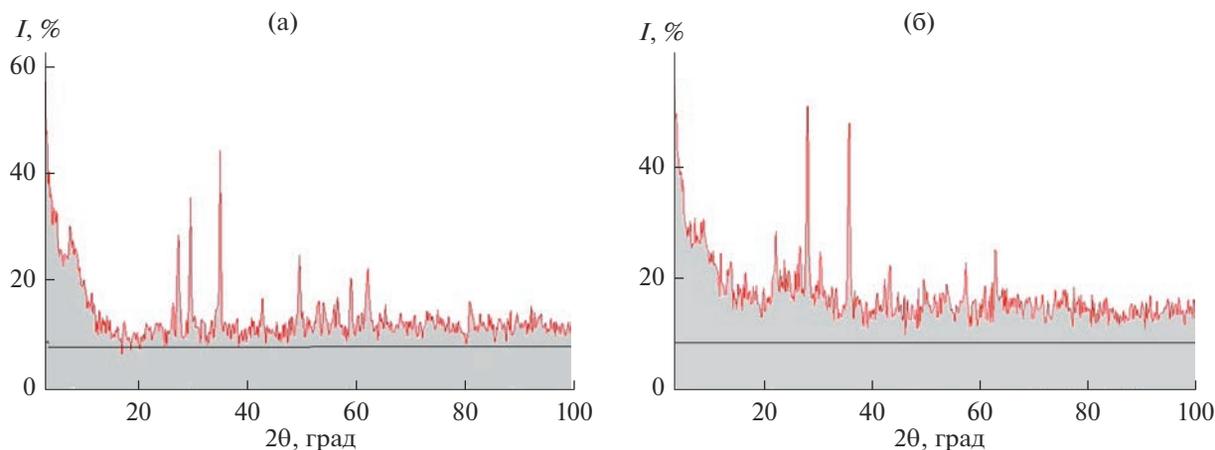
Рентгендифрактометрически исследовали как исходные образцы, представленные на рис. 1а, так и порошкообразные продукты их дробления (далее порошковые материалы). Обзорные дифрактограммы регистрировали по стандартной методике в диапазоне  $0^\circ$ – $100^\circ$  в непрерывном режиме со скоростью 2 град/мин, с шагом сканирования  $0.05^\circ$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы, представленные на рис. 2, отражают различное структурное и фазовое состояние двух видов порошковых материалов с различными добавками. Обращают на себя внимание более интенсивное гало в интервале  $2\theta \sim 20^\circ$ – $40^\circ$  с угловой шириной  $\Delta \sim 20^\circ$ , а также более широкая область увеличенной интенсивности в интервале малых углов  $2\theta \sim 0^\circ$ – $20^\circ$  на рис. 2б по сравнению с рис. 2а. Кроме этого, более высоким является фон дифрактограммы на рис. 2б. Мы можем сравнивать интенсивности на рис. 2а и 2б, поскольку

Таблица 1. Фазовый состав материалов, полученных спеканием базальтового волокна при 1075°C, с относительным количественным содержанием фаз, оцененным в программном обеспечении PDXL 2 (Rigaku)

С, отн. ед.										
Добавка сульфида меди и оксида циркония										
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CuS}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SiO}_2$
1.57	1.665	<b>1.026 (~6%)</b>	1.4	1.49	0.976	1.24	2.819	2.607	1.37	1.101
Добавка сульфида меди										
2.086	2.114	<b>0.663 (~4%)</b>	1.817	2.026	1.424	1.642	1.687	2.986		1.23



**Рис. 2.** Диффрактограммы порошковых материалов с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> (а), CuS (б) (масса навесок и условия регистрации диффрактограмм в обоих случаях одинаковы).

условия записи диффрактограмм являлись одинаковыми.

Известно [9], что наличие аморфной фазы в составе любого материала приводит к появлению гало, как правило шириной от  $\Delta(2\theta) \sim 20^\circ$ , в любом угловом интервале диффрактограммы. Общий фон диффрактограммы при этом является весьма значительным, что является следствием рассеяния на неупорядочениях в структуре материала. В полностью аморфных материалах узкие рефлексы отсутствуют [10]. С другой стороны, полная кристаллизация аморфной фазы приводит к резкому падению интенсивности гало и фона и немедленному появлению узких рефлексов закристаллизованной фазы. Частичная кристаллизация, естественно, ведет к частичным изменениям в интенсивностях фона и гало при наличии узких рефлексов, изменяющих свою полуширину.

Согласно приведенным представлениям становится очевидным, что порошковый материал с добавкой CuS по своей структуре может быть отнесен к неполностью аморфным материалам, но с большей совокупной аморфной составляющей, чем порошковый материал с добавками CuS и ZrO<sub>2</sub>. Второй совокупной фазой обоих материалов является кристаллическая фаза, в нашем случае — несколько фаз, которые проявляют себя через интенсивные узкие линии. Из исследований недробленных керамических материалов узкие рефлексы имеют полуширины  $\text{HWHM} \sim 0.06^\circ\text{--}0.5^\circ$  (согласно профильному анализу), и именно благодаря их наличию определен фазовый состав полученных материалов.

Повышенная интенсивность гало в интервале углов  $2\theta \sim 0^\circ\text{--}20^\circ$  на обеих диффрактограммах и большая на рис. 2б являются следствием рассеяния рентгеновского излучения на неоднородностях малых размеров, не имеющих упорядочен-

ной структуры, при этом их больше в порошковом материале с добавкой CuS.

На рис. 3 для сравнения приведены диффрактограммы в диапазоне  $2\theta = 15^\circ\text{--}40^\circ$  порошковых (а) и пористых материалов, из которых порошки получены (б), зарегистрированные со скоростью 0.1 град/мин и шагом сканирования  $0.2^\circ$ . Видно, что гало является более широким как для образцов, так и для порошков с добавкой CuS по сравнению с добавками CuS и ZrO<sub>2</sub>. Причем для порошковых материалов, где условия съемки близки к классическим, эта разница более значительна.

На рис. 4 представлены диффрактограммы образцов с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> (1) и CuS (2) в диапазонах углов  $10^\circ\text{--}120^\circ$  и  $15^\circ\text{--}65^\circ$ . Определенно образец, спеченный с добавкой CuS (рис. 4а, диффрактограмма 2), содержит аморфную фазу в меньшем количестве, чем он же после дробления (рис. 3а, диффрактограмма 2), т.к. угловой интервал расположения гало меньше в первом случае. Поскольку фон на диффрактограмме материала с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> слабее, то в целом количество неоднородностей и несовершенств кристаллической структуры в этом материале меньше.

Еще одна особенность в поведении фона диффрактограмм обнаруживается при рассмотрении рис. 4а и 4б, а именно: усиление фона по мере увеличения угла  $2\theta$ , причем в большей степени для материала с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> (диффрактограммы 1). Известно, что подобное поведение может быть обусловлено флуоресценцией на атомах железа и характерно для образцов, содержащих соединения железа. Судя по диффрактограммам 1, этого соединения больше в материале, содержащем добавки CuS + ZrO<sub>2</sub>, и его количество не является значительным. Этот вывод хорошо подтверждается тем, что диффрактограммы регистрировались в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, а в этом слу-

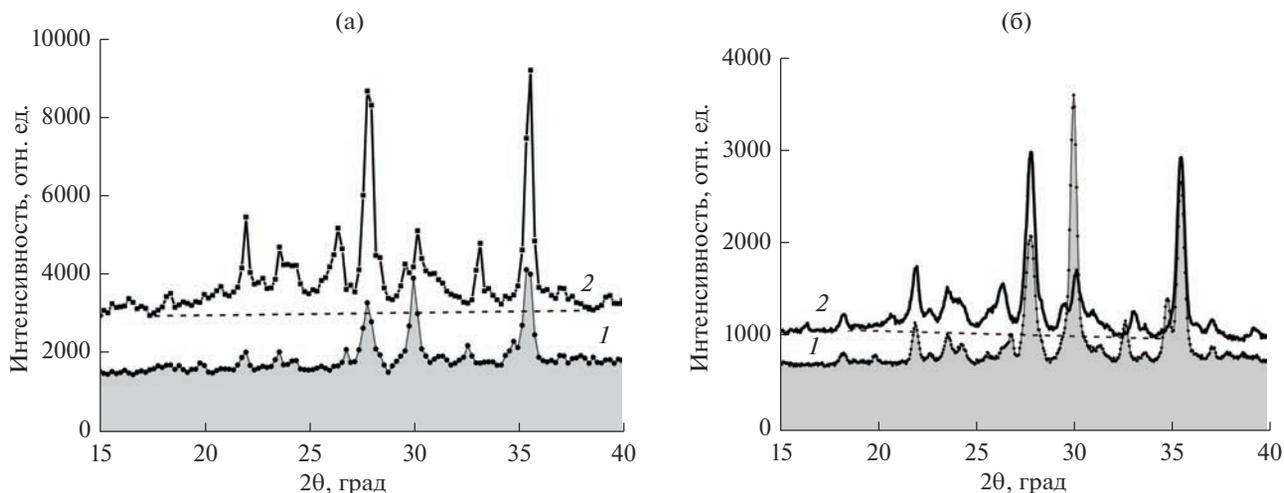


Рис. 3. Дифрактограммы порошковых материалов (а) и образцов (б) в диапазоне 15°–40°: 1 – с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub>, 2 – с добавкой CuS.

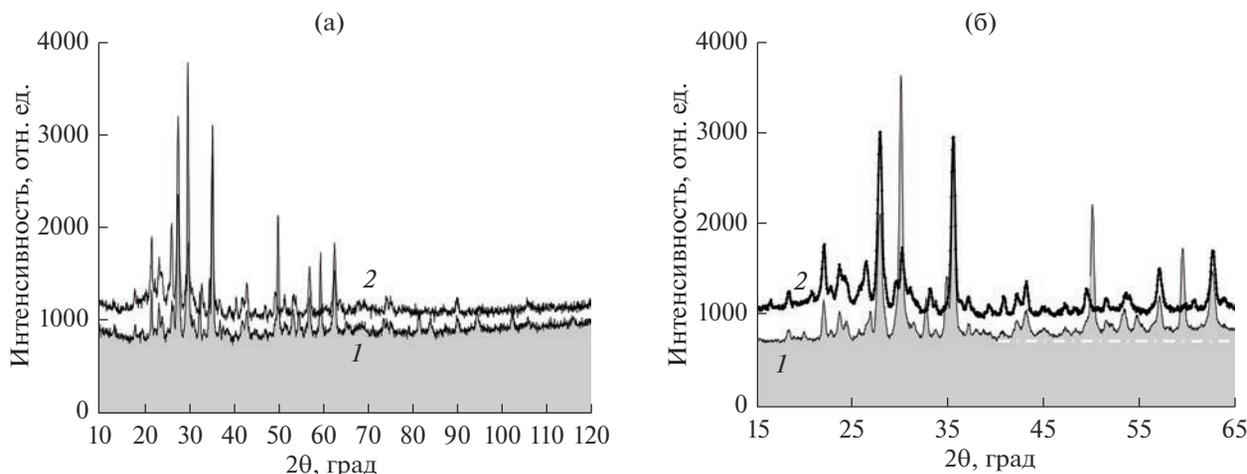


Рис. 4. Дифрактограммы образцов в диапазоне 10°–120° (а) и 15°–65° (б): 1 – с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub>, 2 – с добавкой CuS.

чае флуоресценция ожидается для атомов Fe и Co [11]. Присутствие в материалах кобальта маловероятно. Из данных табл. 1, в которой приведен фазовый состав полученных материалов с относительным содержанием фаз, оцененным в программном обеспечении PDXL 2 (Rigaku), а также несложных математических вычислений следует, что относительное содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 1.5 раза выше в материале с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub>, чем в материале с добавкой CuS.

Как известно, в отличие от базальта, где основными минералогическими составляющими являются алюмосиликаты, основными компонентами базальтового волокна являются SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO и т.д. [12]. Из табл. 1 следует, что количество фаз,

выявленных в полученных материалах, достигает как минимум 11, в т.ч. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CuS.

Оценочно фазовый состав материалов, спеченных из базальтового волокна с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> и CuS, определялся на глубину до 80 мкм для угла дифракции 30°.

Анализируя представленные в табл. 2 результаты с учетом структуры пористого материала (рис. 1в), можно допустить, что поры в нем являются практически открытыми. При средней плотности базальта ~3 г/см<sup>3</sup> расчетная пористость образцов составляет 50–80%.

На рис. 5 представлена микроструктура поверхности базальтового волокна в составе образцов с добавками CuS, CuS + ZrO<sub>2</sub>. Результаты микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) по эле-

**Таблица 2.** Свойства образцов, спеченных при 1075°C

Прочность на сжатие, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Пористость, %
С добавкой сульфида меди			
2.0–2.2	0.8–0.85	0.237–0.376	47–57
С добавками сульфида меди и оксида циркония			
1.9–2.7	0.91–0.93	0.467–0.654	49–54

ментам Si, Cu, Fe, O, S, Ca, Al, Zr вдоль отрезка *AB* (вставка на рис. 6) поверхности волокна в материале с добавками CuS + ZrO<sub>2</sub> подтверждают присутствие фаз, перечисленных в табл. 1.

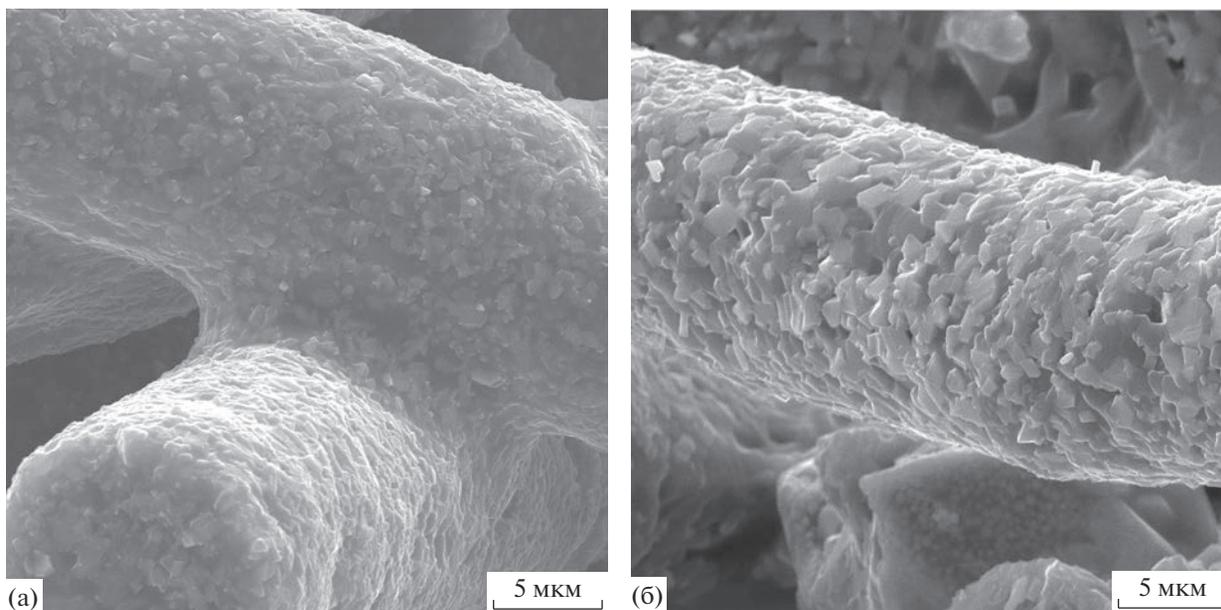
Известно, что основными минералогическими составляющими базальта являются алюмосиликаты – минералы, относящиеся к группам пироксенов и плагиоклазов, представляющие собой твердые растворы переменного состава. Оксиды железа входят преимущественно в состав магнетита, андрадита и других минералов [13]. В источниках [14–17] установлено, что при нагреве базальтового волокна выше 1000°C наблюдается разрушение цепочечных силикатных структур, сопровождающееся образованием низкомолекулярной железосодержащей фазы – гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – и каркасного силиката изоморфного ряда.

В то же время, как указано в работе [16], нагрев выше 1000°C приводит к понижению вязкости аморфной матрицы волокна. Исходя из представленных в [17] результатов по расчету энергии кристаллизации шпинельной, пироксеновой и плагиоклазовой фаз, наиболее вероятным результатом охлаждения является формирование шпинелида.

Это в свою очередь говорит о трех- и двумерном характере роста кристаллов на фиксированном количестве зародышей [18].

Таким образом, кристаллизация в волокнах при охлаждении начинается с формирования зародышей калий-алюмосиликатного шпинелида, выступающих в роли центров кристаллизации и входящих в структуру ортоклаза. Последней в иерархии фаз образуется низкомолекулярная железосодержащая фаза, встроенная в каркасный силикат изоморфного ряда.

Представленные на рис. 6 изображения структуры поверхности базальтового волокна в составе материала образца, полученного спеканием с добавками соединений серы и циркония, а также результаты его МРСА подтверждают сделанные предположения. Из данных МРСА следует, что в исследуемой зоне на поверхности базальтовых волокон формируются области ~100–500 нм, в пределах которых регистрируется увеличение концентрации железа, меди и кислорода (что косвенно указывает на присутствие Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и CuS) на фоне существенного снижения содержания кремния и незначительно алюминия.

**Рис. 5.** Микроструктура поверхности базальтового волокна в составе образцов с добавками CuS (а), CuS + ZrO<sub>2</sub> (б).

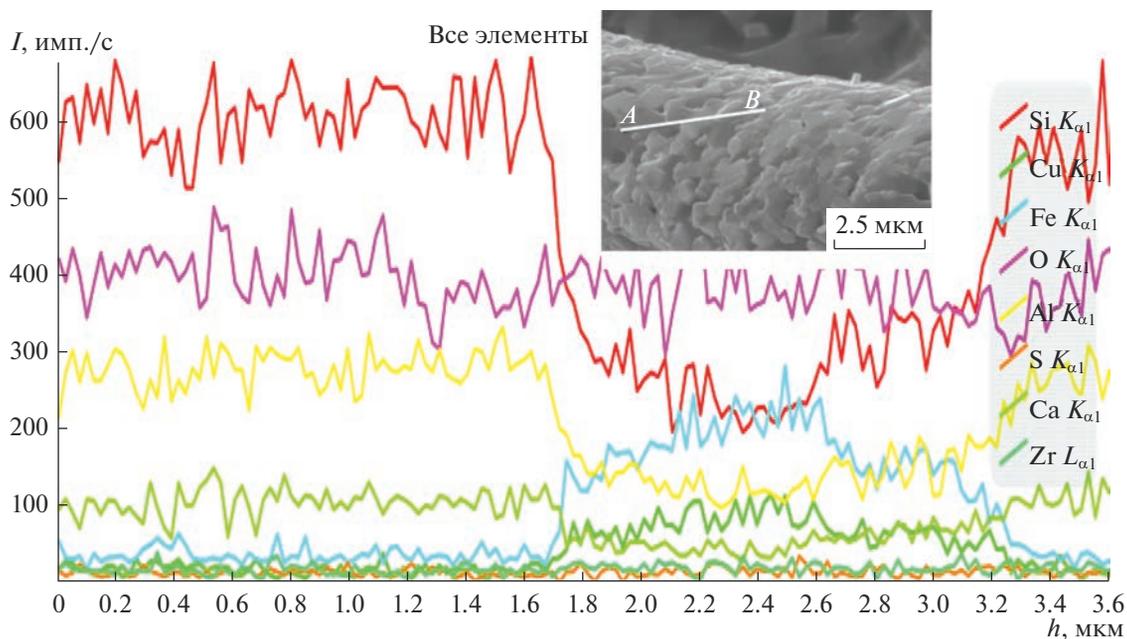


Рис. 6. Результаты МРСА по элементам Si, Cu, Fe, O, S, Ca, Al, Zr поверхности образца с добавками сульфида меди и оксида циркония (на вставке изображение исследуемой области вдоль отрезка AB).

В работе [19] было подчеркнуто, что способность к кристаллизации порошковых стекол, богатых железом, на воздухе снижается из-за поверхностного окисления  $Fe_2O_3$  до  $Fe_3O_4$ . В настоящем исследовании обнаружено, что при спекании базальтового волокна с добавками сульфида меди поверхностного окисления  $Fe_2O_3$  в  $Fe_3O_4$  не происходит (табл. 1). Отсутствие окисления из-за наличия нейтральной атмосферы наблюдали в работе [20]. Следовательно, на поверхности базальтового волокна, согласно механизму, описанному в работе [21], кристаллизация начинается с образования магнетита ( $Fe_3O_4$ ) и ковеллина (CuS), затем кристаллы становятся ядрами для формирования анортита ( $CaAl_2Si_2O_8$ ). В то же время процесс кристаллизации с образованием совокупности кристаллических фаз магнетита ( $Fe_3O_4$ ), ковеллина (CuS) и анортита ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) не только ингибирует поверхностное окисление  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ , но и создает условия для формирования на поверхности большого количества кристаллов размером ~500 нм (рис. 5).

