СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 9, 2021

Влияние механической активации иридия на его реакцию с тугоплавкими карбидами

Д. А. Банных, М. А. Голосов, В. В. Лозанов, Н. И. Бакланова 925

Влияние гамма-излучения на электрические свойства экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$

И. А. Абдуллаева, Г. Д. Абдинова, М. М. Тагиев, Б. Ш. Бархалов 933

Определение методом РФЭС степени окисления изотопа технеция ^{99}Tc на активированных углях

Ю. А. Тетерин, А. В. Макаров, А. В. Сафонов, Е. В. Захарова, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин 940

Коэффициенты распределения оксидов редкоземельных элементов при кристаллизации расплава диоксида циркония

П. П. Федоров, Е. В. Чернова 949

Модифицированные в смеси $NH_3 + H_2O + H_2O_2$ пористые частицы кремнезема: структура, заполнение оксидом кобальта и активность в конверсии CO

Д. А. Еуров, Д. А. Кириленко, М. В. Томкович, Т. Н. Ростовщикова, М. И. Шилина, О. В. Удалова, Д. А. Курдюков 954

Активность гидроксильных групп на поверхности твердых оксидов в процессах атомно-слоевого осаждения

Ю. К. Ежовский 962

Синтез, кристаллическая структура и физико-химические свойства твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6$)

Л. Т. Денисова, М. С. Молокеев, Ю. Ф. Каргин, В. П. Герасимов, А. С. Крылов, А. С. Александровский, Л. Г. Чумилина, В. М. Денисов, Г. В. Васильев 968

Синтез и свойства керамики на основе $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ со спекающей добавкой системы $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$ для технологии LTCC

Д. И. Вершинин, И. Н. Хусаинов, Н. А. Макаров 978

Строение и механические характеристики слоистого композиционного материала на основе MAX-фазы TI_3AlC_2, полученного методом свободного СВС-сжатия

А. Д. Прокопец, П. М. Бажин, А. С. Константинов, А. П. Чижиков, П. А. Столин 986

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства модифицированных керамик $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ ($x = 0–0.1$)

Е. Д. Политова, Г. М. Калева, Д. А. Белькова, А. В. Мосунов, Н. В. Садовская, Д. А. Киселев, Т. С. Ильина, В. В. Шварцман 991

Формирование гранул фосфаты кальция/хитозан

О. А. Голованова 999

Синтез субмикронных порошков замещенных фосфатов кальция $Ca_{3-x}Na_{2x}(PO_4)_2$ в неводной среде для стереолитографического формирования биокерамики

Д. С. Ларионов, П. В. Евдокимов, А. В. Гаршев, Д. А. Козлов, В. И. Путляев 1008

Исследование покрытий на титане из марганецсодержащего трикальцийфосфата, нанесенных плазменно-химическим методом

И. В. Фадеева, В. А. Волченкова, А. А. Фомина, Г. В. Мамин, Д. В. Шуртакова, В. И. Калита 1018

Формирование биоактивной поверхности композиционных титановых имплантатов

Т. С. Петровская, Н. Е. Торопков 1025

Высокотемпературное взаимодействие хромоникелевой стали 08Х18Н10Т
и модельных матричных боросиликатных материалов

В. Е. Еремяшев, Д. А. Жеребцов, В. Е. Живулин, Г. Г. Кориневская, А. С. Лебедев 1033

Яков Александрович Угай (1921–2007 гг.) 1041

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 925–932

УДК 53.091:546.93+546.261

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИРИДИЯ НА ЕГО РЕАКЦИЮ С ТУГОПЛАВКИМИ КАРБИДАМИ

© 2021 г. Д. А. Банных[1, *], М. А. Голосов[1], В. В. Лозанов[1], Н. И. Бакланова[1]

[1]Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: denbannykh@gmail.com

Поступила в редакцию 10.03.2021 г.
После доработки 21.04.2021 г.
Принята к публикации 30.04.2021 г.

Изучено твердофазное взаимодействие порошка иридия, в том числе подвергнутого механической обработке в мельнице, с порошками SiC и WC в интервале температур 800–1400°C. Взаимодействие иридия с SiC приводит к образованию различных силицидов иридия, состав и содержание которых зависят от температуры обработки реакционных смесей и размера частиц иридия. Взаимодействие иридия с WC приводит к образованию интерметаллической фазы W_xIr_{1-x} с широкой областью гомогенности. Установлено, что механическая обработка порошка иридия заметно ускоряет реакции твердофазного взаимодействия иридия и карбидов тугоплавких металлов, прежде всего за счет увеличения удельной поверхности иридия и накопления дефектов.

Ключевые слова: карбид кремния, карбид вольфрама, иридий, механическая обработка, интерметаллид

DOI: 10.31857/S0002337X21090025

ВВЕДЕНИЕ

Иридий относится к группе благородных металлов и обладает исключительной химической инертностью по отношению к большинству реагентов даже при высоких температурах. Он является компонентом сверхвысокотемпературных сплавов для газотурбинных двигателей и ядерных реакторов, керамических покрытий и композиционных материалов для термостойких изделий [1–3]. Известно, что иридий используется также как компонент сверхвысокотемпературного “припоя” для интеграции отдельных керамических деталей в изделия сложной геометрической формы [4]. Подобные изделия могут работать в агрессивной среде при высоких тепловых нагрузках и находят применение в качестве термостойкой системы теплозащиты поверхности летательных аппаратов, компонентов силовых установок. Другая область применения иридия связана с разработкой ювелирных сплавов, электрокатализом, тонким химическим синтезом, медициной (например, контактная лучевая терапия) [5, 6]. Для использования иридия в качестве реагента требуется повысить его реакционную способность по отношению к другим компонентам, например тугоплавким соединениям и металлам, увеличив, таким образом, степень превращения иридия в целевой продукт. Реакционная способность иридия определяется рядом параметров, среди которых размер частиц и дефектность кристаллической решетки являются наиболее существенными.

Одним из способов получения иридия с повышенной реакционной способностью является термическое разложение его летучих металлорганических предшественников [7]. Разложение предшественника, например 1,5-циклооктадиен(ацетилацетонат) иридия (I) [Ir(*acac*)(*cod*)], в потоке водорода или кислорода при температуре 500–600°C приводит к образованию иридия с размером частиц 200–300 нм. В описываемом методе активность иридия повышается в первую очередь за счет образования частиц субмикронного размера. Методом электрохимического осаждения порошка иридия из солевых расплавов NaCl–KCl также можно получать частицы субмикронного размера (до 25 нм) с удельной поверхностью 6–16 $м^2/г$ [8, 9].

В работах [10, 11] предложен подход к получению металлических порошков, в том числе иридия, с повышенной реакционной способностью посредством механического воздействия в высокоэнергетической мельнице. Было установлено, что смеси порошков, основу которых составляют железо, кобальт, никель, а вторым компонентом является благородный металл, после обработки в высокоэнергетической мельнице лучше спекают-

ся. Так, начало усадки обработанного порошка наблюдается при 992 K, при этом максимальная скорость усадки отмечена при 1288 K. Для необработанного иридиевого порошка усадка начинается только при 1144 K и максимальной скорости достигает при температуре 1376 K [10].

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия порошка металлического иридия, подвергнутого механической обработке, с тугоплавкими карбидами – кремния и вольфрама. Системы на основе карбидов кремния и вольфрама в сочетании с иридием представляют большой интерес с точки зрения разработки высокотемпературных материалов, обладающих повышенной окислительной устойчивостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ были использованы порошки WC (ООО ИПК "Юмэкс", Россия, содержит 5 мас. % примеси W_2C) и α-SiC (Pacific Rundum Co., Ltd., Япония, чистота 98.6%). Гранулометрический состав исходных порошков был охарактеризован с помощью анализатора частиц Microsizer (ГОСТ Р 57923-2017). В качестве исходного использовали порошок иридия (ГОСТ 12338-81, Россия) с размером частиц $D50 \sim 22$ мкм. Размер частиц α-SiC составил $D50 \sim 1$ мкм. Для изучения реакции иридия с карбидом вольфрама использовали порошки WC двух типов: крупный – с размером частиц $D50 \sim 3.7$ мкм и мелкий – с размером частиц $D50 \sim 1.68$ мкм, что сопоставимо с размерами частиц порошка SiC.

Механическую обработку порошков иридия осуществляли в планетарной мельнице Retsch PM 200 с использованием барабанов, футерованных WC, объемом 50 мл и мелющих тел из WC (диаметр 3 мм, масса 200 г) в воздушной атмосфере. Ускорение мелющих тел составляло 40 *g*, а время обработки 4–6 ч. Для механической обработки иридия в барабан загружали смесь, содержащую металлический иридий, хлорид натрия (интенсификатор размола) и этанол [12]. Массовое соотношение мелющих тел к загружаемой смеси составляло 5 : 1.

Для исследования взаимодействия иридия с карбидами вольфрама и кремния готовили смеси порошков Ir : WC и Ir : SiC в мольном соотношении 1 : 1. Смеси помещали в высоковакуумную печь СНВЭ-1,7.3.1,7/20 (ООО "Призма", Россия), вакуумировали до остаточного давления 10^{-3} Па, затем нагревали до заданной температуры 1000–1400°C (область твердофазного взаимодействия для обеих систем) с шагом в 100°C. Время выдержки при заданной температуре составляло 1 ч, скорость нагрева 640°C/ч. Охлаждение образцов проводили при непрерывном вакуумировании.

Морфологию частиц исходных порошков и смесей после термообработки исследовали с помощью электронных микроскопов TM-1000, S-3400N (Hitachi Ltd., Япония) и MIRA 3 LMU (Tescan, Чехия). Элементный микроанализ был проведен с использованием приставок для элементного анализа SwiftedTM, ThermoScientific® EDS detector и INCA Energy XMax (Oxford Instruments, GB) соответственно. Порошковые рентгенограммы исходных порошков и смесей были записаны в геометрии Брэгга–Брентано (θ–θ) на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) с характеристичным излучением K_α медного анода. Запись рентгенограмм проводилась в диапазоне углов $15° < 2\theta < 120°$. Качественный и количественный рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили с помощью программных пакетов Search-Match (Oxford Cryosystems, Великобритания) и TOPAS (Bruker, Германия) с использованием баз данных PDF-4 и ICSD.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) исходного порошка иридия (а) и обработанного в мельнице (б). Из анализа снимков следует, что механическая обработка приводит не только к дезинтеграции агрегатов частиц, но и к изменению их формы – они становятся плоскими. Их толщина составляет менее 1 мкм. Образование плоских частиц может быть связано с пластической деформацией металла под воздействием мелющих тел. По данным анализа гранулометрического состава, значение $D50$ и $D90$ для иридия, обработанного в мельнице, составило 7.37 и 15 мкм, что значительно меньше значений для исходного порошка ($D50 = 22.03$ мкм, $D90 = 40$ мкм). Отметим, что порошок иридия является полидисперсным как по данным СЭМ, так и по результатам гранулометрического анализа (рис. 1б, 1в). Согласно результатам РФА (рис. 2), пики, принадлежащие иридию, значительно уширились, размер областей когерентного рассеяния (**ОКР**) уменьшился до ~40 нм (~100 нм для исходного порошка), а микронапряжения кристаллической решетки возросли до $\varepsilon = 0.784 \pm 0.006$. Плотность дислокаций для механически обработанного иридия, оцененная по формуле $\rho = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{Db}$, связывающей плотность дислокаций с размером кристаллитов, вектором Бюргерса (для механически обработанного иридия $b = \frac{\sqrt{2}a}{2} \approx 0.271$ нм) и микроискажениями кристаллической решетки [13], составила величину 2.33×10^{13} см$^{-2}$. Относительная погрешность составляет 2%. Значение плотности дислокаций го-

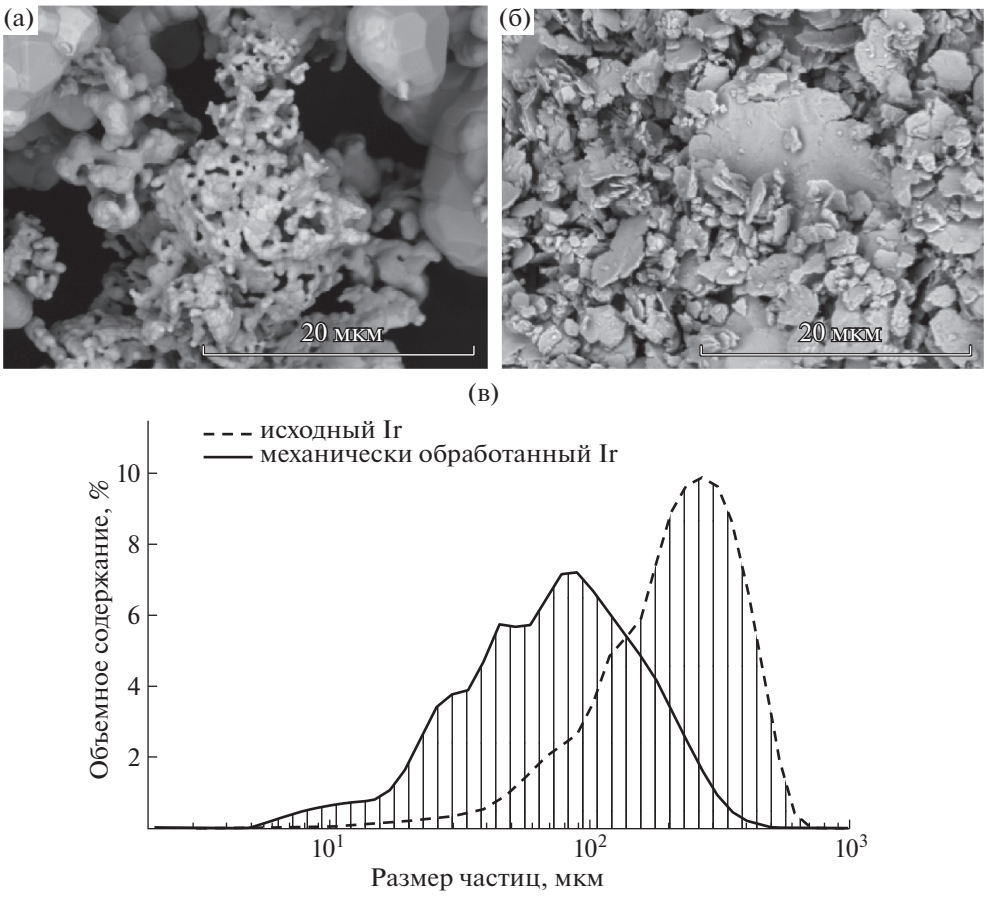

Рис. 1. СЭМ-снимки исходного (а) и механически обработанного в мельнице (б) порошка иридия; гранулометрический состав порошка до и после механической обработки в мельнице (в).

раздо выше значения, определенного для исходного иридия.

Таким образом, в процессе измельчения и деформации в частицах иридия накапливаются внутренние и внешние дефекты, приводящие к микроискажениям кристаллической решетки, увеличивается плотность дислокаций, уменьшается значение ОКР, увеличивается удельная поверхность. Так, удельная поверхность иридия, оцененная по данным СЭМ, после механической обработки в мельнице существенно увеличилась (~0.47 $м^2/г$ против ~0.01 $м^2/г$). Перечисленные факторы могут приводить к увеличению реакционной способности иридия при взаимодействии с карбидами. Следует подчеркнуть, что после отжига при температуре 800°C (~$0.3t_{пл}$) микроискажения решетки иридия исчезают, а размер ОКР увеличивается до 95 ± 2 нм, что близко к значению, определенному для исходного иридия (рис. 2).

Качественный и количественный РФА позволил установить состав продуктов взаимодействия иридия с карбидом кремния, а также температуры появления отдельных фаз для обеих порошковых смесей – с исходным и механически обработанным иридием (рис. 3а, 3б). Для обоих типов смесей взаимодействие начинается при температуре 1000°C с образования фазы Ir_3Si. Дальнейший нагрев до 1200°C приводит к увеличению со-

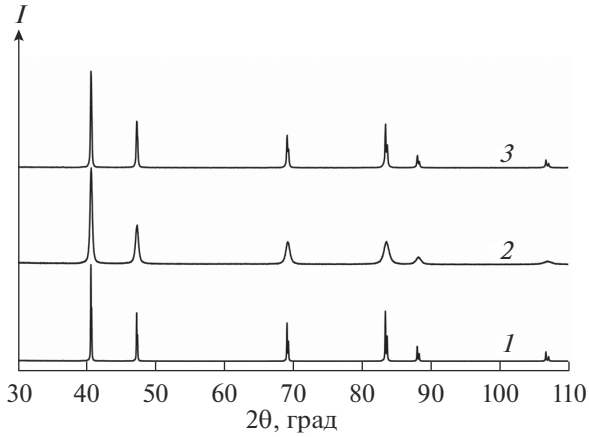

Рис. 2. Дифрактограммы порошка иридия: исходного (*1*), механически обработанного в мельнице без (*2*) и с последующим термическим отжигом при 800°C (*3*).

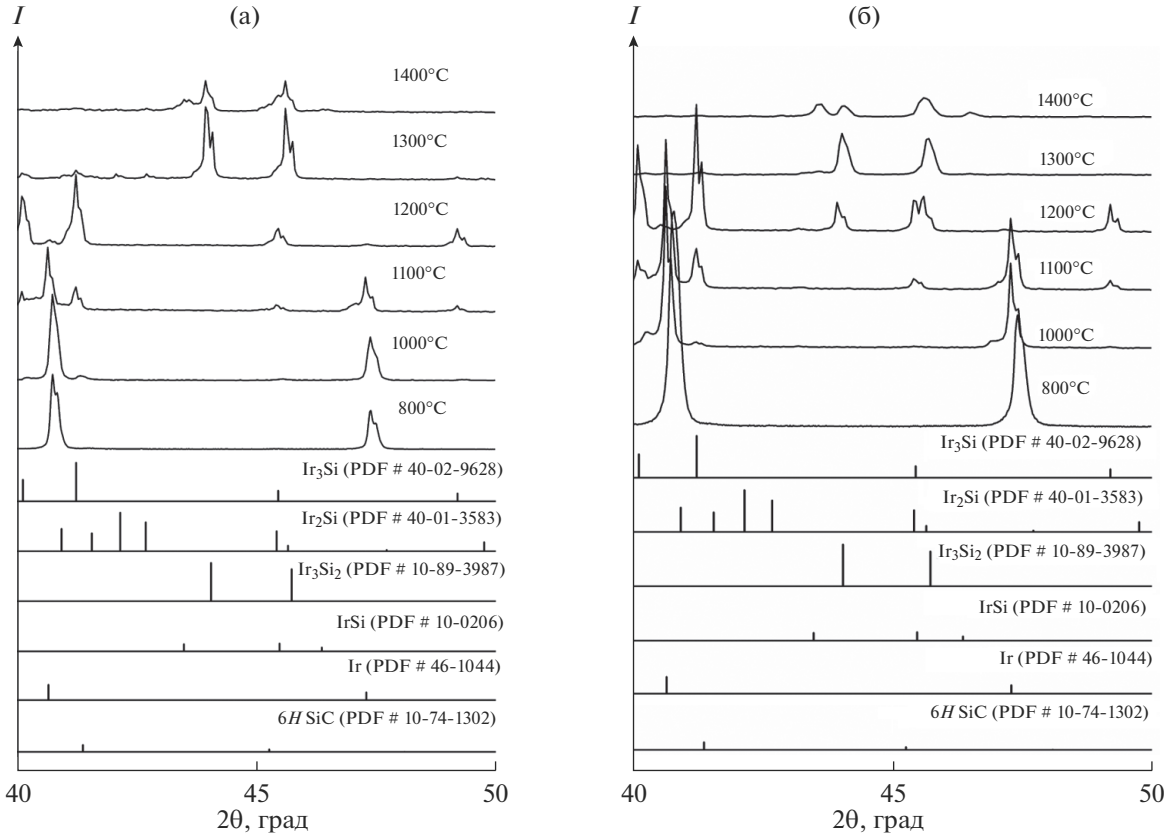

Рис. 3. Дифрактограммы продуктов взаимодействия карбида кремния и иридия – исходного (а), механически обработанного (б).

держания этой фазы в образцах с крупным иридием, а в образцах с механически обработанным иридием еще и к образованию фазы Ir_3Si_2. В продуктах, полученных при 1300°C с крупным иридием, появляются фазы Ir_3Si_2 и Ir_2Si, а в образцах с механически обработанным иридием – фаза IrSi наряду с вышеупомянутыми фазами. Отметим, что в крупнодисперсных образцах фаза IrSi появляется только при 1400°C. Обобщая результаты РФА, можно заключить, что образование всех силицидных фаз в образцах с механически обработанным иридием происходит при более низких температурах, чем для смесей с крупным иридием, за исключением фазы Ir_2Si, которая для мелкодисперсных смесей наблюдается только при 1400°C.

Для одних и тех же температур суммарное содержание (мол. %) силицидных фаз больше для смесей с механически обработанным иридием (рис. 4). Из рис. 4 следует, что реакция иридия с карбидом кремния ускоряется при температурах выше 1100°C (температура Таммана для иридия 1110°C [14]). Содержание продуктов реакции в мелкодисперсной порошковой смеси (с механически активированным порошком иридия и мелким порошком карбида кремния) при самой высокой исследованной нами температуре (1400°C) превышает содержание продуктов в смеси крупный порошок иридия + мелкий порошок SiC примерно в 2 раза. Эти результаты дают основание заключить, что увеличение удельной поверхности иридия после его механической обработки вносит, по-видимому, наиболее значимый вклад в ускорение этой реакции.

Из данных количественного РФА следует, что в реакции с механически активированным иридием образовалось продукта больше, однако сравнительный анализ морфологии продуктов реакции карбида кремния с исходным и механически активированным порошком иридия не позволяет подтвердить этот результат, так как во всех исследованных случаях зерна продуктов имеют неправильную форму и не обладают каким-либо отличительным габитусом (рис. 5а, 5б). Больше информации можно получить из анализа СЭМ-снимков сечений зерен. На СЭМ-снимках (режим обратнорассеянных электронов) сечений зерен порошков продуктов, полученных при 1400°C в реакции с исходным и обработанным в мельнице иридием, наблюдается характерная эвтектоидная микроструктура (рис. 5в, 5г). Элементный состав этой области близок к Ir_2Si. Наблюдаемая микроструктура характерна для боль-

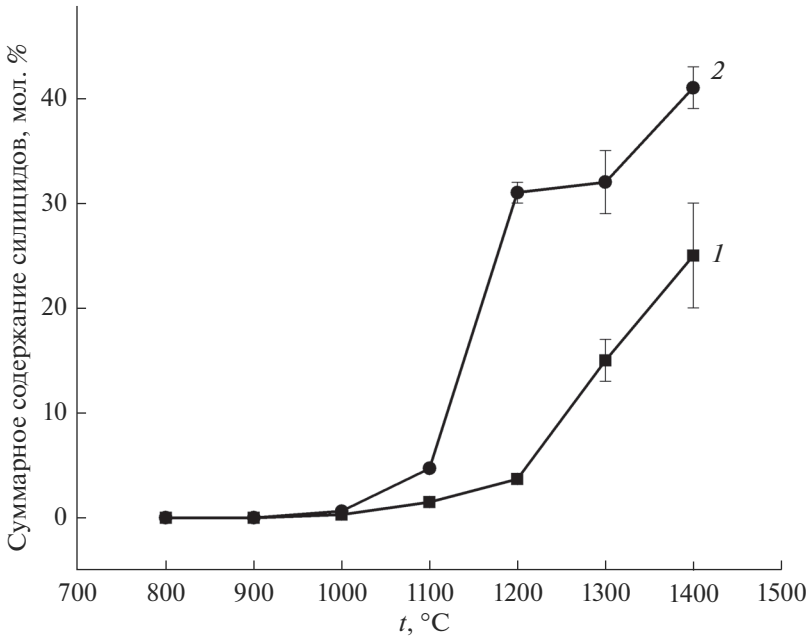

Рис. 4. Зависимости суммарного содержания силицидов иридия от размера частиц в порошковых смесях Ir + SiC: *1* – исходный, *2* – механический обработанный порошок иридия.

шого количества зерен. Можно предположить, что наблюдаемый эвтектоид образовался в результате распада фазы Ir_2Si на Ir_3Si и Ir_3Si_2, что находится в согласии с данными [14]. Как было отмечено выше, методом РФА была обнаружена фаза Ir_2Si в продуктах реакции, однако ее содержание незначительно и составляет примерно 2 мол. % при температуре 1400°C. Причины стабилизации фазы Ir_2Si пока не вполне понятны и требуют дальнейшего изучения.

На рис. 6а, 6б представлены рентгенограммы продуктов реакции карбида вольфрама с исходным порошком иридия и механически обработанным в мельнице. Согласно данным качественного и количественного РФА (рис. 6а), после термообработки при 800°C смесей исходного порошка иридия с карбидом вольфрама (крупным и мелким) на рентгенограмме присутствуют рефлексы только фаз иридия, WC и W_2C (примесь в исходном WC). Предварительная механическая обработка иридия приводит к увеличению скорости его взаимодействия с карбидом вольфрама и появлению малоинтенсивных рефлексов продукта реакции, интерметаллида W_xIr_{1-x}, содержание которого, по данным РФА, составляет 5 мас. % при 800°C. Отметим, что смесь предварительно обработанного в мельнице порошка Ir и мелкого WC реагирует при 800°C еще быстрее, о чем свидетельствует повышение содержания W_xIr_{1-x} до 10 мас. %. С использованием зависимости объема элементарной ячейки от состава (правила Вегарда) определили значение x для интерметаллида W_xIr_{1-x}, которое оказалось равным ~0.33. Таким образом, состав образующегося интерметаллида близок к WIr_2.

Как и для системы Ir–SiC, нагрев смесей порошков иридия и карбида вольфрама выше 1000°C приводит к увеличению скорости взаимодействия как между исходным порошком иридия и крупным порошком карбида вольфрама, так и между мелкими порошками (рис. 6б). Как следует из рис. 7, использование мелкого порошка WC не приводит к какому-либо значительному увеличению скорости реакции с иридием. Например, содержание интерметаллида составляет 3 и 4 мас. % для смесей с крупным и мелким WC соответственно. Содержание W_xIr_{1-x} в продуктах, полученных при 1000°C с использованием предварительно активированного иридия, в 4 раза выше и составляет 14 и 16 мас. % соответственно для смеси с крупным и мелким WC (рис. 7). Отметим, что для продукта с содержанием W_xIr_{1-x} менее 15 мас. % относительная ошибка составляла ≤5%, более 15 мас. % – ≤1%. Таким образом, наиболее заметное влияние на скорость взаимодействия WC с Ir оказывает предварительная механическая обработка иридия.

Согласно данным [15], при температурах 1000–1200°C взаимодействие WC и Ir (и для смеси 1 : 1, и для смеси 1 : 3) приводит к образованию фазы $W_{0.245}Ir_{0.755}$, состав которой близок к верхней границе области гомогенности твердого раствора W_xIr_{1-x} [16]. При температурах 1300–1400°C границы состава этой фазы расширяются и достигают значений $W_{0.25}Ir_{0.75}$ и $W_{0.32}Ir_{0.68}$ (WIr_2). Можно

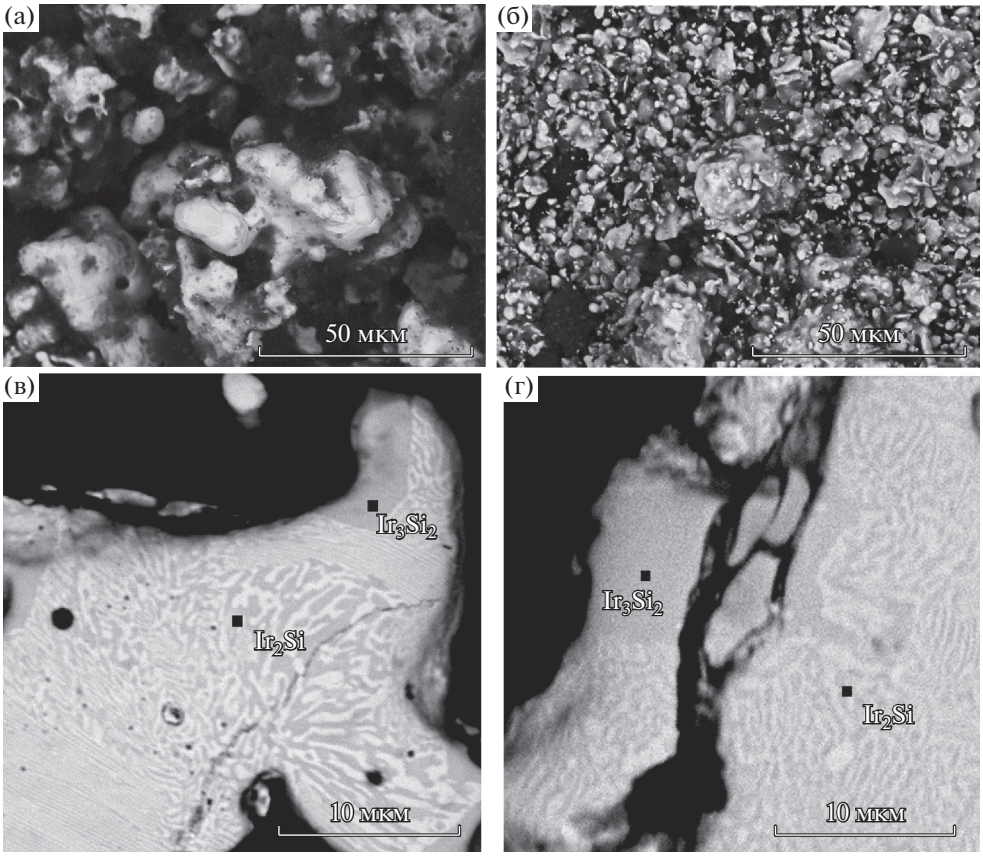

Рис. 5. СЭМ-снимки продуктов, образовавшихся при 1400°C в реакции с исходным (а) и механически активированным иридием (б); СЭМ/ЭДС-анализ сечений зерен продукта реакции SiC с исходным (в) и механически активированным иридием (г).

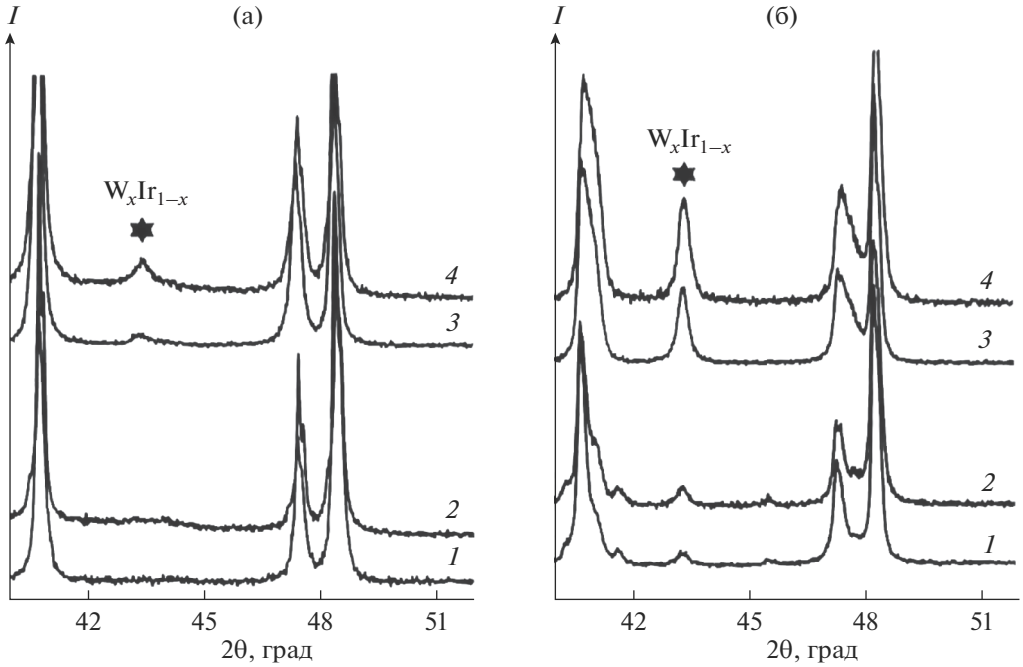

Рис. 6. Рентгенограммы продуктов взаимодействия иридия и карбида вольфрама при 800 (а) и 1000°C (б): *1* – исходный Ir + крупный WC; *2* – исходный Ir + мелкий WC, *3* – механически обработанный Ir + крупный WC, *4* – механически обработанный Ir + мелкий WC.