Отличия в морфологии поверхностей базальтового волокна в образцах с добавками CuS и CuS +  $ZrO_2$  (рис. 5) определяют различия в их удельной поверхности. Результаты, представленные в табл. 2, свидетельствуют об увеличении удельной поверхности образцов, спеченных с добавками сульфида меди и оксида циркония в ~2 раза по сравнению с удельной поверхностью образцов без оксида циркония.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования фазовой структуры образцов пористых материалов с жесткой системой микрофильтрационных транспортных пор, полученных спеканием базальтовых волокон, модифицированных оксидом циркония и/или соединением серы, в материале с добавками CuS +  $ZrO_2$  выявлено преобладающее количество более однородной и совершенной кристаллической фазы по сравнению с материалом с добавкой CuS, в котором наблюдается относительно большее количество аморфной фазы.

Установлено, что на поверхности базальтового волокна в спеченном материале с добавками сульфида меди и оксида циркония присутствуют включения кристаллической фазы размерами ~500 нм. В материале с добавками CuS +  $ZrO_2$  наблюдается увеличение удельной поверхности по сравнению с материалом с добавкой CuS. Увеличение удельной поверхности пористого материала перспективно для повышения каталитической активности.

Предполагается, что наличие наноразмерных включений оксида железа ( $Fe_3O_4$ ) и сульфида переходного металла (CuS) в сочетании с преобладанием кристаллической фазы в образцах с добавками CuS +  $ZrO_2$  [5, 6] обеспечат каталитическую активность исследованных пористых материалов, в частности, при алкилировании ароматических углеводородов и превращениях высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти в углекислотной среде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Азаров С.М.* Условия формирования композиционных пористых материалов повышенной прочности на основе алюмосиликатных порошков и базальтовых волокон. Сообщение 1 // Порошковая металлургия: респ. межведомств. сб. науч. трудов. Минск: Беларус. навука, 2018. Вып. 41. С. 90–94.
2. *Петюшик Е.Е., Азаров С.М., Дробыш А.А., Маркова Л.В., Гамзельва Т.В.* Структура и свойства пористых композиционных материалов на основе порошков алюмосиликатов и базальтового волокна // Порошковая металлургия: респ. межведомств. сб. науч. трудов. Минск: Беларус. навука, 2018. Вып. 41. С. 147–152.
3. *Petyushik E., Azarau S., Azarava T., Besarab S., Drobysch A., Sauka J.* Investigation of the Structure and Properties of Ceramic Materials with a Rigid System of Microfiltration Transport Pores Based on Basalt Fibers // *J. Metastable Nanocryst. Mater.* 2022. V. 34. P. 13–18.
4. *Вусихис А.С., Сергеева С.В., Гуляева Р.И., Рябов В.В., Ченцов В.П.* Структурно-чувствительные свойства расплавов и термические свойства стекол системы  $V_2O_5-CaO-Al_2O_3-PbO$  // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 1. С. 102–109. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22010146>
5. *Хисамов Р.С.* Высокоэффективные технологии освоения нефтяных месторождений. М.: Недра, 2004. 638 с.
6. *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К.* Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций // *Росс. хим. журн.* 2008. Т. LII. № 4. С. 41–52.
7. *Каюкова Г.П., Феоктистов Д.А., Вахин А.В., Косачев И.П., Романов Г.В., Михайлова А.Н., Хисамов Р.С.* Преобразования тяжелой нефти в углекислотной среде с использованием природного катализатора — дисульфида железа // *Нефтяное хозяйство.* 2017. № 4. С. 100–102. <https://doi.org/10.24887/0028-2448-2017-4-100-102>
8. *Шишонков Е.М., Стидс Дж., Пыск А.В., Мосунов Е.И., Абдуллаев О.Р., Якунин А.С., Жигунов Д.М.* Структурные исследования микропорошков кубического нитрида бора, активированного редкоземельными элементами // *Порошковая металлургия.* 2011. № 11/12. С. 95–114.
9. *Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Холстинина Н.Н.* Об определении доли кристаллической фазы в аморфно-кристаллических сплавах // *Физика твердого тела.* 2010. Т. 52. Вып. 3. С. 417–423.
10. *Ковалев Д.Ю.* Динамическая рентгенография материалообразующих процессов горения: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Черноголовка. 2021. 249 с. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/dinamicheskaya-rentgenografiya-materialoobrazuyushchikh-protsessov-goreniya>. — Дата доступа: 15.03.2023
11. *Абызов А.М.* Рентгенодифракционный анализ поликристаллических веществ. СПб: СПбГТИ (ТУ), 2008. 95 с.
12. *Энциклопедия неорганических материалов.* Киев: Главная редакция украинской советской энциклопедии, 1977. Т. 1. 840 с.
13. *Стрелов К.К.* Структура и свойства огнеупоров. М.: Металлургия, 1982. 208 с.
14. *Karamanov A., Pelino M.* Crystallization Phenomena in Iron-Rich Glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2001. V. 281. P. 139–151. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00436-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00436-1)
15. *Джигуриц Д.Д., Махова М.Ф.* Основы производства базальтовых изделий. М.: Теплоэнергетика, 2002. 412 с.
16. *Кручинин Ю.Д., Белоусов Ю.Л.* Образование шпинелидов в пироксеновых стеклах, содержащих окислы железа // *Физика и химия стекла.* 1976. Т. 2. Вып. 3. С. 242–245.
17. *Маньлов М.С., Гутников С.И., Липатов Я.В., Похолок К.В., Филимонов Д.С., Лазорак Б.И.* Кристаллизация базальтовых непрерывных волокон в окислительной атмосфере // *Физика и химия стекла.* 2012. Т. 38. № 4. С. 565–573.
18. *Gutnikov S.I., Manylov M.S., Lipatov Ya.V., Lazoryak B.I., Pokholok K.V.* Effect of the Reduction Treatment on the Basalt Continuous Fiber Crystallization Properties // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 368. P. 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.03.007>
19. *Augis J.A., Bennett J.E.* Calculation of the Avrami Parameters for Heterogeneous Solid State Reactions Using a Modification of the Kissinger Method // *J. Thermal. Anal.* 1978. V. 13. P. 283–292. <https://doi.org/10.1007/bf01912301>
20. *Karamanov A., Pisciella P., Pelino M.* The Crystallisation Kinetics of Iron-Rich Glass in Different Atmospheres // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. P. 2233–2237. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00077-7)
21. *Пух В.П., Байкова Л.Г., Киреев М.Ф., Тихонова Л.В., Казанникова Т.П., Синани А.Б.* Атомная структура и прочность неорганических стекол // *Физика твердого тела.* 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 850–855.

УДК 546.03,661.8...621

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ YAG:Nd/SiC ДЛЯ ИНЕРТНЫХ ТОПЛИВНЫХ МАТРИЦ

© 2023 г. Л. С. Алексеева<sup>1</sup>\*, А. В. Нохрин<sup>1</sup>, А. И. Орлова<sup>1</sup>, М. С. Болдин<sup>1</sup>,  
Е. А. Ланцев<sup>1</sup>, А. А. Мурашов<sup>1</sup>, В. Н. Чувильдеев<sup>1</sup>, А. А. Москвичев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>2</sup>Институт проблем машиностроения Российской академии наук,  
ул. Беллинского, 85, Нижний Новгород, 603024 Россия

\*e-mail: golovkina\_lyudmila@mail.ru

Поступила в редакцию 02.11.2022 г.

После доработки 03.03.2023 г.

Принята к публикации 10.03.2023 г.

Изучены теплофизические свойства (теплоемкость, температуропроводность, теплопроводность) образцов мелкозернистых керамических композитов на основе иттрий-алюминиевого граната  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  (YAG:Nd) с различным содержанием карбида кремния  $\alpha$ -SiC. Показано, что коэффициент теплопроводности композитов YAG:Nd/SiC превосходит аналогичные характеристики для композитов  $SeO_2/SiC$  и YAG:Nd/Ni. Установлено, что высокие значения коэффициента теплопроводности обусловлены формированием зеренной микроструктуры с бимодальным распределением зерен по размерам, в которой крупные зерна граната окружены областями с повышенным содержанием высокотеплопроводящей фазы  $\alpha$ -SiC.

**Ключевые слова:** керамика, гранат, композит, теплопроводность

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060027, **EDN:** EKEGJU

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач при замыкании ядерного топливного цикла является разработка инертных топливных матриц (ИТМ) для дожигания плутония и трансмутации минорных актинидов (МА). Перспективным подходом к решению данной задачи является получение композитных материалов керамика/металл (CerMet) [1–5] и керамика/керамика (CerCer) [6, 7], где одним из компонентов является кристаллическое соединение со структурой природных минералов, содержащее МА и/или Pu, а вторым – металл или керамика, нивелирующие недостатки первого компонента (например, низкую теплопроводность, недостаточные механические свойства и т.д.).

В настоящей работе исследуется теплопроводность керамических композитов на основе соединения  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  (YAG:Nd) со структурой иттрий-алюминиевого граната с добавкой карбида кремния. Структура граната выбрана с учетом ее широкого изоморфизма [8, 9], высокой химической и радиационной стабильности [10, 11]. Благодаря этому исследуемые композиты могут в дальнейшем быть подвергнуты прямому геологиче-

скому захоронению без серьезной переработки. Использование SiC обусловлено его высокой теплопроводностью (коэффициент теплопроводности  $\lambda_{SiC}$  (300 K) = 490 Вт/(м K) [12] по сравнению с теплопроводностью иттрий-алюминиевого граната ( $\lambda_{YAG}$  = 3.28 Вт/(м K) [13], а также большей, по сравнению с гранатом, трещиностойкостью (коэффициент трещиностойкости по Палмквисту керамического карбида кремния составляет  $K_{Ic}$  = 5.5–5.7 МПа/м<sup>1/2</sup> [14]).

Важно отметить, что добавление частиц  $\alpha$ -SiC в керамику на основе граната YAG:Nd приводит к повышению стойкости к термоудару [15], что связано с формированием сжимающих внутренних полей напряжений в YAG:Nd/SiC [16]. Это существенно повышает стойкость керамических ИТМ на основе граната к различного рода термоударам [17, 18].

Для получения керамических композитов YAG:Nd/SiC в работе использована технология электроимпульсного (искрового) плазменного спекания (ЭИПС), представляющая собой новый способ высокоскоростного горячего прессования [19]. Преимуществом технологии ЭИПС является

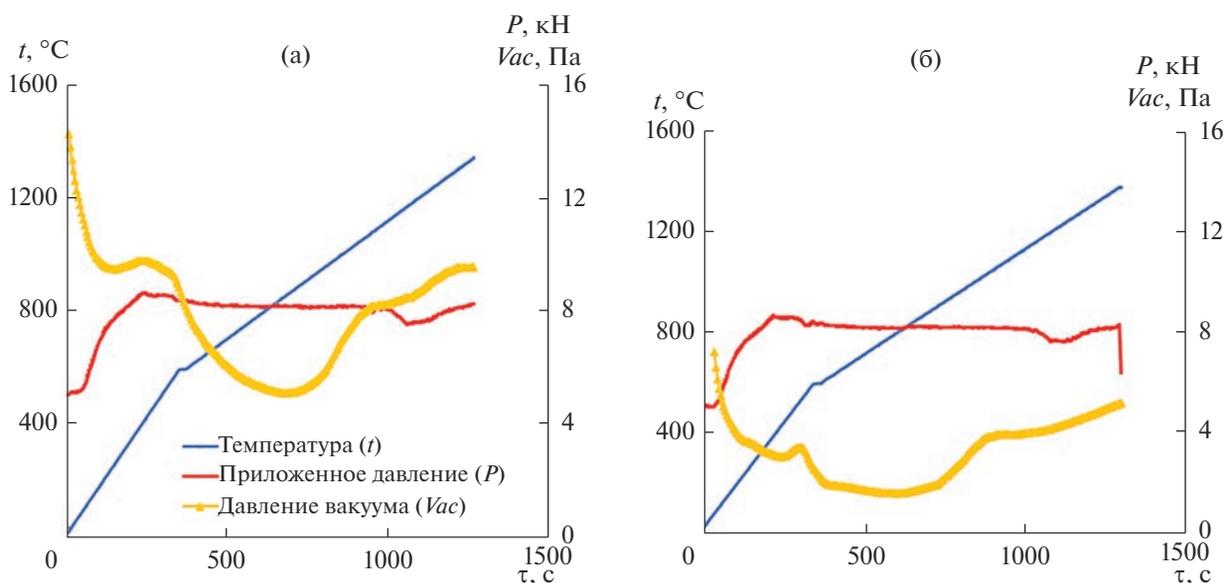


Рис. 1. Диаграммы ЭИПС композитов YAG:Nd с 10 (а) и 40% SiC (б).

возможность снижения температуры спекания и времени выдержки, что позволяет сформировать в керамике мелкозернистую микроструктуру с высокой относительной плотностью [20]. Полученная методом ЭИПС керамика на основе минералоподобных соединений обладает высокой радиационной и гидrolитической устойчивостью [8, 21–24].

Целью работы является исследование теплофизических свойств новых перспективных композитов на основе мелкозернистого граната с различным содержанием  $\alpha$ -SiC.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок граната состава  $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$  (YAG:Nd) получен методом соосаждения. Неодим Nd в структуре граната моделирует поведение Am и/или Cm. Водный раствор, содержащий  $Y(NO_3)_3$ ,  $Nd(NO_3)_3$  и  $Al(NO_3)_3$ , взятые в стехиометрическом соотношении, смешивали с 5%-ным раствором аммиака. Полученную смесь нагревали для дегидратации при  $90^\circ C$ , а затем с целью получения 100% фазы граната сухой порошок выдерживали при 300, 500, 800 и  $1000^\circ C$  в течение 10 ч на каждой стадии. После каждого этапа термостатирования получившийся агломерированный порошок диспергировали в агатовой ступке в течение 5–10 мин.

В качестве объектов исследования выступали образцы керамических композитов на основе граната YAG:Nd с добавкой  $\alpha$ -SiC в количестве 10, 20, 40 об. % от количества YAG:Nd.

Полученные порошки YAG:Nd и частицы  $\alpha$ -SiC размером 0.8–1 мкм (Alfa Aesar) смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 6 в течение 2 ч со

скоростью 300 об./мин. Перемешивание порошков YAG:Nd и  $\alpha$ -SiC осуществляли в спирте. Для уменьшения степени намолта сторонних примесей использовали мелющие шары и фурнитуру из оксида циркония.

Образцы керамических композитов получали на установке Dr. Sinter model SPS-625. Порошки помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 12 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов электрического тока большой мощности (до 3 кА). Нагрев со скоростью  $50^\circ C/мин$  проводили до температуры, соответствующей моменту окончания процесса интенсивной усадки порошков. Температура окончания спекания  $t_s$  не превышала  $1400^\circ C$ , давление составляло 70 МПа. Выдержка при  $t_s$  отсутствовала. Охлаждение образцов проводилось вместе с установкой. Типичная диаграмма ЭИПС “время–температура–приложенное давление–давление вакуума” для композитов YAG:Nd/SiC представлена на рис. 1. Удаление графита с поверхности образцов происходило путем отжига в воздушной печи при температуре  $750^\circ C$ , 2 ч, после чего поверхность образцов подвергалась дополнительной механической шлифовке и полировке.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 (Cu-излучение). Плотность образцов ( $\rho$ ) измеряли при комнатной температуре методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D. При расчете относительной плотности ( $\rho/\rho_{th}$ ) теоретическая плотность ( $\rho_{th}$ ) граната YAG:Nd принималась равной  $4.76 г/см^3$ ,  $\alpha$ -SiC –  $3.21 г/см^3$ .

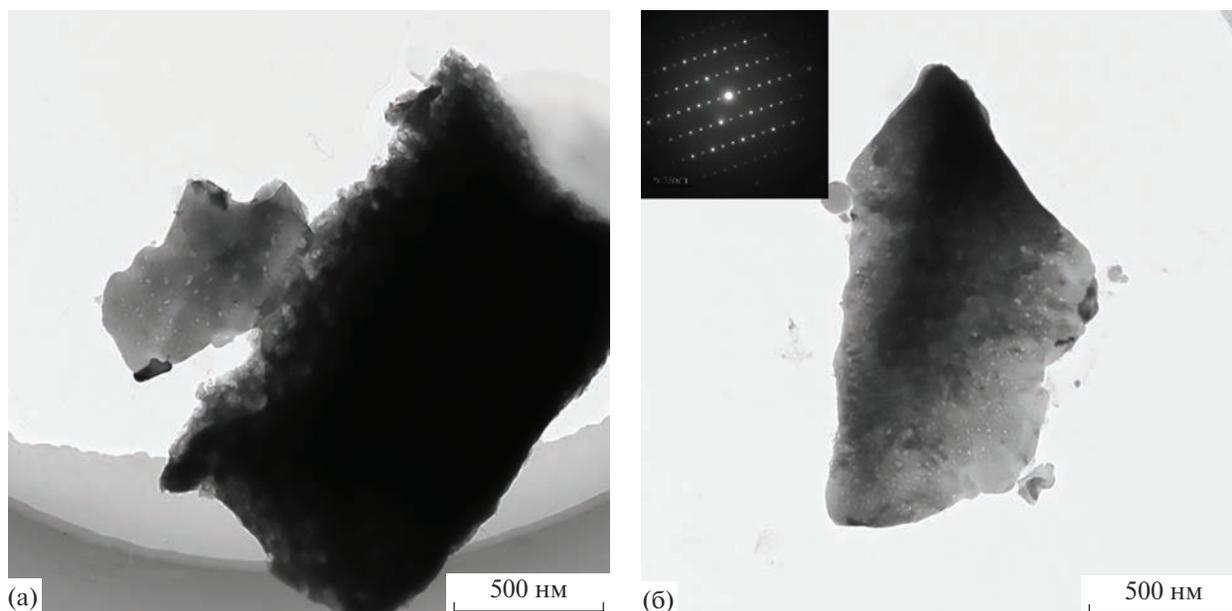


Рис. 2. ПЭМ-снимки агломератов (а) и индивидуальных субмикронных порошков граната (б).

Микроструктуру порошков и композитов изучали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Tescan Vega 2 и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol JEM-2100F.

Коэффициент температуропроводности ( $D$ , м<sup>2</sup>/с) измеряли методом лазерной вспышки на приборе Netzsch LFA 457 MicroFlash (Германия). Для измерения величины  $D$  использовались образцы диаметром 10 мм с предварительно нанесенным графитом. Удельную теплоемкость ( $C_p$ , Дж/(кг К)) измеряли в атмосфере азота в углеродных тиглях на приборе синхронного термического анализа Netzsch 449 F1. В качестве стандарта использовался сапфир. Измерения проводились на предварительно спрессованных порошках. Удельная теплоемкость  $C_p$  рассчитывалась методом отношений. Коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) рассчитывали по формуле:  $\lambda = D\rho C_p$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошки граната в исходном состоянии представляют собой разрушающиеся агломераты, состоящие из индивидуальных субмикронных частиц неправильной формы (рис. 2а). Электронно-микроскопические исследования свидетельствуют о том, что каждая из субмикронных частиц состоит из наночастиц сферической формы размером 20–40 нм (рис. 2б). После перемешивания получали порошковую смесь с равномерным распределением частиц  $\alpha$ -SiC. Морфология и размер частиц YAG:Nd в процессе перемешивания не изменялись. РФА и электронно-микроскопические исследова-

ния не выявили намола сторонних примесей (оксида циркония) при перемешивании порошков.

Методом ЭИПС были изготовлены массивные образцы керамических композитов, не имеющие внешних макродефектов (сколов, трещин). Относительная плотность полученных методом ЭИПС образцов составила 98.1–99.2% от теоретической величины. Абсолютная плотность образцов монотонно уменьшается при увеличении содержания SiC и составляет 4.53, 4.46 и 4.25 г/см<sup>3</sup> для композитов с 10, 20 и 40 об. % SiC соответственно.

По данным РФА, полученные композиты являлись двухфазными. Они состояли из фазы, изоструктурной иттрий-алюминиевому гранату Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (PDF № 82-0575), и фазы карбида кремния SiC (PDF № 74-1302) (рис. 3). Пиков, соответствующих каким-либо примесным фазам, не обнаружено.

На рис. 4 представлены электронные микрофотографии изломов образцов керамических композитов YAG:Nd/SiC. Видно, что светлые частицы SiC достаточно равномерно распределены в объеме образцов с малым содержанием карбида кремния (10–20%), но их средний размер оказывается несколько больше, чем заявлено производителем. Значительная часть наиболее крупных зерен YAG:Nd выкрашивается при изготовлении излома образца (рис. 4а, 4б), что, по нашему мнению, свидетельствует о низкой адгезионной прочности границ YAG:Nd/SiC в спеченных керамических композитах. Как было указано в [15], причиной низкой адгезионной прочности межфазных границ YAG:Nd/SiC могут быть существенно различные характерные температуры спекания гра-

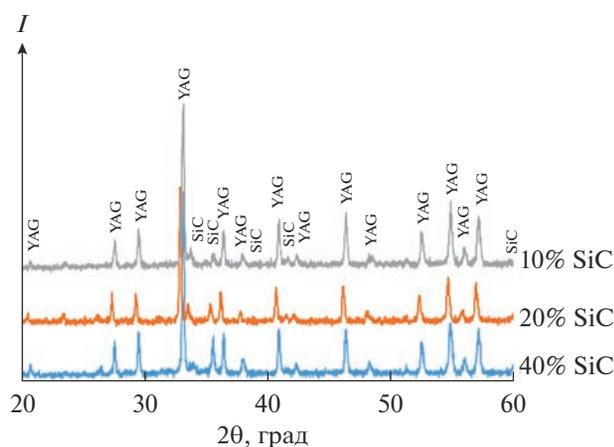


Рис. 3. Диффрактограммы керамических композитов YAG:Nd/SiC.

ната и карбида кремния. В композите с 40% SiC наблюдаются фрагменты зеренной микроструктуры с достаточно крупными зернами размером 10–15 мкм, по границам которых расположены микронные частицы SiC (рис. 4в). Интенсивного выкрашивания крупных зерен граната в образцах керамических композитов YAG:Nd/SiC не обнаружено (рис. 4в).

На рис. 5а представлены температурные зависимости удельной теплоемкости для чистого граната YAG:Nd и композитов YAG:Nd/SiC. Видно, что теплоемкость  $C_p$  образцов керамических композитов YAG:Nd/SiC оказывается выше теплоемкости чистого граната, но корреляции  $C_p$  с содержанием карбида кремния выявить не удалось – зависимости  $C_p(t)$  для всех композитов YAG:Nd/SiC расположены достаточно близко друг к другу (см. рис. 5а).

Значения коэффициента температуропроводности  $D$  композитов YAG:Nd/SiC, определенные методом лазерной вспышки при различных температурах нагрева, представлены на рис. 5б. Зависимости  $D(t)$  имеют монотонно спадающий характер, добавление более 20% SiC приводит к повышению коэффициента  $D$ . В композите YAG:Nd с 10% SiC не наблюдается заметного отличия коэффициента  $D$  от аналогичной величины для чистого граната YAG:Nd.

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности  $\lambda$  образцов композитов, рассчитанного из экспериментальных данных по удельной теплоемкости  $C_p(t)$  и коэффициента температуропроводности  $D(t)$ , приведены на рис. 5в. Для расчета  $\lambda$  была проведена интерполяция зависимостей  $C_p(t)$  в область температур 600–1100°C. Установлено, что коэффициент теплопроводности композитов YAG:Nd/SiC снижается при увеличении температуры от комнатной до 1100°C.

Коэффициент теплопроводности образца керамики на основе чистого граната YAG:Nd составляет ~3.5 Вт/(м К) при 1100°C и оказывается сопоставим с коэффициентом теплопроводности диоксида урана UO<sub>2</sub> (~3.3 Вт/(м К) при 1100°C [25]). Введение более 20% карбида кремния позволило увеличить теплопроводность композитов. При содержании 20 и 40% SiC в композите на основе граната YAG:Nd его коэффициент теплопроводности при 1100°C составляет 4.26 и 5.85 Вт/(м К) соответственно. Значения коэффициента  $\lambda$  для композитов с 20 и 40% SiC при комнатной температуре составляют 7.9 и 10.34 Вт/(м К) соответственно. Таким образом, среднее приращение коэффициента теплопроводности граната YAG:Nd при добавлении 10 об. % SiC при 1100°C составляет ~0.8 Вт/(м К).

Сопоставим полученные значения коэффициента теплопроводности с характеристиками других керамических композитов, полученных методом ЭИПС: CeO<sub>2</sub>/SiC [26] и YAG:Nd/Ni [27].

В работе [26] показано, что увеличение объемной доли частиц  $\alpha$ -SiC в спеченном диоксиде церия приводит к заметному увеличению теплопроводности образцов в области низких температур: при комнатной температуре коэффициент теплопроводности чистого CeO<sub>2</sub> составляет ~6.1 Вт/(м К), а композитов с 10 и 20%  $\alpha$ -SiC – 9.1 и 10.9 Вт/(м К) соответственно. В области высоких температур (1100°C) значительного увеличения коэффициента теплопроводности не наблюдается:  $\lambda(\text{CeO}_2) = 2.2$  Вт/(м К),  $\lambda(\text{CeO}_2-10\% \text{ SiC}) = 2.5$  Вт/(м К),  $\lambda(\text{CeO}_2-20\% \text{ SiC}) = 3.1$  Вт/(м К). Среднее приращение коэффициента  $\lambda$  для оксида церия при  $t = 1100^\circ\text{C}$  составило ~0.6 Вт/(м К) на каждые 10 об. % SiC [26]. Таким образом, добавление частиц карбида кремния в керамику на основе граната YAG:Nd оказывается более эффективным, чем формирование композиционной структуры в керамике на основе оксида церия. При этом следует отметить, что при температуре 1100°C значения коэффициента теплопроводности композитов YAG:Nd/SiC оказываются больше, чем для оксида церия при  $t = 1100^\circ\text{C}$ , хотя при комнатной температуре наблюдается обратная закономерность (теплопроводность образцов на основе CeO<sub>2</sub> оказывается больше, чем образцов YAG:Nd/SiC).

Интересно также отметить, что введение частиц SiC в керамику на основе граната YAG:Nd оказывается более эффективным, чем формирование композиционной структуры в гранате с использованием легкоплавких металлов (см. [27]). Сопоставление полученного в данной работе значения коэффициента  $\lambda$  для образцов YAG:Nd/20% SiC с аналогичным значением для композита YAG:Nd/20% Ni показывает, что при повышенных температурах коэффициент теплопроводности мелкозернистой керамики YAG:Nd с добавкой SiC оказывается

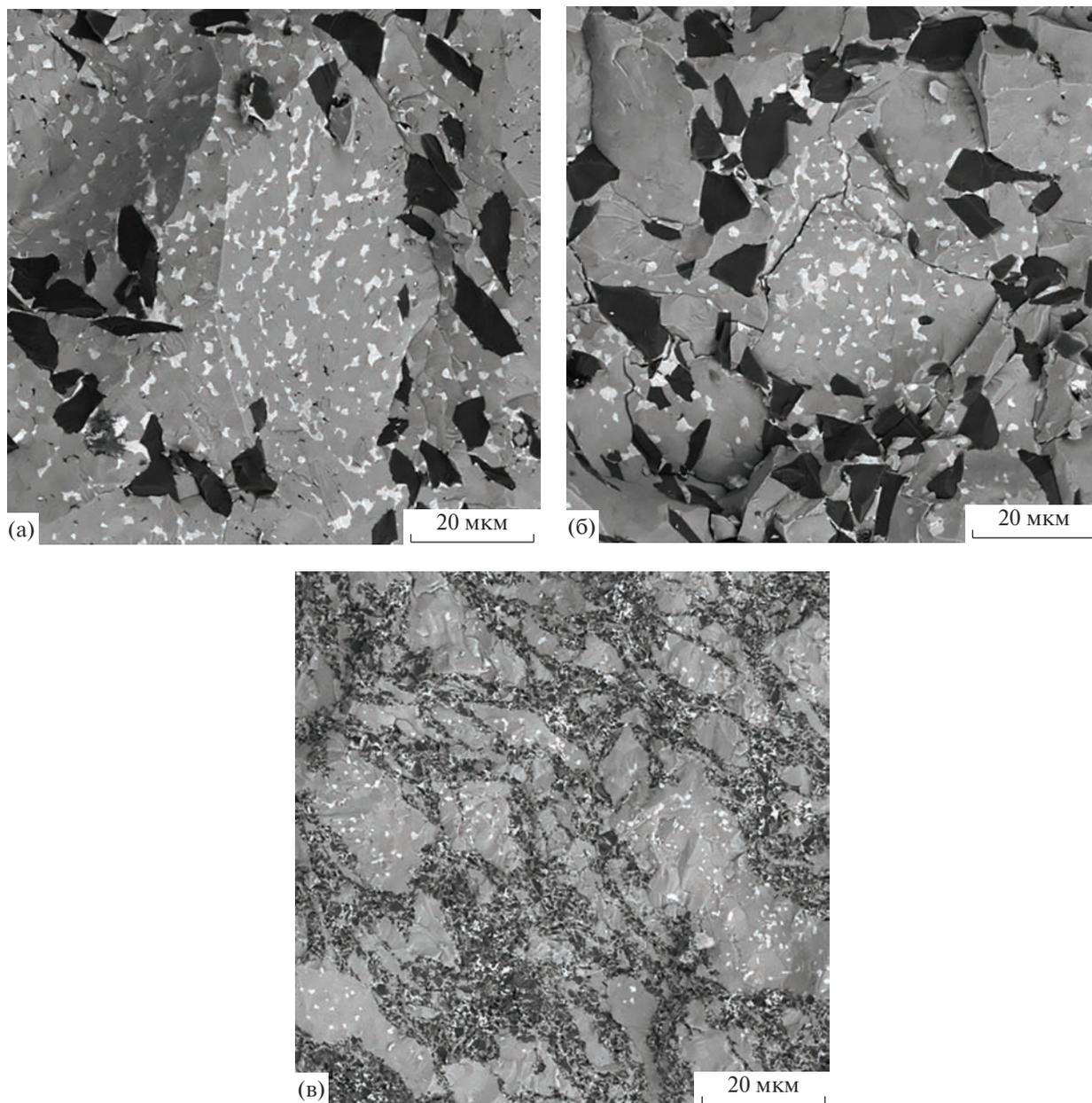
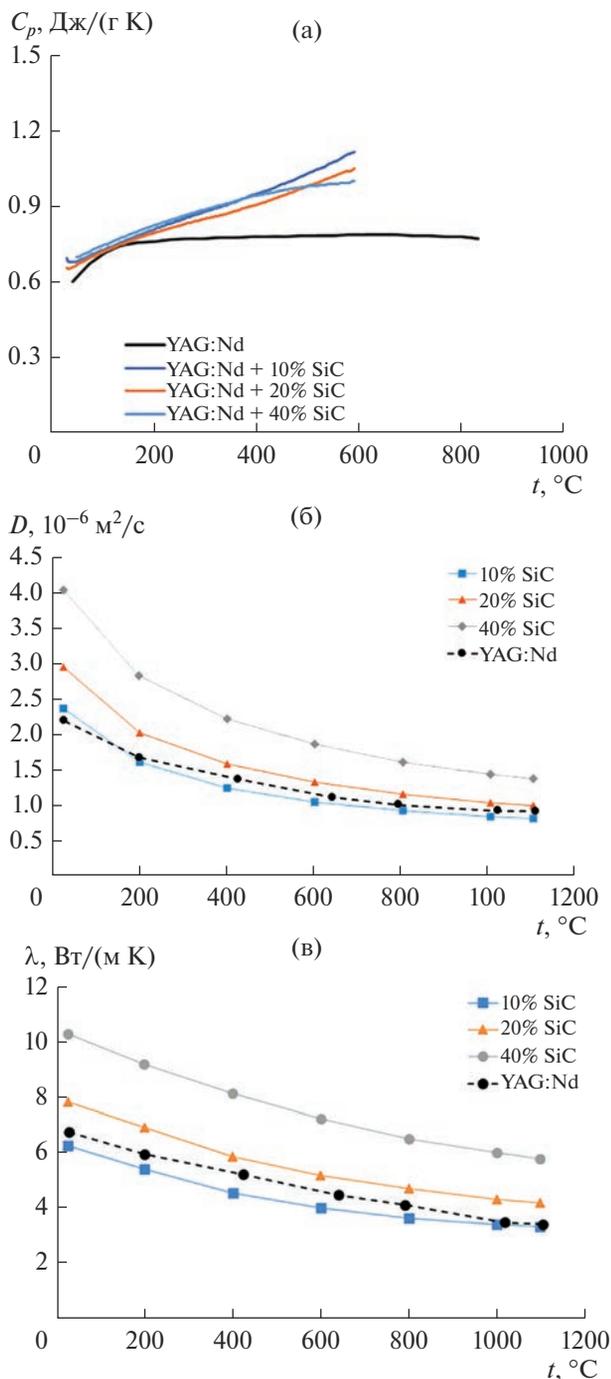


Рис. 4. РЭМ-снимки композитов с 10 (а), 20 (б) и 40% SiC (в).

выше, чем для граната с добавкой Ni (см. рис. 6 в [27]). Полученный результат обусловлен, по нашему мнению, тем, что при спекании композитов YAG:Nd/Ni не удастся обеспечить равномерное распределение легкоплавкой высокотеплопроводящей фазы (Ni) в объеме керамики. Высокая пластичность Ni и низкая смачиваемость частиц граната никелем приводят, в условиях одновременного воздействия повышенных температур ЭИПС и приложенного давления, к перераспределению частиц Ni в тройные стыки границ зерен. Это не позволяет сформировать непрерывную систему межфазных границ с высокой теплопроводностью,

способных обеспечить высокие теплофизические свойства композитов YAG:Nd/Ni. Формирование же при ЭИПС микроstructures с бимодальным распределением зерен по размерам, в которой относительно крупные зерна граната окружены областями мелкозернистой микроstructures с повышенным содержанием SiC (рис. 4), позволяет обеспечить высокую теплопроводность композитов  $\text{CeO}_2/\text{SiC}$  и YAG:Nd/SiC.

В заключение следует отметить, что увеличение содержания частиц SiC более 30–40% является, по нашему мнению, нерациональным ввиду того, что формирование микроstructures с бимо-



**Рис. 5.** Температурные зависимости удельной теплоемкости (а), коэффициента температуропроводности (б) и коэффициента теплопроводности (в) композитов с различным содержанием SiC.

дальным распределением зерен по размерам может приводить к неоднородному распределению внутренних полей напряжений в керамике и, как следствие, к снижению ее стойкости к термоудару (см. [15]). В случае керамических композитов с повышенным содержанием SiC это может приво-

дить к снижению стойкости характеристик керамических ИТМ из-за пониженной адгезионной прочности межфазных границ YAG:Nd/SiC, площадь которых будет увеличиваться при повышении содержания карбида кремния.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ЭИПС получены образцы керамических композитов на основе иттрий-алюминиевого граната  $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (YAG:Nd) с различным (10–40 об. %) содержанием  $\alpha$ -SiC. Композиты имеют высокую относительную плотность (99.0–99.2%) и при содержании карбида кремния более 20 об. % бимодальную зеренную микроструктуру, в которой крупные частицы граната размером 10–15 мкм окружены участками мелкозернистой микроструктуры с повышенным содержанием частиц SiC.

Полученные образцы керамических композитов имеют высокий коэффициент теплопроводности, величина которого при температуре 1100 °C превосходит коэффициент теплопроводности перспективных мелкозернистых композитов YAG:Nd/Ni и  $\text{CeO}_2/\text{SiC}$ . Высокая теплопроводность керамических композитов YAG:Nd/SiC обусловлена, по нашему мнению, формированием микроструктуры, в которой участки с повышенным содержанием высокотеплопроводящей фазы ( $\alpha$ -SiC) образуют замкнутую систему.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 21-13-00308).

Исследования порошков методом ПЭМ проведены на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСИС” при поддержке Минобрнауки России (проект № 075-15-2021-696).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *O'Brien R.C., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Howe S., Atkinson H.* Spark Plasma Sintering of Simulated Radioisotope Materials within Tungsten Cermets // *J. Nucl. Mater.* 2009. V. 39. P. 108–113. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.05.012>
2. *O'Brien R.C., Jerred N.D.* Spark Plasma Sintering of W-UO<sub>2</sub> Cermets // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 433. P. 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.044>
3. *Williams H.R., Ning H., Reece M.J., Ambrosi R.M., Bannister N.P., Stephenson K.* Metal Matrix Composite Fuel for Space Radioisotope Energy Sources // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 433. № 1–3. P. 116–123. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.09.030>
4. *Kamel N., Ait-Amar H., Kamel Z., Souami N., Telmoune S., Ouarezki S.* On the Basic Properties of an Iron-Based Simulated Cermet Inert Matrix Fuel, Synthesized by a Dry Route in Oxidizing Conditions //

- Prog. Nucl. Energy. 2006. V. 48. P. 590–598.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2006.03.004>
5. *Gregg D.J., Karatchevtseva I., Triani G., Lumpkin G.R., Vance E.R.* The Thermophysical Properties of Calcium and Barium Zirconium Phosphate // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 441. № 1–3. P. 203–210.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.05.075>
  6. *Ryu H.J., Lee Y.W., Cha S.I., Hong S.H.* Sintering Behaviour and Microstructures of Carbides and Nitrides for the Inert Matrix Fuel by Spark Plasma Sintering // *J. Nucl. Mater.* 2006. V. 352. P. 341–348.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.089>
  7. *Raison P.E., Haire R.G.* Structural Investigation of the Pseudo-Ternary System  $\text{AmO}_2\text{--Cm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  as Potential Materials for Transmutation // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 320. № 1–2. P. 31–35.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00165-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00165-X)
  8. *Potanina E., Golovkina L., Orlova A., Nokhrin A., Boldin M., Sakharov N.* Lanthanide (Nd, Gd) Compounds with Garnet and Monazite Structures. Powders Synthesis by “Wet” Chemistry to Sintering Ceramics by Spark Plasma Sintering // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 473. P. 93–98.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.02.014>
  9. *Лившиц Т.С.* Изоморфизм актиноидов и РЗЭ в синтетических ферритных гранатах // *Геология рудных месторождений.* 2010. Т. 52. № 1. С. 54–64.
  10. *Томилин С.В., Лизин А.А., Лукиных А.Н., Лившиц Т.С.* Радиационная и химическая устойчивость алюмоиттриевого граната // *Радиохимия.* 2011. Т. 53. № 2. С. 162–165.
  11. *Лившиц Т.С., Лизин А.А., Джанг Дж., Юинг Р.Ч.* Аморфизация редкоземельных алюминатных гранатов при ионном облучении и распаде примеси  $^{244}\text{Cm}$  // *Геология руд. месторождений.* 2010. Т. 52. № 4. С. 297–309.
  12. *Stockmeier M., Sakwe S.A., Hens P., Wellmann P.J., Hock R., Magerl A.* Thermal Expansion Coefficients of 6H Silicon Carbide // *Mater. Sci. Forum.* 2009. V. 600–603. P. 517–520.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.600-603.517>
  13. *Wang J., Xu F., Wheatley R.J., Neate N.C., Hou X.*  $\text{Yb}^{3+}$  Doping Effects on Thermal Conductivity and Thermal Expansion of Yttrium Aluminium Garnet // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. № 12. P. 14228–14235.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.034>
  14. *Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Nokhrin A.V., Popov A.A.* Advanced Materials Obtained by Spark Plasma Sintering // *Acta Astronaut.* 2017. V. 135. P. 192–197.  
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2016.09.002>
  15. *Алексеева Л.С., Нохрин А.В., Каразанов К.О., Орлова А.И., Болдин М.С., Ланцев Е.А., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н.* Исследование механических свойств и стойкости к термоудару мелкозернистой керамики  $\text{YAG:Nd/SiC}$  // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 2. С. 209–214.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168522020017>
  16. *Golovkina L.S., Orlova A.I., Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Lantsev E.A., Nokhrin A.V., Sakharov N.V., Zelenov A.Yu.* Spark Plasma Sintering of High-Density Fine-Grained  $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12} + \text{SiC}$  Composite Ceramics // *Mater. Res. Bull.* 2018. V. 103. P. 211–215.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.042>
  17. *Schneider G.A.* Thermal Shock Criteria for Ceramics // *Ceram. Int.* 1991. V. 17. P. 325–333.
  18. *Bao Y.W., Wang X.H., Zhang H.B., Zhou Y.C.* Thermal Shock Behavior of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  between 200°C and 1300°C // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. P. 3367–3374.
  19. *Tokita M.* Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrializations // *Ceramics.* 2021. V. 4. № 2. P. 160–198.  
<https://doi.org/10.3390/ceramics4020014>
  20. *Orlova A.I.* Crystalline Phosphates for HLW Immobilization – Composition, Structure, Properties and Production of Ceramics. Spark Plasma Sintering as a Promising Sintering Technology // *J. Nucl. Mater.* 2022. V. 559. P. 153407.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153407>
  21. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // *Materials.* 2019. V. 12. № 16. P. 2638.  
<https://doi.org/10.3390/ma12162638>
  22. *Михайлов Д.А., Потанина Е.А., Орлова А.И., Нохрин А.В., Болдин М.С., Белкин О.А., Сахаров Н.В., Скуратов В.А., Кирилкин Н.С., Чувильдеев В.Н.* Исследование радиационной и гидролитической устойчивости керамики на основе фосфата  $\text{Y}_{0.95}\text{Gd}_{0.05}\text{PO}_4$  со структурой ксенотима // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 7. С. 796–802.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21070125>
  23. *Mikhailov D., Orlova A., Malanina N., Nokhrin A.V., Potanina E.A., Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Sakharov N.V., Belkin O.A., Kalenova M.Yu., Lantsev E.A.* A Study of Fine-Grained Ceramics Based on Complex Oxides  $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Sm, Yb) Obtained by Spark Plasma Sintering for Inert Matrix Fuel // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 18595–18608.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.084>
  24. *Alekseeva L., Nokhrin A., Boldin M., Lantsev E., Murashov A., Orlova A., Chuvil'deev V.* Study of the Hydrolytic Stability of Fine-Grained Ceramics Based on  $\text{Y}_{2.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Al}_5\text{O}_{12}$  Oxide with a Garnet Structure under Hydrothermal Conditions // *Materials.* 2021. V. 14. № 9. P. 2152.  
<https://doi.org/10.3390/ma14092152>
  25. *Hargman D.L.* MATPRO-Version11, A Handbook of Materials Properties for Use in the Analysis of Light Water Reactor Fuel Rod Behavior, Idaho National Engineering Lab, 1981.
  26. *Alekseeva L., Nokhrin A., Boldin M., Lantsev E., Orlova A., Chuvil'deev V., Sakharov N.* Fabrication of Fine-Grained  $\text{CeO}_2\text{--SiC}$  Ceramics for Inert Fuel Matrices by Spark Plasma Sintering // *J. Nucl. Mater.* 2020. V. 539. P. 152225.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152225>
  27. *Golovkina L.S., Orlova A.I., Boldin M.S., Sakharov N.V., Chuvil'deev V.N., Konings R., Staicu D.* Development of Composite Ceramic Materials with Improved Thermal Conductivity and Plasticity Based on Garnet-Type Oxides // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 489. P. 158–163.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.03.031>

УДК 542-06;544-22;666.9-16

## КОМПОЗИТЫ КОРУНД/ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТИОНАМИ СТРОНЦИЯ

© 2023 г. Л. И. Подзорова<sup>1</sup>\*, А. А. Ильичёва<sup>1</sup>, О. И. Пенькова<sup>1</sup>,  
В. П. Сиротинкин<sup>1</sup>, О. С. Антонова<sup>1</sup>, М. А. Каплан<sup>1</sup>, М. Г. Фролова<sup>1</sup>

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

\*e-mail: lpodzorova@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 30.01.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 18.05.2023 г.