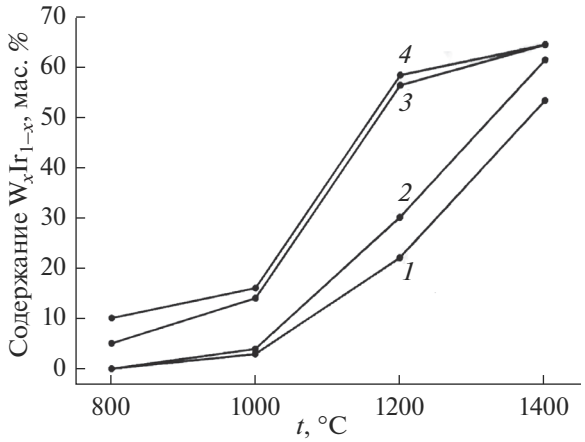

Рис. 7. Зависимости содержания иридида вольфрама после термообработки смесей иридия и карбида вольфрама в интервале температур 800–1400°C: *1* – исходный Ir + исходный WC, *2* – исходный Ir + механически обработанный WC, *3* – механически обработанный Ir + исходный WC, *4* – механически обработанный Ir + механически обработанный WC.

отметить, что состав полученной в настоящей работе интерметаллической фазы также близок к WIr_2. По данным количественного РФА, массовое содержание W_xIr_{1-x} при t = 1300–1400°C выходит на плато (для реакционной смеси с участием иридия, прошедшего механическую обработку). Полученный результат можно объяснить тем, что интерметаллид состава $W_{0.33}Ir_{0.67}$ является наиболее стабильной фазой по сравнению с другими составами разупорядоченного иридида вольфрама, что недавно было подтверждено термодинамическими расчетами энтальпий образования этих фаз [17].

Сравнительный анализ СЭМ-снимков продуктов, полученных при взаимодействии карбида вольфрама с исходным и механически обработанным порошком иридия, показывает, что существуют некоторые морфологические отличия. Так, морфология продукта взаимодействия исходного Ir с WC представлена крупными зернами непрореагировавшего иридия (подтверждено данными энергодисперсионной спектроскопии (**ЭДС**) анализа) и более мелкими зернами продукта (рис. 8а). С увеличением температуры доля мелких зерен продукта возрастает, особенно для пары механически обработанный Ir + WC (рис. 8б). Это наблюдение хорошо согласуется и с данными РФА: содержание интерметаллической фазы W_xIr_{1-x} существенно увеличивается при температуре 1200°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено твердофазное взаимодействие крупнозернистого порошка иридия и порошка иридия, подвергшегося механической обработке, с порошками карбида кремния и карбида вольфрама в интервале температур 800–1400°C. Установлено, что взаимодействие иридия с SiC приводит к образованию различных силицидов иридия, состав и содержание которых зависят от температуры обработки реакционных смесей и размера частиц иридия. Взаимодействие иридия с WC приводит к образованию интерметаллической фазы W_xIr_{1-x} с широкой областью гомогенности. Полученные результаты сопоставлены с результатами для реакционных смесей, содержащих иридий, не подвергавшийся механической обработке. Сравнительный анализ показал, что механическая обработка порошка иридия заметно ускоряет реакции твердофазного взаимодействия иридия и карбидов тугоплавких металлов, прежде всего за счет увеличения удельной поверхности, а также накопления дефектов в структуре иридия.

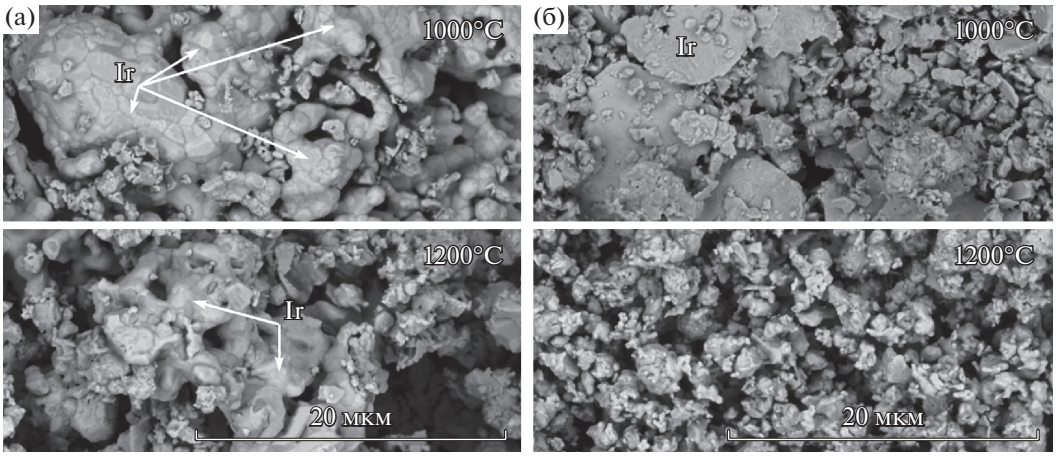

Рис. 8. СЭМ-снимки продуктов, образовавшихся в реакции карбида вольфрама с исходным (а) и механически активированным (б) иридием при разных температурах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00075).

Авторы благодарят А.Т. Титова за проведение электронно-микроскопического анализа и А.В. Ухину за съемку рентгенограмм образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamabe-Mitarai Y., Murakami H.* Mechanical Properties at 2223 K and Oxidation Behavior of Ir Alloys // Intermetallics. 2014. V. 48. P. 86–92. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.09.014
2. *Ohriner E., Yang Y.* Thermodynamic Analysis on Interactions of Silicon Dioxide with Iridium During Module Reduction and Monitoring Treatment // J. Phase Equilib. Diffus. 2018. V. 39. P. 532–537. https://doi.org/10.1007/s11669-018-0637-0
3. *Lozanov V.V., Baklanova N.I., Bulina N.V., Titov A.T.* New Ablation-Resistant Material Candidate for Hypersonic Applications: Synthesis, Composition, and Oxidation Resistance of $HfIr_3$-Based Solid Solution // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 15. P. 13062–13072. https://doi.org/10.1021/acsami.8b01418
4. *Cockeram B.V.* Diffusion Bonded Silicon Carbide Having Iridium and Hermetic Silicon Carbide-Iridium Bonds: Pat. US, No. US 2019/0329519 A1, 2019.
5. *Wang Y., Zhang L., Yin K., Zhang J., Gao H., Liu N., Peng Z., Zhang Z.* Nanoporous Iridium-Based Alloy Nanowires as Highly Efficient Electrocatalysts toward Acidic Oxygen Evolution Reaction // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 43. P. 39728–39736. https://doi.org/10.1021/acsami.9b09412
6. Production Techniques and Quality Control of Sealed Radioactive Sources of Palladium-103, Iodine-125, Iridium-192 and Ytterbium-169 // Final Report No. IAEA-TECDOC-1512, IAEA, 2006. 148 p. https:// www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1512_ web.pdf
7. *Лозанов В.В., Ильин И.Ю., Морозова Н.Б., Трубин С.В., Бакланова Н.И.* Химическое осаждение из газовой фазы иридия на карбиды гафния и тантала. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1570–1578. https://doi.org/10.31857/S0044457X20110100
8. *Зайков Ю.П., Исаков А.В., Аписаров А.П., Никитина А.О.* Электрохимический синтез порошка иридия с высокой удельной поверхностью // Расплавы. 2016. Т. 6. С. 1–10.
9. *Александров Е.П., Александров Д.Е., Казаков А.С.* Свойства металлического нанопорошка иридия и его применение. Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах: Вып. 3 / Под общ. ред. Петрова Ю.В. СПб.: Политехника, 2019. С. 138–145. https://doi.org/10.25960/7325-1150-5-138
10. *Шолль Р., Фистер Д., Шпикер К., Динх Л.Н.* Способ получения тонкодисперсных металлических, легированных и композиционных порошков: Пат. РФ, № RU 2367542 C2, 2009.
11. *Павлов Е.А., Мальцев Э.В., Гущинский А.А.* Интенсификация процесса вскрытия упорных промпродуктов аффинажного производства. Часть 1. Влияние механоактивации на структуру и реакционную способность металлов спутников платины и материалов их содержащих // Изв. Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. № 6-2. С. 432–437.
12. *McCormick P.J, Tzuzuki T.* Process for the Production of Ultrafine Powders of Metal Oxides: Pat. US, No. US 6503475 B1, 2003.
13. *Ichiyanagi K., Takagi S., Kawai N., Fukaya R., Nozawa S., Nakamura K.G., Liss K.-D., Kimura M., Adachi S.* Microstructural Deformation Process of Shock-Compressed Polycrystalline Aluminum // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 7604. https://doi.org/10.1038/s41598-019-43876-2
14. *Sha J.B., Yamabe-Mitarai Y.* Phase and Microstructural Evolution of Ir–Si Binary Alloys with fcc/Silicide Structure // Intermetallics. 2006. V. 14. P. 672–684. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.11.005
15. *Rybin V., Lozanov V., Utkin A., Matvienko A., Baklanova N.* The Formation of Disordered Intermetallic Phase during the Solid-State Interaction of WC with Ir // J. Alloys Compd. 2019. V. 775. P. 503–510. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.118
16. *Rapperport E.J., Smith M.F.* Refractory Metal Constitution Diagrams // Technical Report No. WADD TR 60-132, Part II, Wright-Patterson Air Force Base, 1962. https://archive.org/stream/DTIC_AD0287548
17. *Huang Y.-Y., Wu B., Li F., Chen L.-L., Deng Z.-X., Chang K.* First-Principles and CALPHAD-Type Study of the Ir–Mo and Ir–W Systems // J. Min. Metall., Sect. B. 2020. V. 56. № 1. P. 109–118. https://doi.org/10.2298/JMMB190211001H

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 933–939

УДК 621.039.586

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$

© 2021 г. И. А. Абдуллаева[1, 3], Г. Д. Абдинова[3], М. М. Тагиев[2, 3, *], Б. Ш. Бархалов[3]

[1]*Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана, пр. Б. Вагабзаде, 9, Баку, AZ1143 Азербайджан*

[2]*Азербайджанский государственный экономический университет, ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ1001 Азербайджан*

[3]*Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ1148 Азербайджан*

**e-mail: mail_tagiyev@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.11.2020 г.
После доработки 13.03.2021 г.
Принята к публикации 30.03.2021 г.

Исследованы электропроводность (σ), коэффициенты термо-ЭДС (α) и Холла (R_X) образцов, не облученных и облученных гамма-квантами при различных дозах в температурном интервале ~77–300 K. Выяснено, что при малых дозах облучения в образцах $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$ возникают радиационные дефекты, играющие роль донорных центров, в результате чего концентрация свободных электронов *n* и, следовательно, σ растут, а α падает. Эти дефекты, рассеивая носители тока, уменьшают их подвижность μ. С ростом дозы облучения растет и концентрация дефектов, происходит захват свободных носителей на уровень радиационных дефектов, что приводит к падению *n* и σ образца, смещению уровня Ферми в глубину запрещенной зоны, росту α и μ. Температурные зависимости электрических параметров экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$, облученных гамма-квантами, объясняются на основании температурных зависимостей подвижности и концентрации носителей заряда.

Ключевые слова: экструзия, гамма-излучение, электропроводность, текстура

DOI: 10.31857/S0002337X21090013

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы системы Bi–Sb являются перспективными материалами для создания термо- и магнитотермоэлектрических преобразователей на уровень температур ниже ~200 K. Однако низкая механическая прочность, обусловленная слоистостью структуры, ограничивает их применение [1–6]. Особенно перспективны в этом направлении высокопрочные экструдированные материалы на основе этой системы [7–10]. Метод экструзии имеет большую производительность, отличается высокой технологичностью, открывает широкие возможности для профилирования ветвей термоэлементов и позволяет получать ветви термоэлементов с хорошо воспроизводимыми свойствами [11, 12].

Особый интерес с точки зрения перекрытия более широкой температурной области (~150–250 K) представляет легирование акцепторными и донорными примесями [13–15].

Термоэлектрические приборы часто применяются и в условиях радиации. Образование радиационных дефектов влияет на физические свойства полупроводников и изменяет параметры прибора на их основе. Обеспечение работоспособности преобразователей энергии в условиях воздействия ионизирующих излучений естественного и искусственного происхождения становится все более актуальной проблемой вследствие расширения области их применения в промышленных, специальных и космических объектах [16–23]. Поэтому изучение влияния радиационных дефектов на электрические свойства твердых растворов системы Bi–Sb приобретает определенный научно-практический интерес.

При ~77 K термоэлектрическая добротность (*Z*) экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ с размерами зерен ~630 мкм достигает ~5.8×10^{-3} K^{-1} [8], что близко к значению *Z* для монокристаллических образцов [1]. Кроме этого, экструдированные образцы $Bi_{85}Sb_{15}$ с размерами зерен ~630 мкм, легированные 0.0005 ат. % Te при ~77 K, имеют максимальные термо- и магнитотермоэлектрическую добротности: ~6.2×10^{-3} K^{-1} и ~7.2×10^{-3} K^{-1} соответственно [24]. Этот материал перспективен для применения в низкотемпературных термоэлектрических преобразователях.

С целью выяснения особенностей влияния радиационных дефектов (**РД**) на электрические свойства твердых растворов системы Bi–Sb полу-

чены экструдированные образцы $Bi_{85}Sb_{15}$, легированные 0.0005 ат. % Te, и исследованы их электрические свойства в зависимости от дозы гамма-излучения в интервале температур ~77–300 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экструдированные образцы $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$ получены в следующей технологической последовательности: синтез из исходных компонентов; измельчение сплава в фарфоровой ступке и отбирание фракций с размерами частиц 0.05; 0.1; 0.16; 0.2; 0.315; 0.630; 1.0 мм; изготовление методом холодного прессования при комнатной температуре и давлении ~350 МПа брикетов диаметром ~30 мм для процесса экструзии; экструзия мелкодисперсных заготовок.

Исходными компонентами служили висмут ВИ-0000 и сурьма СУ-0000. В качестве легирующих примесей использовали теллур Т-сЧ дистиллированный (либо после 2-кратной возгонки). Примеси и исходные компоненты взвешивали с точностью ±0.0001 г.

Синтез проводился прямым сплавлением компонентов. Исходные вещества в стехиометрическом соотношении помещались в кварцевую ампулу, предварительно протравленную в растворе хромпика ($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + H_2O$) и промытую дистиллированной водой. Синтез проводили в вакуумированных до $\sim10^{-2}$ Па кварцевых ампулах при ~673 K в течение 2 ч. В процессе синтеза ампулу с веществом постоянно подвергали качанию. Ампулу с синтезированным веществом резко охлаждали до комнатной температуры, опуская в воду. Технологические параметры экструзии ($T_{экстр} = 475 \pm 3$ K, $p_{экстр} = 480$ МПа) выбирали такими, чтобы формирование экструдированных образцов проходило в условиях сверхпластичности, без макро- и микронарушений. Прочность на изгиб полученных экструдированных образцов в ~3 раза превышает прочность монокристаллических образцов аналогичного состава.

Экструзия проводилась на гидравлическом прессе марки МС-1000 с диаметра ~30 мм на диаметр ~6 мм с применением специальной оснастки.

На рентгеновской установке XRD8 ADVANCE (Bruker, Germany) была исследована текстура экструдированных образцов методом, описанным в [25]. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали при комнатной температуре с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker) с использованием излучения CuK_α в диапазоне 2θ от 5° до 80°. Плоскость образца и счетчик устанавливали в положении рефлекса 0015. Анализировалась самая интенсивная линия 110, во всех экструдированных образцах ось [110] располагалась вдоль направления экструзии [133]. На основе полученных дифрактограмм с использованием программы TOPAS-4.2 подтверждено, что исследованные порошки представляют собой гексагональный твердый раствор $Bi_{85}Sb_{15}$.

Межплоскостные расстояния в структурах висмута, сурьмы и их соединений близки друг к другу, поэтому фазовый состав определяли с использованием эталона – висмута марки ВИ-0000.

На дебаеграммах и лауэграммах исследуемых образцов $Bi_{85}Sb_{15}$ наблюдаются сильно уширенные симметричные пики для всех кристаллографических направлений, что свидетельствует о большой величине микронапряжений.

Данные, полученные с помощью рентгенофазового анализа, подтверждены электронно-микроскопическими исследованиями, проведенными на растровом электронном микроскопе [26], по сечению и боковой поверхности образцов после травления в течение 25 с в 50%-ном растворе HNO_3 и на шлифах, приготовленных по обычной методике с помощью алмазных паст.

После экструзии образцы подвергались отжигу при температуре ~503 K в кварцевых ампулах, откачанных до $\sim10^{-1}$ Па.

Образцы облучали гамма-квантами (гамма-радиация) в источнике ^{60}Co различными дозами (1, 10 и 50 Мрад).

С помощью программ TOPAS-4.2 и EVA уточнялись параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов необлученных (исходных) и облученных различными дозами образцов $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$.

Исследованы электропроводность (σ), коэффициенты термо-ЭДС (α) и Холла (R_X) экструдированных образцов после отжига при ~503 K в течение 2 ч, не облученных и облученных гамма-квантами при различных дозах в интервале ~77–300 K.

Образцы для измерения вырезались из экструдированных прутков с помощью установки электроискровой резки марки А.207.40М. При электроискровой резке за счет плавления полупроводникового материала и закалки жидкой фазы, образования термических напряжений и т.д. на поверхности образцов образуется нарушенный поликристаллический слой, сильно загрязненный продуктами электрода и диэлектрической среды. Термоэлектрические параметры такого слоя будут сильно отличаться от параметров исходного материала. Поэтому после резки поверхности образцов обрабатывались электрохимическим травлением в растворе $KOH + C_4H_6O_6 + H_2O$ при температуре ~25°C. Время электрохимического травления – 20–25 с, плотность тока, проходящего через образец, составляла 0.5 А/см^2 [27].

Контактное сопротивление существенно зависит как от технологии получения термоэлектрических материалов, так и от технологии формирования контактов [28]. Исследованные образцы

имели форму параллелепипеда с размерами 0.2 × × 0.4 × 1.5 см. Нанесение контактов на образцы проводилось сплавом Вуда (мас. %: 25 Bi + + 50Pb + 12.5Sn + 12.5Cd) с температурой плавления ~343 K с использованием флюса ФСкГЛ (CH_5ON_3 + HCl + $C_3H_8O_3$). Контакты были точечными и имели диаметр ~0.5 мм.

Электрические параметры образцов измеряли методом, описанным в работе [29], вдоль длины образца (прутка), т.е. в направлении экструзии. Погрешность при измерении электрических параметров составляла ≈3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и в табл. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа образца $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$ до и после облучения. Как видно из табл. 1, облучение привело к ухудшению совершенства кристаллов, так как размеры кристаллитов постепенно уменьшались. Это хорошо видно на дифрактограмме *4* (рис. 1), где интенсивность дифракционных линий уменьшилась, а ширина увеличилась. Однако параметры элементарной ячейки практически остались неизменными (табл. 1).

Из табл. 2 видно, что в легированных и нелегированных образцах с ростом дозы облучения концентрация носителей уменьшается, а подвижность растет во всем исследуемом интервале температур. Эти изменения n и μ хорошо коррелируют с изменениями σ и α. Из рис. 2 видно, что характер зависимостей $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ и $R_X(T)$ необлученных образцов $Bi_{85}Sb_{15}$ до и после легирования отличается от температурных зависимостей облученных образцов.

Оптимальным направлением роста монокристаллов Bi–Sb является кристаллографическое направление [110] ромбоэдрической ячейки. Однако наибольшее значение параметра термоэлектрической добротности, а также электропроводности наблюдается в кристаллографическом направлении [111], которое перпендикулярно оптимальному направлению роста монокристалла. Наиболее совершенной является плоскость (111), по которой всегда происходит раскол [30].

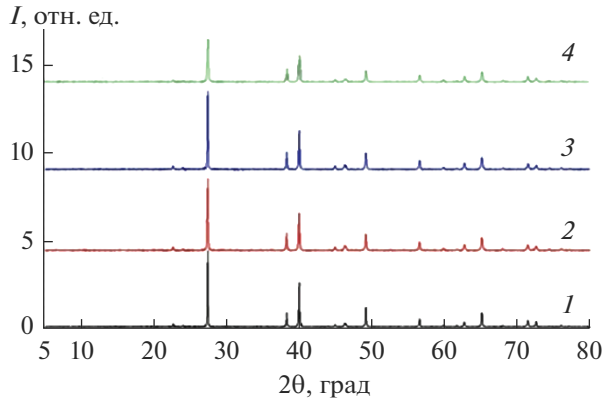

Рис 1. Дифрактограммы экструдированных образцов (см. табл. 1) $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$ до (*1*) и после облучения 1 (*2*), 10 (*3*), 50 Мрад (*4*).

При экструзии за счет пластической деформации часть зерен поликристалла ориентируется так, что их тригональная ось становится параллельной оси экструзии, т.е. образуется текстура. Одновременно, в результате пластической деформации, возникают различные дефекты кристаллической решетки в отдельно взятых зернах. Эти дефекты являются центрами рассеяния для носителей тока и уменьшают их подвижность. При этом структурные дефекты преимущественно сосредотачиваются между плоскостями спайности (111). Степень текстуры зависит от технологических параметров процесса экструзии, от размера зерен и послеэкструзионной термообработки. При термообработке может возникнуть разориентация зерен за счет тепловой энергии, т.е. изменение степени текстуры экструдированного образца [31, 32]. Наиболее сильное уменьшение степени текстуры при отжиге происходит в образцах с наименьшими размерами зерен. С ростом размеров частиц влияние отжига на степень текстуры ослабляется. Можно предположить, что при минимальных размерах зерен в образцах из-за малой энергии, требуемой для ориентации зерен, появляется максимальная текстура при деформации. Образцы с минимальными размерами зерен обладают и высокой кон-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и размеры кристаллитов экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$, облученных различными дозами

Образец	Доза, Мрад	*a*, нм	*c*, нм	Размер кристаллитов, нм
1	0	4.5076	11.778	96
2	1	4.5104	11.780	88
3	10	4.5078	11.781	81
4	50	4.5125	11.788	65

Примечание. Пр. гр. *R*3.

Таблица 2. Электрические параметры экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$, облученных различными дозами

Доза, Мрад	Образец	σ, См/см	α, мкВ/К	$R_X \times 10^{-8}$, см^3/Кл	μ, см^2/(В с)	$n \times 10^{-18}$, см$^{-3}$	σ, См/см	α, мкВ/К	$R_X \times 10^{-8}$, см^3/Кл	μ, см^2/(В с)	$n \times 10^{-18}$, см$^{-3}$
		77 K					300 K				
0	$Bi_{85}Sb_{15}$	5250	−182	−26.5	139125	0.24	7520	−95	−1.43	10754	4.4
	$Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$	7574	−161	−23.97	181549	0.3	9079	−95	−1.15	10441	5.4
1	$Bi_{85}Sb_{15}$	8481	−121	−1.26	10686	4.96	6524	−89	−1.26	8220	5
	$Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$	15477	−50	−1.08	16715	5.79	7035	−80	−1.08	7598	5.8
10	$Bi_{85}Sb_{15}$	4240	−161	−60	254400	0.1	6890	−101	−17.4	119886	0.36
	$Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$	12084	−56	−11.6	140174	0.54	6101	−66	−21.1	128731	0.3
50	$Bi_{85}Sb_{15}$	4552	−188	−85	386920	0.07	6448	−90	−34.3	221166	0.18
	$Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$	15371	−47	−16.2	249010	0.39	7233	−79	−30.1	154381	0.21

центрацией носителей тока. Дефекты, созданные границами зерен, являются центрами рассеяния для носителей тока и уменьшают их подвижность. Отжиг образцов приводит к уменьшению концентрации дефектов внутри зерен и высоты межзеренных потенциальных барьеров за счет рекристаллизации.

Результаты рентгеновских исследований зависимости степени текстуры в неотожженных и отожженных экструдированных образцах $Bi_{85}Sb_{15}$ от размеров зерен представлены в работе [33].

Атомы теллура в образцах $Bi_{85}Sb_{15}$ создают донорные центры. В необлученных образцах легирование 0.0005 ат. % теллура не изменяет ход температурной зависимости, однако значительно увеличивает электропроводность образца в интервале ~77–300 K. Для необлученного нелегированного образца и легированного 0.0005 ат. % Te образцов температурная зависимость электропроводности до ~275 K (полупроводниковый ход) определяется ростом концентрации носителей тока с температурой. Выше ~275 K (металлический ход) зависимость σ(*T*) определяется в основном изменением подвижности носителей заряда. В этих образцах коэффициент Холла монотонно падает с ростом температуры. У образцов, легированных теллуром и облученных различными дозами гамма-квантов, при низких температурах сильно увеличивается электропроводность. При этом изменяется характер температурной зависимости. Для всех легированных образцов, облученных гамма-квантами, характерны типичные для области примесной проводимости температурные зависимости σ, μ и *n*.

Для необлученных образцов $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$ сильное изменение коэффициента Холла и, следовательно, концентрации носителей заряда приходится на область температур 77–270 K. В области 270–300 K изменение коэффициента Холла с ростом температуры сильно замедляется. Для образцов, легированных теллуром и облученных 10 и 50 Мрад, коэффициент Холла монотонно падает с температурой, при этом наибольшее изменение R_X наблюдается для образцов, облученных

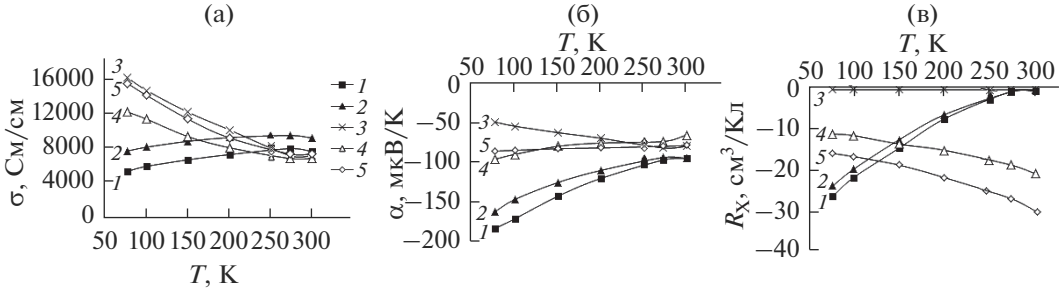

Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (σ) (а), коэффициентов термо-ЭДС (α) (б) и Холла (R_X) (в) экструдированных образцов: необлученных $Bi_{85}Sb_{15}$ (*1*), $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$ (*2*); $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$, облученных 1 (*3*), 10 (*4*), 50 Мрад (*5*).

50 Мрад. Для образцов, легированных теллуром и облученных дозой 1 Мрад, которые имеют максимальную концентрацию носителей заряда, R_X почти не зависит от температуры.

Холловская подвижность носителей заряда вычислена из соотношения $\mu = R_X\sigma$. Для всех образцов μ во всем интервале исследованных температур с ростом температуры падает. Легирование теллуром и облучение гамма-квантами приводят к уменьшению абсолютного значения подвижности. С ростом дозы облучения также изменяется степень n в зависимости $\mu \sim T^{-n}$, а температурная зависимость подвижности в области $T > 200$ K ослабляется.

В нелегированных и легированных теллуром образцах до облучения коэффициент термо-ЭДС α с ростом температуры монотонно уменьшается. Облучение гамма-квантами уменьшает абсолютную величину α в интервале исследованных температур. При этом в облученных образцах ход температурной зависимости меняется. Такое поведение α хорошо коррелирует с температурной зависимостью электропроводности.

Для образцов $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$, облученных гамма-квантами, ход температурной зависимости α приобретает вид, характерный для примесной области проводимости.

В нелегированных образцах незначительное влияние гамма-радиации (кроме облученных дозой 1 Мрад) на α при существенном изменении σ показывает, что при облучении главным образом меняется подвижность носителей заряда, обусловленная уменьшением концентрации центров рассеяния. При облучении происходит "залечивание" структурных дефектов, что приводит к росту подвижности носителей тока. Существенное влияние гамма-радиации на α и σ в образцах, легированных 0.0005 ат. % Te, показывает, что радиационные дефекты, играющие роль донорных центров, увеличивают концентрацию носителей заряда.

Введение РД в кристаллическую решетку полупроводника приводит к изменению его электрофизических и структурных характеристик. Эффективность дефектообразования и тип вводимых РД сильно зависят от электронных параметров исходного материала (положения уровня (квазиуровня) Ферми). Особое внимание было уделено изучению явления закрепления уровня Ферми в облученных полупроводниках. Было показано, что при концентрации РД, превышающей концентрацию легирующих химических примесей (условие "сильного" облучения), имеет место закрепление (пиннинг) уровня Ферми в предельном (стационарном) положении F_{lim}, характерном для каждого полупроводника [34, 35]. Облучение является процессом скорее "обратным" (противоположным) легированию материала примесями. При введении в полупроводник химической примеси химический потенциал материала "отклоняется" в положение, задаваемое уровнем легирования. При этом всегда достигается предельный уровень равновесного легирования – предельное положение уровня Ферми. Ограничение по уровню легирования полупроводника связывают с различными процессами самокомпенсации материала, в результате облучения легированного материала происходит "возврат" уровня Ферми из положения, задаваемого уровнем легирования, в положение F_{lim} [36, 37].

Облученный полупроводник является материалом с высокой степенью компенсации.

Влияние радиации на электрические свойства экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$ показывает, что сильно облученный полупроводник всегда является материалом с низкой концентрацией свободных носителей заряда, высокой концентрацией связанного на дефектах заряда и степенью компенсации радиационных доноров и акцепторов, близкой к единице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При малых дозах облучения (1 Мрад) в образцах $Bi_{85}Sb_{15}\langle Te\rangle$ возникают РД, играющие роль донорных центров, в результате чего концентрация свободных электронов n и, следовательно, электропроводность σ растут, а коэффициент термо-ЭДС α падает. Эти дефекты, рассеивая носители тока, уменьшают их подвижность μ. С ростом дозы облучения растет концентрация дефектов, происходит захват свободных носителей на уровень РД. В связи с этим концентрация носителей n и, следовательно, σ образца падают, уровень Ферми смещается к глубине запрещенной зоны, а коэффициент термо-ЭДС и подвижность растут.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Земсков В.С., Белая А.Д., Рослов С.А. и др.* Термоэлектрические свойства твердых растворов Bi–Sb // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 73–76.
2. *Иванова Л.Д.* Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 948–951.
3. *Куликов В.А., Парахин А.С.* Гальваномагнитные эффекты в кристаллах Bi–Sb, легированных теллуром // Термоэлектрики и их применения. СПб. 2000. С. 111–115.

4. *Stepanov N.P.* Electron-Plasmon Interaction in Bismuth with an Acceptor Dopant // Russ. Phys. J. 2004. V.47. № 3. P. 262–271. https://doi.org/10.1023/B:RUPJ.0000038743.50158.a7

5. *Марков О.И.* Градиентно-варизонные сплавы висмут–сурьма // Успехи прикл. физики. 2014. Т. 2. № 5. С. 447–452.