Получены композиты на основе нанопорошков, прекурсоры которых синтезированы гидролизным золь–гель-методом из 1 М растворов солей  $ZrOCl_2$ ,  $Al(NO_3)_3$ ,  $Yb(NO_3)_3$ ,  $Sr(NO_3)_2$ , количество которых отвечало базовому составу (мол. %):  $50 Al_2O_3$ ,  $50 - n 3Yb-TZP$  (тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный 3%  $Yb_2O_3$ ) и модификатор  $SrO$  в количестве  $n = 1, 3$  и 6%. Проведено исследование влияния количества модификатора на формирование фазового состава, микроструктуры и механические характеристики композитов. Установлено, что введение модификатора определяет смещение фазового перехода  $\theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  в область более высоких температур. Показано, что в процессе спекания исходных наноразмерных порошков *in situ* в температурном интервале 1250–1400°C происходит формирование фаз корунда и гексаалюмината стронция. Определено, что введение модификатора свыше 3% повышает закрытую пористость композитов, снижая параметр прочности с 700 до 450 МПа.

**Ключевые слова:** фазообразование, микроструктура, прочность, трещиностойкость

**DOI:** 10.31857/S0002337X2306012X, **EDN:** EUOHQF

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время керамические материалы на основе тугоплавких оксидов алюминия и циркония активно используются для изготовления деталей технического и медицинского назначения [1–3]. Физико-механические свойства диоксида циркония и оксида алюминия существенно отличаются по параметрам устойчивости к хрупкому разрушению, прочности и теплопроводности. Этот факт обусловил развитие исследований по разработке композиционных материалов на основе данных оксидов, в которых реализуются различные комбинации физико-химических параметров, что способствует расширению областей эксплуатации, например, в условиях динамических нагрузок и высоких температур [4–8]. Как правило, повышения устойчивости к хрупкому разрушению композитов достигают путем введения диоксида циркония в метастабильной тетрагональной форме, стабилизируемой различными катионами (Y, PЗЭ и др.), обладающей эффектом трансформационного упрочнения. Армирование материалов кристаллитами иного габитуса, чем матрица композитов, также способствует повыше-

нию и расширению температурного интервала сохранения высокой устойчивости к хрупкому разрушению за счет переориентации распространения микротрещин, возникающих при нагрузке, что способствует погашению приложенной энергии [9–13].

В работах [14–16] показано, что в процессе термообработки наноразмерных исходных порошков систем  $Al_2O_3-T-ZrO_2$  (тетрагональный диоксид циркония), включающих оксиды кальция и стронция, происходит кристаллизация стабильной формы оксида алюминия и гексаалюминатов стронция или кальция ( $SrAl_{12}O_{19}$  или  $CaAl_{12}O_{19}$ ).

Целью настоящей работы явилось изучение влияния введения различного количества катионов стронция на стадии золь–гель-синтеза прекурсоров порошков систем  $Al_2O_3-ZrO_2-Yb_2O_3$  на формирование фазового состава, микроструктуры и механические характеристики композитов на их основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез предшественников исходных порошков выполняли гидролизным золь–гель-методом. Предварительно готовили 1 М растворы солей

ZrOCl<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Yb(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, количество которых отвечало базовому составу (мол. %) <sup>1</sup>: 50 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 – *n* 3Yb-TZP (тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный 3% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и модификатор SrO в количестве *n* = 1, 3 и 6%. Смесь растворов солей вводили при постоянном перемешивании в осадитель (раствор аммиака), содержащий ПАВ, в качестве которого использовали поливинилпирролидон [16]. Гидрогели высушивали при температуре 180°C, а затем ксерогели термообработывали при температурах 950, 1250 и 1450°C. Порошки и композиты обозначали в соответствии с содержанием SrO – 0, 1, 3 и 6.

Термический анализ ксерогелей проводили на приборе Netzsch STA 409 PC/PG, программное обеспечение которого позволяет представлять результаты в виде кривых ДСК, фиксирующей экзо- и эндоэффекты. Погрешность метода не более 5–7%. Скорость нагрева 10°C/мин.

Для измерения удельной поверхности порошков использовали метод низкотемпературной адсорбции–десорбции (БЭТ) (адсорбционно-структурный анализатор TriStar-3000, фирма Micromeritics, США).

Качественный анализ фазового состава образцов проводили на дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным детектором D/teX фирмы Rigaku (Япония) (CuK<sub>α</sub>-излучение, никелевый фильтр), 2θ = 22°–70°, шаг сканирования 0.02°. Идентификацию фаз проводили по банку рентгенометрических данных PDF2. Соединения идентифицированы по карточкам PDF2: α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> № 035-0121; θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> № 079-1559; [ZrYb] O<sub>2</sub> (тетрагональный) № 075-9645; ZrO<sub>2</sub> (моноклинный) № 081-1544; SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> № 080-1195.

Заготовки для обжига прессовали в виде призм размером 5 × 4 × 32 мм при удельном давлении 200 МПа. Спекание проводили в режиме непрерывного нагрева до 1650°C с выдержкой при этой температуре 1 ч. Относительную плотность и пористость композитов определяли согласно ГОСТ 2409-2014.

Линейную непрерывную усадку образцов измеряли на dilatометре DIL 402 с вакуум-плотной печью (NETZSCH, Германия). Съемка проводилась со скоростью нагрева 10°C/мин до температуры 1700°C в непрерывном токе аргона (70 мл/мин).

Микроструктуру композитов оценивали по снимкам, полученным на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II SBU в режиме BSE – обратно отраженных электронов. Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба в соответствии с ГОСТ Р 57749-2017

“Композиты керамические. Метод испытания на изгиб при нормальной температуре”, используя испытательную машину Instron 5581. Трещиностойкость (параметр K<sub>1c</sub>) рассчитывали, используя величину максимальной нагрузки при изгибе образцов с предварительно нанесенными надрезами. Микротвердость по Виккерсу определяли при нагрузке 2 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные порошки для формования заготовок композитов были получены при температуре 950°C [16]. Порошки имели высокую удельную поверхность, не ниже 50 м<sup>2</sup>/г, что отвечает индивидуальным размерам частиц не более 25 нм.

Результаты термического анализа ксерогелей образцов 0, 1, 3 и 6 представлены на рис. 1. В температурной области от 20 до 300°C наблюдаются эндоэффекты, обусловленные удалением слабосвязанных радикалов. Интенсивный экзотермический эффект, отмечаемый в этой области, соответствует перекристаллизации Al(OH)<sub>3</sub>, что подробно описано в работах [17, 18]. В образце 0 при температуре 937°C фиксируется экзоэффект, отвечающий кристаллизации сложного твердого раствора на основе ZrO<sub>2</sub>, включающего катионы Yb<sup>3+</sup> и Al<sup>3+</sup> [19, 20]. На ДСК-кривых модифицированных составов экзоэффектов, отвечающих кристаллизации твердого раствора на основе ZrO<sub>2</sub>, в явной форме не наблюдается. Однако восходящий подъем кривой может указывать на протекающие экзотермические процессы формирования кристаллических фаз. Данное предположение подтверждается результатами дифрактометрии образцов, полученных при температуре 950°C (рис. 2).

Основной кристаллической фазой всех порошков, полученных при температуре 950°C, является диоксид циркония в псевдокубической форме, на что указывают сильно уширенные дифракционные пики ZrO<sub>2</sub>. Также идентифицируется моноклинная форма ZrO<sub>2</sub>. Содержание этой формы уменьшается в ряду 1, 3, 6, что связано с частичным вхождением катионов стронция в кристаллическую решетку ZrO<sub>2</sub> со стабилизацией ее тетрагональной формы [21].

На кривых ДСК (рис. 1) при температуре выше 1250°C для всех образцов фиксируются слабовыраженные экзоэффекты, которые можно соотнести с кристаллизацией стабильной формы оксида алюминия – корунда (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и гексаалюмината стронция. Интегральная величина экзоэффекта у образца 6 гораздо больше, чем у других, что связано с большим содержанием гексаалюмината стронция. Это определяет смещение соответствующего термоэффекта для образца 6 к температуре

<sup>1</sup> Далее везде мол. %.

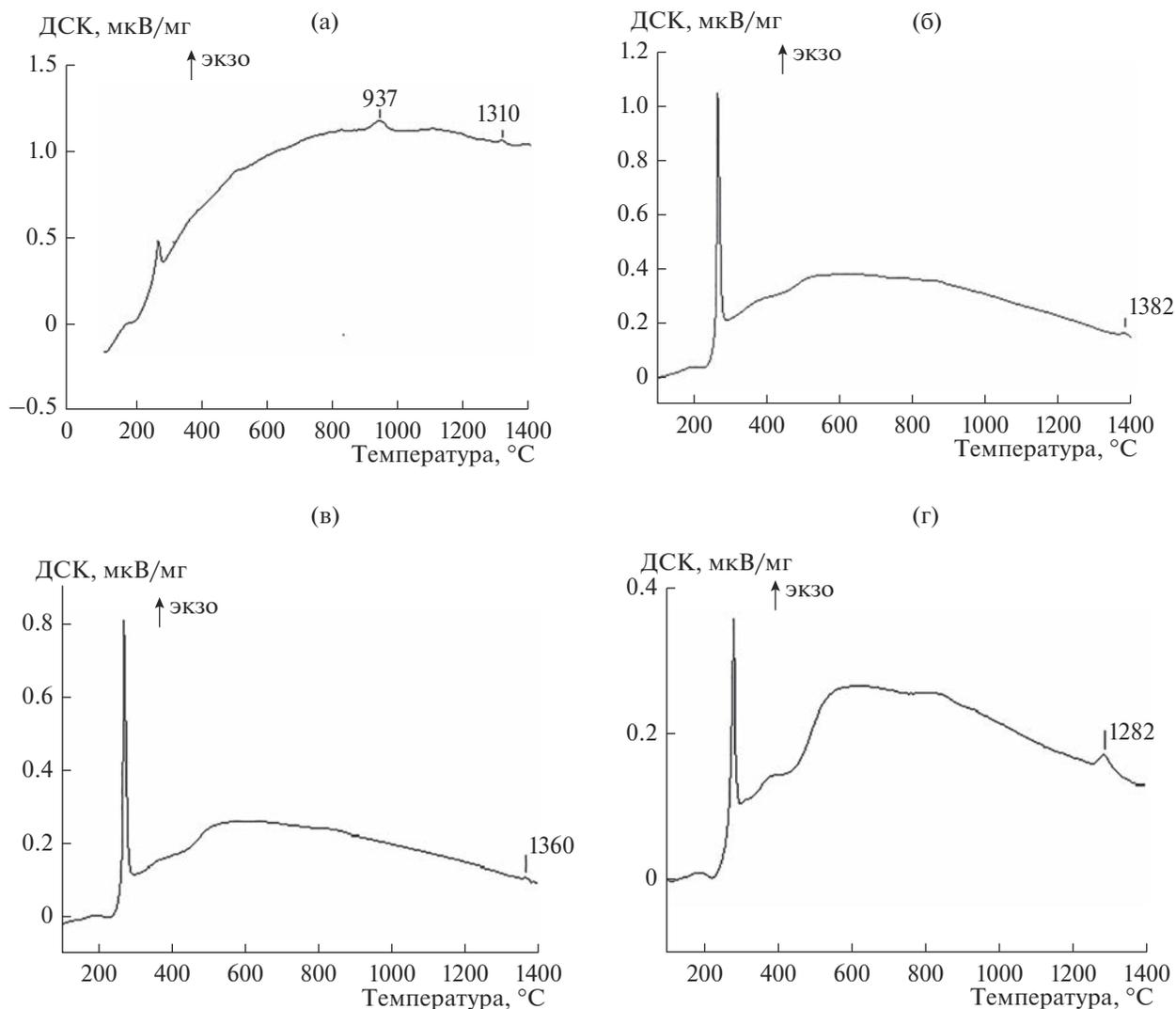


Рис. 1. Результаты ДСК образцов 0 (а), 1 (б), 3 (в), 6 (г).

1282°C. Для образцов 1 и 3 экзоэффекты наблюдаются соответственно при температурах 1382 и 1360°C. Для конкретизации процессов, отвечающих за данные экзоэффекты, были проанализированы фазовые составы порошков, полученных при температурах 1250 и 1450°C. Первая температура соответствует известным данным о переходе метастабильных форм оксида алюминия в стабильную форму [2, 3, 17, 18, 22, 23], а температура 1450°C отвечает завершению процессов кристаллизации всех алюмосодержащих фаз [12, 13, 15, 16, 24].

Результаты дифрактометрического анализа образцов 0, 1, 3 и 6, полученных при температуре 1250°C, представлены на рис. 3. Для всех образцов идентифицируется тетрагональный диоксид циркония.

Поскольку интенсивность рефлексов алюмосодержащих фаз мала из-за низкого коэффициента

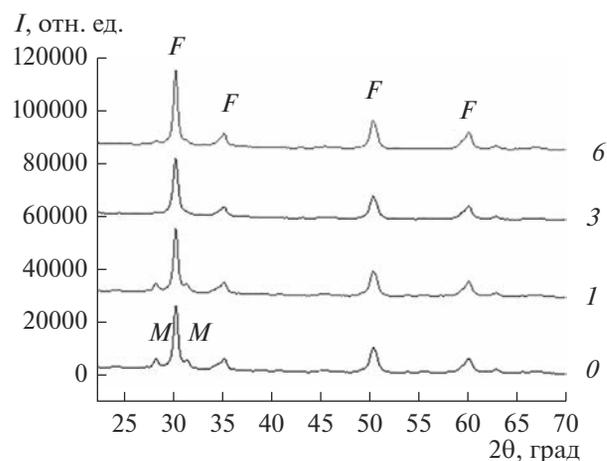


Рис. 2. Дифрактограммы порошков 0, 1, 3 и 6, полученных при температуре 950°C: F –  $ZrO_2$  псевдокубическая форма, M –  $ZrO_2$  моноклинная форма.

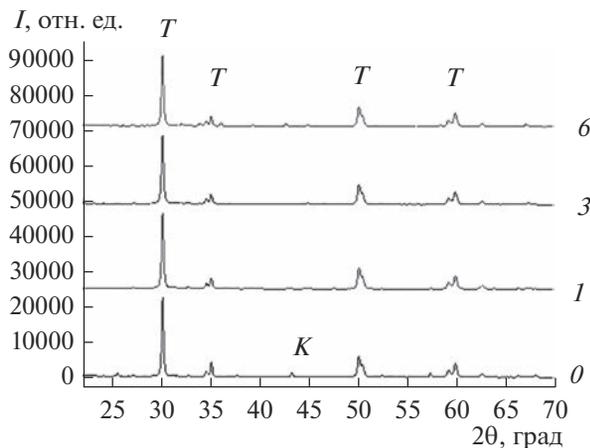


Рис. 3. Дифрактограммы порошков 0, 1, 3 и 6, полученных при температуре 1250°C: T – ZrO<sub>2</sub>, K – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

поглощения  $\mu$  [25], необходимо детальное рассмотрение дифрактограмм в области углов  $2\theta = 32^\circ - 36.5^\circ$ , в которой сосредоточены рефлексы, относящиеся к искомым фазам. На рис. 4 представлены фрагменты дифрактограмм, где находятся рефлексы с 100%-ной интенсивностью для фаз  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. В образцах 0, 1, 3, 6 идентифицируются слабые рефлексы  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, интенсивность которых ослабевают в ряду 1, 3, 6. Это связано с вхождением катионов стронция в дефектную структуру  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2, 18, 23, 26], что способствует постепенной трансформации в гексаалюминат стронция. При повышении содержания катионов Sr преобладающим процессом становится формирование SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Косвенным подтверждением этому служит то, что фаза корунда в ошугимой форме фиксируется лишь в базовом составе, что иллю-

стрирует фрагмент дифрактограммы в области  $2\theta = 25^\circ - 26^\circ$ , в которой находится рефлекс  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с относительной интенсивностью 75%, представленный на рис. 4б.

Результаты дифрактометрического анализа образцов всех составов, полученных при температуре 1450°C, представлены на рис. 5. Преобладающей фазой во всех образцах остается тетрагональный диоксид циркония, также идентифицируется стабильная форма корунда Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В образцах 1, 3, 6 определяется фаза SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, присутствие которой хорошо иллюстрируют фрагменты дифрактограмм в области углов  $2\theta = 32^\circ - 36.5^\circ$  (рис. 5б).

Таким образом, фиксируемый экзоэффект в высокотемпературной области на кривой ДСК отвечает кристаллизации как корунда, так и SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Фазовый состав порошков, полученных при температуре 1450°C, соответствует фазовому составу композитов [2, 15, 16].

С целью уточнения режима спекания проведены дилатометрические исследования образцов 0 и 3 (рис. 6).

На кривых непрерывной усадки видно, что в интервале температур до 1100°C усадочные эффекты не наблюдаются, основные изменения длины образцов происходят в области 1100–1700°C. Изменение длины исходных компактов в интервале 1100–1300°C составляет ~7%, в интервале 1100–1700°C – более 20%. Наиболее ответственным участком для оптимального проведения режима спекания является интервал от 1100°C до конечной температуры 1650°C. Это определило выбор невысокой скорости подъема температуры (1.8°C/мин) в этой области.

После спекания получены образцы с относительной плотностью, близкой к теоретической,

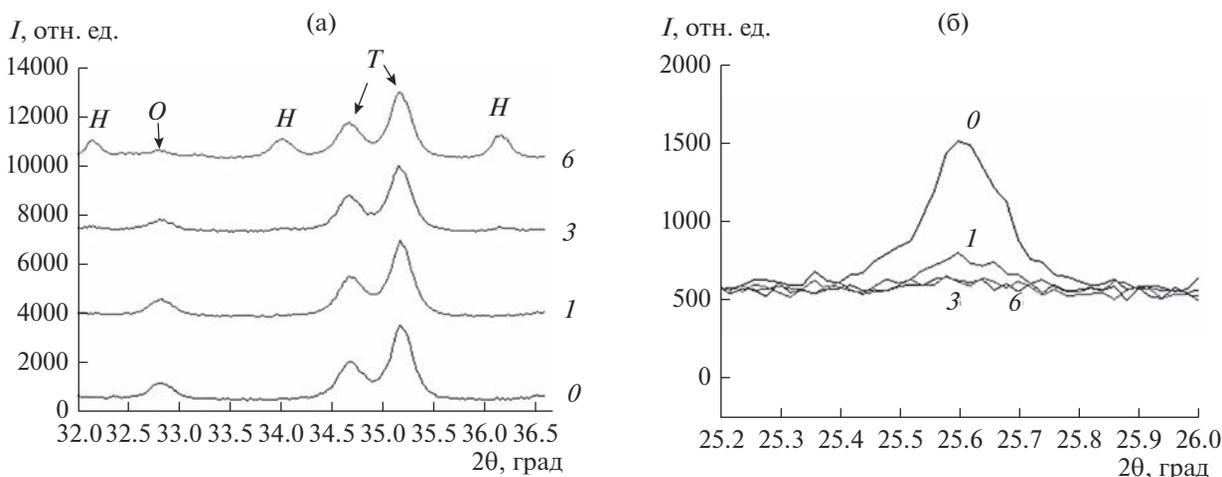
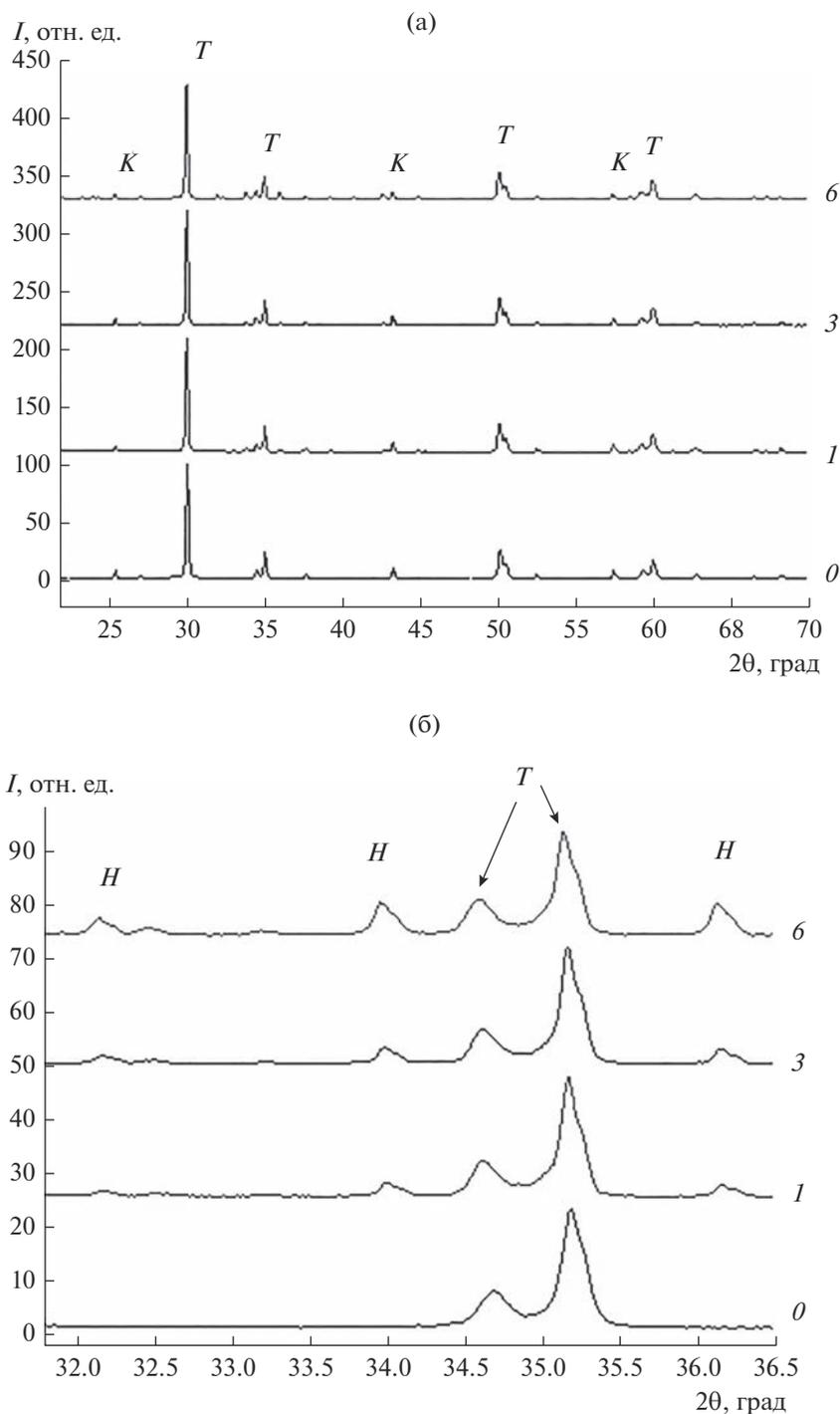


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов 0, 1, 3, 6, полученных при температуре 1250°C, в области углов, отвечающих основным рефлексам  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (а) и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б): T – ZrO<sub>2</sub>, O –  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H – SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>.



**Рис. 5.** Дифрактограммы порошков 0, 1, 3 и 6, полученных при температуре 1450°C (а), и фрагменты дифрактограмм в области углов, отвечающих основным рефлексам  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  (б):  $T$  –  $\text{ZrO}_2$ ,  $K$  –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $H$  –  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ .

кроме образцов с высоким содержанием фазы  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ , что подтверждают результаты, представленные в табл. 1.

Увеличение содержания гексаалюмината стронция определило повышение закрытой пористости композитов. Данное обстоятельство связано с боль-

шим отличием габитусов кристаллизующихся алюмосодержащих фаз – корунда и  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  [11–15].

Микроструктура модифицированных композитов свидетельствует о присутствии фазы  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ , кристаллизующейся в виде зерен призматического габитуса (рис. 7). Количество зерен  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

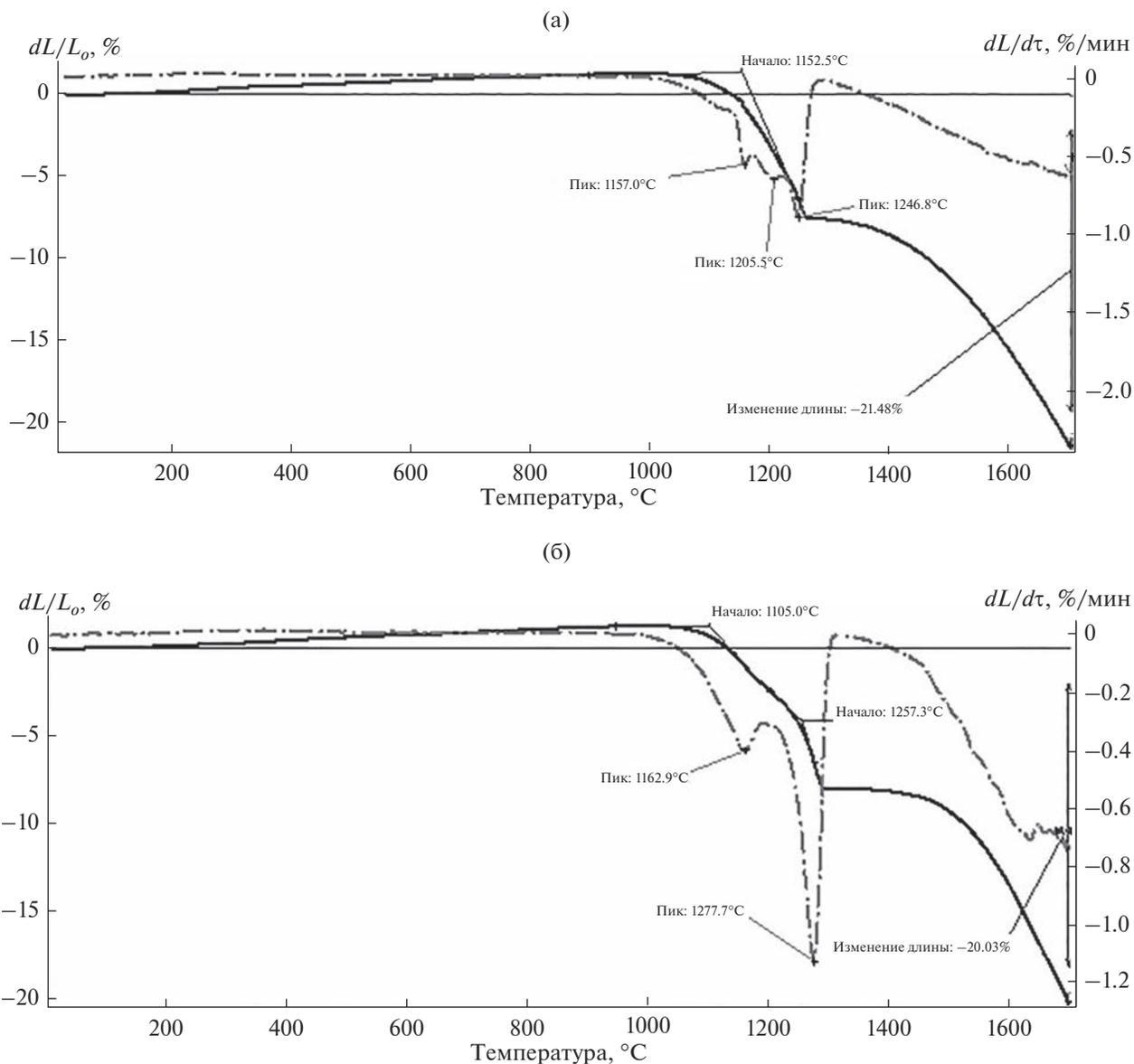


Рис. 6. Вид dilatометрических кривых образцов 0 (а), 3 (б).

возрастает с ростом содержания модифицирующего компонента. Во всех композитах размеры зерен твердого раствора  $T\text{-ZrO}_2$  находятся в интервале 200–300 нм, корунда – до 1000 нм. Призматические зерна  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  имеют в длину от 1500 до 3000 нм, форм-фактор (отношение ширины к длине) составляет около 0.08.

Пористость и фазовый состав композитов оказывают влияние на структуро-чувствительные параметры: прочность и трещиностойкость, что подтверждают результаты измерений, представленные в табл. 2. Изменение прочности при изгибе композитов 3 и 6 соотносится с достигнутой пористостью, повышение которой значительно снижает прочность керамических материалов [2,

Таблица 1. Характеристики полученных композитов (1650°C)

Содержание SrO, мол. %	0	1	3	6
$P_o$ , % ( $\pm 0.01$ )	0.05	0.05	0.06	0.70
$P_z$ , % ( $\pm 0.01$ )	0.95	1.15	1.94	5.10
$\rho_{отн}$ , % ( $\pm 0.1$ )	99.0	98.8	98.0	94.2
$\rho_{отн}$ , г/см <sup>3</sup> ( $\pm 0.01$ )	4.97	4.92	4.88	4.65
$\rho_{теор}$ , г/см <sup>3</sup>	5.025	5.010	4.981	4.938

Примечание.  $P_o$  – открытая пористость,  $P_z$  – закрытая пористость,  $\rho_{отн}$  – относительная плотность,  $\rho_{теор}$  – теоретическая плотность.

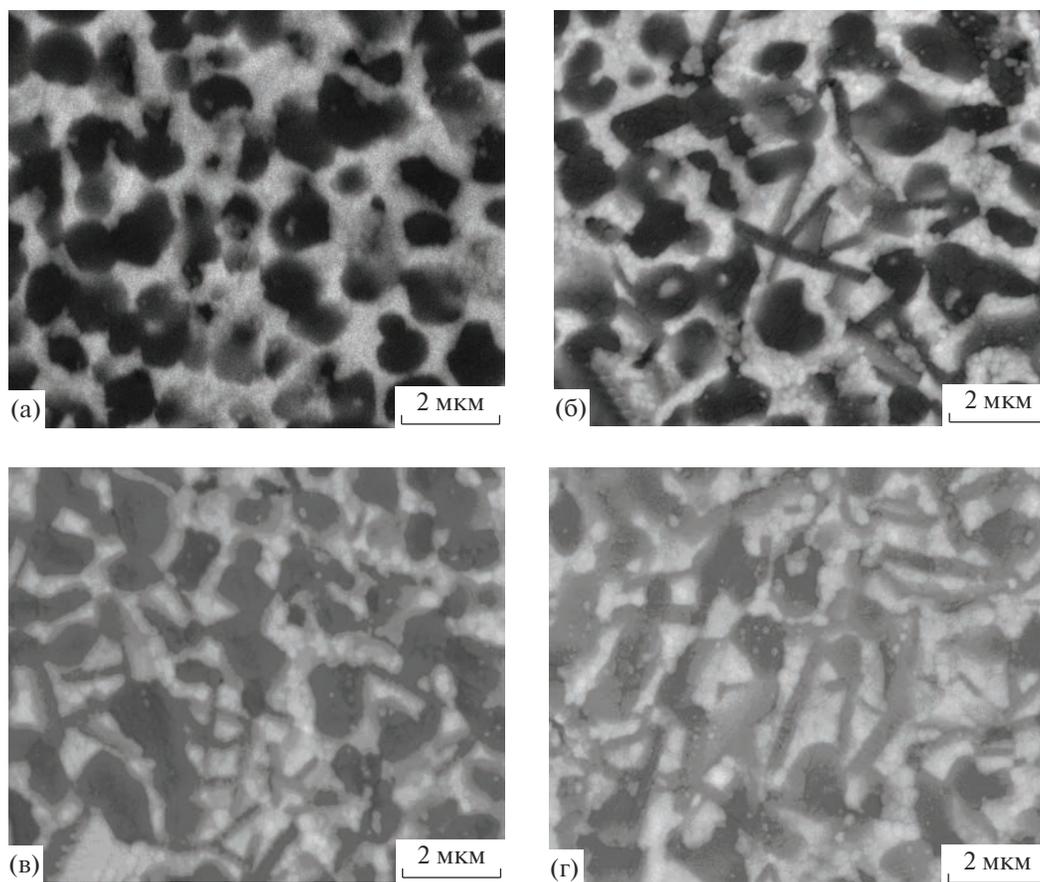


Рис. 7. СЭМ-изображения шлифов композитов 0 (а), 1 (б), 3 (в), 6 (г), полученных после спекания при конечной температуре 1650°C.

Таблица 2. Прочностные характеристики композитов

Содержание SrO, мол. %	0	1	3	6
$\sigma$ , МПа	$700 \pm 50$	$700 \pm 50$	$630 \pm 60$	$400 \pm 70$
$K_{Ic}$ , МПа м <sup>1/2</sup>	$9.5 \pm 0.2$	$10.2 \pm 0.2$	$8.1 \pm 0.3$	*
$HV$ , ГПа	$13.7 \pm 0.2$	$13.5 \pm 0.2$	$13.4 \pm 0.2$	*

Примечание.  $\sigma$  – прочность при статическом изгибе,  $K_{Ic}$  – трещиностойкость, критический коэффициент интенсивности напряжений,  $HV$  – микротвердость по Виккерсу при нагрузке 2 Н.

\* Параметр не измерялся из-за высокой пористости образцов.

4, 14]. Максимальные значения прочностных характеристик в исследованном ряду композитов достигнуты в образцах, содержащих не более 3% модификатора: прочность при изгибе не менее 700 МПа, трещиностойкость  $K_{Ic}$  10 МПа м<sup>1/2</sup>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе исходных наноразмерных порошков, синтезированных гидролизным золь-гель методом, получены композиты, содержащие корунд, тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный 3%  $Yb_2O_3$ , и переменное количе-

ство гексаалюмината стронция. Установлено, что введение катионов стронция определяет смещение перехода  $\theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  в область более высоких температур. Показано, что в процессе спекания исходных наноразмерных порошков *in situ* в температурном интервале 1250–1450°C происходит формирование стабильной формы оксида алюминия (корунда) и гексаалюмината стронция. Определено, что повышение концентрации модификатора до 6%, приводящее к росту содержания гексаалюмината стронция, вызывает снижение относительной плотности композитов до 94%.

Максимальные значения прочностных характеристик в исследованном ряду композитов достигнуты в образцах, содержащих до 3% модифицирующего компонента: прочность при изгибе 700 МПа, а трещиностойкость  $K_{Ic}$  до 10 МПа м<sup>1/2</sup>.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена согласно госзаданию № 075-01176-23-00.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chevalier J., Liens A., Revero H. et al.* Forty Years after the Promise of “Ceramic steel?”: Zirconia Based Composites with a Metal Like Mechanical Behavior // *Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 103. № 3. P. 1482–1513. <https://doi.org/10.1111/jace.16903>
2. *Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С.* Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитгиздат, 2003. 380 с.
3. *Ахунова Д.Р., Попова Н.А., Лукин Е.С., Пашков О.Д., Кучеряев К.А.* Композиционная керамика на основе диоксида циркония для твердотопливных элементов (Обзор) // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2022. Т. 36. № 3. (252). С. 13–15.
4. *Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Брюханова И.И., Лоладзе Л.В.* Новое поколение композитов на основе оксидных порошков // *Перспективные материалы и технологии. Сб. материалов международного симпозиума / Под общ. ред. Рубаника В.В.* 2019. С. 452–454.
5. *Piconi C., Massauro G., Muratori F.* Alumina Matrix Composites in Arthroplasty // *Key Eng. Mater.* 2005. V. 284–286. P. 979–982. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.284-286.979>
6. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Влияние криохимической и ультразвуковой обработки на текстуру, термическое разложение ксерогелей и свойства нанокерамики в системе  $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$  // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 6. С. 654–661. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17060112>
7. *Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Антонова О.С., Смирнов С.В., Тютюкова Ю.Б., Егоров А.А., Смирнов И.В., Коновалов А.А., Баринков С.М., Комлев В.С.* Влияние комплексных добавок на основе оксидов железа, кобальта, марганца и силиката натрия на спекание и свойства низкотемпературной керамики  $ZY-TZP-Al_2O_3$  // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1120–1125.
8. *Chevalier J., Taddei P., Gremillard L. et al.* Reliability Assessment in Advanced Nanocomposite Materials for Orthopedic Applications // *J. Mater. Behavior of Biomed. Mater.* 2011. V. 4 (91.3). P. 303–314. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.10.010>
9. *Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г., Филипов В.Н.* Композиционная керамика корунд/гексаалюминат лантана/алюмооксидное нановолокно // *Неорган. материалы.* 2010. Т. 46. № 4. С. 508–512.
10. *Антонов Д.А., Тарасенко М.А., Павлов С.С., Макаров Н.А.* Композиционная корундовая керамика с армирующими углеродными нанотрубками, модифицированная добавками эвтектического состава // *Стекло и керамика.* 2021. № 6. С. 16–21.
11. *Naga S.M., Elshaer M., Awaad M., Amer A.A.* Strontium Hexaaluminate ZTA Composites: Preparation and Characterization // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 232. P. 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.055>
12. *Черкасова Н.Ю., Батаев А.А., Веселов С.В., Кузьмин Р.И., Стукачев Н.С., Зимоглядова Т.А.* Структура и трещиностойкость керамики на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  с добавкой  $SrAl_{12}O_{19}$  // *Письма о материалах.* 2019. Т. 9. № 2. С. 179–184. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-179-184>
13. *Kern F., Gadow R.* Influence of In Situ Platelet Reinforcement on the Properties of Injection Moulded Alumina-Toughened Zirconia // *J. Ceram. Sci. Technol.* 2011. V. 02 [01]. P. 47–54. <https://doi.org/10.4416/JCST2010-00019>
14. *Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Pen'kova O.I., Alad'ev N.A., Baikin A.S., Kononov A.A., Morokov E.S.* Dispersion Hardening of Composites in the System Aluminum Oxide and Cerium Cation Stabilized Tetragonal Zirconium Dioxide // *Glass Ceram.* 2017. V. 74. № 5–6. P. 204–208. <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9962-8>
15. *Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Баикин А.С., Пенькова О.И.* Высокопрочные керамические композиты тетрагональный диоксид циркония/корунд, содержащие гексаалюминат стронция // *Неорган. материалы.* 2021. Т. 57. № 2 С. 203–207. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2102010X>
16. *Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Коновалов А.А., Кутузова В.Е., Пенькова О.И.* Формирование гексаалюмината стронция в системах оксида алюминия и тетрагонального диоксида циркония, модифицированных катионами стронция // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 55. № 2. С. 154–161. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20020063>
17. *Вольхин В.В., Жарныльская А.Л., Казаков Д.А., Леонтьева Г.В.* Синтез и стабилизация наноразмерной тетрагональной модификации диоксида циркония в алюмооксидной матрице // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. № 7. С. 3–7.
18. *Малецкий А.В., Константинова Т.Е., Беличко Д.Р., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В., Брюханова И.И., Головань Г.Н.* Влияние легирования диоксидом циркония, стабилизированным иттрием, на структуру и свойства керамики на основе  $\theta$ -оксида алюминия // *Физика и техника высоких давлений.* 2021. Т. 31. № 1. С. 63–74.
19. *Yoshimura M., Sung-Tag Oh, Sando M., Niihara K.* Crystallization and Microstructural Characterization of  $ZrO_2(3 \text{ mol } \% Y_2O_3)$  Nano-Sized Powder with  $Al_2O_3$  Contents // *J. Alloys Compd.* 1999. V. 290. P. 284–289. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00213-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00213-3)
20. *Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Шворнева Л.И.* Влияние последовательности осаждения компонентов

- на фазообразование в системе  $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$  // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 9. С. 1086–1089.
21. *Sirotkin V.P., Podzorova L.I., Il'icheva A.A.* Comparative X-Ray Diffraction Study of the  $Yb_2O_3$  Stabilized Zirconia Ceramics Doped with SrO and CaO // Mater. Chem. Phys. 2022. V. 277. P. 125496.
22. *Sirotkin V.P., Shamrai V.F., Samokhin A.V., Alekseev N.V., Sinaiskii M.A.* Phase Composition of  $Al_2O_3$  Nanopowders Prepared by Plasma Synthesis and Heat-Treated // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 4. P. 342–349. <https://doi.org/10.1134/S0020168512040152>
23. *Yen F.S., Lo Y.S., Wen H.L., Yang R.J.*  $\theta$ - to  $\alpha$ -Phase Transformation Subsystem Induced by  $\alpha-Al_2O_3$  in Boehmite-Derived Nano-Sized Alumina Powders // J. Cryst. Growth. 2003. № 249. P. 283–293.
24. *Sarath K.C., Monali M., Chowdary V.A., Ghosh G., Sarika D.* Microstructure and Mechanical Behaviour of SrO Doped  $Al_2O_3$  Ceramics // Mater. Sci. Eng. A, 2019. V. 739. P. 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.038>
25. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Госизд. физ. мат. лит., 1961. 782 с.
26. *Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография и кристаллохимия. М.: Университет (КДУ), 2005. 589 с.