6. *Грабов В.М., Комаров В.А., Каблукова Н.С.* Гальваномагнитные свойства тонких пленок висмута и сплавов висмут–сурьма на подложках с различным температурным расширением // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 3. С. 605–611.

7. *Банага М.П., Соколов О.Б., Бендерская Т.Э., Дудкин Л.Д., Иванова А.Б., Фридман И.И.* Особенности структуры и термоэлектрических свойств экструзированных образцов $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 619–622.

8. *Тагиев М.М., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш.* Термоэлектрические свойства экструдированных образцов $Bi_{85}Sb_{15}$ // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 375–378.

9. *Tagiyev M.M.* Electrical Anisotropy in Extruded Specimens of $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ Solid Solution // Russ. Phys. J. 2018. V. 60. № 10. P. 1795–1796. https://doi.org/10.1007/s11182-018-1283-z

10. *Сидоренко Н.А., Дашевский З.М.* Эффективные кристаллы Bi–Sb для термоэлектрического охлаждения при температурах $T \leq 180$ K // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 693–697.

11. *Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др.* Экструдированные материалы твердых растворов висмут–сурьмы // Термоэлектрики и их применения. СПб.: РАН, 2008. С. 246–251.

12. *Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Земсков В.С., Соколов О.Б., Скипидаров С.Я., Дуванков В.И.* Экструдированные материалы для термоэлектрических охладителей // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 789–793.

13. *Свечникова Т.Е., Земсков В.С., Житинская М.К., Немов С.А. и др.* Свойства монокристаллов твердых растворов $Bi_2Te_{3-x}Se_x$, легированных Sn // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 2. С. 135–142.

14. *Shelimova L.E., Konstantinov P.P., Kretova M.A. et al.* Thermoelectric Properties of Cation-Substituted Solid Solutions Based on Layered Tetradymite-Like Compounds // Inorg. Mater. 2004. V. 40. № 5. P. 461–467.

15. *Desai C.F., Maunik J., Soni P.H. et al.* Vickhersmicrohardness of $Bi_{1-x}Sb_x$ (x = 0.05–0.30) Crystals // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. № 13. P. 3504–3507.

16. *Paulescu M., Vizman D., Lascu M., Negrila R., Stef M.* Experimental Study of Proton Irradiation Effect on Silicon Solar Cells // Physics Conference TIM 15–16. Timisoara. 2017. V. 1796(1). https://doi.org/10.1063/1.4972388

17. *Богатов Н.М., Григорьян Л.Р., Коваленко А.И., Коваленко М.С., Колоколов Ф.А., Лунин Л.С.* Влияние радиационных дефектов, созданных низкоэнергетическими протонами при температуре 83 K, на характеристики кремниевых фотоэлектрических структур // ФТП. 2020. Т. 54. Вып. 2. С. 144–148. https://doi.org/10.21883/FTP.2020.02.48909.9255

18. *Volkov A.G., Dyugaeva N.A., Kuvyrkin G.N. et al.* Studying the Change in Characteristics of Optical Surfaces of a Spacecraft // Cosmic. Res. 2017. V. 55. P. 124–127. https://doi.org/10.1134/S0010952517020071

19. *Protasov Y.Y.* A Generator of Intense Shock Waves // Prib. Tekh. Eksp. 2002. V. 45. № 6. P. 795–797. https://doi.org/10.1023/A:1021435223174

20. *Ryzhkov V.V.* Thermoelectric Properties Determination of Multilayered Semiconductor Materials at Harmonic Single-Frequency Excitation of Temperature Field // Mater. Today: Pros. 2018. V. 5. № 4. P. 10371–10379. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.285

21. *Шупенев А.Е., Коршунов И.С., Ильин А.С., Осипков А.С., Григорянц А.Г.* Радиационные термоэлементы на основе теллурида висмута, получаемые методом импульсного лазерного осаждения // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 6. С. 756–760. https://doi.org/10.21883/FTP.2019.06.47722.31

22. *Брудный В.Н.* Радиационные дефекты в полупроводниках II-IV-V2 (обзор) // Изв. вузов. Физика. 1986. № 8. С. 84–97.

23. *Винецкий В.Л., Смирнов Л.С.* О компенсации проводимости радиационными дефектами в полупроводниках // ФТП. 1971. Т. 5. № 1. С. 176–180.

24. *Тагиев М.М., Абдинов Д.Ш.* Термоэлектрическии экструдированный материал на основе твердого раствора $Bi_{85}Sb_{15}$ // Материалы для термоэлектрических преобразователей. СПб.: РАН, 1995. С. 77–78.

25. *Хейкер Д.М., Зевин Л.С.* Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 380 с.

26. *Тагиев М.М.* Влияние размеров зерен и термообработки на магнитотер-моэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ // Термоэлектрики и их применения. СПб. 2000. С. 137–141.

27. *Драбкин И.А., Освенский В.Б., Сорокин А.И., Панченко О.Е., Нарожная О.Е.* Контактное сопротивления в составных термоэлектрических ветвях // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 8. С. 1038–1040.

28. *Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш., Салаев Э.Ю.* Влияние обработки поверхностей термоэлектрических материалов на свойства термоэлементов, изготовленных из твердых растворов систем Bi_2Te_3–Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3–Sb_2Te_3 // Изв. АН. СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 10. С. 1773–1776.

29. *Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровиков Р.П., Симонов В.А.* Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974. 168 с.

30. *Земсков В.С., Белая А.Д.* Исследование влияния условий выращивания монокристаллов из расплавов на структуру и свойства твердых растворов на основе висмута с сурьмой. М.: ИМЕТ, 1981. 20 с.

31. *Тагиев М.М., Самедов Ф.С., Абдинов Д.Ш.* Влияние термической обработки на свойства экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0,85}Sb_{0,15}$, легиро-

ванного свинцом // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 7. С. 196–199.

32. *Тагиев М.М., Самедов Ф.С., Абдинов Д.Ш.* Влияние отжига на электрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{85}Sb_{15}$ // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 191–193.

33. *Тагиев М.М., Самедов Ф.С., Абдинов Д.Ш.* Анизотропия электрических свойств экструдированных образцов $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, легированных свинцом и теллуром // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 3. С. 296–299.

34. *Брудный В.Н., Пешев В.В., Суржиков А.П.* Радиационное дефектообразование в электрических полях: арсенид галлия, фосфид индия. Новосибирск: Наука, 2001. 136 с.

35. *Брудный В.Н., Пешев В.В.* Влияние электронного (зарядового) состояния E-ловушек на эффективность их накопления в n-GaAs при облучении // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 1. С. 22–28.

36. *Агринская Н.В., Машовец Т.В.* Самокомпенсация в полупроводниках // ФТП. 1994. Т. 28. Вып. 9. С. 1505–1534.

37. *Винецкий В.Л., Холодарь Г.А.* Радиационная физика полупроводников. Киев. 1979. 332 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 940–948

УДК 539.183.3621.039.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ РФЭС СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОТОПА ТЕХНЕЦИЯ ^{99}Tc НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

© 2021 г. Ю. А. Тетерин[1, 3], А. В. Макаров[2, *], А. В. Сафонов[2], Е. В. Захарова[2], К. И. Маслаков[3], А. Ю. Тетерин[1]

[1]*НИЦ "Курчатовский институт", Пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия*

[2]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, ул. Обручева, 40, стр. 1, Москва, 117342 Россия*

[3]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: ya.alextmakar@yandex.ru*

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.
После доработки 08.04.2021 г.
Принята к публикации 19.04.2021 г.

Изучена степень окисления ^{99}Tc, адсорбированного на поверхности углей АГ-3 (I) и КАУ (II) из водного раствора пертехнетата калия ($KTcO_4$), методом РФЭС в интервале энергий связи E_b от 0 до 1250 эВ. На образце I измеренные параметры E_b(Tc3$d_{5/2}$) составили 260.0, 258.2 и 258.3 эВ, что характеризует одновременное присутствие на нем трех форм: Tc^{7+}, Tc^{5+} и Tc^{3+}. В спектре Tc3d-электронов на поверхности образца II наблюдаются только два спин-дублета, характеризующие две степени окисления технеция – Tc^{3+} и Tc^{5+} с соотношением форм 23 и 77% соответственно.

Ключевые слова: метод РФЭС, технеций, сорбция, активированный уголь

DOI: 10.31857/S0002337X21090141

ВВЕДЕНИЕ

При обращении с радиоактивными отходами большую опасность представляют долгоживущие радионуклиды, которые могут попасть в биосферу после разрушения инженерных барьеров. Среди продуктов деления ^{235}U наиболее радиоэкологически опасным является ^{99}Tc, что связано с его длительным периодом полураспада (213000 лет), низкой сорбционной способностью и высокой подвижностью в аэробных условиях [1]. Для изоляции технеция необходимы подходящая матрица, а также геохимический барьер, способный локализовать радионуклид в ограниченном объеме на период в десятки тысяч лет.

Одним из перспективных материалов для иммобилизации технеция служит активированный уголь. Данный материал производится в больших объемах в России (более 12 тыс. т в год) и эффективно используется на многих водоочистных сооружениях [2]. С использованием активированного угля технеций может быть эффективно извлечен из больших объемов природной воды [3–5]. Механизм сорбции технеция на углях недостаточно изучен. Наиболее подходящей формой для иммобилизации является диоксид технеция с малой растворимостью, поэтому оценка валентного состояния технеция для определения механизма иммобилизации играет важную роль. На данный момент установлено, что время достижения сорбционного равновесия на разных углях значительно варьируется. Это может являться косвенным доказательством восстановительного механизма в иммобилизации технеция [6].

При определении методом РФЭС степени окисления Tc в веществах на основе величин энергий связи его остовных электронов основная проблема состоит в том, что разные авторы применяют неодинаковые способы калибровки энергии спектров [7–10]. Поскольку при изменении степени окисления технеция от 0 до 7+ сдвиг линии Tc3$d_{5/2}$-электронов изменяется на 5.1 эВ (~0.7 эВ на единицу степени окисления, табл. 1), то возникают трудности при определении корректной величины степени окисления технеция в соединении, что приводит к несогласованности результатов различных работ. Корректные результаты могут быть получены в случае, если энергии связи определены по отношению к энергии связи C1s-электронов насыщенных углеводородов на поверхности образцов [11]. Отметим, что прецизионные данные РФЭС о соединениях технеция ограничены [7, 12, 13]. Например, отсутствуют данные для Tc_2O_7. Это в основном связано с высокой радиоактивностью и токсичностью таких соединений.

Таблица 1. Энергии связи E_b*, ширины линий Г* и сечения фотоэффекта σ при 1486.6 эВ

Tc_{nli} O_{nli}	E_b, эВ (Г, эВ)			E_{at}, эВ [25]	E_{theor}, эВ [26]	σ, кбарн/ат. [21]
	$KTcO_4$	TcO_2	Tc_{met}			
	РФЭС [12]					
Tc5*s*				7.0	5.67	0.608
Tc4$d_{5/2}$				1.2	6.63	6.86
Tc4$d_{3/2}$				2.0	7.24	4.77
Tc4$p_{3/2}$	45.0	41.2(3.2)	40.1 (2.8)	36.9	47.31	13.2
Tc4$p_{1/2}$	47.9	43.9(3.2)	42.7 (2.8)	42.8	53.24	6.82
Tc4*s*	75.2 (4.5)	71.5	70.2 (6.5)	68.8	59.03	6.57
Tc3$d_{5/2}$	259.7(1.8)	255.9(1.8)	254.6 (1.0)	252.9	260.19	87.3
Tc3$d_{3/2}$	263.2(1.8)	259.4(1.8)	258.2 (1.0)	256.4	264.66	60.3
Tc3$p_{3/2}$	433.1(3.5)	429.5(3.6)	428.3 (2.7)	425.0	436.91	86.9
Tc3$p_{1/2}$	452.8(3.5)	449.2(3.6)	448.1 (2.7)	444.9	457.11	44.2
Tc3*s*	551.4	547.8	546.3 (7.0)	544.0	555.56	35.7
O2*p*	~7.7	~6.8		7.1	14.40	0.27
O2*s*	~24.3	~23.4		23.7	24.33	1.91
O1*s*	~532.6**	~531.7**		532.0	545.37	40

* Экспериментальные величины [12] приведены относительно E_b(C1*s*) = 285.0 эВ насыщенных углеводородов.
** Найдены из выражения (2) [11].

Цель настоящей работы состояла в определении степени окисления технеция, сорбированного на активированных углях, методом РФЭС, который эффективен при подобных исследованиях [7–9, 12, 13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов. Для приготовления образцов I, II использовались промышленные активированные угли: АГ-3 – активированный графит ($S_{уд}$ = 775 м^2/г) и КАУ – кокосовый активированный уголь ($S_{уд}$ = 977 м^2/г).

Все химические вещества, используемые в представленном исследовании, относятся к классу реагентов и были получены из коммерческих источников: АГ-3 представляет собой активированный графит, изготовленный из низкотемпературной каменноугольной пыли, древесного угля и пека путем гранулирования с последующей парогазовой активацией [14]; КАУ – кокосовый активированный уголь, изготовленный из кокосовой скорлупы с последующей парогазовой активацией [15].

На данные образцы был сорбирован ^{99}Tc в виде пертехнетат-иона $\left(TcO_4^-\right)$. Сорбцию проводили при соотношении твердой фазы к жидкой 1 : 40, исходная концентрация водного раствора пертехнетата калия ($KTcO_4$) составляла 10^{-3} моль/л, масса образца 0.5 г. Внешние условия – комнатная температура 293 ± 2 K, атмосферное давление и среда воздуха. Для определения времени установления сорбционного равновесия проводился периодический отбор жидких проб с измерением удельной активности раствора после центрифугирования. Для исследуемых образцов время наступления равновесия не превышало суток. После наступления сорбционного равновесия твердая фаза каждого образца была отделена от жидкой путем центрифугирования при 6000 об./мин в течение 10 мин, высушена при температуре 105°C, измельчена и впрессована в индий на алюминиевой подложке в виде тонких с зеркальной поверхностью пленок. Для исследования приготовлены два типа образцов: АГ-3–Tc (I) и КАУ–Tc (II).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. РФЭС получены на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с AlK_α-монохроматизированным рентгеновским излучением (1486.7 эВ) с низкоэнергетической пушкой для компенсации зарядки образца в вакууме 5 × 10^{-7} Па, при комнатной температуре. Область анализа поверхности образцов составляла около 300 × 700 мкм. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии Au4$f_{7/2}$-электронов, равно 0.7 эВ. Все энергии связи (E_b) в настоящей работе приведены относительно энергии связи C1*s*-электронов насыщенных углеводородов, принятой равной 285.0 эВ. Линии C1*s*-электронов образцов I и II наблюдались при 284.3 эВ.

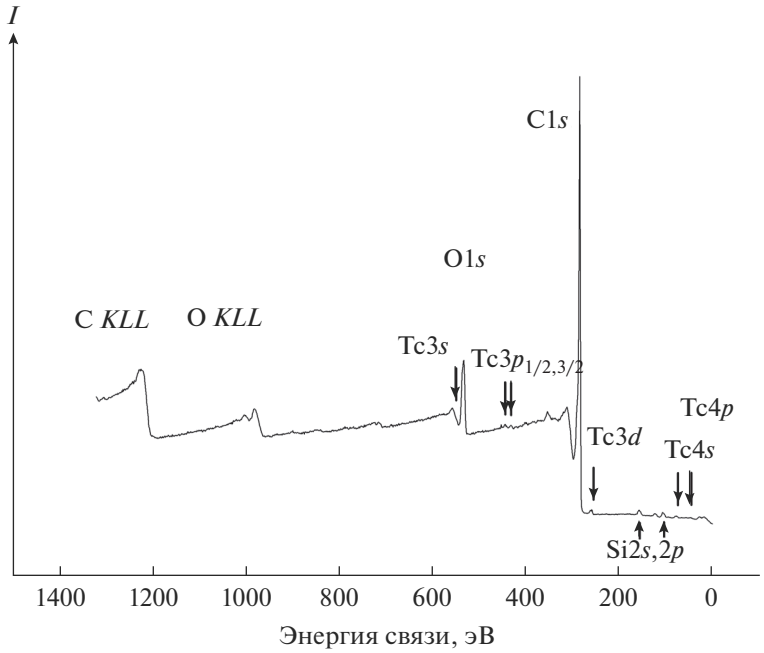

Рис. 1. Обзорный РФЭС Тс на угле: образец I (линии технеция отмечены вертикальными стрелками).

При этом E_b(Au4$f_{7/2}$) = 84.0 эВ. Это согласуется с данными калибровки для неотожженного и отожженного при 3200°С пирографита относительно уровня Ферми золота [16–18]. Отметим, что для пластины из золота при E_b(Au4$f_{7/2}$) = 84.0 эВ энергия связи C1*s*-электронов насыщенных углеводородов, адсорбированных на поверхности, равна E_b(C1*s*) = 284.1 эВ, а для эталонного графита – 284.3 эВ [16]. Это необходимо учитывать при сравнении полученных в настоящей работе результатов с данными других авторов. Погрешность при измерении величин энергий связи и ширины линий электронов равна ±0.1 эВ, а при измерении относительных интенсивностей – ±5%. Величины ширины линий на их полувысоте Г(эВ) приведены по отношению к величине Г(C1*s*) = 1.3 эВ. Спектральный фон, обусловленный упруго рассеянными электронами, для РФЭС вычитался по методу Ширли [19]. Деление спектров на отдельные компоненты выполнено с использованием стандартной программы SPRO-3/0, описание которой приведено в работе [20].

Количественный элементный анализ поверхности (толщиной ~3–5 нм [21]), основанный на том, что интенсивность (площадь) линий РФЭС пропорциональна концентрации ионов в исследуемом образце, проводился с использованием соотношения

$$n_i/n_j = (I_i/I_j)(\sigma_j/\sigma_i)[(h\nu - E_{bj})/(h\nu - E_{bi})]^{1/2}, \quad (1)$$

где n_i/n_j – относительная концентрация изучаемых атомов, I_i/I_j – относительная интенсивность (площадь) линий электронов внутренних оболочек этих атомов, σ_j/σ_i – отношение сечений фотоэффекта электронов *i* и *j* оболочек атомов и $E_{bi,j}$ – энергии связи электронов *i*, *j*. Для сечений фотоэффекта использовались значения σ (кбарн) [22]: 13.60 (C1*s*), 0.650 (C2*s*), 0.0216 (C2*p*); 40.00 (O1*s*), 1.91 (O2*s*), 0.396 (O2*p*); 87.30 (Tc3$d_{5/2}$), 60.30 (Tc3$d_{3/2}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы I, II изучены методом РФЭС в интервале энергий связи от 0 до 1250 эВ (рис. 1). На основании интенсивностей линий и энергий связи электронов с использованием уравнения (1) проведен количественный элементный и ионный анализ поверхности изученных образцов (I, II) по отношению к одному атому технеция (в скобках приведены доли различных ионов):

$$\mathrm{Tc}_{1.0}\left(\mathrm{Tc}^{7+}_{0.15}\mathrm{Tc}^{5+}_{0.85}\right)\mathrm{O}_{49.3+39.9}\mathrm{C}_{500.7}, \quad (\mathrm{I})$$

$$\mathrm{Tc}_{1.0}\left(\mathrm{Tc}^{5+}_{0.77}\mathrm{Tc}^{3+}_{0.23}\right)\mathrm{O}_{100.4}\mathrm{C}_{551.0}. \quad (\mathrm{II})$$

Из данных количественного анализа образцов I и II следует, что на поверхности образца I в основном образуются ионы Tc^{5+}, ионы Tc^{7+} присутствуют в малом количестве и отсутствуют у образца II.

Поскольку энергии связи O1*s*-электронов $KTcO_4$ и TcO_2 не определены, они были оценены с учетом уравнения [11]

$$E_b\,(\text{эВ}) = 2.27R^{-1}_{\text{Э–O}}\,(\text{нм}) + 519.4, \quad (2)$$

Таблица 2. Энергии связи E_b* и ширины линий Г*

Образец	N+	$E_{МО}$, эВ	E_b, эВ (Г, эВ)		ΔE_{sl}, эВ Tc3d	E_b, эВ (Г, эВ)		
			Tc3$d_{5/2}$	Tc3$d_{3/2}$		O2s	O1s	C1s
АГ-3–Tc	5 7	7.7 12.7 18.3	258.2(1.5) 260.0(2.0)	261.8(1.5) 263.7(2.0)	3.6 3.7	24.0 27.5	532.3 536.3	284.3 (1.1)
КАУ–Tc	5 3		258.5(1.8) 256.4(1.8)	262.1(1.8) 260.0(1.8)	3.6 3.6		531.6 534.1	284.3 (1.1)
Tc_{met}	0		254.6(1.0)	258.2(1.0)	3.6			
TcO_2 [8]	4		257.0					
K_2TcOCl_5	5		258.3(1.6)	261.8(1.6)	3.5			
$KTcO_4$	7		259.7(1.8)	263.2(1.8)	3.5		532.6	
ПГ**		9.0 13.7 16.6 19.2						284.3 (0.8)

Примечание. N+ – степень окисления Tc.
* Величины приведены относительно E_b(C1s) = 285.0 эВ насыщенных углеводородов.
** Пирографит, отожженный при 3200°C, E_b(C1s) = 284.3 эВ при E_b(Au4$f_{7/2}$) = 84.0 эВ [16, 17].

где $R_{Э–O}$ – длина связи элемент–кислород, E_b – энергия связи O1s-электронов. Найдено, что величина E_b = 532.6 эВ должна соответствовать средней длине связи $R_{Tc–O}$ = 0.1714 нм в Tc_2O_7 [23], а для средней длины связи 0.1848 нм в TcO_2 [24] энергия связи O1s-электронов должна равняться 531.7 эВ (табл. 1). Энергии связи O2s- и O2p-электронов для этих оксидов оценены с учетом разностей энергий связи для соответствующих рассчитанных величин атома кислорода (5-й столбец табл. 1). Для сравнения в табл. 1 также приведены величины энергии уровней атома технеция, найденные в релятивистском приближении, и величины сечений фотоэффекта электронов. Из этих данных видно, что наибольшее сечение и наименьшую ширину имеют линии Tc3d-электронов, которым в настоящей работе уделяется основное внимание. Данные табл. 1 необходимы для планирования работ по изучению методом РФЭС адсорбции технеция на различных материалах, для идентификации линий спектров технеция и определения степени окисления.

В данной работе в качестве эталонных данных были приняты величины энергий связи соединений $KTcO_4$ и TcO_2, полученные в работах [7, 12]. Эти энергии для удобства сравнения с данными других авторов и при анализе степени окисления технеция в соединениях приведены относительно энергии связи C1s-электронов, равной 285 эВ (табл. 1).

Энергии связи элементов на поверхности изученных образцов I, II приведены в табл. 2, а структура РФЭС отражена на рис. 1–5.

В обзорном РФЭС образца I наблюдаются в основном линии элементов технеция, углерода и кислорода (рис. 1). В высокоэнергетической части спектра наблюдается структура, связанная с электронами C *KLL* и O *KLL* оже-спектров. В низкоэнергетической части спектра наблюдаются линии Si2s-, 2p-электронов примеси кремния в угле. Аналогичный спектр получен для образца II. В нем кроме рассмотренных линий наблюдаются линии подложки из индия: 18.1(2.1) (In4d); 444.6(1.6) (In4$d_{5/2}$) и 452.2(1.6) эВ (In4$d_{5/2}$). Это связано с тем, что уголь образца II был более крупнозернистым и при его прессовании в индиевую подложку между гранулами угля на поверхность выдавливался индий.

Спектры валентных электронов. В спектрах низкоэнергетической области образцов I, II наблюдаются линии электронов валентных молекулярных орбиталей (**МО**) от 0 до ~50 эВ (рис. 2). Наиболее интенсивные максимумы наблюдаются в области энергий связи C2s- и O2s-электронов. Поскольку сечение фотоэффекта C2s-электронов в 31.8 раза больше соответствующей величины для C2p-электронов [22], то спектр валентных электронов от 0 до 25.2 эВ в основном обусловлен C2s-электронами. Структура формирования внешних и внутренних валентных МО угля на качественном уровне описана ранее [27]. Из-за малой концентрации технеция на поверхности угля труд-

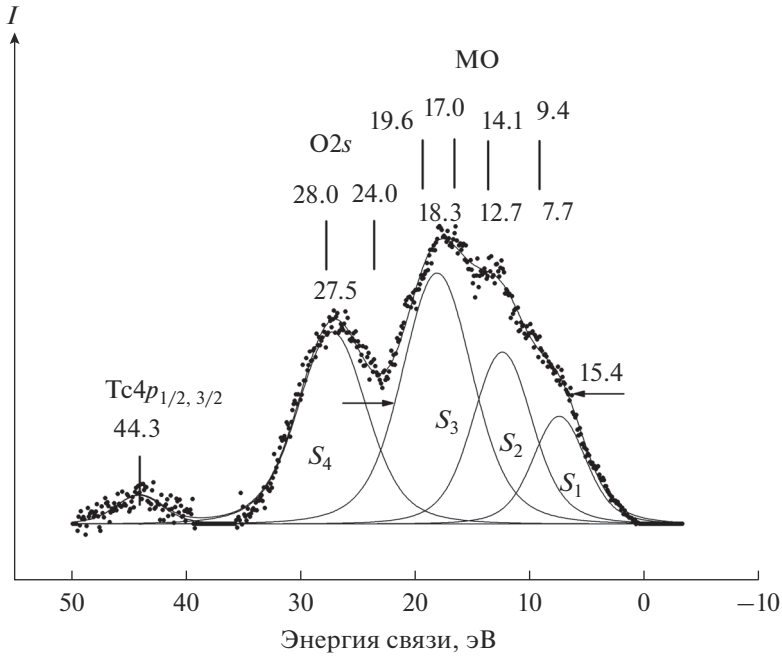

Рис. 2. РФЭС валентных электронов: образец I.

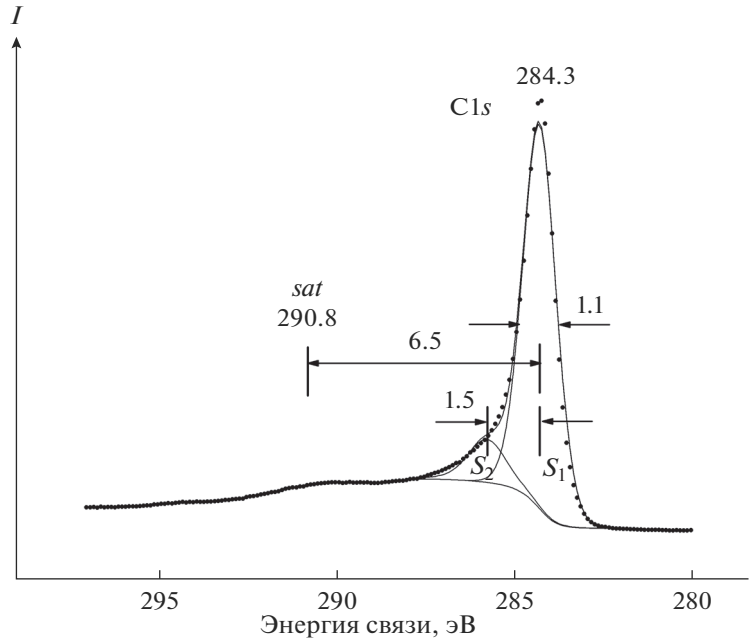

Рис. 3. РФЭС C1*s*-электронов: образец I.

но количественно определить вклад Tc4*d*-, 5*s*-электронов в валентную зону угля. Однако оценить такой вклад можно. Поскольку валентная электронная конфигурация атома технеция – $Tc4s^24p^64d^55s^2\,{}^6S_{2\text{-}1/2}$, то с учетом сечений фотоэффекта (см. 7-й столбец табл. 1) можно найти, что вклад в интенсивность спектра Tc4*p*-электронов вдвое больше вклада $Tc4d^55s^2$-электронов в интенсивность МО угля. А спектр Tc4*p*-электронов имеет небольшую интенсивность (рис. 2). В спектре валентных электронов угля наблюдаются максимумы при 7.7, 12.7 и 18.3 эВ. Энергии этих максимумов по своим значениям близки к величинам 9.0, 13.7, 16.6 и 19.2, которые характеризуют максимумы

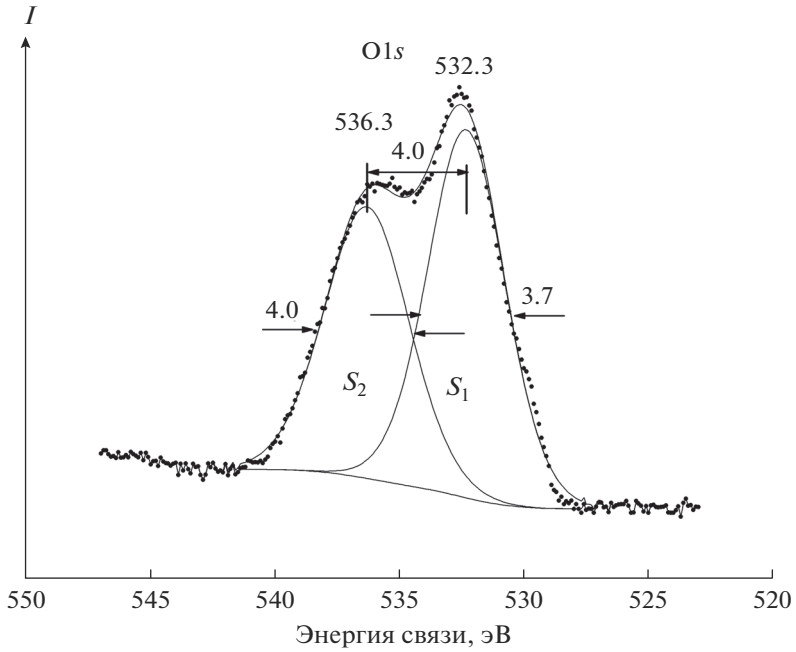

Рис. 4. РФЭС O1*s*-электронов: образец I.

валентной зоны отожженного при 3200°C пирографита [18]. Ширина зоны активированного угля сравнима с шириной зоны пирографита, равной 25.2 эВ (рис. 2).

Спектр O2*s*-электронов имеет сложную структуру и наблюдается при 27.5 эВ. Величины энергий связи O2*s*-электронов, равные 24.0 и 28.0 эВ и соответствующие энергиям 532.3 и 536.3 эВ O1*s*-электронов, найдены в приближении, что разность энергий связи O1*s*- и O2*s*-электронов в атоме равна 508.3 эВ (см. 5-й столбец в табл. 1). В процессе изучения радиационных повреждений пирографита нейтронами при увеличении длительности облучения наблюдалось возникновение линии при 25 эВ O2*s*-электронов на поверхности [16–18]. Аналогичная картина наблюдается в спектре C2*s*-электронов (рис. 2).

Спектры остовных электронов. Спектры C1*s*-электронов образцов I, II состоят из интенсивных линий, со стороны больших энергий связи от которых наблюдаются на расстоянии ~1.5 эВ плечо, связанное с углеродом насыщенных углеводородов на поверхности образцов, и *shake up*-сателлиты на расстоянии ~6.5 эВ, характеризующие регулярность структуры (дальний порядок) графита (рис. 3). Ранее при изучении радиационных повреждений пирографита нейтронами с увеличением длительности облучения наблюдалось уширение линии C1*s*-электронов от 0.8 до 1.2 эВ и уменьшение в спектре линии C1*s*-электронов интенсивности *shake up*-сателлита при 6.5 эВ [16–18]. Для углей наблюдается уширенная линия C1*s*-электронов и уширенный *shake up*-сателлит, что связано с несовершенной структурой углей по сравнению со структурой отожженного пирографита (рис. 3).