УДК 536.46539.26

## САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СПЛАВА В СИСТЕМЕ Ti–Al–Mn

© 2023 г. П. А. Лазарев<sup>1</sup>, \*, М. Л. Бусурина<sup>1</sup>, О. Д. Боярченко<sup>1</sup>, Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>, А. Е. Сычев<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: lazarev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 15.02.2023 г.

Принята к публикации 16.02.2023 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из смеси  $34.8\text{Ti} + 45.2\text{Al} + 20\text{Mn}$  (ат. %) получен сплав на основе фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{1.25})$ . Установлено влияние относительной плотности исходных образцов на фазовый состав сплава. В случае относительной плотности образцов  $\sim 0.75$  получен однофазный интерметаллидный сплав с пористостью 45%, содержащий  $\sim 2$  мас. % примесной фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Синтез из смеси с относительной плотностью 0.55% приводит к образованию двухфазного сплава, содержащего фазу Лавеса и  $\tau$ -фазу  $\text{Ti}(\text{Al}_{2.68}\text{Mn}_{0.32})$ . Сплав является неравновесным и его отжиг при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч приводит к формированию однофазного сплава на основе фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{1.25})$ . Микротвердость сплава составила  $7.96 \pm 0.8$  ГПа.

**Ключевые слова:** фаза Лавеса  $\text{Ti}(\text{Mn},\text{Al})_2$ , горение, СВС, микроструктура**DOI:** 10.31857/S0002337X23060118, **EDN:** ETWBMD

### ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллидные сплавы в системе Ti–Al подробно исследованы и широко применяются в аэрокосмической промышленности благодаря хорошим прочностным характеристикам, ползучести и стойкости к окислению при высоких температурах [1, 2]. Среди легирующих добавок для повышения пластичности рассматриваемых сплавов при комнатной температуре Mn является одной из наиболее эффективных [3–7]. В работах [5–7] показано, что увеличение пластичности может быть также достигнуто при введении в Ti–Al легирующих элементов, таких как Cr и V.

Отмечается [8], что введение Mn в  $\gamma$ -TiAl ограничивается  $\sim 2$  ат. %. При содержании в  $\gamma$ -TiAl более 5 ат. % Mn пластичность сплава при комнатной температуре падает, что, возможно, связано с образованием фазы  $\text{Ti}_3\text{Al}_3\text{Mn}_2$  [9]. Эта фаза имеет структурный тип  $\text{MgZn}_2$  (пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ), аналогичный фазе  $\text{TiAlMn}$  [10], и отличается от нее параметрами элементарной ячейки вследствие дефицита Mn [9]. Растворимость Al в  $\text{TiMn}_2$  составляет 30 ат. % при  $1000^\circ\text{C}$  и достигает 42 ат. % при  $1200^\circ\text{C}$  [11]. Таким образом, соединение  $\text{Ti}(\text{AlMn})_2$  является не тройной фазой, а твердым раствором Al в  $\text{TiMn}_2$ .

В [12, 13] показано, что увеличение содержания Mn в  $\text{Al}_3\text{Ti}$  до 14 ат. % позволяет повысить пластич-

ность сплава  $\text{Ti}_{25}\text{Mn}_{14}\text{Al}_{61}$  при изгибе до 0.4% при комнатной температуре. Образование фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  подробно изучено [14] при  $x = 0.01–0.67$  при  $900^\circ\text{C}$ . Методом рентгеноструктурного анализа синтезированных сплавов показано, что во всем исследованном интервале концентраций  $x = 0.01–0.6$  образуется фаза Лавеса (структурный тип  $\text{MgZn}_2$ ). Методом функционала плотности была рассчитана структурная стабильность  $\text{Ti}(\text{Mn}_{1-x}\text{Al}_x)_2$  ( $x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.500, 0.625, 0.750, 0.875, 1.0$ ). Установлено, что при  $x < 0.375$  атомы Al замещают атомы Mn в позициях  $2a$ , в то время как при  $x = 0.375–0.625$  в позициях  $6h$ . В [15] показано, что содержание Al в фазе Лавеса  $\text{Ti}(\text{AlMn})_2$  зависит от температуры отжига и составляет 32 и 35 ат. % при 800 и  $1000^\circ\text{C}$  соответственно.

В [16] экспериментально исследована кристаллизация сплавов в системе Ti–Al–Mn. Показано, что в сплавах с соотношением Ti : Al, равным 1.14, и содержанием 5, 10, 20 и 30 ат. % Mn формируются фазы  $\gamma$ -TiAl,  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\beta$ -Ti и  $\text{Ti}(\text{Mn},\text{Al})_2$ .

Сплавы Ti–Al–Mn могут быть получены различными методами: плазменно-дуговой плавкой [12, 13, 16–20], вакуумной индукционной плавкой [21, 22] и методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [23, 24]. Так, в работе [23] показана возможность получения сплава Ti–Al–Mn состава (ат. %)  $37.5\text{Ti}–37.5\text{Al}–25\text{Mn}$

**Таблица 1.** Элементный состав реакционных смесей и фазовый состав синтезированных сплавов в системе Ti–Al–Mn

Смесь	Состав реакционной смеси, моли	Относительная плотность, %	Содержание элементов ат. %			Фазовый состав продукта
			Ti	Al	Mn	
1	Ti + Al + 0.67Mn [23]	0.60	37.5	37.5	25	Ti(Al <sub>2.68</sub> Mn <sub>0.32</sub> ) Ti(Mn <sub>0.75</sub> Al <sub>1.25</sub> ) Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>
2	Ti + 0.86Al + 0.98Mn		35.1	30.4	34.5	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> β-Mn Ti(Mn <sub>0.86</sub> Al <sub>1.14</sub> )
3	Ti + Al + 0.5Mn		40	40	20	Ti(Mn <sub>0.86</sub> Al <sub>1.14</sub> ) Ti(Al <sub>2.68</sub> Mn <sub>0.32</sub> ) Ti Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>
4	Ti + 1.3Al + 0.58Mn	0.60	34.8	45.2	20	Ti(Mn <sub>0.75</sub> Al <sub>1.25</sub> ) Ti(Al <sub>2.68</sub> Mn <sub>0.32</sub> )
		0.72	34.8	45.2	20	Ti(Mn <sub>0.75</sub> Al <sub>1.25</sub> )

с образованием многофазного продукта, содержащего интерметаллидные соединения Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>, Ti(Mn<sub>0.75</sub>Al<sub>1.25</sub>), Ti(Al<sub>2.68</sub>Mn<sub>0.32</sub>) (табл. 1). При СВС этой смеси достигается максимальная температура горения 950°C. При этом не происходит полного взаимного растворения титана, марганца и алюминия, что способствует образованию промежуточных интерметаллических фаз.

Сплавы, полученные в работе [24], содержат фазы γ-TiAl и α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al. При этом объемная доля фазы α<sub>2</sub>-Ti<sub>3</sub>Al в сплаве TiAl–2Mn составляет ~17 ат. %. Сплав на основе Ti–Al–Mn, синтезированный методом СВС [23], многофазный и имеет высокую пористость. Для преодоления этой проблемы и снижения пористости необходимо проводить синтез в условиях изостатического сжатия – используя метод СВС-прессования [25, 26].

Данная работа посвящена исследованию сплавов состава (ат. %) 35.1Ti–30.4Al–34.4Mn, 40Ti–40Al–20Mn и 34.8Ti–45.2Al–20Mn, полученных методом СВС, изучению структуры и фазового состава в зависимости от условий синтеза с целью получения однофазных образцов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов применялись порошки металлов Mn (~40 мкм, Mn998, 99.8 мас. %), Ti (ПТМ, <60 мкм, 99.2 мас. %) и Al (АСД-4, <20 мкм, 99.2 мас. %). Из порошков готовились реакционные смеси, отмеченные на изотермическом сечении диаграммы Ti–Al–Mn (рис. 1), состав которых представлен в табл. 1.

Порошковую смесь получали сухим перемешиванием в барабанной мельнице со стальными шарами в течение 3 ч. Соотношение массы шаров диаметром 1 мм к массе шихты составляло 2.5 : 1. В результате смешения порошков формировались агломераты. Из смеси при помощи гидравлического пресса прессовались образцы цилиндрической формы массой 25 г, диаметром 30 мм, с относительной плотностью 0.60. С целью увеличения относительной плотности до 0.72 проводили дополнительное прессование образцов на гидравлическом прессе под нагрузкой в 100 МПа.

СВС проводили в реакционной камере, оборудованной печью сопротивления. Перед экспериментами камеру вакуумировали и затем заполняли аргоном Ar до давления 1 атм. Образцы нагревали до инициирования реакции СВС. После инициирования горения печь отключали, образцы оставались в печи до ее остывания.

Температуру образца регистрировали термпарой (тип А1) с использованием модуля АЦП L-780М с частотой 400 кГц и компьютера.

Анализ фазового состава продуктов горения проводили на дифрактометре ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-излучение). Микроструктуру синтезированных сплавов изучали на микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 с системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford Instruments.

Для исследования динамики фазовых превращений использовали метод рентгеновской дифракции с разрешением по времени (TRXRD), позволяющий в реальном времени регистрировать изменения фазового состава [27]. Исследова-

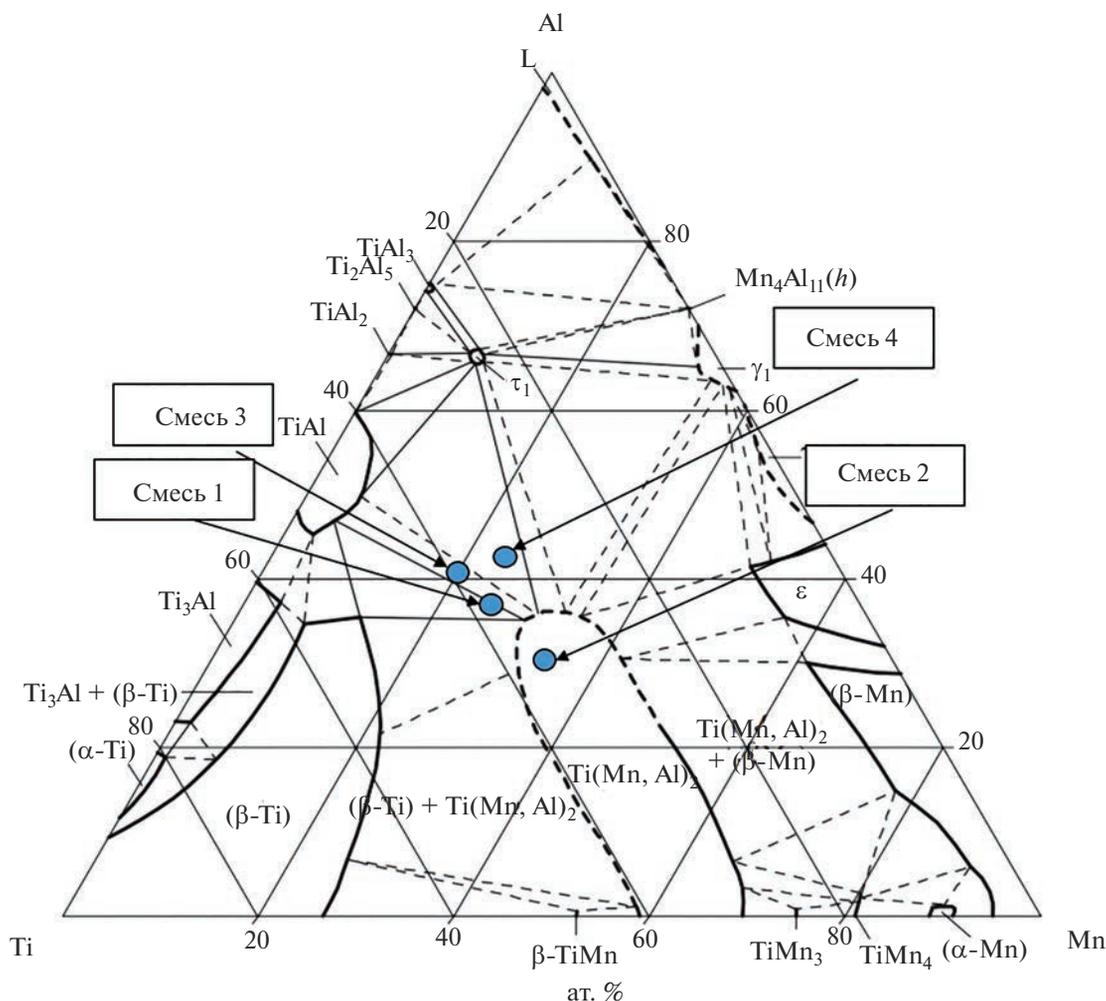


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы состояний системы Ti–Al–Mn при 1000°C.

ния проводили на излучении  $\text{CuK}\alpha$ , в качестве монохроматора использовался пиролитический графит. Время экспозиции составляло 1 с.

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах с точностью  $10^{-4}$  г в дистиллированной воде. Микротвердость  $H_{\mu}$  измеряли на приборе ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 3450-76 при нагрузке 1 Н и времени выдержки 10 с. Испытания на прочность при сжатии проводили на 5 образцах с относительной плотностью 0.72 на установке Instron-1195.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СВС смесей 2 и 3 приводит к формированию многофазных продуктов, содержащих интерметаллидные соединения  $\text{Mn}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{1.25})$ ,  $\text{Ti}(\text{Al}_{2.68}\text{Mn}_{0.32})$  и металлы Ti и Mn (табл. 1). Кроме того, присутствуют неполностью прореагировав-

шие частицы марганца и титана, что указывает на недостаточное количество выделяющегося в процессе синтеза тепла. В случае горения смеси 4 получен преимущественно однофазный продукт, причем его состав зависел от относительной плотности исходного образца (табл. 1).

На рис. 2 представлены фотографии образца, спрессованного из реакционной смеси 4 с относительной плотностью 0.72, до и после СВС. Образец после синтеза сохраняет исходную форму и размеры. Плотность образца составила  $2.74 \text{ г/см}^3$ , пористость – 45%.

Из температурного профиля процесса горения образца с относительной плотностью 0.72 (рис. 3) следует, что после нагревания со скоростью  $1.8^\circ\text{C/с}$  до  $550^\circ\text{C}$  происходит инициирование СВС. Максимальная температура горения составила  $1150^\circ\text{C}$ . Стоит отметить, что дополнительное уплотнение образца от относительной плотности 0.6 до 0.72 понижает температуру инициирования реакции на  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Волна горения распространяется вдоль

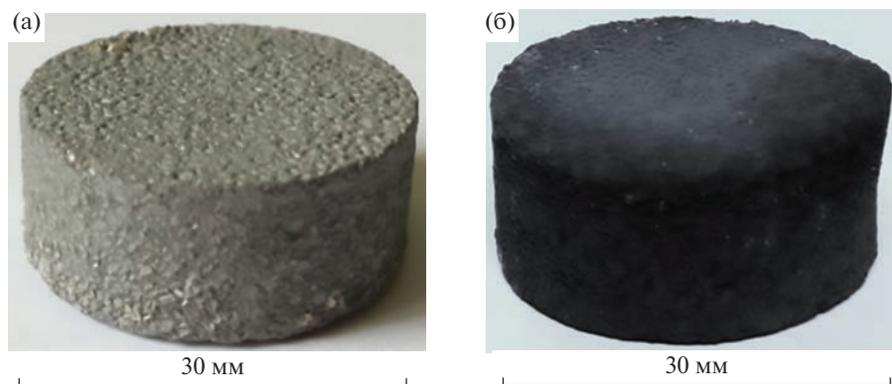


Рис. 2. Образцы до (а) и после (б) СВС.

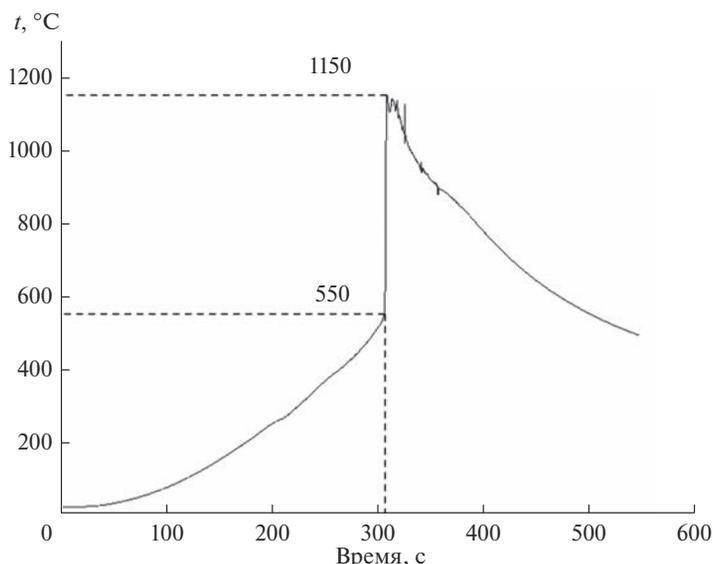


Рис. 3. Температурный профиль горения образца с относительной плотностью 0.72 состава 34.8Ti–45.2Al–20Mn (ат. %).

продольной оси образца во фронтальном режиме со скоростью 6.6 мм/с.

При исследовании динамики фазообразования методом рентгеновской дифракции с разрешением по времени (рис. 4) при нагреве образца в среде гелия (1 атм) от комнатной до температуры инициирования СВС зафиксированы только рефлексы исходных реагентов – Ti, Al и Mn. При прохождении волны экзотермической реакции, которая инициируется при температуре, близкой к плавлению Al (655°C), рефлексы исходных реагентов исчезают за время, не превышающее 1 с. После исчезновения рефлексов исходных реагентов на дифракционном поле через 1 с возникают рефлексы  $\tau$ -фазы  $\text{TiAl}_{2.68}\text{Mn}_{0.32}$  и фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Mn},\text{Al})_2$ .

РФА синтезированного образца с относительной плотностью 0.72 показал (рис. 5), что сплав содержит фазу Лавеса  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{1.25})$  (PDF 2 #76-6381, пр. гр.  $R\bar{6}_3/mmc$ ) с параметрами элементарной

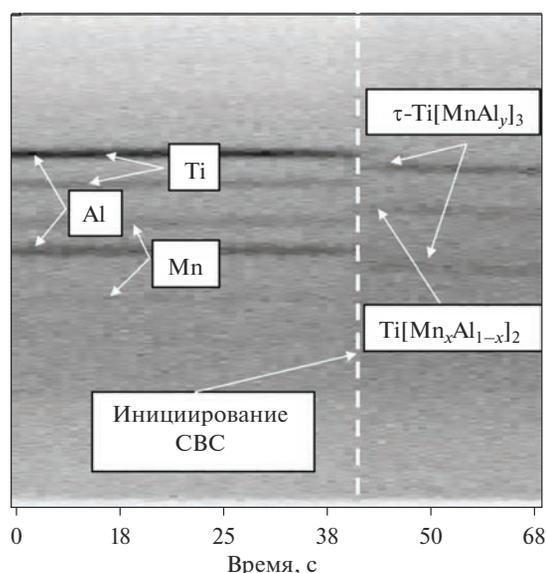


Рис. 4. Последовательность дифрактограмм при горении смеси 4.