Спектры O1*s*-электронов образцов I, II имеют сложную структуру. В этом случае из-за интенсивных линий кислорода на поверхности трудно выделить линию O1*s*-электронов, относящихся к соединениям технеция. Линии кислорода на поверхности образца I наблюдаются при 532.3 и 536.3 эВ (рис. 4). На основании этих энергий можно оценить средние длины связи $R_{Э-O}$ на поверхности угля из уравнения (2)

$$R_{Э-O}\,(\text{нм}) = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}. \qquad (3)$$

Они равны 0.176 нм (532.3 эВ) и 0.134 нм (536.3 эВ). Линия кислорода образца I, связанная с технецием, накладывается на высокоинтенсивную линию поверхностного кислорода при 532.3 эВ (рис. 4).

Спектр Tc3*d*-электронов образца I состоит из двух основных линий, обусловленных спин-орбитальным расщеплением с ΔE_{sl}(Tc3*d*) = 3.6 эВ (рис. 5). Со стороны больших энергий связи наблюдаются сателлиты. Эти сателлиты не связаны с зарядкой образца, поскольку она отсутствовала при измерении. Они связаны со спектром Tc3*d*-электронов более высокой степени окисления технеция (табл. 2). Этот спектр с интенсивностью 15% наблюдается на расстоянии 1.8 эВ со стороны больших энергий связи от основного спек-

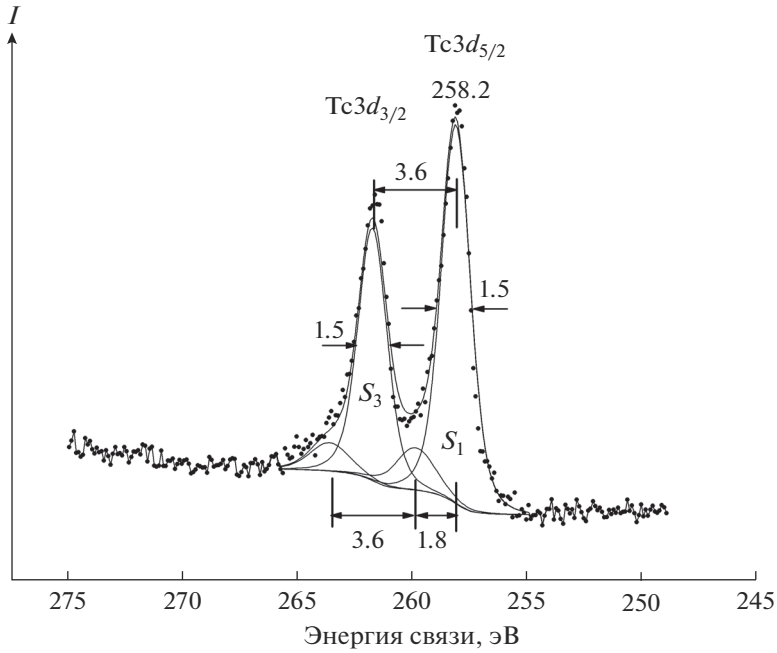

Рис. 5. РФЭС Tc3*d*-электронов: образец I.

тра. Энергия связи E_b(Tc3$d_{5/2}$) = 260.0 эВ для образца I близка к значению 259.7 эВ для $KTcO_4$, содержащего ионы Tc^{7+} (табл. 2). Величина E_b(Tc3$d_{5/2}$) = 258.2 эВ основного спектра близка к соответствующему значению 258.3 эВ для K_2TcOCl_5, содержащего ионы Tc^{5+}. Отметим, что спектр K2*p*-электронов при ~292 эВ не удается наблюдать (рис. 3), несмотря на то что сечение фотоионизации Tc3*d*-электронов только в 2.75 раза меньше соответствующей величины для K2*p*-электронов.

В спектре Tc3*d*-электронов поверхности образца II наблюдаются два спин-дублета, сдвинутые относительно друг друга на 2.1 эВ и характеризующие две степени окисления технеция (табл. 2). Энергия связи Tc3$d_{5/2}$-электронов первого дублета, равная 256.4 эВ, характеризует ион Tc^{3+}, а энергия связи Tc3$d_{5/2}$-электронов второго дублета, равная 258.5 эВ, характеризует ион Tc^{5+}. Концентрация ионов Tc^{5+} равна 77%, а ионов Tc^{3+} – 23% (см. ранее). В этом случае отсутствуют линии иона Tc^{7+}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом РФЭС получены данные, доказывающие восстановительный механизм иммобилизации технеция на активированных углях из водного раствора пертехнетата калия ($KTcO_4$) в окислительных условиях. На поверхности активированного графита технеций присутствовал одновременно в трех степенях окисления: 7+, 5+, 3+, а на кокосовом активированном угле – только в двух: 5+, 3+. Стоит отметить, что данные формы не характерны для технеция в растворах, особенно на воздухе, поскольку склонны к диспропорционированию до наиболее стабильных форм 7+ и 4+ в зависимости от окислительной среды.

Полученные данные свидетельствуют о наличии не только восстанавливающих, но и стабилизирующих факторов на поверхности выбранных углеродных материалов (возможно, функциональных групп органической природы), что показывает необходимость детального изучения химических и физико-химических характеристик актированных углеродных материалов и согласуется с данными [28] о высокой иммобилизационной способности АГ-3 и КАУ для технеция.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана грантом РФФИ № 19-03-00617 А, программой Министерства науки и высшего образования (АААА-А16-11611091001) и выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Коновалов Э.Е., Мишевец Т.О., Никонов Б.С., Омельяненко Б.И.* Матрица для иммобилизации радиоактивного технеция //

Докл. Академии наук. 2010. Т. 431. № 2. С. 196–200. https://doi.org/10.1134/S0012500810040026

2. *Рябчиков Б.Е.* Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования: питьевая вода, пищевая пром-сть, энергетика. М.: ДеЛи принт, 2004. 328 с.

3. *Daňo M., Viglašová E., Galamboš M., Rajec P., Novák I.* Sorption Behaviour of Pertechnetate on Oxidized and Reduced Surface of Activated Carbon // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. V. 314. № 3. P. 2219–2227. https://doi.org/10.1007/s10967-017-5532-3

4. *Wang Y., Gao H., Yeredla R., Xu H., Abrecht M.* Control of Pertechnetate Sorption on Activated Carbon by Surface Functional Groups // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 305. № 15. P. 209–217. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.09.056

5. *Li D., Seaman J.C., Kaplan D.I., Heald S.M., Sun C.* Pertechnetate (TcO_4^-) Sequestration from Groundwater by Cost-Effective Organoclays and Granular Activated Carbon under Oxic Environmental Conditions // Chem. Eng. J. 2019. V. 360. P. 1–9. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.146

6. *Holm E., Gäfvert T., Lindahl P., Roos P.* In situ Sorption of Technetium Using Activated Carbon // Appl. Radiat. Isot. 2000. V. 53. № 1–2. P. 153–157. https://doi.org/10.1016/S0969-8043(00)00127-5

7. *Герасимов В.Н., Крючков С.В., Кузина А.Ф., Кулаков В.М., Пирожков С.В., Спицин В.И.* Рентгеноэлектронное исследование соединений технеция // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 1. С. 148–152.

8. *Thompson M., Nunn A.D., Treher E.N.* X-ray Photoelectron Spectroscopy of Potential Technetium-Based Organ Imaging Agents // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 3100–3103. https://doi.org/10.1021/ac00127a041

9. *Wester D.W., White D.H., Miller F.W., Dean R.T., Schreifels J.A., Hunt J.E.* Synthesis and Characterization of Technetium Complexes with Phosphorus Containing Ligands. The Homoleptic Trimethylphosphite, Dimethylmethylphosphonite and Methyldiethylphosphinite Technetium (I) Cations // Inorg. Chim. Acta. 1987. V. 131. № 2. P. 163–169. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)96019-5

10. *Chatterjee S., Hall G.B., Johnson I.E., Du Y., Walter E.D., Washton N.M., Levitskaia T.G.* Surprising Formation of Quasi-Stable Tc(VI) in High Ionic Strength Alkaline Media // Inorg. Chem. Front. 2018. V. 5. P. 2081–2091. https://doi.org/10.1039/C8QI00219C

11. *Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A.* X-ray Photoelectron Studies of Ca, Sr, Ba and Their Oxides and Carbonates // J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. V. 59. № 2. P. 111–126. https://doi.org/10.1016/0368-2048(92)85002-O

12. *Герасимов В.Н., Крючков С.В., Герман К.Э., Кулаков В.М., Кузина А.Ф.* Рентгеноэлектронное исследование строения комплексных соединений технеция: Препринт. М.: Ин-т атом. энергии, ИАЭ-5041/9, 1990. 32 с.

13. *Перетрухин В.Ф., Ровный С.И., Ершов В.В., Герман К.Э., Козарь А.А.* Получение металлического технеция для трансмутации в рутений // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 5. С. 722–728.

14. ГОСТ Р 56357-2015. Уголь активный АГ-3. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1999. 6 с.

15. *Gratuito M.K.B., Panyathanmaporn T., Chumnanklang R.A., Sirinuntawittaya N.B., Dutta A.* Production of Activated Carbon from Coconut Shell: Optimization Using Response Surface Methodology // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. № 11. P. 4887–4895. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.042

16. *Баранов А.Н., Зеленков А.Г., Кулаков В.М., Смилга В.П., Тетерин Ю.А., Карпухин В.И., Туманов Ю.П., Чугунов О.К.* Рентгеноэлектронное исследование пирографита, облученного нейтронами // Атомная энергия. 1979. Т. 46. № 5. С. 329–332.

17. *Баранов А.Н., Зеленков А.Г., Кулаков В.М., Смилга В.П., Тетерин Ю.А., Карпухин В.И., Туманов Ю.П., Чугунов О.К.* Рентгеноэлектронное исследование пирографита, облученного нейтронами // Электронная спектроскопия. Киев: Наукова думка, 1979. С. 25–34.

18. *Баев А.С., Зеленков А.Г., Кулаков В.М., Одинов Б.В., Смилга В.П., Тетерин Ю.А., Туманов Ю.П., Чугунов О.К.* Исследование радиационных повреждений пирографита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 5. С. 29–33.

19. *Shirley D.A.* High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 12. P. 4709–4714. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709

20. *Панов А.П.* Пакет программ обработки спектров SPRO и язык программирования SL: Препринт. М.: Ин-т атом. энергии, ИАЭ-6019/15, 1997. 31 с.

21. *Немошкаленко В.В., Алешин В.Г.* Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова думка, 1976. 336 с.

22. *Band I.M., Kharitonov Y.I., Trzhaskovskaya M.B.* Photoionization Cross Sections and Photoelectron Angular Distributions for X-ray Line Energies in the Range 0.132–4.509 keV Targets: $1 \le Z \le 100$ // At. Data Nucl. Data Tables. 1979. V. 23. № 5. P. 443–505. https://doi.org/10.1016/0092-640X(79)90027-5

23. *Childs B.C., Braband H., Lawler K., Mast D.S., Bigler L., Stalder U., Forster P.M., Czerwinski K.R., Alberto R., Sattelberger A.P., Poineau F.* Ditechnetium Heptoxide Revisited: Solid-State, Gas-Phase, and Theoretical Studies // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 20. P. 10445–10452. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01683

24. *Rodriguez E.E., Poineau F., Llobet A., Sattelberger A.P., Bhattacharjee J., Waghmare U.V., Hartmann T., Cheetham A.K.* Structural Studies of TcO_2 by Neutron Powder Diffraction and First-Principles Calculations // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. № 33. P. 10244–10248. https://doi.org/10.1021/ja0727363

25. *Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G.* Dirac–Fock Photoionization Parameters for HAXPES Applica-

tions // At. Data Nucl. Data Tables. 2018. V. 119. P. 99–174.
https://doi.org/10.1016/j.adt.2017.04.003

26. *Huang K.N., Aoyagi M., Chen M.N., Crasemann B., Mark H.* Neutral-Atom Electron Binding Energy from Relaxed-Orbital Relativistic Hartree-Fock-Slater Calculations // At. Data Nucl. Data Tables. 1976. V. 18. № 3. P. 243–291.
https://doi.org/10.1016/0092-640X(76)90027-9

27. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А.* Исследование композита $MoCl_2(C_{30}H_{30})$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 11. С. 1871–1876.

28. *Makarov A.V., Safonov A.V., Konevnik Yu.V., Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Karaseva Ya.Yu., German K.E., Zakharova E.V.* Activated carbon additives for technetium immobilization in bentonite-based engineered barriers for radioactive waste repositories // J. Hazard. Mater. 2021. V. 401. 123436 (7 p).
https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123436

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 949–953

УДК 548.32+541.12.012+536.421

КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2021 г. П. П. Федоров[1, *], Е. В. Чернова[1]

[1]*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия*

**e-mail: ppfedorov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.03.2021 г.
После доработки 28.04.2021 г.
Принята к публикации 30.04.2021 г.

Методом модифицированной криоскопии из фазовых диаграмм систем ZrO_2–R_2O_3 (R – редкоземельные элементы) рассчитаны коэффициенты распределения k оксидов РЗЭ при кристаллизации расплава диоксида циркония: $k > 1$ для R = Gd–Lu, Sc, Y, что соответствует образованию максимумов на кривых плавления твердых растворов. Зависимость коэффициентов распределения от ионных радиусов R^{3+} описывается гауссианом $k(r) = 2.92\exp[-21.48(r - 0.84)^2]$, где r – ионные радиусы по системе Шеннона для к.ч. 8.

Ключевые слова: диоксид циркония, оксиды РЗЭ, фазовые диаграммы, метод модифицированной криоскопии, фианиты, коэффициент распределения, гетеровалентный изоморфизм

DOI: 10.31857/S0002337X21090086

Диоксид циркония (ZrO_2) является одним из наиболее тугоплавких оксидов металлов. Низкотемпературная моноклинная модификация при нагревании до 1443 K переходит в тетрагональную, которая в свою очередь переходит в высокотемпературную кубическую типа флюорита (пр. гр. $Fm\overline{3}m$, $Z = 4$) при ~2643 K. В системах ZrO_2–R_2O_3 (R – редкоземельные элементы, РЗЭ) образуются широкие области кубических твердых растворов $Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ на основе высокотемпературной модификации ZrO_2 [1], существующих при низких температурах. В ряде систем образование таких твердых растворов сопровождается появлением максимумов на кривых плавления, т.е. высокотемпературной стабилизацией.

Монокристаллы твердых растворов на основе высокотемпературных флюоритовых модификаций диоксида циркония, легированных оксидами РЗЭ, широко известны как фианиты, которые применяются в ювелирном деле в качестве имитации алмазов благодаря высокому показателю преломления и дисперсии, а также являются материалами квантовой электроники [2–5]. Частично стабилизированный двухфазный диоксид циркония с небольшой концентрацией стабилизирующей добавки представляет собой материал с очень высокой трещинностойкостью [3, 4, 6]. Твердые растворы на основе ZrO_2 со структурой флюорита характеризуются высокой кислородной электропроводностью, что делает эти материалы рабочим телом для твердооксидных топливных элементов [7, 8]. Высокая ионная проводимость коррелирует с низкой теплопроводностью [9, 10], и пленки твердых растворов на основе ZrO_2 используются для создания теплоизолирующих (термобарьерных) покрытий, сочетающих термостойкость, очень низкую теплопроводность и высокую прочность [11].

Знание коэффициентов распределения примесей при кристаллизации расплавов необходимо для контролируемого получения материала заданного состава с высокой однородностью, в т. ч. получения оптических материалов высокого качества. Эта информация важна и при получении керамики, т. к. оттеснение компонентов к границам зерен оказывает существенное влияние на электропроводность материалов.

До настоящего времени информация о коэффициентах распределения в этих системах недостаточна [3, 12].

Величины равновесных термодинамических коэффициентов распределения k могут быть рассчитаны из фазовых диаграмм [13].

Целью данной работы является расчет коэффициентов распределения оксидов РЗЭ при кристаллизации расплава диоксида циркония методом модифицированной криоскопии. Ранее аналогичные расчеты были проведены для систем HfO_2–R_2O_3 [14].

Таблица 1. Аппроксимация кривых ликвидуса флюоритовых твердых растворов в системах ZrO_2–R_2O_3 по уравнению (2)

R^{3+}	m, К/моль	a, К/моль^2	b, К/моль^3	Область аппроксимации, x	Коэффициент корреляции, R^2	Источник
La	–731	–25560	89708	0–0.24	0.9995	[18]
Pr	–1860	3116	–2382	0–0.35	0.9997	[18]
Nd	–1100	583	391	0–0.35	0.998	[18]
Sm	–101.7	–2362	2706	0–0.35	0.998	[18]
Gd	28.5	–434	–485	0–0.75	0.9993	[18]
Dy	353	–1182	61.3	0–0.80	0.9985	[18]
Ho	626	–1743	462	0–0.82	0.9991	[18]
Er	763	–1965	604	0–0.82	0.9989	[18]
Yb	845	–1775	383	0–0.80	0.9976	[18]
Sc	2020	–12886	20353	0–0.30	0.9982	[19]
Y	917	–2367	927	0–0.83	0.9988	[18]
	312	–719	–367	0–0.70	0.972	[17]

Основой метода модифицированной криоскопии является предельное уравнение Вант-Гоффа

$$m = [RT_0^2/\Delta H](k-1), \quad (1)$$

где ΔH и T_0 – энтальпия и температура плавления матрицы, R – универсальная газовая постоянная, k – коэффициент распределения примеси, m – тангенс наклона ликвидуса. Это уравнение справедливо при бесконечном разбавлении.

В методе модифицированной криоскопии величину m определяют не из прецизионных измерений малых величин температурной депрессии при введении малых концентраций примеси, а путем аппроксимации кривых ликвидуса в широком интервале концентраций с последующим дифференцированием аналитических выражений. Соответствующие расчеты были проведены для систем MF_2–RF_3 [13] и для ряда систем на основе фторидов кадмия и свинца [15, 16].

Корректное использование уравнения (1) для расчетов коэффициентов распределения предполагает наличие достоверных экспериментальных данных по фазовым диаграммам, конкретно – по кривым ликвидуса. Поскольку системы ZrO_2–R_2O_3 относятся к наиболее тугоплавким оксидным системам, их исследование – сложная задача. Решение было найдено с использованием солнечных печей для нагрева и оптических пирометров для регистрации сигнала [17–19]. Наиболее детальные систематические исследования фазовых равновесий в системах ZrO_2–R_2O_3 на воздухе выполнены в работе [18], данные которой и были использованы в настоящей работе.

Точки кривых ликвидуса в широком концентрационном интервале обрабатывали методом наименьших квадратов в виде полинома 3-го порядка. При этом температура плавления ZrO_2 (2983 K) фиксировалась путем придания этой точке десятикратного веса. Первичные данные получены оцифровкой графиков, приведенных в работах [18, 19]. Использована также таблица экспериментальных данных, приведенная в работе [17].

Данные для систем ZrO_2–R_2O_3 хорошо описываются уравнениями

$$T = 2983 + mx - ax^2 + bx^3, \quad (2)$$

где x – мольная доля R_2O_3. Коэффициенты m, a, b и коэффициент корреляции представлены в табл. 1.

Путем дифференцирования полученных уравнений для $x = 0$ получены значения тангенса наклона ликвидуса (депрессии) при бесконечно малом содержании примеси $(dT/dx)_{x=0} = m$. Температура плавления T_0 ZrO_2 принята равной 2983 K [18, 20]. Заметим, что для РЗЭ иттриевой группы аппроксимация проводилась для полной кривой ликвидуса, включая большой интервал концентраций (см. табл. 1). Для РЗЭ цериевой группы ситуация сложнее: в этом случае в системах ZrO_2–R_2O_3 имеет место выход упорядоченной фазы со структурой пирохлора на плавление, с прорывом кривых ликвидуса и солидуса. Этот процесс отвечает бифуркации типа Б$_1$VII [21, 22]. Ситуация в системе ZrO_2–Pr_2O_3 близка к переходному состоянию. При этом на кривых ликвидуса фазовых диаграмм с R = Pr, Nd, Sm возникают точки перегиба, что резко ограничивает концентрационный интервал, где приемлемо описание кривой ликвидуса полиномом третьего порядка.

Для энтальпии плавления ΔH ZrO_2 в литературе имеются два значения: 87.15 кДж/моль [23] и 68.72 кДж/моль [20]. Мы приняли более позднюю величину 68.72 кДж/моль [20], т.е. ΔS =

Таблица 2. Расчетные значения коэффициентов распределения оксидов РЗЭ при кристаллизации расплава ZrO_2

R^{3+}	r, Å [24]	k_1 (расчет из фазовой диаграммы ZrO_2–R_2O_3)	$\pm\Delta k_1$	k_2 (расчет по ур-ю (3))
La	1.16	0.32	0.24	0.32
Pr	1.126	*		0.50
Nd	1.135	*		0.62
Sm	1.079	0.91	0.03	0.85
Eu	1.066			0.97
Gd	1.053	1.03	0.01	1.10
Tb	1.040			1.23
Dy	1.027	1.33	0.12	1.38
Ho	1.015	1.58	0.20	1.51
Er	1.004	1.70	0.25	1.64
Tm	0.994			1.75
Yb	0.985	1.78	0.27	1.86
Lu	0.977			1.95
Sc	0.87	2.87	0.66	2.86
Y	1.019	1.85 [18] 1.29 [17]	0.30 0.10	1.46

* При расчете из фазовой диаграммы [18] получены физически бессмысленные результаты.

= 23.05 Дж/(моль K). Низкая энтропия плавления типична для соединений со структурой флюорита [13]. Разница между величинами ΔH в 20% характеризует точность величин k, получаемых в результате расчета.

Расчетные величины коэффициентов распределения приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что для систем с оксидами празеодима и неодима получены физически бессмысленные результаты – отрицательные значения k. По-видимому, это связано со сложным поведением кривых ликвидуса в рассматриваемых системах и недостаточной изученностью температурной депрессии при малых содержаниях R_2O_3 (первые исследованные в [18] точки соответствуют содержанию 5 мол. % R_2O_3). Для системы ZrO_2–Y_2O_3 получены существенно различные значения k при использовании данных [17, 18]. Причины расхождения неясны.

Погрешность расчета по уравнению (1) включает в себя погрешности определения величин T_0, ΔH и m. Из-за высокой температуры плавления диоксида циркония, которая к тому же существенно зависит от парциального давления кислорода, эта величина известна с точностью около 3% [1, 20]. Наибольшая погрешность расчета связана с величиной энтальпии плавления (см. выше). Погрешность расчета m оценить трудно. В целом мы оцениваем погрешность расчета величины $(k - 1)$ в 35%. Соответствующие величины Δk_1 приведены в табл. 2.

Зависимость коэффициентов распределения от ионного радиуса РЗЭ хорошо описывается гауссианом (рис. 1)

$$k(r) = 2.92\exp[-21.48(r - 0.84)^2], \qquad (3)$$

где r – “оксидные” ионные радиусы РЗЭ по системе [24] для к.ч. 8. Коэффициент корреляции 0.995. Для расчетов использованы данные для R = = La–Sc. Данные для иттриевой системы исключены из рассмотрения из-за большого расхождения величин, полученных в работах [17, 18].

Такой вид зависимости имеет определенный физический смысл, вытекающий из энергетической теории изоморфизма [15]. Согласно полученному уравнению, ионный радиус, отвечающий максимуму зависимости $k(r)$ (т.е. оптимальному захвату изоморфной примеси при кристаллизации матрицы), совпадает с ионным радиусом Zr^{4+} r = = 0.84 Å. Для гетеровалентных твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке это не характерно [13, 15, 16]. Небольшое изменение этой величины не влияет существенно на величину коэффициента корреляции уравнения (3).

Системы с $k > 1$ (R = Tb–Lu, Sc, Y) характеризуются образованием максимумов на кривых

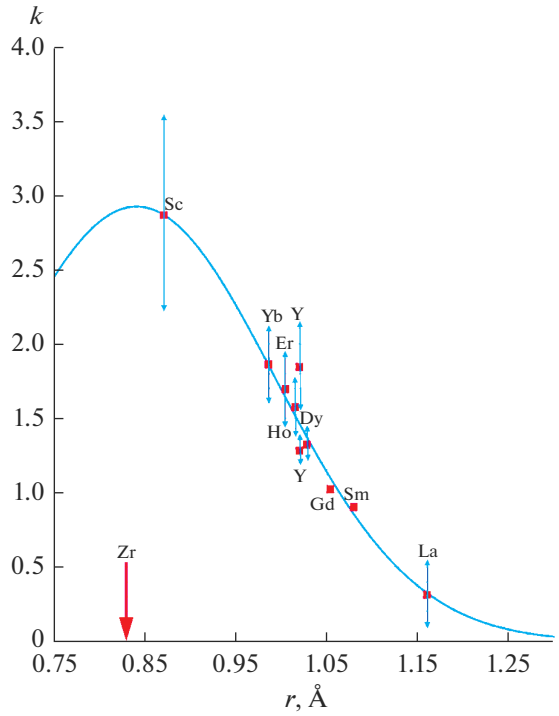

Рис. 1. Зависимость расчетных коэффициентов распределения оксидов РЗЭ при кристаллизации диоксида циркония от ионных радиусов R^{3+} [24] (кривая – уравнение (3)).

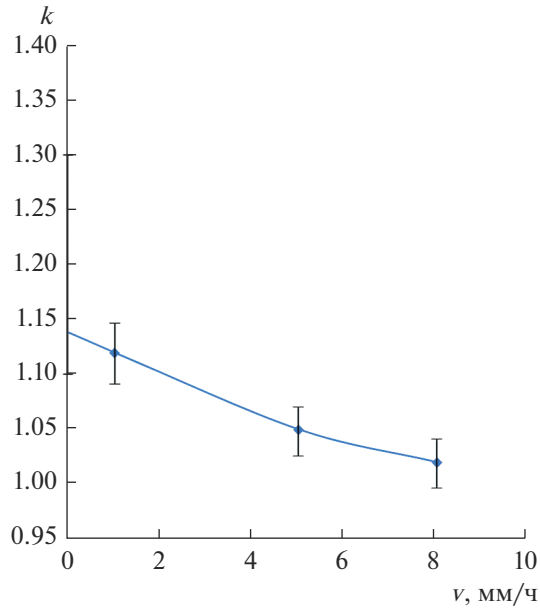

Рис. 2. Зависимость эффективного коэффициента распределения иттрия от скорости кристаллизации для состава $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.95}$ по данным Ломоновой [3].

плавления твердых растворов. Это признак твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке [25, 26].

Для R = Gd величина коэффициента распределения при бесконечном разбавлении близка к единице. Это соответствует совпадению точки максимума с чистым компонентом (тангенциальный экстремум, точка бифуркации *B* [21]). В этой точке система характеризуется горизонтальной касательной к кривым и ликвидуса, и солидуса при $x = 0$.

Заметим, что с рассчитанными величинами k нельзя сравнивать данные Рёмера и др. [12]: эти авторы определяли коэффициенты распределения примесей Nd^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+} при кристаллизации не чистого ZrO_2, а стабилизированного диоксида циркония состава (мол. %): $88ZrO_2–12Y_2O_3$.

Составы, соответствующие точке максимума на кривых плавления твердых растворов в бинарных системах, плавятся конгруэнтно, т.е. в этой точке $k = 1$. Зная положение точки максимума, рассчитанные значения k при $x = 0$ (см. табл. 2), а также коэффициент распределения при максимальной концентрации твердого раствора, соответствующей эвтектической температуре, можно оценить концентрационное поведение k в соответствующих системах ($k = x^S/x^L$, где x^S и x^L – концентрации второго компонента в твердой и жидкой фазах) [27, 28].

Заметим, что принятый состав стабилизированного диоксида циркония (фианита) в системе $ZrO_2–Y_2O_3$ не совпадает с составом максимума на кривых плавления, т.е. твердый раствор, содержащий 8–10% оксида иттрия, кристаллизуется не вполне конгруэнтно. Для положения максимума в системе $ZrO_2–Y_2O_3$ массивы данных, полученных в [17, 18], дают положение точки максимума на кривой ликвидуса при $x = 0.20 \pm 0.02$. Интерполированное равновесное значение коэффициента распределения иттрия для $x = 0.1$ равно 1.1–1.3 в зависимости от того, каким данным – Ногучи и др. [17] или Руане [18] отдать предпочтение. Это обстоятельство при получении кристаллов компенсируется тем, что при реальных скоростях кристаллизации эффективные коэффициенты распределения ближе к единице, чем равновесные. На рис. 2 представлена зависимость от скорости кристаллизации эффективного коэффициента распределения для состава (мол. %): $90ZrO_2–10Y_2O_3$ по данным [3].

Заметим, что рассчитанные нами величины k (табл. 2) относятся к кристаллизации расплавов ZrO_2 в окислительной атмосфере. Фазовые равновесия в системах $ZrO_2–R_2O_3$ существенно зависят от парциального давления кислорода. Восстановительная атмосфера приводит к образованию широкой области твердого раствора ZrO_{2-x} и стабилизирует кубическую модификацию как вверх, так и вниз по температуре (максимум на кривой плавления при 3073 K и эвтектоидное равновесие 1733 K для состава $ZrO_{1.86}$) [20].