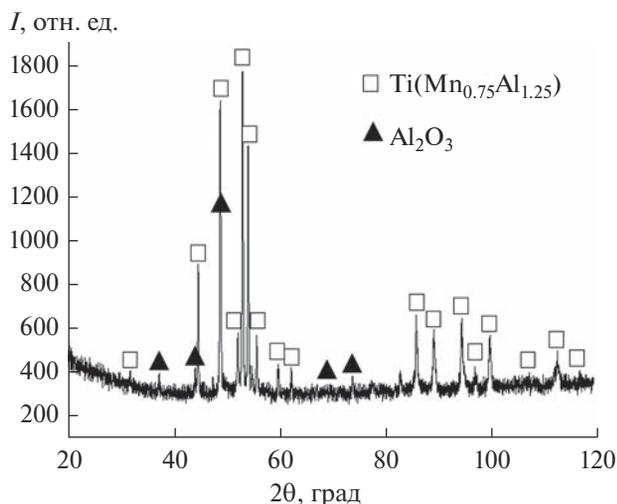


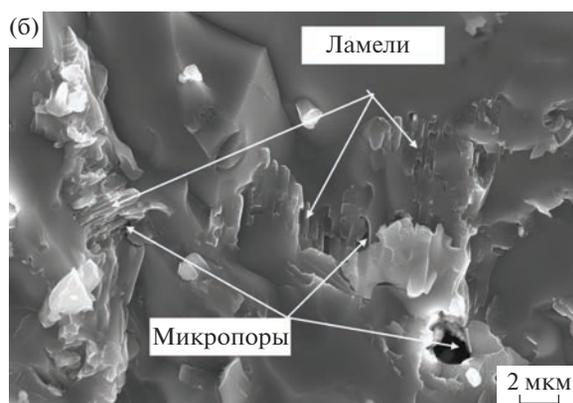
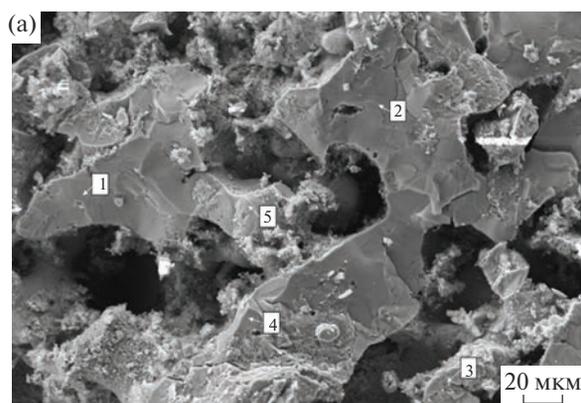
Рис. 5. Дифрактограмма продукта синтеза, полученного из смеси 4, с относительной плотностью 0.72.

ячейки  $a = 5.033 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.212 \text{ \AA}$  и примесь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~2 мас. %). Наличие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является следствием присутствия адсорбированного кислорода в реакционной камере и связано с чистой Ag.

Микроструктура материала неоднородная и имеет высокую остаточную пористость (рис. 6а). Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что синтезированный сплав характеризуется дуплексной микроструктурой (рис. 6б). В межпоровых прослойках присутствуют участки с пластинчатыми зёрнами (ламелями) толщиной слоев около 117 нм (рис. 6в), химический состав которых определить не удалось ввиду их малого размера. Однако можно отметить, что подобная морфология характерна для  $\gamma\text{-TiAl}$  [1]. Анализ поверхности излома позволил обнаружить также локальные неоднородности в виде крупных (с содержанием Mn до 25 ат. %) и мелкозернистых (с содержанием Mn до 15 ат. %) включений. В условиях СВС растворимость Al в фазе Лавеса  $\text{TiMn}_2$  достигает ~42% при температуре около  $1150^\circ\text{C}$ , что согласуется с результатами [12].

В случае горения образца с относительной плотностью 0.6, по результатам РФА (рис. 7а), получен двухфазный продукт, содержащий  $\text{Ti}(\text{Al}_{2.68}\text{Mn}_{0.32})$  и  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{1.25})$ .

С целью гомогенизации двухфазного сплава был проведен изотермический отжиг при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 3 ч в Ag при 3 атм. В результате отжига



Спектр	С, ат. %			
	O	Al	Ti	Mn
1	3.7	46.3	29.9	20.1
2	0	40.4	34.7	24.9
3	6.9	45.7	29.6	17.8
4	0	41.6	34.4	24.0
5	1.9	43.5	31.7	22.9

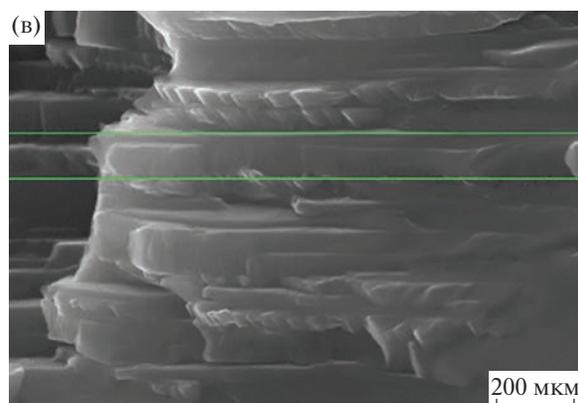


Рис. 6. Микроструктура сплава (а), поверхность излома (б), увеличенный фрагмент межпоровой прослойки с дуплексной структурой и фрагмент ламельной структуры (в).

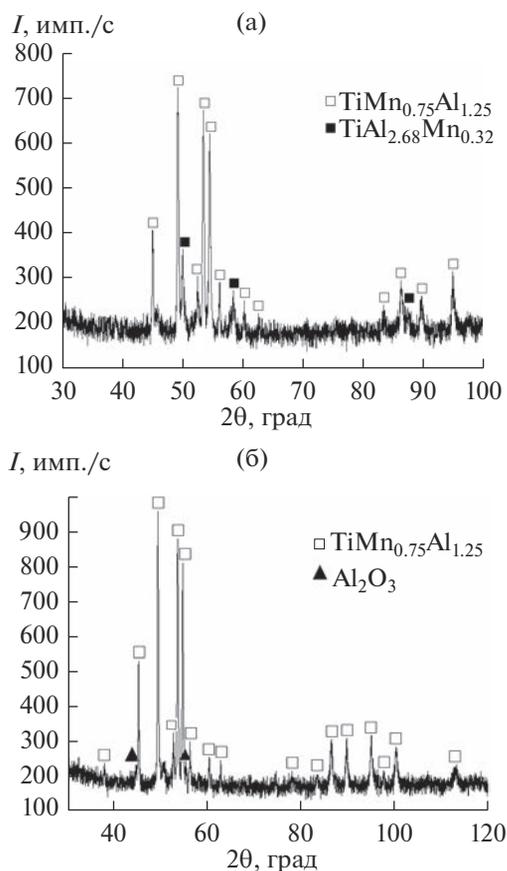


Рис. 7. Дифрактограммы продуктов синтеза, полученных из смеси 4 без дополнительного прессования (а), и после отжига при  $1000^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч (б).

получен продукт (рис. 7б), содержащий только фазу Лавеса  $\text{TiMn}_{0.75}\text{Al}_{1.25}$ . Можно сделать предположение, что в процессе отжига произошло насыщение  $\tau$ -фазы  $\text{TiMn}_{0.32}\text{Al}_{2.68}$  марганцем до состава, соответствующего фазе Лавеса  $\text{TiMn}_{0.75}\text{Al}_{1.25}$ . Гидростатическая плотность отожженных образцов составила  $3.3 \text{ г/см}^3$ , а пористость 29%.

Можно предположить, что формирование однофазного продукта в одну стадию стало возможным благодаря дополнительному уплотнению образца перед проведением синтеза, которое увеличило область контактов между частицами реагентов, что в свою очередь привело к более полному взаимодействию в процессе горения.

Наличие пористости в образцах может быть связано с примесным газовыделением и испарением Mn, которое наблюдается при горении/плавлении систем Ti–Al–Mn [28, 29]. Образец характеризуется низкой прочностью ( $\sigma_{\text{сж}} \sim 87 \pm 9$ ) МПа и разрушается без пластической деформации. Величина микротвердости составила  $7.96 \pm 0.8$  ГПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом СВС получен сплав на основе фазы Лавеса  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{1.25})$  с содержанием алюминия 42 ат. %. Содержание в сплаве фазы  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{1.25})$  составляет 98 мас. %. В результате отжига образцов, синтезированных из реакционной смеси с относительной плотностью 0.60, в течение 3 ч был получен однофазный продукт  $\text{Ti}(\text{Mn}_{0.75}\text{Al}_{1.25})$ . Прочность на сжатие синтезированного сплава составляет  $87 \pm 9$  МПа, а микротвердость –  $7.96 \pm 0.8$  ГПа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Leyens C., Peters M.* Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications / Ed. Christoph L., Manfred P. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2003. ISBN: 3-527-30534-3.
2. *Kunal K., Ramachandran R., Norman M.* Advances in Gamma Titanium Aluminides and Their Manufacturing Techniques // Prog. Aerospace Sci. 2012. V. 55. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2012.04.001>
3. *Yogesh B., Bhattacharya S.* Superplastic Behavior of a Ti–Al–Mn Alloy // J. Manuf. Sci. Prod. 2008. V. 9. № 1–2. P. 81–86. <https://doi.org/10.1515/IJMSP.2008.9.1-2.81>
4. *Mikhaylovskaya A., Mosleh A., Kotov A., Kwame J., Pourcelot T., Golovin I., Portnoy V.* Superplastic Deformation Behavior and Microstructure Evolution of near- $\alpha$ -Ti–Al–Mn Alloy // Mater. Sci. Eng: A. 2017. V. 708. P. 469–477. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.017>
5. *Luzhnikov L., Moiseyev V.* Alloys of the Ti–Al–Mn System // Met. Sci. Heat Treat. 1961. V. 3. P. 310–314. <https://doi.org/10.1007/BF00810382>
6. *Kim Y.W., Dimiduk D.M.* Progress in the Understanding of Gamma Titanium Aluminides // JOM. 1991. V. 43. P. 40–47. <https://doi.org/10.1007/BF03221103>
7. *Chan K.S.* Understanding Fracture Toughness in Gamma TiAl // JOM. 1992. V. 44. P. 30–38. <https://doi.org/10.1007/BF03223047>
8. *Hashimoto K., Doi H., Kasahara K., Nakano O., Tsujimoto T., Suzuki T.* Effects of Additional Elements on Mechanical Properties of TiAl-base Alloys // J. Jpn Inst. Met. 1988. V. 52. № 11. P. 1159–1166. [https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.11\\_1159](https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.11_1159)
9. *Hashimoto K., Doi H., Kasahara K., Nakano O., Tsujimoto T., Suzuki T.* Effects of Third Elements on the Structures of TiAl-Based Alloys // J. Jpn Inst. Met. 1988. V. 52. № 8. P. 816–825. [https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.8\\_816](https://doi.org/10.2320/jinstmet1952.52.8_816)
10. *Dwight A.* Alloying Behavior of Zirconium, Hafnium and the Actinides in Several Series of Isostructural Compounds // J. Less-Common Met. 1974. V. 34. P. 279–284. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(74\)90170-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(74)90170-2)
11. *Chakrabarti D.J.* Phase Stability in Ternary Systems of Transition Elements with Aluminum // Metall. Mater.

- Trans. B. 1977. V. 8. P. 121–123.  
<https://doi.org/10.1007/BF02656360>
12. Sun J., Lee C., Hu G. The Dependence of Tensile Behaviour of L1<sub>2</sub> Compound Al<sub>67</sub>Ti<sub>25</sub>Mn<sub>8</sub> on the Strain Rate at 1173 K // Scr. Mater. 1997. V. 37. № 5. P. 645–650.
  13. Mabuchi H., Kito A., Nakamoto A., Tsuda H., Nakayama Y. Effects of Manganese on the L1<sub>2</sub> Compound Formation in Al<sub>3</sub>Ti-based Alloys // Intermetallics. 1996. V. 4. P. 193–199.  
[https://doi.org/10.1016/0966-9795\(96\)00005-2](https://doi.org/10.1016/0966-9795(96)00005-2)
  14. Xin-L., Xing Q., Grytsiv A., Rogl P., Podloucky R., Schmidt H., Giester G., Xue-Yong D. On the Ternary Laves Phases Ti(Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)<sub>2</sub> with MgZn<sub>2</sub>-type // Intermetallics. 2008. V. 16. P. 16–26.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.07.005>
  15. Chen Z., Jones I., Small C. Laves Phase in Ti-42Al-10Mn Alloy // Scr. Mater. 1996. V. 35. № 1. P. 23–27.  
[https://doi.org/10.1016/1359-6462\(96\)00085-1](https://doi.org/10.1016/1359-6462(96)00085-1)
  16. Butler C.J., McCartney D.G., Small C.J., Horrocks F.J., Saunders N. Solidification Microstructures and Calculated Phase Equilibria in the Ti-Al-Mn System // Acta Mater. 1997. V. 45. № 7. P. 2931–2947.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(96\)00391-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(96)00391-6)
  17. Chen L.Y., Li C.H., Qiu A.T., Lu X.G., Ding W.Z., Zhong Q.D. Calculation of Phase Equilibria in Ti-Al-Mn Ternary System Involving a New Ternary Intermetallic Compound // Intermetallics. 2010. V. 18. № 11. P. 2229–2237.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.07.005>
  18. Raghavan V. Al-Mn-Ti (Aluminum-Manganese-Titanium) // J. Phase Equilib. Diffus. 2011. V. 32. P. 465–467.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-011-9926-6>
  19. Zhi L., Jiashi M., Renhai S., James C.W., Alan A.L. CALPHAD Modeling and Experimental Assessment of Ti-Al-Mn Ternary System // Calphad. 2018. V. 63. P. 126–133.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.09.002>
  20. Zhang S., Nic J., Mikkola D. New Cubic Phases Formed by Alloying Al<sub>3</sub>Ti with Mn and Cr // Scr. Metall. Mater. 1990. V. 24. P. 57–62.
  21. Toshimitsu T., Hiroshi H. The Influence of Oxygen Concentration and Phase Composition on the Manufacturability and High-Temperature Strength of Ti-42Al-5Mn (at %) Forged Alloy // J. Mater. Process. Technol. 2019. V. 213. P. 752–758.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.12.003>
  22. Hongjian T., Xiaobing L., Yingche M., Chen B., Xing W., Zhao P., Lei S., Zhang M., Liu K. Multistep Evolution of β<sub>0</sub> Phase during Isothermal Annealing of Ti-42Al-5Mn Alloy: Formation of Laves Phase // Intermetallics. 2020. V. 126.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106932>
  23. Лазарев П.А., Бусурина М.Л., Сычев А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в системе Ti-Al-Mn // Физика горения и взрыва. 2023. Т. 59. № 1. С. 1272–1278.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20230109>
  24. Shu S., Qiu F., Xing B., Jin S., Wang J., Jiang Q. Effect of Strain Rate on the Compression Behavior of TiAl and TiAl-2Mn Alloys Fabricated by Combustion Synthesis and Hot Press Consolidation // Intermetallics. 2013. V. 43. P. 24–28.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.07.003>
  25. Bondarchuk Yu.V., Pityulin A.N., Sytshev A.E. SHS Compunction of Multilayer Solid Alloy/Metal Materials // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1993. V. 2. P. 75–83.
  26. Путьюлин А.Н. Силовое компактирование в СВС-процессах // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика / Под ред. Сычева А.Е. Черноголовка: Территория, 2001. С. 333–353.
  27. Kovalev D., Ponomarev V. Time-Resolved X-Ray Diffraction in SHS Research and Related Areas: An Overview // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. № 2. P. 114–123.
  28. Yong D., Jiong W., Jingrui Z., Clemens J., Weitzer F., Schmid R., Munekazu O., Honghui X., Liu Z., Shunli S., Zhang W. Reassessment of the Al-Mn System and a Thermodynamic Description of the Al-Mg-Mn System // Int. J. Mater. Res. 2007. V. 98. № 9. P. 855–871.  
<https://doi.org/10.3139/146.101547>
  29. Shevyrtalov S., Zhukov A., Medvedeva S., Lyatun I., Zhukova V., Rodionova V. Radial Elemental and Phase Separation in Ni-Mn-Ga Glass-Coated Microwires // J. Appl. Phys. 2018. V. 123 № 17. P. 173–903.  
<https://doi.org/10.1063/1.5028549>

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВАНАДИЯ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв 4-1-2.5 В СРЕДЕ NaCl

© 2023 г. И. Н. Ганиев<sup>1</sup> \*, Н. В. Шарифзода<sup>1</sup>,  
А. Э. Бердиев<sup>1</sup>, Ф. С. Давлатзода<sup>2</sup>, С. Дж. Алихонова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российско-Таджикский (Славянский) университет, ул. М. Турсунзаде, 30, Душанбе, 734000 Таджикистан

<sup>2</sup>Дангаринский государственный университет, ул. Маркази, 25, Дангара, 735320 Таджикистан

\*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Разработан состав нового сплава на основе цинкового сплава ЦАМ 4-1, полученного из низкосортного цинка марки ЦЗ, – ЦАМСв 4-1-2.5. Сплавы исследованы потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме в среде электролита NaCl. Скорость развертки потенциала равнялась 2 мВ/с. Исследовано влияние добавки ванадия на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 в среде электролита NaCl. Показано, что легирование ванадием смещает в область положительных значений потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С ростом концентрации хлорид-иона скорость коррозии сплавов растет независимо от их состава. Добавка ванадия к сплаву ЦАМСв 4-1-2.5 уменьшает скорость его коррозии в среде электролита NaCl на 15–20%, что в свою очередь способствует уменьшению толщины защитного слоя и позволяет сэкономить 10% металла.

**Ключевые слова:** цинковый сплав ЦАМСв 4-1-2.5, ванадий, потенциостатический метод, электролит NaCl, потенциал свободной коррозии, потенциал репассивации, потенциал питтингообразования, скорость коррозии

**DOI:** 10.31857/S0002337X23060076, **EDN:** EQOLRJ

### ВВЕДЕНИЕ

Надежность работы и срок службы изделий определяются в основном либо превращениями в самом материале (старение), либо химическим взаимодействием материала с окружающей средой (коррозия) [1].

В зависимости от назначения изделия, условий его эксплуатации и планируемого срока службы требования к коррозионной стойкости материала могут меняться в широких пределах. Наличие у материала высокой коррозионной стойкости является необходимым критерием, удовлетворяющим требованиям эксплуатации [1].

Благодаря специфическим свойствам цинк и сплавы на его основе широко применяются для конструктивных целей, например, для изготовления литых протекторов, которые предназначены для защиты морских судов и металлических сооружений от коррозии [1–3].

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния добавок ванадия как легирующего

компонента на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМ 4-1. В связи с тем, что при получении сплавов использовался металлический цинк марки ЦЗ (ГОСТ 3640-79) с содержанием 2.5 мас. % свинца, маркировка сплава ЦАМ 4-1 изменена на ЦАМСв 4-1-2.5.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение сплавов.** В тигель, помещенный в дальнейшем в печь электрического сопротивления СШОЛ, подогретую до 500–600°C, загружали примерно 2/3 необходимого по расчету количества цинка, свинец, алюминиево-медную лигатуру (Al + 50% Cu), алюминиево-ванадиевую лигатуру (Al + 2% V). Добавляли также чистые алюминий и медь в количествах, определяемых расчетом в зависимости от состава сплава. После расплавления шихты расплав перемешивали. При температуре 480–500°C догружали остальную часть цинка (1/3 от общего количества). Со-

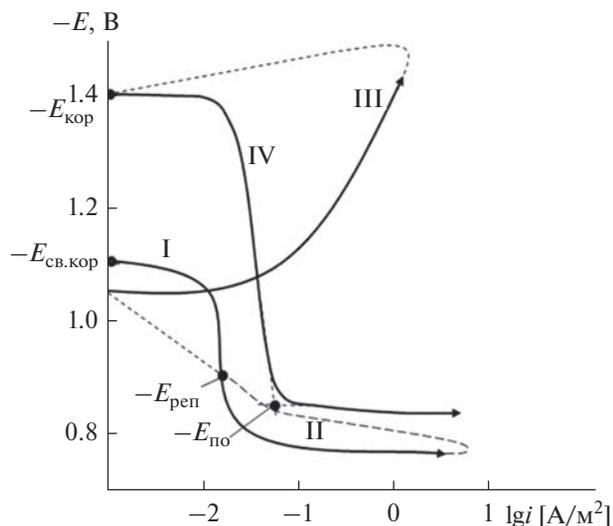


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 в среде 3.0%-ного NaCl.