БЛАГОДАРНОСТЬ

В работе принимала участие студентка МИТХТ им. М.В. Ломоносова Н.А. Панасова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Андриевская Е.Р.* Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 2010.
2. *Кузьминов Ю.С, Осико В.В.* Фианиты. М.: Наука, 2001. 280 с.
3. *Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Г., Осико В.В.* Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 372 с.
4. *Osiko V.V., Borik M.A., Lomonova E.E.* Synthesis of Refractory Materials by Skull Melting // Springer Handbook of Crystal Growth. N.Y: Springer, 2010. P. 433–477.
5. *Artemov S.A., Borik M.A., Volkova T.V., Gerasimov M.V., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Y.* Influence of Growth and Heat Treatment Conditions on Lasing Properties of ZrO_2–Y_2O_3–Ho_2O_3 Crystals // Opt. Mater. 2020. 109611. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109611
6. *Borik M.A., Lomonova E.E., Osiko V.V., Panov V.A., Porodnikov O.E., Vishnyakova M.A., Voron'ko Yu. K. Voronov V.V.* Partially Stabilized Zirconia Single Crystals: Growth from the Melt and Investigation of the Properties // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. e2173–e2179.
7. *Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M.* Metastable-Stable Phase Diagrams in the Zirconia-Containing Systems Utilized in Solid-Oxide Fuel Cell Application // Solid State Ionics. 1996. V. 86. P. 1131–1149.
8. *Kendall K.* Progress in Solid Oxide Fuel Cell Materials // Int. Mater. Rev. 2005. V. 50. P. 257–264.
9. *Федоров П.П., Попов П.А.* Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел // Наносистемы: физика, химия, математика. 2013. Т. 4. № 1. С. 148–159.
10. *Борик М.А., Волкова Т.В., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Милович Ф.О., Рябочкина П.А., Табачкова Н.Ю., Зенцова А.И., Попов П.А.* Теплопроводность кубических монокристаллов ZrO_2, стабилизированных оксидом иттрия // ФТТ. 2020. Т. 62. № 1. С. 191–195.
11. *Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А.* Керамические материалы на основе диоксида циркония / Под общ. ред. Головина Ю.И. М.: Техносфера, 2018. 357 с.
12. *Römer H., Luther K.-D., Assmus.* The Distribution Coefficients of Rare Earth Ions in Cubic Zirconium Dioxide // J. Cryst. Growth. 1994. V. 141. P. 159–164.
13. *Федоров П.П., Туркина Т.М., Лямина О.И., Тарасова Е.В., Зибров И.П., Соболев Б.П.* Расчет коэффициентов распределения примеси из кривых ликвидуса бинарных систем MF_2–RF_3 // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 67–72.
14. *Федоров П.П., Шевченко А.В., Лопато Л.М., Панасова Н.А., Арбенина В.В.* Коэффициенты распределения оксидов редкоземельных элементов при кристаллизации оксида гафния // X Нац. конф. по росту кристаллов. М., 2002. С. 227.
15. *Иванов С.П., Бучинская И.И., Федоров П.П.* Коэффициенты распределения примесей во фториде кадмия // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 484.
16. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* Дифторид свинца и его взаимодействие с другими неорганическими фторидами // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404–434.
17. *Noguchi T., Mizuno M., Yamada T.* The Liquidus Curve of the ZrO_2–Y_2O_3 System As Measured by a Solar Furnace // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1970. V. 43. P. 2614–2616.
18. *Rouanet A.* Contribution a l'etude des systems zirconoxydes des lanthanides au voisinage fe la fusion // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 1971. V. 8. P. 161–180.
19. *Шевченко А.В., Майстер И.М., Лопато Л.М.* Взаимодействие в системах HfO_2–Sc_2O_3 и ZrO_2–Sc_2O_3 при высоких температурах // Неорган. материалы. 1987. Т. 23. С. 1320–1324.
20. *Chen M., Hallstedt D., Gauckler J.* Thermodynamic Modeling of the System ZrO_2–$YO_{1.5}$ // Solid State Ionics. 2004. V. 170. P. 255–274.
21. *Федоров П.П.* Трансформации фазовых Т-х диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. II. Равновесие фаз с дополнительно наложенными условиями // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 9. С. 1551–1556.
22. *Федоров П.П.* Бифуркации Т-х фазовых диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. Фазовые диаграммы с упорядоченными фазами // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 510–518.
23. *Chase M.W., Davies C.A., Downey J.R. et al.* JANAF Thermochemical Tables // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. Suppl. 1. P. 1691.
24. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751–767.
25. *Fedorov P.P.* Heterovalent Isomorphism and Solid Solutions with a Variable Number of Ions in the Unit Cell // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. P. S268–S291.
26. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038–1040.
27. *Туркина Т.М., Федоров П.П., Соболев Б.П.* Устойчивость плоского фронта кристаллизации при выращивании монокристаллов твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (где M = Ca, Sr, Ba; R – редкоземельный элемент) из расплава // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 146–152.
28. *Kuznetsov S.V., Fedorov P.P.* Morphological Stability of Solid-Liquid Interface during Melt Crystallization of Solid Solutions $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ // Inorg. Mater. 2008. V. 44(13). P. 1434–145. https://doi.org/10.1134/S0020168508130037

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 954–961

УДК 546.05:54.057

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ В СМЕСИ $NH_3 + H_2O + H_2O_2$ ПОРИСТЫЕ ЧАСТИЦЫ КРЕМНЕЗЕМА: СТРУКТУРА, ЗАПОЛНЕНИЕ ОКСИДОМ КОБАЛЬТА И АКТИВНОСТЬ В КОНВЕРСИИ CO

© 2021 г. Д. А. Еуров[1, *], Д. А. Кириленко[1], М. В. Томкович[1], Т. Н. Ростовщикова[2], М. И. Шилина[2], О. В. Удалова[3], Д. А. Курдюков[1]

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

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия

[3]ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, пр. Косыгина, 4, к. 1, Москва, 119334 Россия

*e-mail: edan@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.
После доработки 20.05.2021 г.
Принята к публикации 21.05.2021 г.

Методом химического травления сферических микро-мезопористых частиц кремнезема в смеси аммиак + вода + пероксид водорода получены частицы, содержащие крупные мезопоры (5–25 нм) и микропоры (0.6–2 нм). Удельные поверхность и объем пор частиц составляют 510 $м^2/г$ и 0.8 $см^3/г$ соответственно. С использованием метода капиллярной пропитки в порах частиц синтезирован Co_3O_4 (2–4 мас. %). Исследованы состав и структура полученных материалов. Продемонстрированы каталитическая активность и стабильность композитных частиц Co_3O_4/SiO_2 в процессе окисления CO.

Ключевые слова: сферические частицы, нанопористый кремнезем, оксид кобальта, катализ, монооксид углерода

DOI: 10.31857/S0002337X21090050

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мезопористый кремнезем благодаря таким характеристикам, как: большие удельная поверхность и объем пор, варьируемые морфология и размер пор, химическая и температурная стойкость, биосовместимость, находит применение в катализе [1], адсорбции [2], молекулярной сепарации [3], биомедицине [4], оптоэлектронике [5] и других областях. Особый интерес представляют сферические частицы мезопористого кремнезема одинакового размера. Такие частицы при использовании, например, в катализе или хроматографии могут формировать плотнейшую упаковку, что, в свою очередь, обуславливает одинаковую скорость массопереноса веществ (внутри пор и вне частиц) [6]. Монодисперсные сферические частицы мезопористого кремнезема перспективны также для применения в биомедицине в качестве носителей в системах доставки лекарств [7–9].

Как правило, сферические частицы мезопористого кремнезема синтезируют посредством гидролиза кремнийсодержащих прекурсоров на поверхности мицелл, образованных молекулами поверхностно-активного вещества (**ПАВ**). Длина молекул используемого ПАВ определяет размер пор в синтезируемых частицах. В большинстве случаев в качестве порообразующего вещества используют цетилтриметиламмоний бромид (**ЦТАБ**) или децилтриметиламмоний бромид (**ДТАБ**), в результате чего получаемые частицы кремнезема обладают мезопорами со средним размером не более 3 нм.

Для различных технических и медицинских применений требуется получать частицы с порами большего размера. В частности, в работе [5] продемонстрирована возможность применения частиц кремнезема, обладающих мезопорами до 15 нм, в качестве матрицы для диспергирования углеродных квантовых точек, перспективных в качестве люминофоров для белых светодиодов. Для высокоэффективной жидкостной хроматографии оптимальными являются частицы, имеющие сквозные поры размером более 8 нм, которые обеспечивают быстрый массоперенос веществ [10]. В работе [9] показано, что при использовании частиц кремнезема для доставки лекарств больший размер мезопор обеспечивает большее количество загружаемого и доставляемого препарата на единицу поверхности носителя, а также бóльшую скорость высвобождения препарата.

Как правило, для увеличения мезопор в частицах кремнезема применяют два подхода. Первый основан на добавлении в реакционную смесь органического соединения (например, триметилбензола), молекулы которого встраиваются внутрь мицелл ПАВ [11, 12]. Второй заключается в использовании ПАВ с более длинной гидрофобной частью [12, 13]. Описанные подходы влияют на процесс синтеза частиц и, вследствие этого, на их параметры (размер и форму). Избежать этого позволяет постсинтетическая обработка частиц, например, травление монодисперсных сферических мезопористых (диаметр пор 3 нм) частиц кремнезема в спирто-водно-аммиачной среде в автоклаве при 120°C [14]. После обработки размер и форма частиц сохраняются, при этом они обладают крупными мезопорами размером более 10 нм и макропорами до 100 нм.

В данном исследовании разработан подход к получению сферических частиц кремнезема, обладающих крупными (до 25 нм) мезопорами. Частицы получены методом жидкостного химического травления микро-мезопористых частиц SiO_2 в смеси аммиак + вода + пероксид водорода при обычных условиях. Разработанный метод позволил увеличить средний диаметр мезопор с 2.5 до ~20 нм и сохранить большие удельную поверхность и объем пор в частицах. В поры полученных частиц введен оксид кобальта Co_3O_4. Известно, что оксиды кобальта являются эффективными катализаторами окисления монооксида углерода кислородом [15], способными конкурировать с благородными металлами. Однако их использование ограничено недостаточно высокой стабильностью в условиях катализа. Стабилизация оксида кобальта в порах синтезированного мезопористого кремнезема обеспечила его устойчивость в каталитическом окислении CO.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие вещества и реагенты: ЦТАБ $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (99+%, Acros); аммиак водный NH_3 (24 мас. % NH_3, ≥99.99%); этанол C_2H_5OH (95 мас. %); деионизованная вода H_2O (10 МОм); тетраэтоксисилан (**ТЭОС**) $Si(OC_2H_5)_4$ (99+%, Acros); метакрилоксипропилтриметоксисилан (**МПТМОС**) $H_2C{=}C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ (98%, Aldrich); соляная кислота HCl (37 мас. %, ≥99.99%); пероксид водорода H_2O_2 (30–35 мас. %, ≥99.99%); гексагидрат нитрата кобальта $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ (98%, Aldrich).

Микро-мезопористые сферические частицы кремнезема с размером пор 0.6–4 нм синтезировали согласно разработанной ранее методике путем основного гидролиза кремнийсодержащих прекурсоров (ТЭОС и МПТМОС) в смеси $NH_3 + H_2O + C_2H_5OH$ + ЦТАБ [16, 17]. Мольное соотношение реагентов (ТЭОС + 20 мол. % МПТМОС) : : NH_3 : H_2O : C_2H_5OH : ЦТАБ составило 1 : 60 : 370 : : 230 : 0.2, масса раствора 1 кг. Температура реакционной смеси составляла 60°C, продолжительность синтеза – 2 ч. Для удаления органики синтезированные частицы отмывали в спиртовом растворе HCl (0.01 M), затем отжигали в потоке O_2 при температуре 400°C в течение 5 ч. Удельные поверхность и объем пор синтезированных частиц составили 1600 $м^2/г$ и 0.55 $см^3/г$ соответственно [16].

Для модификации пористой структуры (увеличения размера мезопор) в стеклянный стакан, содержащий навеску частиц кремнезема (0.5 г), вливали свежеприготовленный водный раствор H_2O_2 (3 M) и NH_3 (10 M) объемом 50 мл. Полученную суспензию нагревали при перемешивании до температуры 65°C и выдерживали в течение 1 ч, после чего охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Обработанные таким образом частицы три раза промывали в деионизованной воде и высушивали при температуре 100°C.

Введение Co_3O_4 в поры частиц включало несколько этапов. На первом этапе навеску частиц кремнезема пропитывали 2M водным раствором $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ при обычных условиях, затем смесь высушивали при 70°C. После этого температуру образца повышали до 300°C с шагом 10°C/мин. Далее проводили термообработку при 300°C при обычных условиях в течение 3 ч. Были изготовлены 2 образца с содержанием Co_3O_4 2 и 4 мас. % исходя из массового соотношения частиц кремнезема и нитрата кобальта.

Исследования пористой структуры частиц проводили на анализаторе ASAP 2020 фирмы Micromeritics при температуре 77 K с применением азота в качестве адсорбата. Размер пор рассчитывали с помощью встроенного программного обеспечения с использованием нелокальной теории функционала плотности (**НТФП**). Значение удельной поверхности рассчитывали по методу БЭТ, удельный объем пор определяли при относительном давлении $p/p_0 = 0.994$. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) выполняли с использованием микроскопа Jeol JEM-2100F (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по точкам 0.19 нм), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским спектрометром.

Исследование каталитической активности частиц Co_3O_4/SiO_2 в реакции каталитического окисления монооксида углерода проводили в проточном режиме при температурах 50–250°C, циклами нагревания–охлаждения (2–4 цикла). Перед тестированием образцы прогревали в токе He при 370°C в течение 30 мин. Регулировку температуры

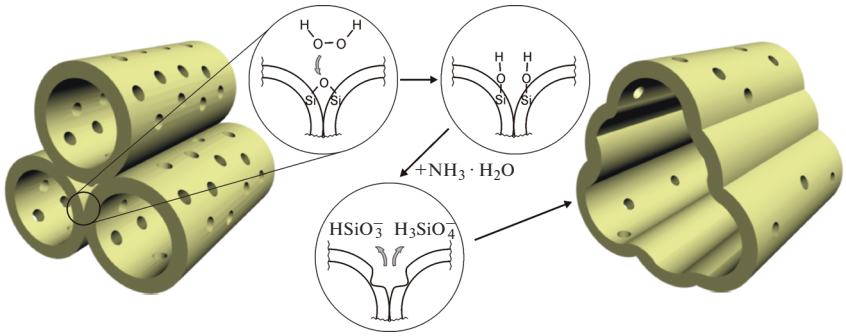

Рис. 1. Схематичное изображение процесса образования крупных мезопор в процессе травления микро-мезопористых частиц кремнезема SiO_2.

осуществляли с помощью программатора Ursamar-RK42 (Германия). Состав исходной смеси (об. %): 1CO, 1O_2, 98He. Анализ содержания CO и CO_2 в реакционной смеси проводили с помощью хроматографа “Кристалл 2000”. Условия хроматографического анализа: детектор по теплопроводности, колонка с неподвижной фазой Porapak-Q длиной 1 м, температура колонки 30°C, скорость потока газа-носителя (He) 10 см^3/мин, для обработки данных использовался программный комплекс “Экохром”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим возможный механизм формирования крупных мезопор (размером 10–25 нм) при травлении микро-мезопористых частиц кремнезема в смеси NH_3 + H_2O + H_2O_2. Частицы изначально состоят из кластеров плотноупакованных трубок SiO_2, в стенках которых и между которыми имеются микропоры размером 0.6–2 нм [16, 17]. Средний внутренний диаметр трубок равен ~2.5 нм, толщина их стенок ~0.5 нм, размер кластера, равный длине трубок, составляет 10–15 нм [16]. По-видимому, образование крупных мезопор происходит посредством объединения соседних мезопор внутри кластера, т.е. за счет удаления стенок между соседними трубками SiO_2 (рис. 1). Ранее подобный процесс реализован при травлении мезопористых частиц кремнезема в аммиаке при 120°C в автоклаве [14]. Растворение кремнезема начинается с мест с наибольшей химической активностью, а именно, с силанольных групп. Фактически из-за очень высокой удельной поверхности (1600 м^2/г по БЭТ [16]) микро-мезопористый кремнезем ближе по составу к поликремниевой кислоте, чем к диоксиду кремния. Наибольшее количество силанолов, очевидно, находится на стенках микропор, поскольку они имеют наибольшую кривизну и в этих местах наиболее вероятно (из-за пространственных ограничений) возникновение оборванных связей в кремнекислородном каркасе и образование одиночных силанолов. Наличие пероксида водорода в травителе дополнительно повышает поверхностную концентрацию силанолов. В работе [18] показано, что молекулы H_2O_2 адсорбируются как силанольными группами, так и силоксановыми связями на поверхности кремнезема [18]. При взаимодействии продуктов разложения H_2O_2 с –Si–O–Si– возможно образование двух групп –Si–OH (рис. 1).

При взаимодействии OH^-, H_2O, NH_4^+ с кремнеземом происходит образование ионов $HSiO_3^-$ и $H_3SiO_4^-$. По-видимому, далее гидратированные гидросиликат-ионы диффундируют к внешним границам кластера (рис. 1), где вновь образуется гидратированный аморфный SiO_2. Стенки формирующихся более крупных пор имеют бóльшую толщину и меньшую кривизну, поэтому их поверхность менее химически активна.

Обнаружено, что частицы после травления сохраняют сферическую форму (рис. 2). На изображениях, полученных методом ПЭМ, видны поры (области светлого контраста) размером ~10–20 нм. На ПЭМ-изображении поверхности частиц наблюдается шероховатость (~20–30 нм), сравнимая с размером крупных пор. На рис. 3 представлена изотерма адсорбции азота при 77 K для частиц после травления (рис. 3а, кривая *1*). Результаты ПЭМ коррелируют с данными азотной адсорбционной порометрии. На изотерме адсорбции наблюдается гистерезис в диапазоне относительных давлений $0.5 \le p/p_0 \le 1.0$, что обусловлено капиллярной конденсацией в крупных мезопорах. Расчет методом НТФП показывает широкое распределение пор по размерам, от долей до нескольких десятков нанометров. Вероятно, поры размерами 0.6–2 нм сохранились от исходной структуры частиц до травления и находятся в стенках крупных пор (рис. 1). Рассчитанные значения удельной поверхности и объема пор составили 513 м^2/г (по БЭТ) и 0.79 см^3/г соответственно. По-видимому, именно благодаря более активной поверхности микро-мезопористого

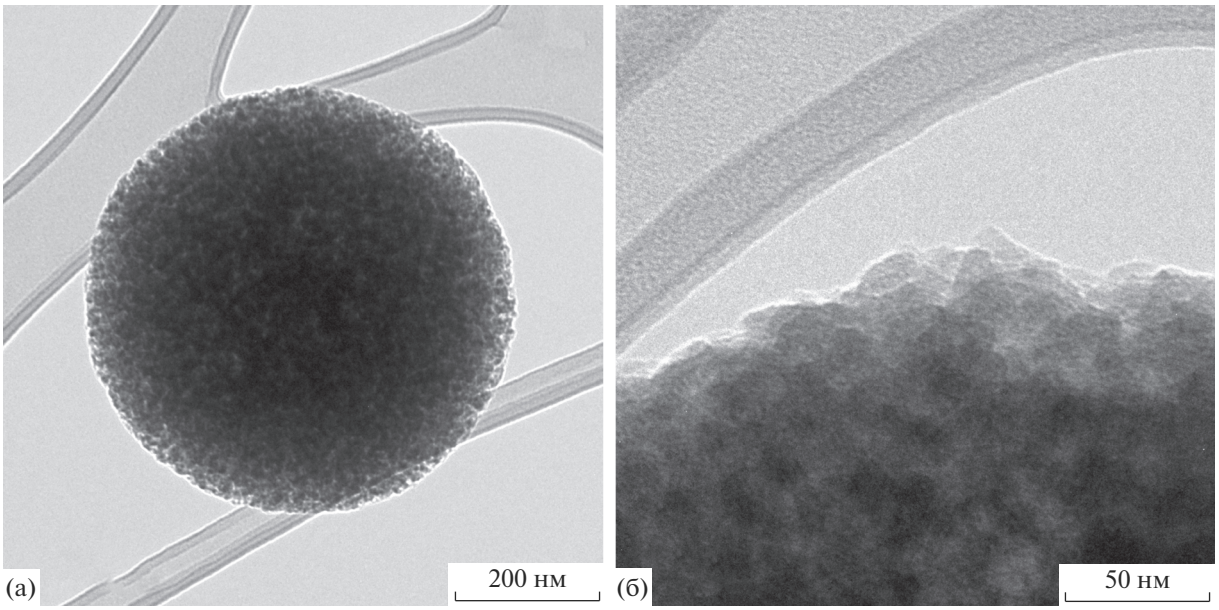

Рис. 2. ПЭМ-изображения частицы SiO_2 (а) и ее поверхности (б) после обработки смесью $NH_3 + H_2O + H_2O_2$.

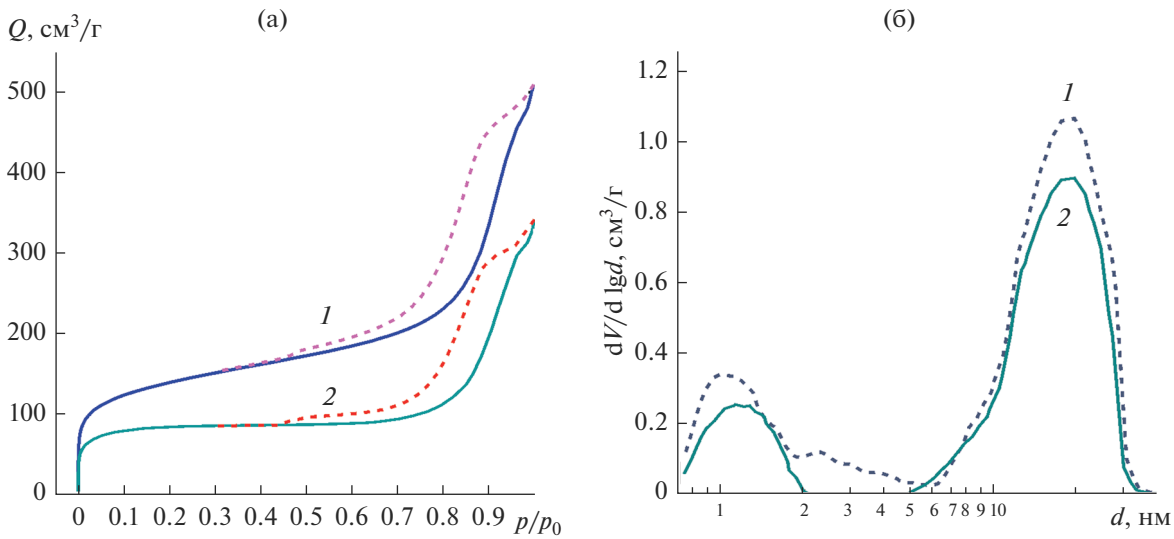

Рис. 3. Изотермы адсорбции азота при 77 K (а) и распределение пор по размерам, рассчитанное методом НТПФ (б), частиц SiO_2 (*1*) и Co_3O_4/SiO_2 (*2*).

кремнезема его травление протекает в существенно более “мягких” условиях по сравнению с работой [14] (120°C в автоклаве), что приводит к формированию материала с большей пористостью. Так, объем пор частиц после травления составляет ~0.8 см^3/г, что на ~0.15 см^3/г больше, чем объем пор исходных микро-мезопористых частиц. По-видимому, часть гидросиликат-ионов выходит из пор в раствор и не образует снова $SiO_2 \cdot H_2O$.

На рис. 4а представлено ПЭМ-изображение частиц после введения Co_3O_4 с использованием метода капиллярной пропитки. Здесь и далее приведены результаты структурных исследований образца Co_3O_4/SiO_2 с 4% оксида кобальта. На изображении видно, что полученные композитные частицы имеют более темный контраст по сравнению с исходными частицами (рис. 2а), вероятно, вследствие наличия в них более тяжелого элемента Co, обуславливающего большее поглощение электронов. На увеличенном изображении приповерхностной области (рис. 4б) виден кристаллит (темная область), наблюдаемое в нем межплос-

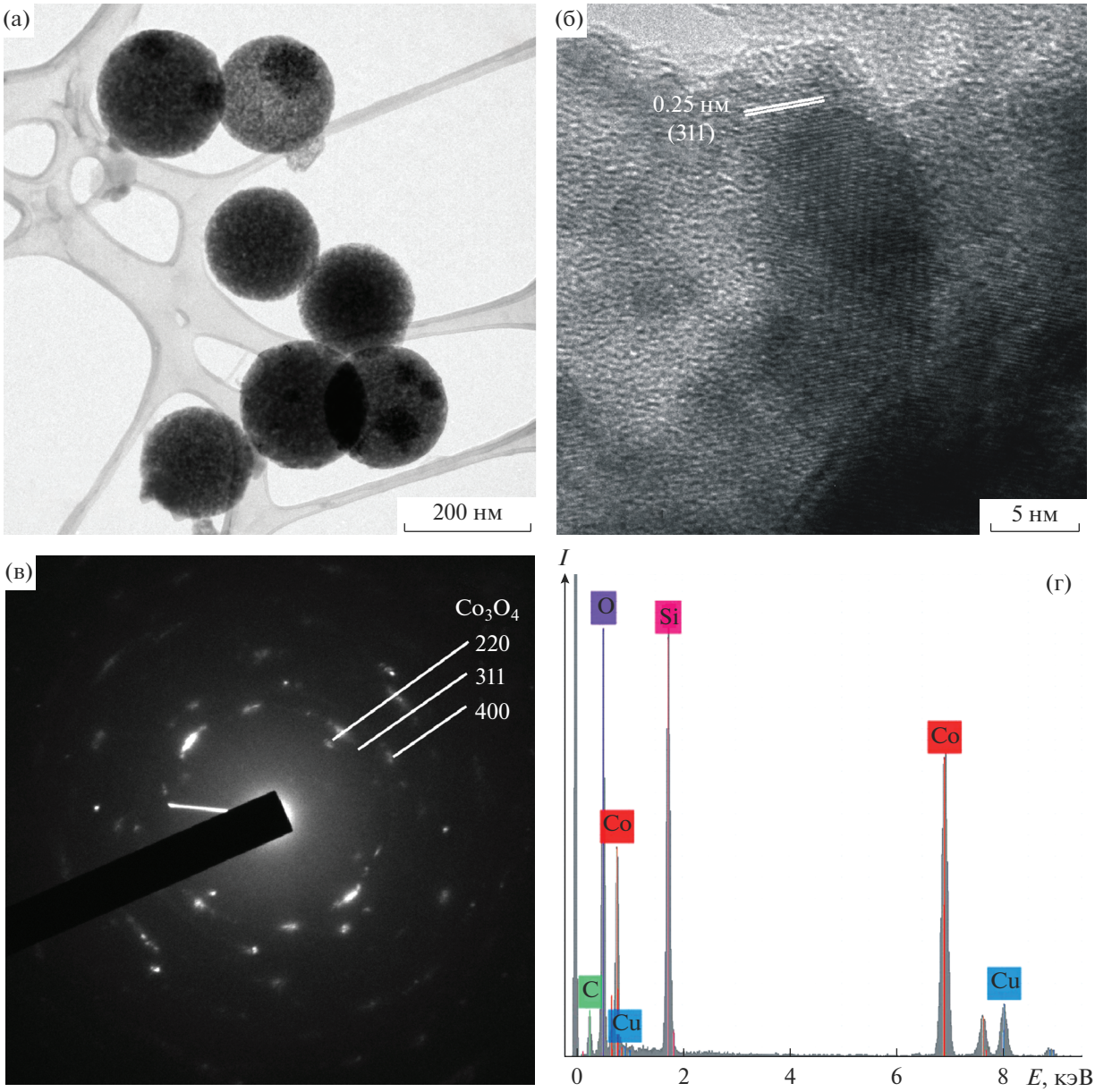

Рис. 4. ПЭМ- (а) и ВРПЭМ-изображения (б), микродифракционная картина (в) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (г) частиц Co_3O_4/SiO_2 (на рис. б, в приведены характерное межплоскостное расстояние и положения дифракционных рефлексов Co_3O_4 соответственно).

костное расстояние соответствует d_{311} = 0.25 нм в Co_3O_4. На ПЭМ-изображениях наблюдаются кристаллиты Co_3O_4 размерами от единиц до десятков нанометров. На электронной микродифракционной картине от композитных частиц (рис. 4в) наблюдаются дифракционные рефлексы Co_3O_4 (JCPDS 00-042-1467). Можно сделать вывод, что основной кристаллической фазой является Co_3O_4. При этом нельзя полностью исключить возможность формирования аморфных оксида или силиката кобальта, особенно в микропорах частиц кремнезема. Результаты элементного анализа подтверждают наличие кобальта и отсутствие примесей других элементов в составе частиц (рис. 4г). Сигнал меди в рентгеновском спектре возникает от медной сетки, поддерживающей ПЭМ-образец. По результатам азотной адсорбционной порометрии (рис. 3), значения удельной поверхности и объема пор составили 410 м^2/г и 0.61 см^3/г соответственно.

Каталитическая активность композитных частиц Co_3O_4/SiO_2 с содержанием Co_3O_4 2 и 4 мас. % исследована на примере каталитического окисления монооксида углерода в смеси CO + O_2 + He.

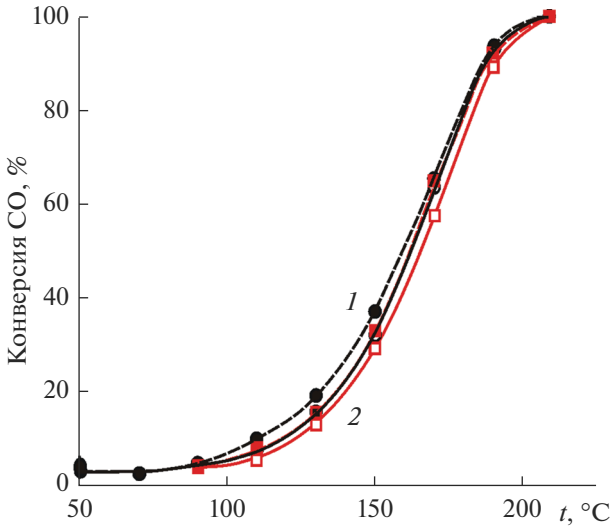

Рис. 5. Зависимости конверсии CO от температуры реакции для частиц Co_3O_4/SiO_2 с массовым содержанием оксида кобальта 4 мас. % (сплошные линии, светлые символы – нагрев, пунктирные линии, темные символы – охлаждение) для первого (*1*) и второго (*2*) циклов нагрева–охлаждения.

На рис. 5 приведены данные по температурной зависимости конверсии CO, полученной с использованием частиц Co_3O_4/SiO_2 (4 мас. % Co_3O_4) в двух последовательных циклах нагрева и охлаждения. Видно, что 50%-ная конверсия CO достигается при температуре около 160°C, а 100%-ная – 210°C, характерные значения t_{50} и t_{100} лишь незначительно меняются при многократных испытаниях образцов. Как видно из табл. 1, для образца с меньшим содержанием Co_3O_4 (2 мас. %) получены близкие и даже чуть меньшие значения температур 50%- и 90%-ной конверсии CO. Это может быть связано с более узким распределением частиц Co_3O_4 по размерам в образце с его меньшим содержанием.

Для оксидов кобальта, нанесенных на γ- или α-Al_2O_3, 100%-ная конверсия CO в избытке кислорода достигается при температурах выше 200 и 300°C соответственно [19, 20]. Для катализаторов Co_3O_4/MCM-41 с 6% Co_3O_4, более близкого состава с синтезированными нами образцами, величины 50%- и 100%-ной конверсии в зависимости от условий синтеза лежат в интервалах 180–152 и 285–222°C [21]. Отметим, что приведенные значения конверсии CO также получены для реакционной смеси с большим содержанием CO и избытком кислорода (4% CO, 20% O_2, He), что должно способствовать более эффективному окислению. Данных о возможности повторного использования образцов в указанных работах не приведено. Поскольку окисление CO весьма чувствительно к условиям проведения процесса (концентрация и соотношение компонентов в реакционной смеси, скорость потока газа-носителя, конструкция реактора и др.), корректное сопоставление данных возможно только для катализаторов, протестированных в одинаковых условиях. Для одной из перспективных каталитических систем на основе Co-модифицированных цеолитов с содержанием оксида кобальта 2.8 мас. % температура t_{50} в условиях, аналогичных нашей работе, составила 190°C в режиме нагрева и лишь затем понизилась до 170°C при повторном использовании катализатора в режиме охлаждения [22]. Использование синтезированных в работе частиц Co_3O_4/SiO_2 обеспечивает значение t_{50} в интервале 165–160°C. Эффективное действие катализаторов сохраняется при повторном использовании образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика получения частиц с крупными мезопорами (более 10 нм) методом химического травления микро-мезопористых частиц в смеси аммиак + вода + пероксид водорода. Предложен механизм формирования крупных мезопор за счет объединения соседних пор нанометрового размера посредством обратимого растворения кремнезема с образованием гидросиликат-ионов. Методами ПЭМ и азотной адсорбционной порометрии показано, что полученные частицы имеют сферическую форму, содержат мезопоры (размером 5–25 нм) и микропоры (0.6–2 нм). Удельные поверхность и объем пор частиц составляют 510 м²/г и 0.79 см³/г соответственно.