держание ванадия в сплавах составляло 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 мас. %.

Готовый расплав при 470–490°C рафинировали хлористым цинком или хлористым аммонием (0.1–0.2% от массы шихты). После отстаивания и удаления с поверхности расплава шлака отливали пробы в графитовую изложницу (140 мм длиной и 8 мм диаметром) для исследования коррозионно-электрохимических свойств. Контролируя массы шихты и полученных сплавов, определяли пригодность образцов для исследований: при различии масс более чем на 1–2% сплавы синтезировали заново.

**Потенциостатическое исследование сплавов.** Торцевую часть образца зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали. Затем травили в 10%-ном растворе NaOH, тщательно промывали спиртом и погружали в электролит NaCl для исследования.

Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, исследовали в растворе хлорида натрия с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0% на потенциостате ПИ-50.1.1 с выходом на программатор ПР-8 и самописец ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной (20°C) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый электрод.

Исследования проводились в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. Электроды анодно поляризовали от установившегося значения стационарного потен-

циала до резкого возрастания тока (до постоянного значения 1 А). Затем поляризовали в обратном направлении до значения потенциала –1.5 В. При этом происходит восстановление оксидной пленки. Затем образцы снова поляризовали в положительном направлении до потенциала питтингообразования. Из полученных таким образом потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии ( $E_{кор}$ ), ток коррозии ( $i_{кор}$ ), потенциалы питтингообразования ( $E_{по}$ ) и репассивации ( $E_{реп}$ ) (рис. 1).

Величину потенциала репассивации определяли графически как потенциал, при котором наблюдается первый перегиб на обратном ходе анодной кривой. Также  $E_{реп}$  можно определять как потенциал, при котором происходит пересечение прямого и обратного хода анодной поляризационной кривой. Скорость коррозии определили по формуле

$$K = i_{кор}k,$$

где  $k$  – электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка равно 1.22 г/А ч. Погрешность поддержания потенциала не превышала  $\pm 1$  мВ. Подробная методика потенциостатического исследования сплавов приведена в работах [4–8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и результаты исследования анодного поведения цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, приведены в табл. 1 и на рис. 2–5. Результаты исследования потенциала свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, во времени в среде электролита NaCl различной концентрации (рис. 2) показывают, что в первые минуты погружения образцов в раствор электролита происходит резкое смещение потенциала в положительную область. Потенциал  $E_{св. кор}$  уменьшается по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите. Это сопровождается ростом скорости коррозии сплавов. Бóльший потенциал характерен для сплавов в среде электролита с концентрацией 0.03 мас. % NaCl.

Независимо от химического состава для всех исследуемых сплавов отмечено увеличение потенциала свободной коррозии. Это обусловлено формированием защитной оксидной пленки, образование которой завершается к 35–45 мин от начала погружения образца в электролит. Данный процесс зависит от химического состава сплавов. Так, после 1 ч выдержки электрода в 0.03%-ном растворе хлорида натрия потенциал свободной коррозии

**Таблица 1.** Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, в среде электролита NaCl

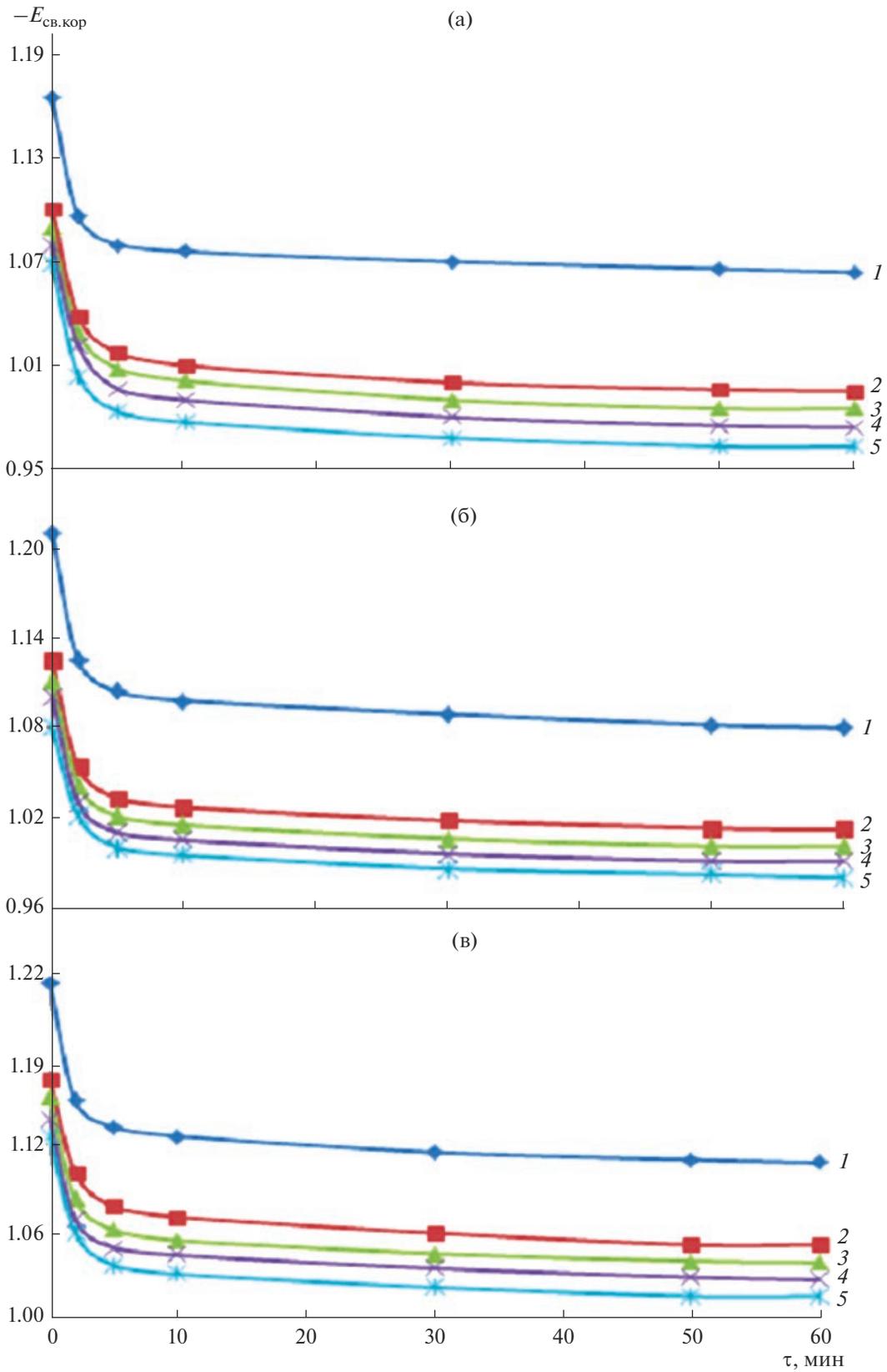
NaCl, мас. %	C <sub>V</sub> , мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				i <sub>корр</sub> , А/м <sup>2</sup>	K × 10 <sup>3</sup> , г/(м <sup>2</sup> ч)
		-E <sub>св. кор</sub>	-E <sub>корр</sub>	-E <sub>по</sub>	-E <sub>реп</sub>		
0.03	—	1.064	1.325	0.800	0.870	0.76	92.72
	0.05	0.995	1.246	0.751	0.790	0.65	79.30
	0.1	0.985	1.235	0.740	0.780	0.63	76.86
	0.5	0.974	1.226	0.729	0.771	0.61	74.42
	1.0	0.963	1.215	0.718	0.760	0.59	71.98
0.3	—	1.080	1.341	0.835	0.890	0.90	109.8
	0.05	1.012	1.281	0.795	0.820	0.79	96.38
	0.1	1.001	1.270	0.784	0.811	0.77	93.94
	0.5	0.991	1.261	0.763	0.800	0.75	91.50
	1.0	0.980	1.250	0.754	0.790	0.73	89.06
3.0	—	1.103	1.400	0.850	0.900	1.02	124.4
	0.05	1.047	1.330	0.801	0.831	0.90	109.8
	0.1	1.035	1.321	0.792	0.820	0.88	107.3
	0.5	1.023	1.310	0.781	0.811	0.86	104.9
	1.0	1.012	1.300	0.770	0.801	0.84	102.4

цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 составляет -1.064 В. У легированного 1.0 мас. % ванадия сплава этот показатель составляет -0.963 В. Потенциал свободной коррозии сплава ЦАМСв 4-1-2.5 после 1 ч выдержки в 3.0%-ном растворе хлорида натрия составляет -1.103 В, у легированного 1.0 мас. % ванадия - -1.012 В.

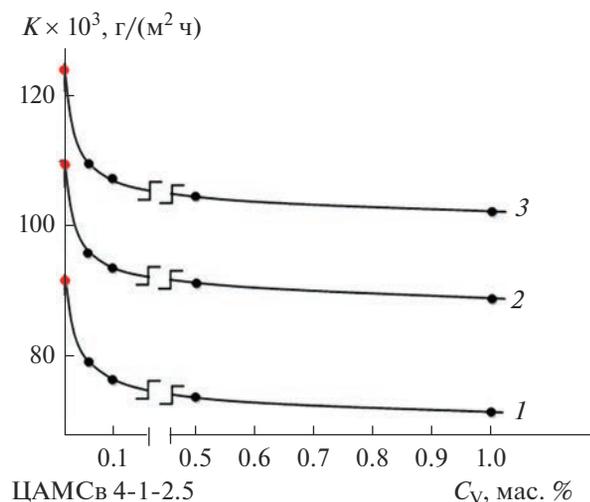
Основные коррозионно-электрохимические характеристики сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием (табл. 1), свидетельствуют о том, что добавки легирующего компонента в количествах 0.05–1.0 мас. % сдвигают потенциалы свободной

коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений. В среде электролита NaCl легирование ванадием уменьшает скорость коррозии сплава на 15–20%. Росту скорости коррозии (рис. 3) и, соответственно, плотности тока коррозии сплавов (рис. 4) способствует повышение содержания хлорид-иона в электролите.

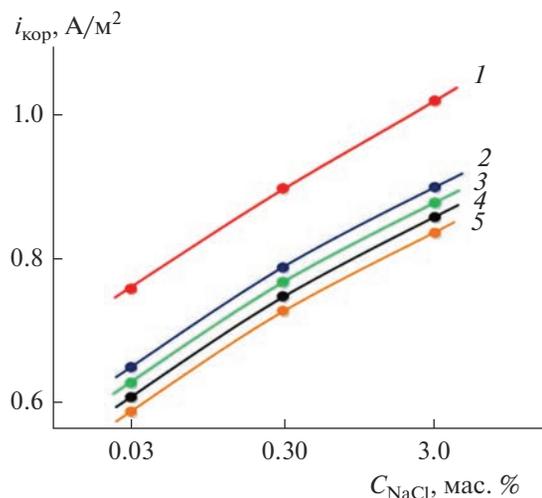
На рис. 5 представлены анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, в среде электролита NaCl. Кривые 2–5, относящиеся к легированным ванадием сплавам



**Рис. 2.** Временные зависимости потенциала (ХСЭ) свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % V (5), в среде электролита 0.03 (а), 0.3 (б) и 3%-ного NaCl (в).



**Рис. 3.** Зависимости скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 от концентрации ванадия в среде электролита 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0%-ного NaCl (3).



**Рис. 4.** Зависимости плотности тока коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % V (5), от концентрации NaCl.

(0.05–1.0 мас. %), характеризуются более положительным значением потенциалов коррозии и питтингообразования по сравнению с кривой 1 для исходного цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, что указывает на относительно низкую скорость анодной коррозии легированных ванадием сплавов.

Сравнение скоростей коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, изготовленного на основе цинка марки Ц3 с 2.5 мас. % свинца, с известными цинковыми сплавами Zn5Al и Zn55Al в среде 3%-ного NaCl [9] показывает следующее: Zn5Al –  $133 \times 10^{-3}$ , Zn55Al –  $271 \times 10^{-3}$  и ЦАМСв 4-1-2.5 –  $124.4 \times 10^{-3}$  г/(м<sup>2</sup> ч). По коррозионной стойкости полученный сплав может конкурировать с известными цинковыми сплавами.

Таким образом, установлено, что добавки ванадия на 20% снижают скорость коррозии сплава. Это в свою очередь способствует уменьшению толщины защитного слоя, что позволяет сэкономить до 10% металла. При годовом производстве цинка 100 тыс. т, половина которого расходуется для защиты стали от коррозии, 10%-ная экономия металла составляет 10 тыс. т.

Следует отметить, что легированные ванадием сплавы характеризуются более положительным значением потенциалов питтингообразования и репассивации, что характеризует рост устойчивости сплавов к питтинговой коррозии. Как известно [9–12], питтинговая коррозия происходит на отдельных участках металла, когда остальная часть поверхности находится в пассивном состоянии. Такой тип коррозии характерен для легко пассивирующихся металлов.

Процесс развития точечной коррозии происходит в три этапа: это возникновение, развитие питтинга и репассивации. В результате воздействия хлорид-ионов на отдельных участках поверхности металла происходит нарушение пассивного состояния. Результатом такого процесса является возникновение питтинга. Питтинг в свою очередь приводит к росту скорости коррозии. Одним из центров точечной коррозии является граница металл/неметаллическое включение. Из-за низких защитных свойств пассивных пленок в этих местах облегчается адсорбция анионов-активаторов.

При потенциале питтингообразования происходит местное нарушение пассивности, т.е. пробой пленки, результатом чего является точечная коррозия. Этот процесс активируется при адсорбции анионов-активаторов (хлорид-иона) в результате анодной поляризации.

Величина потенциала питтингообразования является одним из главных показателей склонности металлов к точечной коррозии, чем меньше (отрицательнее) потенциал питтингообразования, тем выше склонность сплава к точечной коррозии [9–12]. Так, для исходного сплава ЦАМСв 4-1-2.5 величина потенциала питтингообразования в среде 3.0%-ного NaCl составляет 0.850 В, а у сплава, содержащего 1.0 мас. % ванадия, – 0.770 В; потенциал репассивации соответственно составляет –0.900 и –0.801 В. При этом с ростом концентрации хлорид-ионов в 10 раз (от 0.03 до 0.3%) и в 100 раз (от 0.03 до 3.0%) потенциал питтингообразования для исходного сплава уменьшается в ряду: –0.800, –0.835, –0.850 В; для легированного 1.0 мас. % ванадия сплава: –0.718, –0.754, –0.770 В (табл. 1).

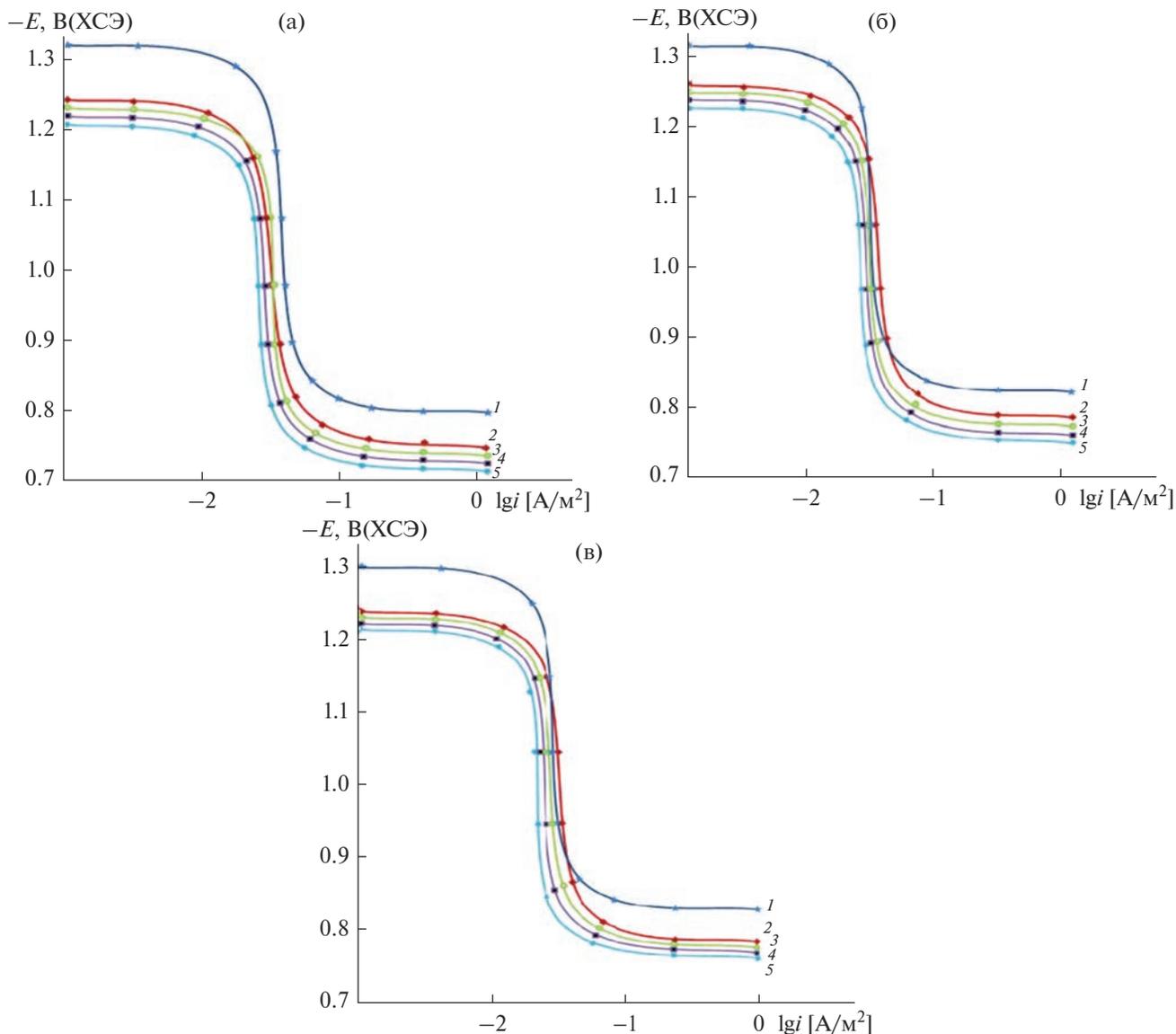


Рис. 5. Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % V (5), в среде электролита 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0%-ного NaCl (в).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавка ванадия положительно влияет на состояние поверхности цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, результатом чего является улучшение его коррозионной стойкости в целом и, в частности, устойчивости к питтинговой коррозии.

Положительное действие добавок ванадия на склонность к пассивации цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 объясняется тем, что добавки по отношению к цинку являются пассиватором. Ванадий, имея значительно более положительный стандартный потенциал, способствует протеканию катодных реакций с низким перенапряжением. Это в свою очередь обеспечивает протекание через си-

стему значительного коррозионного тока, что способствует сдвигу потенциала основного металла анода (цинка) в область, где он пассивен [10].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
2. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 591 с.
3. Улиг Г. Коррозия металлов; пер. с англ. М.: Металлургия, 1968. 308 с.
4. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Под ред. акад. Колотыркина Я.М. Л.: Химия, 1972. 240 с.

5. *Ганиев И.Н., Аминова Н.А., Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж.* Влияние добавок бария на теплофизические и термодинамические свойства цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 // Цв. металлы. 2021. № 12. С. 53–58.
6. *Ганиев И.Н., Алиева Л.З., Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж.* Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного калием, в среде электролита NaCl // Вестн. Санкт-Петербургского гос. ун-та технологии и дизайна. Сер. 1. Естественные и технические науки. 2021. № 3. С. 55–60.
7. *Ганиев И.Н., Содикова С.С., Алихонова С.Дж., Саидзода Р.Х.* Повышение антикоррозионных свойств высокочистого цинка, легированием алюминием // Материаловедение. 2021. № 5. С. 3–6.
8. *Ганиев И.Н., Рахимова Н.О., Курбонова М.З., Давлатзода Ф.С., Якубов У.Ш.* Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 924–928. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080024>
9. *Обидов З.Р., Ганиев И.Н.* Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. Душанбе: Андалеб Р, 2015. 334 с.
10. *Ганиев И.Н., Шарифзода Н.В., Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С.* Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМС 4-1-2.5 с титаном в водном растворе NaCl // Металлы. 2022. № 6. С. 94–99.
11. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В.* Электрохимическая кинетика в питтинге. Модель поверхностных процессов // Электрохимия. 1978. Т. 14. Вып. 10. С. 1601–1604.
12. *Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В.* Теория роста резистивного слоя в питтинге // Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 6. С. 894–898.