Таблица 1. Температуры 50%- и 90%-ной конверсии CO в 2 последовательных циклах нагревания и охлаждения на образцах с различным содержанием Co_3O_4

Co_3O_4, мас. %	Цикл	t_{50}, °C		t_{90}, °C	
		нагрев	охлаждение	нагрев	охлаждение
4	*1*	160	162	186	187
	2	165	162	191	187
2	*1*	158	160	180	182
	2	163	160	183	181

С использованием метода капиллярной пропитки в порах частиц синтезирован Co_3O_4 (2–4 мас. %). Продемонстрировано, что композитные частицы Co_3O_4/SiO_2 обладают большими значениями удельной поверхности и объема пор (до 410 м^2/г и 0.61 см^3/г). Исследована активность композитных частиц в каталитическом окислении монооксида углерода кислородом. По эффективности действия синтезированные частицы Co_3O_4/SiO_2 сопоставимы и даже чуть превосходят известные катализаторы на основе оксидных нанопористых носителей и Co_3O_4. Величины t_{50} для образцов с 2 и 4 мас. % Co_3O_4 близки к 160°C, а полная конверсия CO достигается при температурах вблизи 200°C. Важным достоинством предложенных композитных материалов является сохранение их эффективности при повторном использовании.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа по синтезу и анализу физико-химических характеристик материалов выполнена с использованием средств госбюджета по госзаданию 0040-2019-0012. Каталитические испытания проведены в рамках государственных заданий по темам № АААА-А21-121011590090-7 и 0082-2019-0011 “Фундаментальные закономерности гетерогенного и гомогенного катализа”.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Verma P., Kuwahara Y., Mori K., Raja R., Yamashita H.* Functionalized Mesoporous SBA-15 Silica: Recent Trends and Catalytic Applications // Nanoscale. 2020. V. 12. P. 11333–11363. https://doi.org/10.1039/D0NR00732C
2. *Ramasamy D.L., Puhakka V., Iftekhar S., Wojtuś A., Repo E., Ben Hammouda S., Iakovleva E., Sillanpää M.* N- and O-Ligand Doped Mesoporous Silica-Chitosan Hybrid Beads for the Efficient, Sustainable and Selective Recovery of Rare Earth Elements (REE) from Acid Mine Drainage (AMD): Understanding the Significance of Physical Modification and Conditioning of the Polymer // J. Hazard. Mater. 2018. V. 348. P. 84–91. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.01.030
3. *Yang J., Lin G.-S., Mou C.-Y., Tung K.-L.* Mesoporous Silica Thin Membrane with Tunable Pore Size for Ultrahigh Permeation and Precise Molecular Separation // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 7459–7465. https://doi.org/10.1021/acsami.9b21042
4. *Wang Y., Zhao Q., Han N., Bai L., Li J., Liu J., Che E., Hu L., Zhang Q., Jiang T., Wang S.* Mesoporous Silica Nanoparticles in Drug Delivery and Biomedical Applications // Nanomedicine: NBM. 2015. V. 11. P. 313–327. https://doi.org/10.1016/j.nano.2014.09.014
5. *Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Medvedev A.V., Kirilenko D.A., Tomkovich M.V., Golubev V.G.* Micro-Mesoporous Submicron Silica Particles with Pore Size Tunable in a Wide Range: Synthesis, Properties and Prospects for LED Manufacturing // Nanotechnology. 2021. V. 32. P. 215604. https://doi.org/10.1088/1361-6528/abe66e
6. *Unger K.K., Kumar D., Grün M., Büchel G., Lüdtke S., Adam Th., Schumacher K., Renker S.* Synthesis of Spherical Porous Silicas in the Micron and Submicron-size Range: Challenges and Opportunities for Miniaturized High-Resolution Chromatographic and Electrokinetic Separations // J. Chromatogr. A. 2000. V. 892. P. 47–55. https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)00177-1
7. *Asefa T., Tao Z.* Biocompatibility of Mesoporous Silica Nanoparticles // Chem. Res. Toxicol. 2012. V. 25. P. 2265–2284. https://doi.org/10.1021/tx300166u
8. *Vivero-Escoto J.L., Slowing I.I., Trewyn B.G., Lin V.S.-Y.* Mesoporous Silica Nanoparticles for Intracellular Controlled Drug Delivery // Small. 2010. V. 6. P. 1952–1967. https://doi.org/10.1002/smll.200901789
9. *Horcajada P., Rámila A., Pérez-Pariente J., Vallet-Regi M.* Influence of Pore Size of MCM-41 Matrices on Drug Delivery Rate // Microporous Mesoporous Mater. 2004. V. 68. P. 105–109. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.12.012
10. *Unger K.K., Skudas R., Schulte M.M.* Particle Packed Columns and Monolithic Columns in High-Performance Liquid Chromatography-Comparison and Critical Appraisal // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1184. P. 393–415. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.118
11. *Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu T.W.C., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L.* A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10834–10843. https://doi.org/10.1021/ja00053a020
12. *Jana S.K., Mochizuki A., Namba S.* Progress in Pore-Size Control of Mesoporous MCM-41 Molecular Sieve Using Surfactant Having Different Alkyl Chain Lengths and Various Organic Auxiliary Chemicals // Catal. Surf. 2004. V. 8. P. 1–13. https://doi.org/10.1023/B:CATS.0000015110.85694.d9
13. *Knežević N.Ž., Durand J.-O.* Large Pore Mesoporous Silica Nanomaterials for Application in Delivery of Biomolecules // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 2199–2209. https://doi.org/10.1039/C4NR06114D
14. *Стовпяга Е.Ю., Грудинкин С.А., Курдюков Д.А., Кукушкина Ю.А., Нащекин А.В., Соколов В.В., Yakovlev D.R., Голубев В.Г.* Монодисперсные сферические мезо-макропористые частицы кремнезема: синтез и адсорбция биомакромолекул // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 2256–2261. https://doi.org/10.21883/ftt.2016.11.43751.144
15. *Royer S., Duprez D.* Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 24–65. https://doi.org/10.1002/cctc.201000378

16. *Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A., Kukushkina J.A., Sokolov V.V., Yagovkina M.A., Golubev V.G.* High-Surface Area Spherical Micro-Mesoporous Silica Particles // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 223. P. 225–229. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.018
17. *Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Sokolov V.V., Golubev V.G.* Tailoring the Size and Microporosity of Stöber Silica Particles // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 258. P. 205–210. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.017
18. *Żegliński J., Piotrowski G.P., Piękoś R.* A Study of Interaction between Hydrogen Peroxide and Silica Gel by FTIR Spectroscopy and Quantum Chemistry // J. Mol. Struct. 2006. V. 794. P. 83–91. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.01.043
19. *Zhang L., Dong L., Yu W., Liu L., Deng Y., Liu B., Wan H., Gao F., Sun K., Dong L.* Effect of Cobalt Precursors on the Dispersion, Reduction, and CO Oxidation of $CoO_x/\gamma\text{-}Al_2O_3$ Catalysts Calcined in N_2 // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 355. P. 464–471. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.11.076
20. *Hattori M., Nakakura S., Katsui H., Goto T., Ozawa M.* High CO Reactivity of Cobalt Oxide Catalyst Deposited on Alumina Powders by Rotary Chemical Vapor Deposition // Mater. Lett. 2021. V. 284. P. 128922. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128922
21. *Hassan H.M.A., Betiha M.A., Elshaarawy R.F.M, Samy El-Shall M.* Promotion Effect of Palladium on Co_3O_4 Incorporated within Mesoporous MCM-41 Silica for CO Oxidation // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 402. P. 99–107. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.061
22. *Shilina M.I., Rostovshchikova T.N., Nikolaev S.A., Udalova O.V.* Polynuclear Co-oxo Cations in the Catalytic Oxidation of CO on Co-Modified ZSM-5 Zeolites // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 287–298. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.005

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 962–967

УДК 532.61

АКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИЛЬНЫХ ГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ОКСИДОВ В ПРОЦЕССАХ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2021 г. Ю. К. Ежовский*

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

**e-mail: ezhovski1@mail.ru*

Поступила в редакцию 25.03.2020 г.
После доработки 08.04.2021 г.
Принята к публикации 29.04.2021 г.

Показана возможность использования значений индуктивных постоянных для количественной оценки реакционной способности гидроксильных групп на поверхности некоторых твердых оксидов при синтезе наноструктур методом молекулярного наслаивания (атомно-слоевого осаждения). Показано, что полное протекание реакции на поверхности возможно, если гидроксильные группы имеют бóльшую индуктивную постоянную, чем активная группа реагента. Приводятся обоснование выбранного подхода и экспериментальные результаты для твердых оксидов кремния, алюминия, магния, титана и бериллия.

Ключевые слова: поверхность, твердые оксиды, гидроксильные группы, реакционная способность

DOI: 10.31857/S0002337X21090062

ВВЕДЕНИЕ

Развитие атомно-слоевого осаждения (молекулярного наслаивания) как одного из методов нанотехнологии [1, 2], а также прогнозирование условий синтеза поверхностных наноструктур, используемых для модифицирования таких предкерамических матриц, как оксиды кремния, алюминия, магния, титана и бериллия, предусматривают количественную оценку реакционной способности поверхностных гидроксильных групп. Одним из таких подходов является система корреляционного анализа, базирующаяся на принципе линейности свободных энергий (**ЛСЭ**) и успешно используемая в химии высокомолекулярных соединений [3]. В соответствии с этим принципом, реакционную способность можно прогнозировать в пределах серии изоструктурных соединений с использованием эмпирических или экспериментально определяемых констант.

Согласно остовной модели строения твердых веществ и развитой на ее основе химии надмолекулярных соединений [4, 5], любые химические превращения на их поверхности могут рассматриваться как полимераналогичные. В этом случае подход, основанный на применении принципа ЛСЭ и системы корреляционного анализа в химии твердых тел, может стать базисом для создания количественной теории поверхностных реакций. Перспективность такого подхода для количественной оценки реакционной способности гидроксильных групп на поверхности монокристаллического кремния в процессах молекулярного наслаивания была показана ранее [6].

Цель данной работы – изучение возможности использования такого подхода для количественной оценки реакционной способности гидроксильных групп на поверхности дисперсных матриц на примере ряда твердых оксидов. В работе использовались выпускаемые промышленностью диоксид кремния (А-175), оксид алюминия (γ-Al_2O_3), диоксид титана (анатаз), оксид цинка, оксид бериллия и оксид магния (все квалификации “ч. д. а.”).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В соответствии с остовной концепцией строения твердых тел [4], любое твердое вещество представляется как совокупность химически инертного остова (*X*) и реакционно-способных функциональных групп поверхности (*Y*) (например, –OH). Способность остова как заместителя к тому или иному типу взаимодействия количественно характеризуется соответствующей константой, численное значение которой носит относительный характер, т.е. позволяет оценить воздействие данного заместителя относительно эталонного. Это позволяет в рамках формального подхода применять принцип ЛСЭ для различных твердых веществ, имеющих однотипные функциональные группы, и использовать линейные соотношения типа

$$A = A_{XY} + \alpha_Y \sigma_X, \quad (1)$$

где A – любая коррелируемая величина (например, константа скорости K или $\lg K$); α – коэффициент пропорциональности, отражающий чувствительность реакционного центра к воздействию заместителя в данной реакции. Индексы Y и X относятся соответственно к реакционному центру (функциональной группе) Y и твердому остову X.

Качественная интерпретация реакционной способности соединения X_i–Y заключается в выявлении механизма воздействия остова X_i на реакционный центр (функциональную группу) Y. Установлено [3], что основной вклад вносят индуктивный, стерический, резонансный и другие эффекты. Так, эффективную электроотрицательность X_i обычно характеризуют индуктивной константой (σ_i), которая отражает суммарный индуктивный эффект и полярный резонанс этого заместителя. Наиболее распространенная концепция индуктивного эффекта – внутримолекулярная поляризация, вызванная заряженной или электроотрицательной группой и передаваемая по цепочке связей.

Влияние остова твердого тела, а точнее поверхностной группировки его атомов, можно охарактеризовать значением индуктивной константы остова (σ_S), которую можно определить, например, по сдвигам частот валентных колебаний элемент-гидридной связи, в частности, связи Si–H в функциональной группе поверхностного соединения. Эта связь очень чувствительна к эффектам заместителей, и сдвиг ее частот практически исключает влияние стерических факторов. В этом случае уравнение (1) примет вид

$$\nu_i = \nu_0 + \alpha(\Sigma\sigma_i + \sigma_S), \quad (2)$$

где ν_i, ν_0 – частоты валентных колебаний в данном соединении и в эталонном, например метилзамещенном силане или силоксане.

Если в качестве индуктивных констант σ_i, характеризующих влияние других заместителей (R_i) в поверхностном соединении использовать константы Тафта $\left(\sigma_i^*\right)$, то и σ_S также будет определяться по шкале индуктивных констант Тафта. Наличие данных по константам Тафта для большого числа низкомолекулярных заместителей [7] значительно упрощает расчетную часть методики и делает предлагаемый подход в достаточной степени универсальным.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Коэффициенты уравнения (2) для реакционного ряда твердых оксидов определяли на образцах диоксида кремния (аэросил А-175), предварительно термообработанного в вакууме при 673 K. Характеристические частоты валентных колебаний связи Si–H хемосорбированных силанов находили по ИК-спектрам, регистрируемым на спектрометрах, снабженных Фурье-анализатором. Спектры снимали непосредственно в кювете-реакторе как в режиме накопления, так и многократно с разверткой при различных скоростях сканирования и масштабах регистрации частот с последующим усреднением значений в результате их статистической обработки. Отклонения отдельных измерений от среднестатистических значений в области частот 2100–3800 см$^{-1}$ не превышали 2 см$^{-1}$. Значения максимумов частот валентных колебаний связи Si–H в различных функциональных группах, синтезированных на поверхности аэросила, приведены в табл. 1.

При хемосорбции метилдихлорсилана и фенилдихлорсилана можно было синтезировать различные по составу поверхностные соединения. Указанные силаны реагировали с поверхностью аэросила в основном монофункционально (соединения 3, 8 из табл. 1), и при последующей обработке таких образцов парами воды или спирта не вступившие в реакцию группы Si–Cl гидролизовались или алкоксилировались. Это сопровождалось соответствующими изменениями в ИК-спектрах (рис. 1, кривые *1'*, *2'*), а именно: частичным восстановлением полосы поглощения Si–OH-групп (ν = 3750 см$^{-1}$; рис. 1, кривая *1'*) при гидролизе или изменением формы и интенсивности спектральных полос C–H-связей (рис. 1, кривая *2'*) при алкоксилировании. В обоих случаях введение в окружение кремнийгидридной связи нового заместителя (–OH-, $-OCH_3$- или $-OC_2H_5$-групп) сопровождалось относительным смещением полосы поглощения связи Si–H (табл. 1, соединения 3, 5, 6, 7 и 8, 10, 11, 12; рис. 1). Последующее термостатирование таких образцов в течение 1 ч (T = 623 K) приводило к некоторому снижению интенсивности полос поглощения группировок 3 и 8 (табл. 1) и появлению новых с ν_i(Si–H) = 2260 и 2270 см$^{-1}$. Это сопровождалось исчезновением полосы поглощения OH-групп (ν = 3750 см$^{-1}$) и полос поглощения C–H-связей алкоксигрупп (ν = 2850, 3070 см$^{-1}$; рис. 1, кривые *1''*, *2''*).

Используя значения констант Тафта $\left(\Sigma\sigma_i^*\right)$ для таких заместителей, как Cl_2MeSiH ($\Sigma\sigma_i^*$ = 2.88), Cl_3SiH ($\Sigma\sigma_i^*$ = 5.76), Cl_2PhSiH ($\Sigma\sigma_i^*$ = 3.48) и $ClPh_2SiH$ ($\Sigma\sigma_i^*$ = 1.10) [7], были определены коэффициенты соотношения (2) и получено выражение

$$\nu_i = 2064 + 19.21(\Sigma\sigma_i^* + \sigma_S^*). \quad (3)$$

Таблица 1. Влияние природы заместителя на частоту валентных колебаний кремнийгидридной связи и индуктивный эффект заместителей

№	Хемосорбируемый хлорсилан	Поверхностное соединение	ν_i (Si–H), см$^{-1}$	$\Sigma\sigma^*$ [4]	$\Sigma\sigma_i + \sigma_S^*$
1	$Cl(CH_3)_2SiH$	$\equiv Si–O–Si(CH_3)_2H$	2161	0	5.05
2	$ClPh_2SiH$	$\equiv Si–O–Si(Ph)_2H$	2182	1.104	6.14
3	$Cl_2(CH_3)SiH$	$\equiv Si–O–Si(CH_3)ClH$	2215	2.880	7.91
4	»	$\equiv Si–O–Si(CH_3)H$	2260	0	10.15
5	–//– + H_2O	$\equiv Si–O–Si(CH_3)(OH)H$	2190	1.550	6.61
6	–//– + CH_3OH	$\equiv Si–O–Si(CH_3)(OCH_3)H$	2189	1.450	6.50
7	–//– + C_2H_5OH	$\equiv Si–O–Si(CH_3)(OEt)H$	2187	1.366	6.40
8	Cl_2PhSiH	$\equiv Si–O–SiPhClH$	2225	3.480	8.49
9	»	$\equiv Si–O–SiPhH$	2270	0.552	10.67
10	–//– + H_2O	$\equiv Si–O–SiPh(OH)H$	2203	2.147	7.23
11	–//– + CH_3OH	$\equiv Si–O–SiPh(OCH_3)H$	2200	2.050	7.07
12	–//– + C_2H_5OH	$\equiv Si–O–SiPh(OEt)H$	2199	1.966	7.03
13	Cl_3SiH	$\equiv Si–O–SiCl_2H$	2272	5.760	10.77

Очевидно, что реакционная способность гидроксильных групп поверхности кремнезема зависит от температуры, т.е. от их концентрации. Это вызвано увеличением электроотрицательности поверхностных атомов кремния, обусловленным удалением из их координационной сферы гидроксилов и (или) молекул воды [8] и перераспределением электронной плотности в Si–O-связях поверхности. Следовательно, для образцов, находящихся в различной степени гидратации, численные значения σ_S^* должны отличаться, количественно отражая это явление. Результаты эксперимента подтвердили это. Для серии образцов аэросила А-175, прошедших предварительную термообработку в вакууме в интервале температур 473–1073 K и обладающих различной концентрацией гидроксильных групп, по экспериментальным данным ν_i (SiH) (см. табл. 2) были рассчитаны значения σ_S^* с использованием уравнения (3). Они могут служить количественной мерой влияния кремний-кислородной группировки поверхности (или даже всей поверхности) на гидроксильную группу и характеризовать ее активность в зависимости от температуры. С повышением температуры значения σ_S^* возрастали, что указывало на повышение реакционной способности гидроксильных групп (табл. 2).

Использование корреляционного анализа для установления общей закономерности влияния остова твердой матрицы на активность функциональных групп поверхности было продемонстрировано на ряде дисперсных оксидов: цинка, магния, бериллия, титана и алюминия, константы кислотности которых изменяются в достаточно широком диапазоне. Таблетированные образцы этих оксидов гидроксилировались парами воды и обрабатывались парами диметилхлорсилана (**ДМХС**) при температурах, рекомендованных для каждого оксида [9, 10].

Исследование гидроксильного покрова как кремнеземов, так и других оксидов (Al_2O_3, $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2$, TiO_2, ZnO и др.) [10], обладающих ценными каталитическими свойствами, показало, что по числу координационных связей кислорода различают три типа OH-групп: связанных с металлом оксидного остова одной (I), двумя (II) и

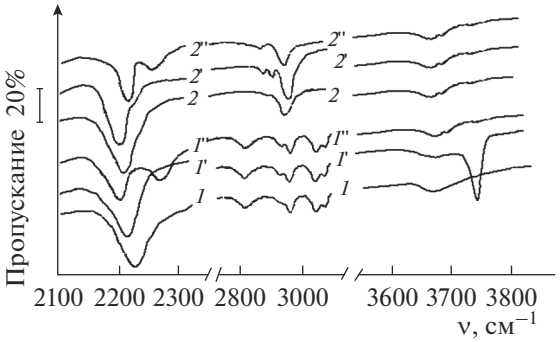

Рис. 1. ИК-спектры аэросила: обработанного парами фенилдихлорсилана при 473 K (*1*) с последующей регидратацией (*1'*) и после термостатирования при 673 K в течение 60 мин (*1''*); обработанного парами метилдихлорсилана при 473 K (*2*) с последующей обработкой парами этилового спирта (*2'*) и после термостатирования при 673 K в течение 60 мин (*2''*).

Таблица 2. Влияние термообработки на концентрацию гидроксильных групп и индуктивную константу для SiO_2, рассчитанную по данным ν_i(SiH) для хемосорбированного диметилхлорсилана

Температура обработки T, К	473	573	673	773	873	973	1073
Концентрация гидроксильных групп C_{OH}, мкмоль/м^2	7.8	5.6	3.4	3.0	2.6	2.3	1.5
Полоса поглощения ν_i(SiH), см$^{-1}$	2152	2155	2161	2163	2165	2168	2170
Индуктивная постоянная σ_S^*	4.57	4.73	5.05	5.15	5.25	5.41	5.52

тремя (III) связями. При этом подразумевается, что все связи M–O равноценны.

При обработке указанных оксидов парами ДМХС в их спектрах наблюдался ряд особенностей. На рис. 2 представлены ИК-спектры исходных и обработанных образцов оксидов бериллия, титана и алюминия. В результате хемосорбции ДМХС образовывались термически устойчивые соединения M–O–Si$(CH_3)_2$H (M – оксидообразующий металл). Обработка оксида бериллия парами ДМХС при малых давлениях (~1 Па) показала, что в спектрах образцов снижается интенсивность полосы поглощения OH-групп типа I с ν(OH) = 3720 см$^{-1}$ и появляется полоса поглощения связи Si–H с ν(Si–H) = 2135 см$^{-1}$ (рис. 2, кривые *1*, *1*'). При увеличении давления паров ДМХС до 50 Па в реакцию вступали OH-группы типа II с ν(OH) = 3630 см$^{-1}$. При этом формировались новые кремний-гидридные группировки с ν(Si–H) = = 2240 см$^{-1}$ (рис. 2, кривая *1*"). Аналогичные изменения наблюдались на образцах диоксида титана (анатаз) и γ-Al_2O_3 (рис. 2, кривые *2*, *2*', *2*", *2*'", *3*, *3*', *3*", *3*'").

Полученные данные свидетельствуют о том, что на поверхности всех исследованных оксидов первыми вступали в реакцию гидроксильные группы типа I. Однако группы этого типа должны быть наименее активны в реакциях электрофильного замещения. Наблюдаемое противоречие можно объяснить влиянием стерических факторов в гетерогенных химических процессах. Малая концентрация и пространственное расположение "утопленных" OH-групп типа II или III неблагоприятны для поверхностных реакций.

При обработке парами ДМХС поверхности оксидов цинка и магния синтезировать термически устойчивые поверхностные соединения типа M–O–Si–R_2H не удалось. Для OH-групп типов I и II наблюдалось только смещение полосы поглощения ν(OH), вызванное присутствием на поверхности силана, который является сравнительно сильным основанием. Последующая термообработка приводила к его полной десорбции, что указывало на отсутствие химических связей. Одна из возможных причин – низкая электрофильность ДМХС в реакциях с относительно малоактивными гидроксильными группами на поверхности этих матриц.

Гидроксильные группы III для всех указанных оксидов выявить не удалось, по-видимому, из-за их отсутствия или чрезвычайно малой концентрации.

Сопоставив значения σ_S^*, рассчитанные по экспериментальным частотам ν(SiH) для групп, синтезированных на однотипных реакционных центрах (например, OH-группах типа I) (табл. 3), все исследованные оксиды можно расположить по возрастанию эффективной электроотрицательности остова в следующий ряд:

$$MgO \approx ZnO \ll BeO < TiO_2\ (\text{анатаз}) < < SiO_2 < \gamma\text{-}Al_2O_3.$$

Полученный ряд количественно характеризует реакционную способность гидроксильных групп на поверхности этих оксидов.

Анализируя полученные данные, можно попытаться установить некую общую взаимосвязь между индуктивными постоянными и энергетическими характеристиками этих матриц. Поскольку в основе самого понятия индуктивных постоянных лежат представления о зависимости свободной энергии молекул от некоторого взаимодействия вдоль σ-связей, обусловленного эффективными электроотрицательностями атомов или более сложных структурных единиц, то с этой точки зрения энергии связей должны были бы представлять наиболее идеальный экспериментальный материал для оценки индуктивных постоянных. Несмотря на прямую корреляцию индуктивного эффекта с электроотрицательностью элемента, такая зависимость не отражала бы воздействия других атомов ближайшего окружения функциональной группы. Как показал анализ полученных результатов, более полную картину взаимодействия в системе остов–функциональная группа отражает энергия образования твердого оксида. На рис. 3 показана эта взаимосвязь, которая практически линейна для ряда исследованных оксидов. Следует отметить, что отличия в энергиях кристаллического остова для различных модификаций исследованных оксидов не превы-

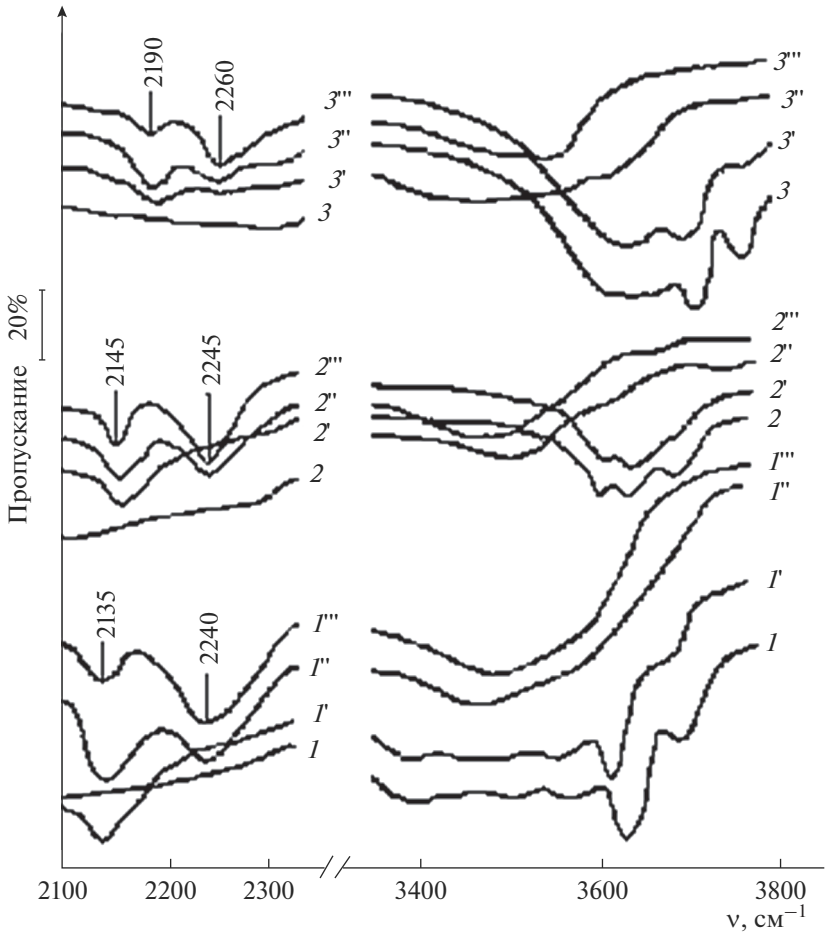

Рис. 2. ИК-спектры оксидов бериллия (*1*), титана (*2*) и алюминия (*3*): исходных (*1*–*3*), обработанных ДМХС при 473 К ($p \approx 1$ Па, $\tau = 30$ мин) (*1'*–*3'*), обработанных в тех же условиях при $p \approx 50$ Па (*1''*–*3''*), термостатированных в вакууме при $T = 523$ К, $\tau = 60$ мин (*1'''*–*3'''*).

шали 50 кДж/моль (на рис. 3 показаны горизонтальным отрезком), поэтому заметного отклонения от общей линейной зависимости не наблюдается.

Установленная зависимость $\sigma_S^* = f(E)$ (рис. 3) может быть использована для прогнозирования значений σ_S^*, а следовательно, и реакционной способности гидроксильных групп на поверхности либо других оксидных матриц, либо слоя оксида. На рис. 3 показаны предполагаемые значения σ_S^* для оксидов магния и цинка. Их экспериментально определить не удалось, вероятнее

Таблица 3. ИК-характеристики группировок M–OH, Si–H и индуктивный эффект остова некоторых оксидов σ_S^* ($T = 473$ К)

Оксид	Тип ОН-групп	ν (OH), см$^{-1}$	ν (SiH), см$^{-1}$	σ_S^*
BeO	I	3720	2135	3.70
BeO	II	3630	2240	8.93
TiO_2 (анатаз)	I	3700	2145	4.21
TiO_2 (анатаз)	II	3640	2245	9.42
γ-Al_2O_3	I	3780	2190	6.55
γ-Al_2O_3	II	3720	2260	10.20
SiO_2 (аэросил)	I	3750	2152	4.57

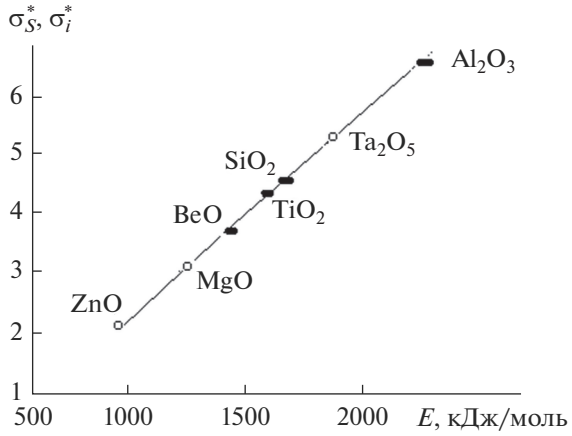

Рис. 3. Связь индуктивной постоянной оксидного остова с его энергией образования: светлые кружки – предполагаемые значения σ_S^* для Ta_2O_5, MgO и ZnO.

всего, из-за слабой электрофильности используемого реагента – ДМХС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные значения индуктивных констант как для оксидов, так и для монокристаллического кремния [6] позволяют не только количественно оценить влияние остова на активность поверхностных ОН-групп при термообработке, но и прогнозировать возможность и направление реакций с различными реагентами. Для этого необходимо провести сравнение значений σ_S^* для различных заместителей с выбором направления обмена группы на более электроотрицательную, т.е. с большей индуктивной константой. Это означает, что для полного протекания реакций на поверхности следует выбрать реагент с $\sigma_i^* < \sigma_S^*$ либо находить условия дополнительной активации гидроксилов, которая может осуществляться как повышением температуры, так и использованием химических реагентов, например протонакцепторов, повышающих протонизацию гидроксилов. Так, использование триэтиламина как катализатора обмена позволило ликвидировать латентный период в формировании слоев оксида кремния на поверхности свежепротравленного кремния ($\sigma_{Si}^* = 2.9$) [6] при ее попеременной обработке парами $SiCl_4$ и H_2O, а также успешно осуществить синтез диэлектрических нанослоев оксидов тантала и алюминия и их многослойных композиций [11].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malygin A.A., Smirnov V.M.* Early Work on Atomic Layer Deposition Cited // Solid State Technol. 2002. March. P. 14–17.
2. *Puurunen R.* Surface Chemistry of Atomic Layer Deposition: a Case Study for the Trimethylaluminum/Water Process // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 121301-1–121301-52.
3. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 359 с.
4. *Алесковский В.Б.* О природе твердых химических соединений // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. С. 725–730.
5. *Алесковский В.Б.* Химия надмолекулярных соединений. СПб.: Изд. СПбГУ, 1996. 256 с.
6. *Ежовский Ю.К.* Активность поверхности монокристаллического кремния в процессах молекулярного наслаивания // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 117–122.
7. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1971. Т. 3. 1005 с.
8. *Ежовский Ю.К., Осипов А.В.* Термодинамическая модель формирования поверхностных функциональных групп // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999. № 3. С. 39–43.
9. *Цыганенко А.А., Филимонов В.Н.* ИК-спектры гидроксильного покрова окислов со структурой вюрцита // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 636–639.
10. *Цыганенко А.А., Хоменя А.В., Филимонов В.Н.* Исследование протонодонорной способности ОН-групп поверхности окислов методом ИК-спектроскопии // Адсорбция и адсорбенты. 1976. Т. 4. С. 86–90.
11. *Ежовский Ю.К.* Нанослои оксидов тантала и алюминия и диэлектрические композиции на их основе // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2021. № 2. С. 267–272.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 968–977

УДК 536.63

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6)

© 2021 г. Л. Т. Денисова[1, *], М. С. Молокеев[1, 2], Ю. Ф. Каргин[3], В. П. Герасимов[2], А. С. Крылов[2], А. С. Александровский[1, 2], Л. Г. Чумилина[1], В. М. Денисов[1], Г. В. Васильев[2]

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

[2]Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

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

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.
После доработки 20.04.2021 г.
Принята к публикации 21.04.2021 г.

Твердые растворы $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6) получены методом твердофазных реакций многоступенчатым обжигом на воздухе при температурах 1003–1323 K стехиометрических смесей исходных оксидов. Методом рентгеновской дифракции определена их кристаллическая структура. При комнатной температуре измерены спектры люминесценции. С использованием дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено измерение высокотемпературной теплоемкости поликристаллических образцов замещенных титанатов висмута. Для твердых растворов с x = 0.4 и 0.8 на зависимостях $C_p = f(T)$ установлено наличие экстремумов, что обусловлено фазовыми переходами. На основании экспериментальных данных рассчитаны основные термодинамические функции.

Ключевые слова: титанаты висмута, твердофазный синтез, кристаллическая структура, люминесценция, высокотемпературная теплоемкость, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0002337X21090037

ВВЕДЕНИЕ

Титанат висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$ уже в течение длительного времени привлекает к себе внимание [1–4], что связано с перспективами его практического применения [5]. Особый интерес вызывают замещенные титанаты висмута $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ (R = = Sm [6]; Pr, Nd, Gd, Dy [7, 8]; Nd [9, 10]; La [11, 12]; La, Pr, Nd, Sm [13]; Eu [14]; Er [15]; Pr [16]). Обусловлено это тем, что замещение части висмута на редкоземельные элементы изменяет свойства титаната. Так, например, замещение висмута на лантан уменьшает усталость $Bi_4Ti_3O_{12}$, а также снижает поляризацию [5, 12, 17]. Большинство имеющихся работ по исследованию замещенного титаната висмута посвящено изучению электрофизических свойств [6, 8, 9, 11, 12, 15, 18–20]. Имеются сведения и по оптическим свойствам таких материалов [10, 14, 21–23]. В то же время в литературе отсутствуют данные об теплофизических свойствах твердых растворов $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$.

Цель настоящей работы – синтез твердых растворов на основе слоистого титаната висмута $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6), а также определение их кристаллической структуры, люминесцентных и теплофизических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6) использовали твердофазный метод. Стехиометрические смеси готовили из Bi_2O_3, TiO_2 (“ос. ч.”) и Pr_2O_3 (получали из Pr_6O_{11} (Alfa Aesor, 99.996%) по методике, описанной в работе [24]). Затем их прессовали в таблетки и последовательно обжигали на воздухе по 20 ч при температурах 1003, 1053, 1103, 1203, 1253, 1273, 1323, 1273 и 1323 K. После каждой температуры таблетки перетирали и снова прессовали.

Порошковые рентгенограммы синтезированных образцов снимали при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и CuK_α-излучения.

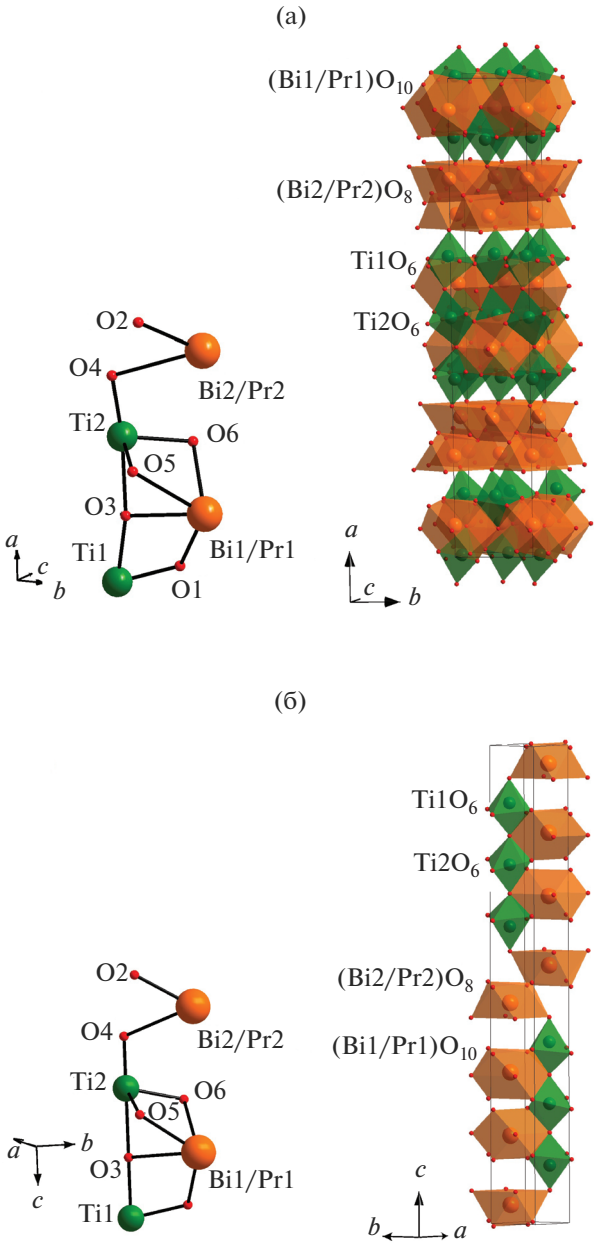

Рис. 1. Элементарные ячейки низкосимметричной *Aba*2 (а) и высокосимметричной $P4_2/nmc$ (б) фаз $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$; на вставках – независимая часть элементарной ячейки.

Спектры люминесценции измеряли с помощью спектрометра Horiba-Jobin-Yvon T6400 при комнатной температуре.

Теплоемкость твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ измеряли на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана ранее [25]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на рентгенограмме $Bi_{3.6}Pr_{0.4}Ti_3O_{12}$ ($x = 0.4$) были проиндицированы в ромбической ячейке *Aba*2 с параметрами, схожими с таковыми для незамещенного титаната висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$ [26]. Заметим, что подобная структура $Bi_4Ti_3O_{12}$ отмечена и в работах [4, 18]. Согласно [4], *Aba*2 трансформирована из *B*2*cb* (*Aba*2: *abc* = *B*2*cb*: *b*'*c*'*a*'). Поэтому эта структура была взята в качестве исходной модели для уточнения методом Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [27].

В независимой части ячейки есть две позиции Bi, которые заселены ионами Bi/Pr (рис. 1а). Заселенность позиций уточнялась; для повышения стабильности уточнения на сумму количества Bi и Pr в ячейке наложено ограничение в виде линейных уравнений. Аналогичное уточнение для твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ с $x = 0.8$, 1.2 и 1.6 дало структуры, проверка которых в PLATON [28] и CheckCIF (http://checkcif.iucr.org) показала, что их симметрия может быть повышена до тетрагональной. Поиск подходящей высокосимметричной тетрагональной фазы, связанной с низкосимметричной *Aba*2 групповыми свойствами (группа-подгруппа) был выполнен в программе PSEUDO [29]. Наиболее подходящими структурами, с минимальными смещениями координат (смещение атомов меньше 1 Å), оказались две структуры с пр. гр. $P4_2/nmc$ и $I4/mmm$. Тестовое уточнение структуры с $x = 1.6$ в обеих моделях дало брэгговские *R*-факторы 2.39 и 4.60% для $P4_2/nmc$ и $I4/mmm$ соответственно. Поэтому выбор был сделан в пользу модели $P4_2/nmc$. К тому же структура $I4/mmm$ имела большие тепловые параметры для всех атомов кислорода ($B_{iso} > 9$ Å), что явно указывало на проблемы с координатами, сильное разупорядочение и корреляции уточняемых параметров. В модели $P4_2/nmc$ такие проблемы не обнаружены, что дает ей преимущества. В итоге эта структура была использована для фаз с $x = 0.8$, 1.2 и 1.6. В независимой части ячейки также есть две позиции Bi, которые заняты ионами Bi/Pr (рис. 1б). Заселенности позиций уточнялись по вышеописанной методике.

В результате уточнения всех структур прошли стабильно и дали низкие факторы недостоверности (табл. 1, рис. 2). Координаты атомов и тепловые параметры представлены в табл. 2, а основные длины связей – в табл. 3. Линейная зависимость приведенной ячейки V/Z (V – объем элементарной ячейки, Z – число формульных единиц) титанатов висмута $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ от концентрации празеодима (рис. 3) подтверждает, что предполагаемый химический состав близок к реальному. Значение V при $x = 0$ взято из работы [30].

Таблица 1. Основные параметры экспериментов и результаты уточнения структуры $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$

x	0.4	0.8	1.2	1.6
Пр. гр.	$Aba2$	$P4_2/nmc$	$P4_2/nmc$	$P4_2/nmc$
a, Å	32.8381 (11)	3.82535 (8)	3.81910 (7)	3.81738 (9)
b, Å	5.43065 (18)	–	–	–
c, Å	5.41112 (18)	32.8470 (9)	32.8222 (9)	32.7987 (12)
V, Å^3	964.98 (6)	480.66 (2)	478.73 (2)	477.96 (3)
Z	4	2	2	2
2θ, град	5–100	5–100	5–100	5–100
R_{wp}, %	8.79	8.99	9.13	9.60
R_p, %	6.74	6.88	7.00	7.48
R_B, %	1.06	1.67	1.45	2.39
χ^2	1.51	1.45	1.56	1.56

Элементарная ячейка фазы $P4_2/nmc$ имеет объем в 2 раза меньше, чем у фазы $Aba2$, тем не менее, примитивные ячейки имеют одинаковый объем, поскольку у них разная центровка. Параметры ячейки фазы $Aba2$ (a', b', c') получаются из параметров фазы $P4_2/nmc$ (a, b, c) при помощи преобразований: $a' = c$; $b' = (a - b)$; $c' = (a + b)$. Теоретико-групповое исследование фазового перехода $P4_2/nmc \leftrightarrow Aba2$ с помощью программы ISODISTORT [31] показало, что это превращение можно описать возникновением неустойчивости в точке (0, 0, 0) зоны Бриллюэна ($k17$-точка или Г) высокосимметричной фазы $P4_2/nmc$ (здесь и далее обозначения неприводимых представлений и

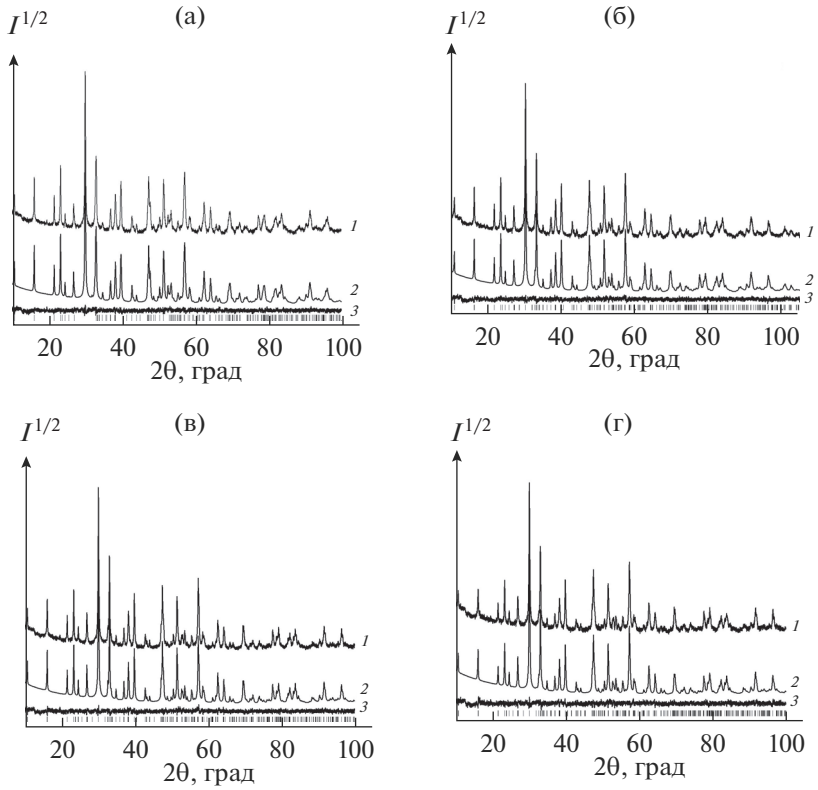

Рис. 2. Разностные рентгенограммы $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ после уточнения по методу Ритвельда: $x = 0.4$ (а), 0.8 (б), 1.2 (в), 1.6 (г).

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры (Å^2) $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$

Атом	x	y	z	B_{iso}	Заселенность
			$x = 0.4$		
Bi1	0.06665 (5)	1.0010 (17)	0	0.30 (14)	0.79 (5)
Pr1	0.06665 (5)	1.0010 (17)	0	0.30 (14)	0.21 (5)
Bi2	0.21128 (5)	0.005 (2)	0.993 (3)	0.50 (11)	0.98 (5)
Pr2	0.21128 (5)	0.005 (2)	0.993 (3)	0.50 (11)	0.02 (5)
Ti1	0.5	0	–0.027 (10)	0.4 (4)	1
Ti2	0.3715 (2)	1.030 (6)	–0.008 (17)	1.5 (4)	1
O1	0.9899 (10)	0.247 (10)	0.197 (11)	0.8 (7)	1
O2	0.2421 (14)	0.27 (2)	0.22 (2)	0.8 (7)	1
O3	0.4395 (8)	1.069 (11)	–0.056 (13)	0.8 (7)	1
O4	0.3165 (10)	1.00 (3)	0.943 (8)	0.8 (7)	1
O5	0.1101 (13)	0.23 (2)	0.21 (2)	0.8 (7)	1
O6	0.8792 (13)	0.171 (13)	0.217 (13)	0.8 (7)	1
			$x = 0.8$		
Bi1	0.25	0.75	0.31675 (5)	0.49 (10)	0.65 (3)
Pr1	0.25	0.75	0.31675 (5)	0.49 (10)	0.35 (3)
Bi2	0.25	0.75	0.46122 (5)	0.35 (8)	0.95 (4)
Pr2	0.25	0.75	0.46122 (5)	0.35 (8)	0.05 (4)
Ti1	0.25	0.75	0.75	0.5 (2)	1
Ti2	0.25	0.75	0.6210 (2)	1.2 (2)	1
O1	0.75	0.75	0.2418 (12)	2.6 (3)	1
O2	0.75	0.75	0.495 (2)	2.6 (3)	1
O3	0.25	0.75	0.6912 (5)	2.6 (3)	1
O4	0.25	0.75	0.5670 (8)	2.6 (3)	1
O5	0.75	0.75	0.361 (3)	2.6 (3)	1
O6	0.75	0.75	0.135 (3)	2.6 (3)	1
			$x = 1.2$		
Bi1	0.25	0.75	0.31663 (6)	0.56 (12)	0.46 (3)
Pr1	0.25	0.75	0.31663 (6)	0.56 (12)	0.54 (3)
Bi2	0.25	0.75	0.46132 (5)	0.30 (10)	0.94 (4)
Pr2	0.25	0.75	0.46132 (5)	0.30 (10)	0.06 (4)
Ti1	0.25	0.75	0.75	0.5 (3)	1
Ti2	0.25	0.75	0.6207 (2)	0.5 (2)	1
O1	0.75	0.75	0.2393 (9)	1.1 (3)	1
O2	0.75	0.75	0.4956 (19)	1.1 (3)	1
O3	0.25	0.75	0.6899 (5)	1.1 (3)	1
O4	0.25	0.75	0.5684 (7)	1.1 (3)	1
O5	0.75	0.75	0.3605 (15)	1.1 (3)	1
O6	0.75	0.75	0.1327 (15)	1.1 (3)	1
			$x = 1.6$		
Bi1	0.25	0.75	0.31630 (8)	0.30 (12)	0.3259 (71)
Pr1	0.25	0.75	0.31630 (8)	0.30 (12)	0.6741 (71)
Bi2	0.25	0.75	0.46131 (6)	0.30 (11)	0.8717 (73)
Pr2	0.25	0.75	0.46131 (6)	0.30 (11)	0.1283 (73)

Таблица 2. Окончание

Атом	x	y	z	B_{iso}	Заселенность
Ti1	0.25	0.75	0.75	0.5 (3)	1
Ti2	0.25	0.75	0.6207 (2)	0.5 (2)	1
O1	0.75	0.75	0.2397 (11)	1.2 (3)	1
O2	0.75	0.75	0.496 (2)	1.2 (3)	1
O3	0.25	0.75	0.6895 (6)	1.2 (3)	1
O4	0.25	0.75	0.5689 (8)	1.2 (3)	1
O5	0.75	0.75	0.3567 (15)	1.2 (3)	1
O6	0.75	0.75	0.1347 (17)	1.2 (3)	1

точек зоны Бриллюэна даны в соответствии с данными [32, 33]). Неприводимое представление Γ_5^- вызывает этот фазовый переход, и преобразование можно записать как $P4_2/nmc \leftrightarrow (\Gamma_5^-(\eta, \eta)) \leftrightarrow$ $\leftrightarrow Aba2$, где η – критический параметр порядка. Анализ показывает, что фазовый переход может быть 2-го порядка, что подтверждается отсутствием скачка объема при переходе (рис. 3). При этом переходе не происходит зарядового упорядочения и расщепления позиций атомов. Поэтому число Bi/Pr-позиций остается одинаковым в обеих фазах. При этом обнаружено, что Pr при $x < 1.6$ предпочитает занимать позицию Bi1, и с ростом x заселенность этой позиции ионами празеодима увеличивается практически линейно (табл. 2). И лишь при $x \geq 1.6$ ионы Pr начинают заселять позицию Bi2 (табл. 2).

Измерения спектров люминесценции ионов празеодима (рис. 4), выполненные при накачке на 450 нм, хорошо коррелируют с описанным выше структурным поведением $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$. Из рис. 4 следует, что структура полос люминесценции во всех трех образцах практически совпадает, за исключением полосы, соответствующей переходу $^3P_0$–$^3F_3$. Эта полоса присутствует в обоих образцах с тетрагональной структурой, но не обнаруживается на фоне шумов в образце с орторомбической структурой. Следует отметить, что полученные нами спектры весьма радикально отличаются от спектров, опубликованных в работе [34]. Там при накачке на той же самой длине волны доминирует полоса на переходе $^1D_2$–$^3H_4$, в то время как в наших спектрах преобладает полоса $^3P_0$–$^3H_6$. Последнее обстоятельство, впрочем, можно объяснить перепоглощением люминесценции на переходе $^1D_2$–$^3H_4$ при высокой концентрации празеодима [35].

На рис. 5 показано влияние температуры на теплоемкость твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (x = 0.4, 0.8, 1.2, 1.6). Здесь же приведены данные

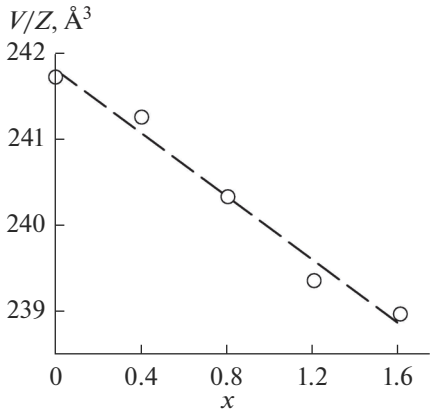

Рис. 3. Зависимость объема приведенной ячейки V/Z твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ от концентрации Pr: V – объем элементарной ячейки, Z – число формульных единиц.

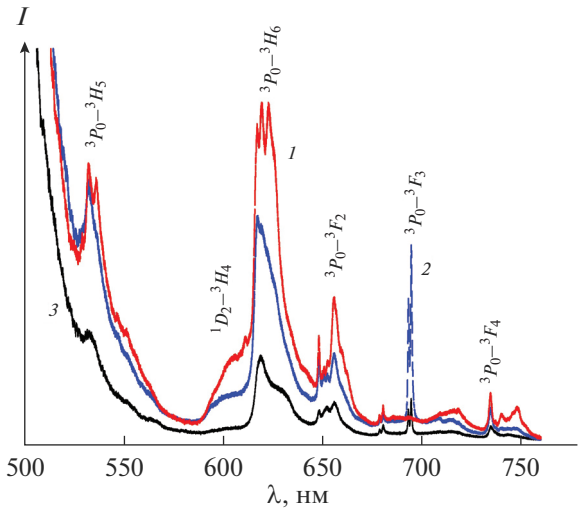

Рис. 4. Спектры люминесценции ионов празеодима в замещенных титанатах $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$: x = 1.2 (*1*), 0.8 (*2*), 0. 4 (*3*).

Таблица 3. Основные длины связей (Å) $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$

$x = 0.4$			
(Bi1/Pr1)—O1^{I}	3.05 (4)	Ti1—O1^{XVI}	1.86 (7)
(Bi1/Pr1)—O1^{II}	2.53 (5)	Ti1—O1^{XVII}	2.04 (7)
(Bi1/Pr1)—O1^{III}	2.83 (5)	Ti1—O3^{XVIII}	2.03 (3)
(Bi1/Pr1)—O3^{IV}	3.11 (6)	Ti2—O3	2.26 (3)
(Bi1/Pr1)—O3^{V}	2.37 (6)	Ti2—O4^{XIX}	1.83 (4)
(Bi1/Pr1)—O3^{VI}	2.44 (7)	Ti2—O5^{IV}	2.10 (12)
(Bi1/Pr1)—O3^{VII}	3.04 (7)	Ti2—O5^{XX}	1.97 (13)
(Bi1/Pr1)—O5^{VIII}	2.21 (9)	Ti2—O6^{XXI}	2.05 (9)
(Bi1/Pr1)—O5^{IX}	2.58 (9)	Ti2—O6^{XXII}	1.86 (10)
(Bi1/Pr1)—O6^{II}	2.33 (6)		
(Bi1/Pr1)—O6^{III}	2.95 (6)		
(Bi2/Pr2)—O2^{X}	2.15 (10)		
(Bi2/Pr2)—O2^{XI}	2.34 (9)		
(Bi2/Pr2)—O2^{XII}	2.20 (10)		
(Bi2/Pr2)—O2^{VI}	2.57 (9)		
(Bi2/Pr2)—O4^{V}	2.85 (15)		
(Bi2/Pr2)—O4^{XIII}	2.90 (15)		
(Bi2/Pr2)—O4^{XIV}	2.60 (5)		
(Bi2/Pr2)—O4^{XV}	3.11 (5)		
$x = 0.8$			
(Bi1/Pr1)—O1	3.12 (3)	Ti1—O1^{III}	1.932 (6)
(Bi1/Pr1)—O1^{I}	2.71 (3)	Ti1—O3	1.931 (16)
(Bi1/Pr1)—O3^{II}	2.7175 (16)	Ti2—O3	2.306 (18)
(Bi1/Pr1)—O5	2.40 (6)	Ti2—O4	1.77 (3)
(Bi1/Pr1)—O6^{I}	2.48 (6)	Ti2—O5^{III}	2.00 (3)
(Bi2/Pr2)—O2	2.21 (3)	Ti2—O6^{IV}	1.97 (2)
(Bi2/Pr2)—O2^{III}	2.39 (4)		
(Bi2/Pr2)—O4^{II}	2.859 (9)		
$x = 1.2$			
(Bi1/Pr1)—O1	3.18 (2)	Ti1—O1^{III}	1.942 (5)
(Bi1/Pr1)—O1^{I}	2.65 (2)	Ti1—O3	1.973 (16)
(Bi1/Pr1)—O3^{II}	2.7090 (13)	Ti2—O3	2.271 (18)
(Bi1/Pr1)—O5	2.39 (3)	Ti2—O4	1.72 (2)
(Bi1/Pr1)—O6^{I}	2.53 (3)	Ti2—O5^{III}	2.007 (15)
(Bi2/Pr2)—O2	2.22 (3)	Ti2—O6^{IV}	1.950 (10)
(Bi2/Pr2)—O2^{III}	2.38 (4)		
(Bi2/Pr2)—O4^{II}	2.871 (8)		
$x = 1.6$			
(Bi1/Pr1)—O1	3.16 (3)	Ti1—O1^{III}	1.938 (6)
(Bi1/Pr1)—O1^{I}	2.65 (3)	Ti1—O3	1.99 (2)

Таблица 3. Окончание

(Bi1/Pr1)—O3^{II}	2.7060 (15)	Ti2—O3	2.26 (2)
(Bi1/Pr1)—O5	2.32 (3)	Ti2—O4	1.70 (3)
(Bi1/Pr1)—O6^{I}	2.50 (4)	Ti2—O5^{III}	2.048 (18)
(Bi2/Pr2)—O2	2.21 (4)	Ti2—O6^{IV}	1.963 (13)
(Bi2/Pr2)—O2^{III}	2.38 (5)		
(Bi2/Pr2)—O4^{II}	2.875 (9)		

Примечание. Элементы симметрии для *Aba*2: (I) $x-1, y+1, z$; (II) $-x+1, -y+1, z$; (III) $-x+1, -y+3/2, z-1/2$; (IV) $-x+1/2, y+1/2, z$; (V) $-x+1/2, y-1/2, z$; (VI) $-x+1/2, y, z+1/2$; (VII) $-x+1/2, y, z-1/2$; (VIII) $x, y+1, z$; (IX) $x, y+1/2, z-1/2$; (X) $x, y, z+1$; (XI) $-x+1/2, y-1/2, z+1$; (XII) $x, y-1/2, z+1/2$; (XIII) $-x+1/2, y-3/2, z$; (XIV) $-x+1/2, y-1, z+1/2$; (XV) $-x+1/2, y-1, z-1/2$; (XVI) $-x+3/2, y-1/2, z$; (XVII) $-x+3/2, y, z-1/2$; (XVIII) $x, y-1, z$; (XIX) $x, y, z-1$; (XX) $-x+1/2, y+1, z-1/2$; (XXI) $x-1/2, -y+3/2, z$; (XXII) $x-1/2, -y+1, z-1/2$. Элементы симметрии для $P4_2/nmc$: (I) $-y+1, -x+1, -z+1/2$; (II) $-x, y+1/2, -z+1$; (III) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (IV) $-y+1/2, -x+3/2, z+1/2$; (V) $x-1, y, z$.

[30] для незамещенного титаната висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$. Видно, что при низких концентрациях празеодима ($x = 0$, 0.4 и 0.8) на зависимостях $c_p = f(T)$ имеются экстремумы. Согласно [30], экстремум для $Bi_4Ti_3O_{12}$ при $T = 943$ K связан с сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Положение экстремумов с увеличением x смещается в область низких температур и сопровождается уменьшением их величины. Величины энтропии ($\Delta S_{фп}$) и энтальпии ($\Delta H_{фп}$) фазовых переходов для твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.4$, 0.8) равны соответственно 2.47 Дж/(моль K) и 2012.5 Дж/моль, 0.78 Дж/(моль K) и 470.7 Дж/моль. Ранее аналогичное явление наблюдалось при исследовании теплоемкости купратов $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \le x \le 0.2$) [36].

При $x = 1.2$ и 1.6 на кривых $c_p = f(T)$ в области исследованных температур экстремумы отсутствуют (либо смещены в область более низких температур). Это позволяет описать экспериментальные результаты уравнением Майера–Келли [37]

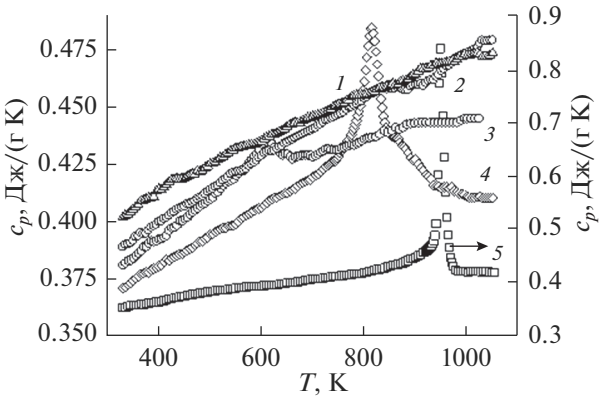

Рис. 5. Влияние температуры на удельную теплоемкость $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$: $x = 1.6$ (*1*), 1.2 (*2*), 0.8 (*3*), 0.4 (*4*), 0 (*5*).

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

имеющим для твердых растворов $Bi_{2.8}Pr_{1.2}Ti_3O_{12}$ и $Bi_{2.4}Pr_{1.6}Ti_3O_{12}$ следующий вид соответственно (Дж/(моль K)):

$$C_p = (415.06 \pm 1.38) + (100.83 \pm 1.40) \times 10^{-3}T - (32.52 \pm 1.44) \times 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = (418.60 \pm 0.60) + (89.92 \pm 0.60) \times 10^{-3}T - (27.24 \pm 0.63) \times 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (2) и (3) равны 0.9985 и 0.9996, а максимальные отклонения экспериментальных точек от сглаживающих кривых – 1.51 и 0.67 соответственно.

Сравнение полученных результатов по теплоемкости твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ проводили с рассчитанными величинами по различным модельным представлениям: аддитивным методом Неймана–Коппа (**НК**) [38], инкрементным методом Кумока (**ИМК**) [39], методом Келлога [40]. Эти данные приведены в табл. 4. Из нее следует, что лучшее согласие с экспериментом дает ИМК.

Для твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ ($x = 1.2$ и 1.6) с использованием уравнений (2) и (3) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны их термодинамические функции. Полученные результаты приведены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием рентгеновской дифракции определена кристаллическая структура твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ ($x = 0.4$, 0.8, 1.2, 1.6), полученных твердофазным синтезом. Определены координаты атомов, заселенность позиций и изотропные тепловые параметры атомов в элементарной ячейке.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости при 298 K с рассчитанными величинами для твердых растворов $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ (Дж/(моль K))

x	C_p (эксп.)	C_p (расч.)					
		НК	Δ, %	ИМК	Δ, %	Келлог	Δ, %
0.46	391.0	390.5	–0.12	393.9	+0.74	392.3	+0.33
0.8	405.5	391.4	–3.48	394.9	–2.61	391.3	–3.50
1.2	408.5	392.2	–3.99	395.9	–3.08	390.3	–4.46
1.6	418.6	393.2	–6.07	396.9	–5.18	389.3	–7.00

Таблица 5. Термодинамические свойства $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H°(T)–H°(320$ K), кДж/моль	$S°(T)–S°(320$ K), Дж/(моль K)	$–\Delta G/T$*, Дж/(моль K)
		$x = 1.2$		
320	415.6	–	–	–
350	423.8	12.59	37.61	1.63
400	435.1	34.08	94.97	9.78
450	444.4	56.07	146.76	22.17
500	452.5	78.49	194.0	37.02
550	459.8	101.3	237.5	53.30
600	466.5	124.5	277.8	70.34
650	472.9	147.9	315.4	87.76
700	479.0	171.7	350.6	105.3
750	484.9	195.8	383.9	122.8
800	490.6	220.2	415.4	140.1
850	496.3	244.9	445.3	157.2
900	501.8	269.9	473.82	173.9
950	507.2	295.1	501.1	190.5
1000	512.6	320.6	527.2	206.7
		$x = 1.6$		
320	419.8	–	–	–
350	426.8	12.70	37.94	1.65
400	436.3	34.29	95.57	9.85
450	444.2	56.31	147.4	22.30
500	451.1	78.70	194.6	37.21
550	457.4	101.4	237.9	53.51
600	463.2	124.4	277.9	70.57
650	468.6	147.7	315.2	87.97
700	473.9	171.3	350.2	105.5
750	478.9	195.1	383.0	122.9
800	483.9	219.2	414.1	140.1
850	488.7	243.5	443.6	157.1
900	493.4	268.	471.6	173.8
950	498.1	292.8	498.4	190.2
1000	502.8	317.9	524.1	206.3

* $–\Delta G/T = [H°(T) – H°(320\text{ K})]/T – [S°(T) – S°(320\text{ K})]$.

Установлено, что с увеличением в твердых растворах концентрации празеодима происходит изменение структуры ($Aba2 \rightarrow P4_2/nmc$). Измерены теплоемкости твердых растворов при высоких температурах (320–1000 K). При $x = 0$, 0.4 и 0.8 на зависимостях $c_p = f(T)$ имеются экстремумы, связанные с сегнетоэлектрическими переходами. Для твердых растворов с $x = 1.2$ и 1.6 рассчитаны их термодинамические функции.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Волков В.В.* Фазовые взаимоотношения в системе Bi_2O_3–TiO_2 // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 5. С. 691–697. https://doi.org/10.7868/S0044457X15050086
2. *Hervoches C.H., Lightfoot P.* A Variable-Temperature Powder Neutron Diffraction Study of Ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ // Chem. Mater. 1999. V. 11. P. 3359–3364. https://doi.org/10.1107/S20525206/9011843
3. *Guo Y.-Y., Gibbs A.S., Perez-Mato J., Lightfoot P.* Unexpected Phase Transition Sequence in the Ferroelectric $Bi_4Ti_3O_{12}$ // IUCrJ. 2019. V. 6. P. 438–446. https://doi.org/10.1107/S20522525/9003804
4. *Long C., Chang Q., Fan H.* Differences in Nature of Electrical Conductions among $Bi_4Ti_3O_{12}$ – based Ferroelectric Polycrystalline Ceramics // Sci. Rep. 2017. V. 7. P. 4193–4207. https://doi.org/10.1038/s41598-017-03266-y
5. *Калинкин А.Н., Кожбахтеев Е.М., Поляков А.Е., Скориков В.М.* Применение $BiFeO_3$ и $Bi_4Ti_3O_{12}$ в сегнетоэлектрической памяти, фазовращателях фазированной антенной решетки и СВЧ-транзисторах HEMT // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 10. С. 1113–1125. https://doi.org/10.7868/S0002337X13100035
6. *Chon U., Kim K.-B., Jang H.M., Yi G.-C.* Fatique-Free Samarium-Modified Bismuth Titanate ($Bi_{4-x}Sm_xTi_3O_{12}$) Film Capacitors Having Spontaneous Polarizations // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. № 19. P. 3137–3139. https://doi.org/10.1063/1.1415353
7. *Huanosta-Tera A., Castañeda-Guzman R., Pineda-Flores J.L.* Characterization of $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ (R = Pr, Nd, Gd, Dy. $x = 0.8$) Layered Electroceramics by a Photoacoustic Method // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. P. 1073–1079. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00074-6
8. *Pineda-Flores J.L., Chavira E., Reyes-Gasga J. et al.* Synthesis and Dielectric Characteristics of the Layered Structure $Bi_{4-x}R_xTi_3O_{12}$ (R = Pr, Nd, Gd, Dy) // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 839–850.
9. *Yang C., Wang Z., Pan D. et al.* Growth and Electrical Properties of $(Bi, Nd)_4Ti_3O_{12}$ Thin Films // Surf. Rev. Lett. 2004. V. 11. P. 503–507.
10. *Wang Y., Xhao N., Zhang M., Zhao Y.* Optical Waveguide and Nonlinear Properties of $Bi_3NdTi_3O_{12}$ Thin Films // J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. 2010. V. 25. № 5. P. 743–746. https://doi.org/10.1007/s11595-010-0084-1
11. *Tomar M.S., Melgarejo R.E., Hidalgo A. et al.* Structural and Ferroelectric Studies of $Bi_{3.44}La_{0.56}Ti_3O_{12}$ Films // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 2. P. 341–343. https://doi.org/10.1063/1.1592308
12. *Kim S.J., Moriyoshi C., Kimura S. et al.* Direct Observation of Oxygen Stabilization in Layered Ferroelectric $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$ // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 062913-1–062913-3. https://doi.org/10.1063/1.2768906
13. *Hyatt N.C., Hriljac J.A., Comyn T.P.* Cation Disorder in $Bi_2Ln_2Ti_3O_{12}$ Aurivillius Phases (Ln = La, Pr, Nd and Sm) // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. P. 837–846. https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00032-1
14. *Villafuerte-Castrejòn M.E., Camacho-Alanis F. et al.* Luminescence and Structural Study of $Bi_{4-x}Eu_xTi_3O_{12}$ Solid Solutions // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 545–549. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.092
15. *Yang F., Jia B., Wei T. et al.* Reversible Regulation of Upconversion Luminescence in New Photochromic Ferroelectric Materials: $Bi_{4-x}Eu_xTi_3O_{12}$ Ceramics // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 2756–2766. https://doi.org/10.1039/c9qi00899c
16. *Klyndyuk A.I., Chizhova E.A., Poznyak A.I.* Preparation and Characterization of $Bi_{4-x}Pr_xTi_3O_{12}$ Solid Solutions // Chim. Techno Acta. 2017. V. 4. № 4. P. 210–217. https://doi.org/10.15826/chimtech/2017.4.4.01
17. *Клындюк А.И., Глинская А.А., Чижова Е.А.* Синтез и свойства лантанзамещенного титаната висмута со структурой фазы Ауривиллиуса // Огнеупоры и техн. керамика. 2017. № 1–2. С. 29–33.
18. *Takahashi M., Noguchi Y., Miyayma M.* Electrical Conduction Properties of La-Substituted Bismuth Titanate Single Crystals // J. Ceram. Process. Res. 2005. V. 6. № 4. P. 281–285. https://doi.org/10.1143/JJAP.41.7053
19. *Cheng Z.X., Wang X.L., Dou S.X. et al.* Ferroelectric Properties of $Bi_{3.25}Sm_{0.75}V_{0.02}Ti_{2.98}O_{12}$ Thin Film at Elevated Temperature // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 222902-1–222902-3. https://doi.org/10.1063/1.2743910
20. *Oh S.-J., Shin Y., Tran T.T. et al.* Structure-Property Relationships in Solid Solutions of Noncentrosymmetric Aurivillius Phases $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$ ($x = 0$–0.75) // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 10402–10407.
21. *Kan Y.-M., Zhang G.-J., Wang P.-L.* Preparation and Properties of Neodymium-Modified Bismuth Titanate Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 1641–1647. https://doi.org/10.1016/j.eurceramsoc.2007.10.010
22. *Ivanov S.A., Sarkar T., Fortalnova E.A. et al.* Composition Dependence of the Multifunctional Properties of Nd-Doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ Ceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 8. P. 7692–7707. https://doi.org/10. 1007/s10854-017-6463-z
23. *Фортальнова Е.А., Политова Е.Д., Иванов С.А., Сафроненко М.Г.* Фазообразование и физико-химические свойства твердых растворов $Bi_{4-y}Tb_yTi_3O_{12}$

на основе слоистого титаната висмута // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 232–238. https://doi.org/10.7868/S0044457X17020064

24. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г. и др.* Синтез и исследование теплоемкости Pr_2CuO_4 в области 364–1064 K // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 12. С. 1324–1327. https://doi.org/10.7868/S0002337X14120057
25. *Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость $Tb_2Sn_2O_7$ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043
26. *Dorrian J.F., Newnham R.E., Smith D.K., Kay B.M.I.* Crystal Structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$ // Ferroelectrics. !972. V. 3. P. 17–27. https://doi.org/10.1080/00150197108237680
27. Bruker AXS TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data.-User's Manual. Bruker AXS. Karlsruhe. Germany. 2008.
28. *Spek A.L.* Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON // J. Appl. Crystallogr. 2003. V. 36. № 1. P. 7–13.
29. *Capillas C., Tasci E.S., de la Flor G. et al.* A New Computer Tool at the Bilbao Crystallographic Server to Detect and Characterize Pseudosymmetry // Z. Krist. Mater. 2011. V. 226. № 3. P. 186–196. https:// doi.org/ https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1321
30. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилина Л.Г. и др.* Теплоемкость соединений системы Bi_2O_3–TiO_2 // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 6. С. 630–637. https://doi.org/10.31857/S0002337X20060044
31. *Stokes H.T., Hatch D.M., Campbell B.J., Tanner D.E.* ISODISPLACE: A Web-Based Tool for Exploring Structural Distortions // J. Appl. Crystallogr. 2006. V. 39. № 4. P. 607–614.
32. *Kovalev O.V.* Representations of the Crystallographic Space Groups: Irreducible Representations. Induced Representations and Corepresentations. Gordon and Breach Science, 1993.
33. *Miller S.C., Love W.F.* Tables of Irreducible Representations of Space Groups and Corepresentations of Magnetic Space Groups. Pruett, 1967.
34. *Zhang H., Liang Y., Xhu Y. et al.* Tuning Photoluminescence in Layered Pr Doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ Nanosheets via Molten Salt Process // J. Alloys Compd. 2018. V. 767. P. 1030–1040. https://doi.org/10.1016/j.jallocom.2018.07.184
35. *Иртюго Л.А., Денисова Л.Т., Молокеев М.С. и др.* Синтез, кристаллическая структура, оптические и термодинамические свойства $PrAlGe_2O_7$ // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 8. С. 1165–1170.
36. *Sun K., Cho J.H., Chou F.C. et al.* Heat Capacity of Single-Crystal La_2CuO_4 and Polycrystalline $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \le x \le 0.2$) from 110 to 600 K // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. № 1. P. 239–246.
37. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3234–3246. https://doi.org/10.1021/ja01347a029
38. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermochim. Acta. 2003. V. 395. P. 27–46. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6
39. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методов оценки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
40. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 392 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 978–985

УДК 666.3.016:666.651.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ СИСТЕМЫ $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$ ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ LTCC

© 2021 г. Д. И. Вершинин[1, *], И. Н. Хусаинов[1], Н. А. Макаров[1]

[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия*

**e-mail: D.I.Vershinin@yandex.ru*

Поступила в редакцию 23.03.2021 г.
После доработки 16.04.2021 г.
Принята к публикации 17.04.2021 г.

На основе порошков, синтезированных при оптимальных условиях, получена керамика $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и $ZnTiO_3$, которая в дальнейшем может быть использована для разработки микроэлектронных компонентов по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC). Температура спекания керамики снижена с 1075 до 950°C путем введения 3.0 мас. % спекающей добавки эвтектического состава системы $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$. Полученный материал демонстрирует высокий уровень диэлектрических свойств: $\varepsilon_r = 23.1$, $Qf = 832$ при частоте поля 1 МГц.

Ключевые слова: керамические диэлектрики, низкотемпературная со-обжиговая керамика, эвтектическая добавка

DOI: 10.31857/S0002337X21090165

ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие технологий керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями обусловило скачок в области беспроводных телекоммуникаций ВЧ-диапазона благодаря возможности миниатюризации и снижения стоимости электронных устройств [1]. В связи с этим большой интерес научного сообщества привлекают материалы на основе TiO_2, которые демонстрируют высокий уровень диэлектрических свойств. Более того, их относительно низкая температура спекания позволяет осуществлять производство по технологии низкотемпературного со-обжига керамики (LTCC) [2]: обжиг керамики и вжигание токопроводящего покрытия (Ag, Au, Pt и их сплавы) в одну стадию при температурах ниже 961°C. К одним из наиболее перспективных материалов с необходимым уровнем свойств следует относить соединения системы $Li_2O–ZnO–TiO_2$, в частности $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ [1–6]. Керамика такого состава спекается до плотного состояния при температурах порядка 1075°C, демонстрирует относительную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_r = 20.6$ и фактор диэлектрической добротности $Qf = 106700$ ГГц (при $f = 8.4$ ГГц) [3]. При этом систематизированная информация по условиям синтеза и термической устойчивости большинства соединений этой системы практически отсутствует, ход фазовых превращений не изучен, а получаемые соединения характеризуются низкой стабильностью. В связи с этим условия синтеза соединений сильно различаются [2, 3, 5, 7]. Кроме этого, температура спекания материала высока для его непосредственного производства по технологии LTCC.

Таким образом, целью работы было получение керамики заданного фазового состава в системе $Li_2O–ZnO–TiO_2$ с температурой спекания ниже 961°C и высоким уровнем диэлектрических свойств: $\varepsilon_r = 20–50$, $Qf \geq 1000$ (при $f \geq 1$ МГц). Для решения поставленной цели было сформулировано несколько задач: определить оптимальные условия синтеза порошка заданного фазового состава, а также снизить температуру спекания керамики до 961°C для технологии LTCC. Если первая задача решается путем подбора условий синтеза соединения – температуры и времени выдержки, то снизить температуру спекания можно путем введения спекающих добавок. В качестве таких добавок целесообразно использовать эвтектические соединения, введение которых приводит к образованию жидкой фазы в ходе спекания при температурах, значительно ниже температуры спекания чистого материала [8, 9].

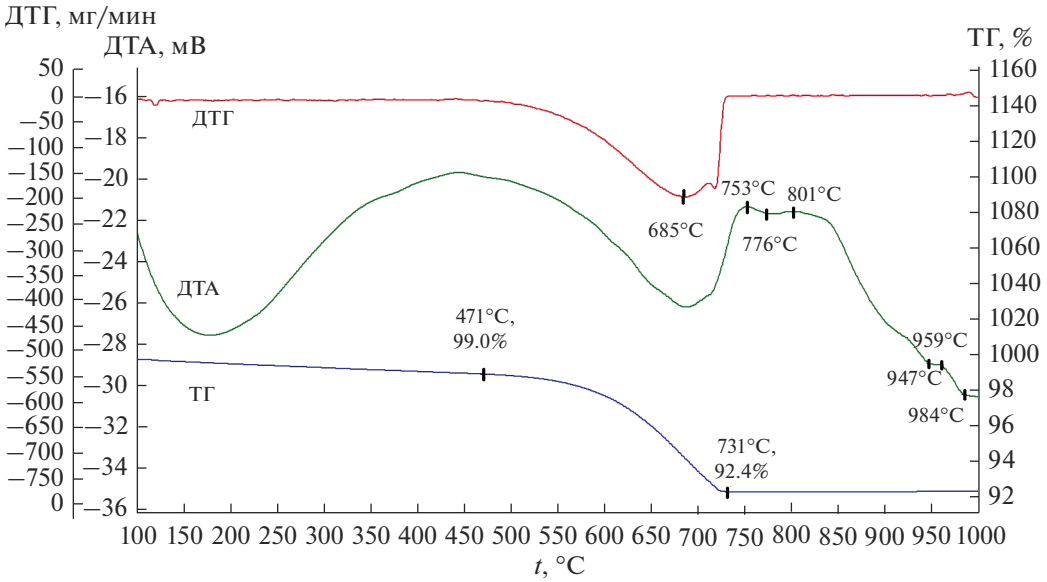

Рис. 1. Результаты термического анализа порошка для синтеза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Первый этап работы посвящен подбору оптимальных условий синтеза соединения $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ в системе Li_2O–ZnO–TiO_2, а также установлению влияния температуры синтеза и времени выдержки на фазовый состав и морфологию порошков. В качестве исходных материалов для синтеза использовали Li_2CO_3, ZnO, TiO_2 квалификации “ч.” и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями смешивали в валковой мельнице в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75°C до постоянной массы, полученный порошок просеивали через сито № 05 с целью дезагрегации. Полученные порошки исследовали при помощи термического анализа.

На рис. 1 представлены результаты термического анализа порошка, использованного для синтеза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$. Скорость нагревания составляла 25°C/мин. Первый эндотермический пик находится в районе 150°C и обусловлен различием в теплопроводности исследуемого порошка и эталона. Второй пик, демонстрирующий минимум при 685°C и сопровождающийся уменьшением массы до 92.4%, соответствует разложению карбоната лития. При температуре выше 700°C начинается образование новых фаз с максимумами при 753 и 801°C. Дальнейшее снижение кривой ДТА обусловлено фазовым превращением с уменьшением свободной поверхностной энергии системы, а также спеканием. Полученные экспериментальные данные согласуются с информацией [2–4], согласно которой соединение заданного состава полностью формируется при 900°C. Однако не совсем ясно, чем обусловлены “плато” при температурах 947 и 984°C.

Основываясь на результатах термического анализа, синтез порошков проводили по разработанной авторами методике: порошки в свободной засыпке подвергали термической обработке в печи на воздухе при различных температурах в диапазоне 750–950°C с шагом 50°C, выдержка при температуре синтеза составила 4 ч. Фазовый состав полученных порошков изучали при помощи РФА и оптической микроскопии, а морфологию порошков – при помощи сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**). Результаты РФА получены на дифрактометре ДРОН-3М при монохроматическом излучении CuK_α и скорости съемки 2 град/мин. Оптические микрофотографии получали на поляризационном микроскопе “Полам Р-211” с использованием стандартных иммерсионных жидкостей ИЖ-1. Морфологию порошков изучали на электронном микроскопе VEGA3 в режиме вторичных электронов.

Результаты РФА полученных порошков представлены на рис. 2. Видно, что уже при температуре 750°C (рис. 2а) из исходных порошков формируются фазы $Li_2ZnTi_3O_8$ и $ZnTiO_3$. При этом рефлексы этих фаз накладываются друг на друга, поэтому определить их количественное соотношение затруднительно. При повышении температуры синтеза до 800 (рис. 2б) и 850°C (рис. 2в) фазовый состав сохраняется, а интенсивность пиков изменяется незначительно. При температуре синтеза 900°C (рис. 2г) обнаружена искомая фаза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и вторичная $ZnTiO_3$. При 950°C (рис. 2д) соотношение фаз качественно не изменяется.

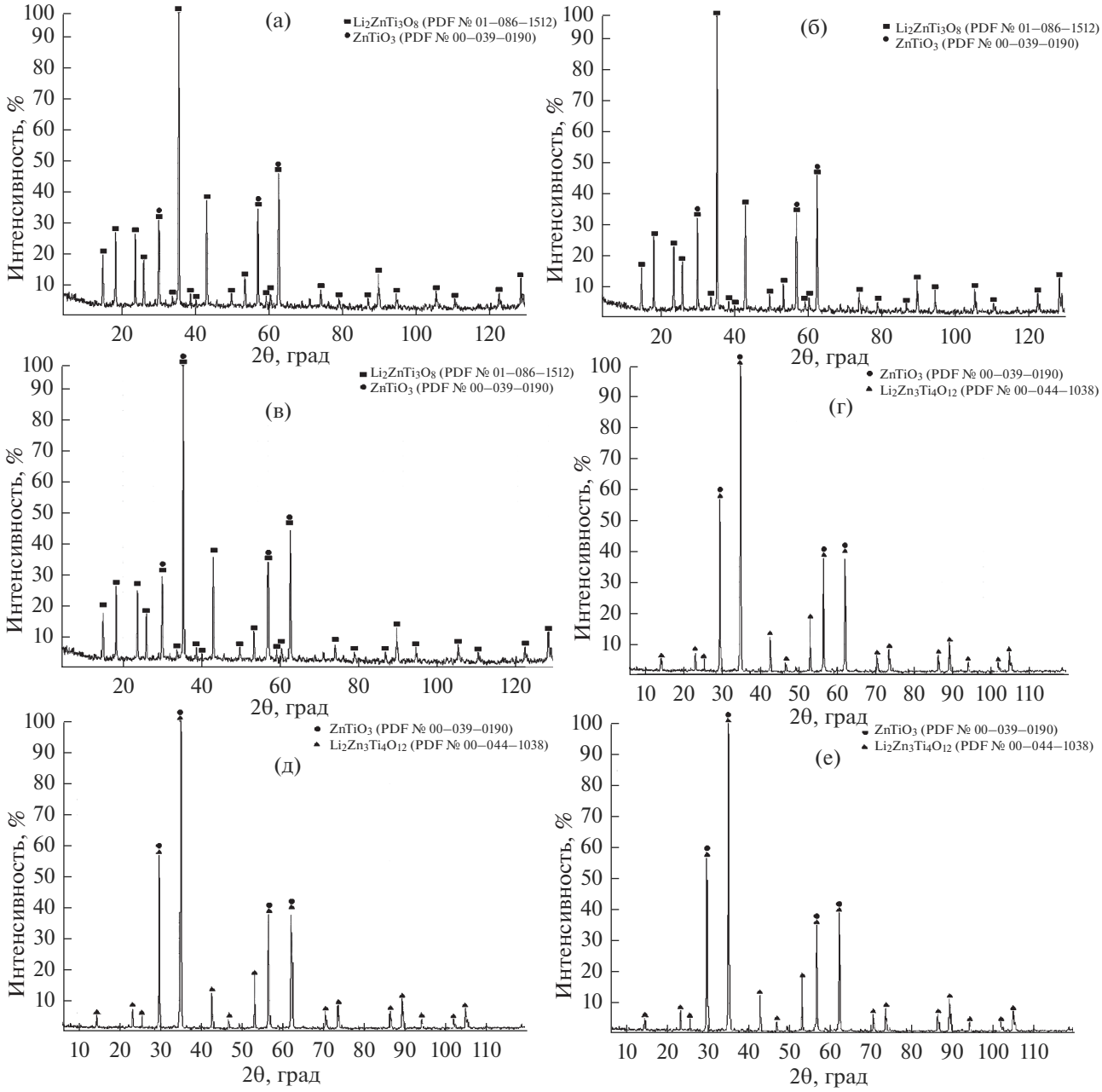

Рис. 2. Результаты РФА порошков, используемых для синтеза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$, полученных при 750°C (4 ч) (а), 800°C (4 ч) (б), 850°C (4 ч) (в), 900°C (4 ч) (г), 950°C (4 ч) (д), 900°C (8 ч) (е).

Результаты РФА подтверждены и дополнены результатами оптической микроскопии. В ходе синтеза порошка при температуре 900°C наблюдаются фазы $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и $ZnTiO_3$, их количественное соотношение ~60 : 40. В дальнейшем было решено увеличить длительность выдержки при температуре синтеза с целью увеличения выхода фазы $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$.

Согласно результатам РФА (рис. 2е) и оптической микроскопии, увеличение времени выдержки не приводит к значительному изменению соотношения фаз. Вероятно, это обусловлено сложностью фазообразования в рассматриваемой системе, а также способностью соединений формировать твердые растворы. Таким образом, установлено, что соединение $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ формируется при взаимодействии $Li_2ZnTi_3O_8$ и $ZnTiO_3$, что согласуется с исследованием по синтезу аналогичного соединения $Li_2Mg_3Ti_4O_{12}$ [10]. При этом выдержки в течение 4 ч при температуре синтеза достаточно для получения максимального выхода фазы, а уве-

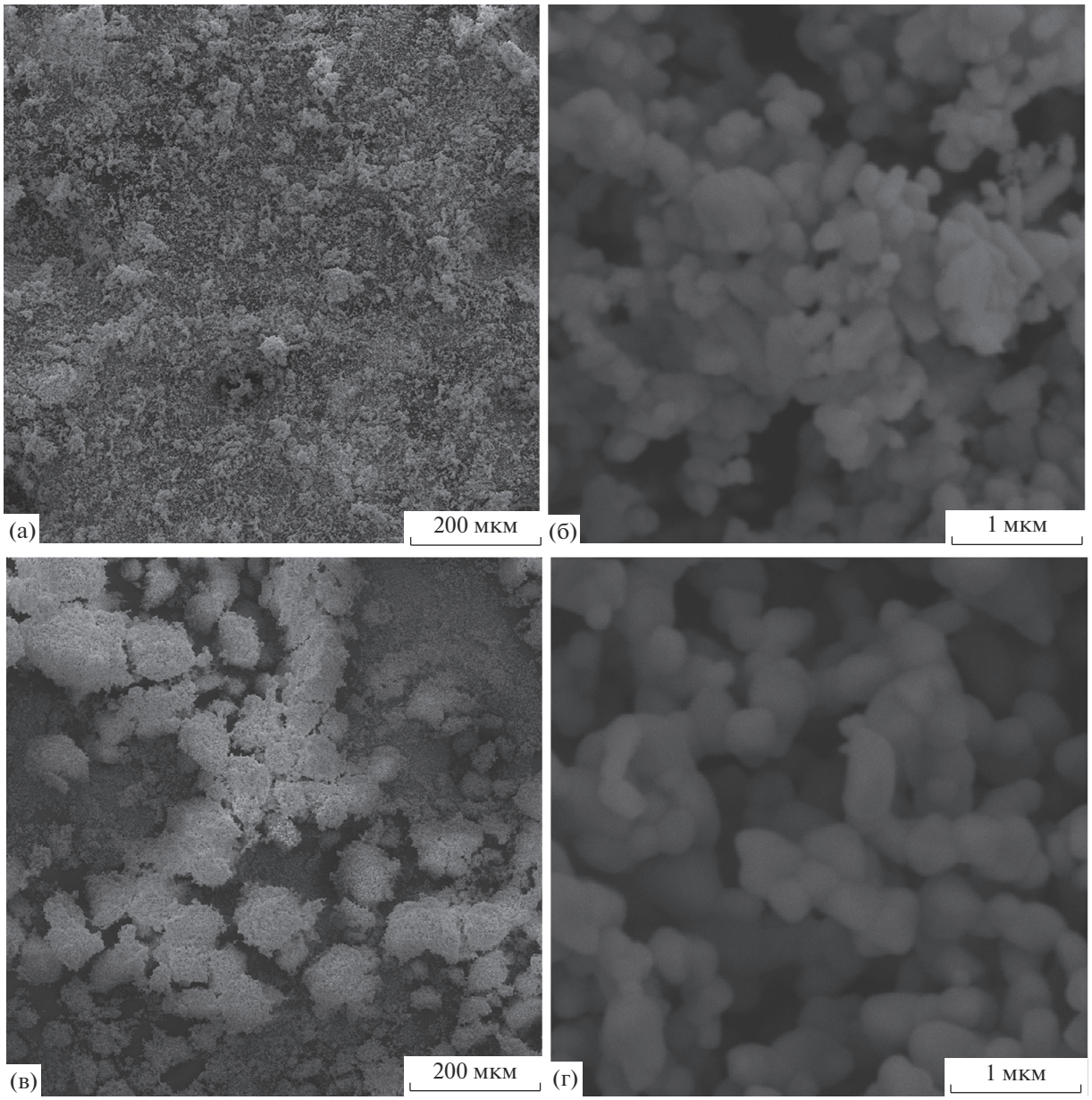

Рис. 3. Результаты СЭМ порошков, используемых для синтеза $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$, полученных при 850°C (а, б), 900°C (в, г) в течение 4 ч.

личение до 8 ч, как описано в литературе [2–4], нецелесообразно.

На рис. 3 представлены результаты СЭМ для порошков, полученных при температурах синтеза 850 и 900°C. При 850°C (рис. 3а, 3б) порошок представлен частицами неправильной формы, а их размер варьируется от 1.3 до 4 мкм. В случае синтеза при 900°C частицы порошка спекаются в агрегаты (рис. 3в), а индивидуальные кристаллы приобретают огранку (рис. 3г). Средний размер частиц при этом несколько возрастает, а диапазон размеров сохраняется.

Так, исходя из результатов РФА, оптической микроскопии и СЭМ, оптимальными условиями синтеза соединения $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ следует считать температуру 900°C и выдержку 4 ч. Выход искомой фазы в этом случае составляет ~60%, при этом субмикронный размер частиц выгоден с точки зрения сохранения активности порошка к дальнейшему спеканию. Увеличение температуры синтеза или длительности выдержки нецелесообразно, так как не приводит к увеличению доли искомой фазы, а только лишь к припеканию частиц и их рекристаллизации.

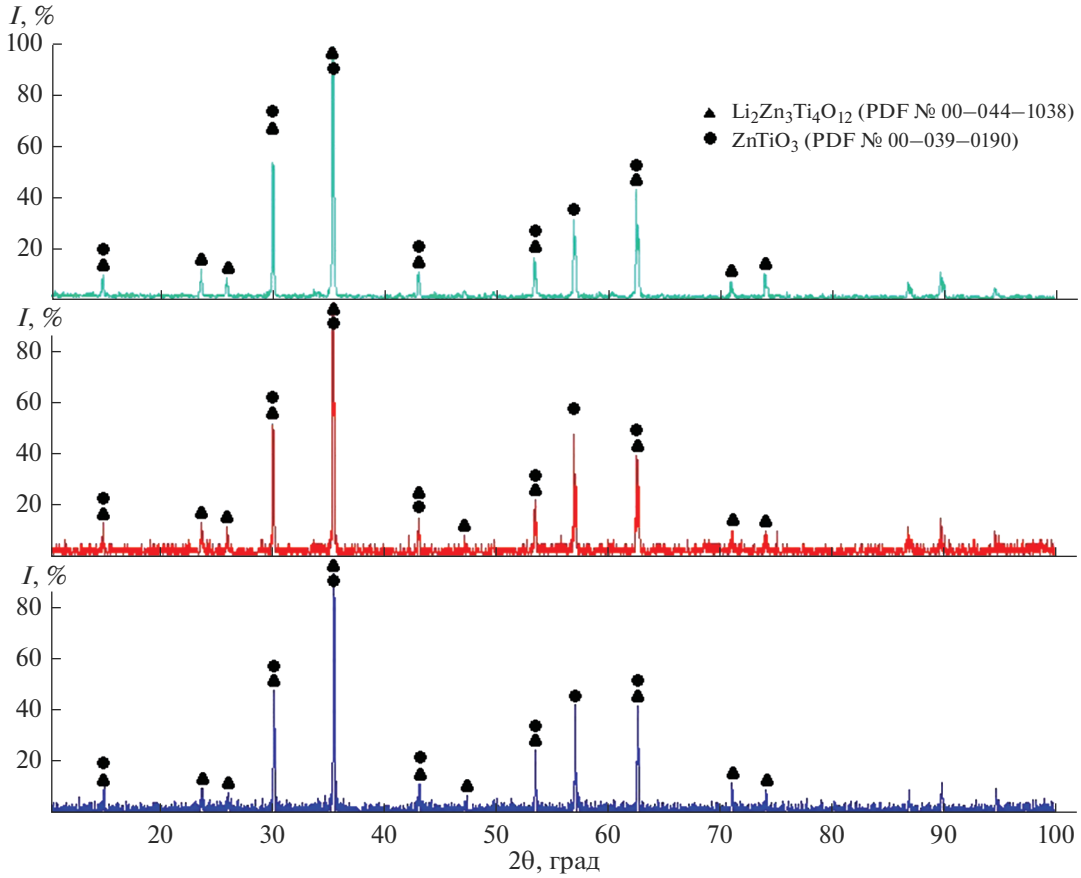

Рис. 4. Результаты РФА керамики системы $Li_2O–ZnO–TiO_2$ с 3.0 мас. % спекающей добавки, полученной при температурах обжига 850 (а), 900 (б), 950°C (в).

Второй этап исследования заключался в снижении температуры спекания керамики на основе $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ путем введения спекающей добавки эвтектического состава. В качестве спекающей добавки был выбран состав, отвечающий эвтектической точке системы $Li_2O–B_2O_3–SiO_2$, так как в литературе имеется информация об ее успешном применении [7, 11–16].

Порошок эвтектической добавки подготавливали методом расплавления и закалки из смеси порошков Li_2CO_3, H_3BO_3 и SiO_2 квалификации “ч.” и выше. Порошки в определенном стехиометрическом соотношении смешивали и измельчали в шаровой мельнице в среде ацетона в течение 8 ч. После сушки и грануляции порошки подвергали расплавлению при 1000°C с последующей закалкой в проточную воду, затем измельчали в планетарной мельнице шарами из диоксида циркония в среде ацетона в течение 4 ч. После измельчения фритту высушивали при температуре 85°C и дважды протирали через сито с размером ячеек 0.5 мм для дезагрегации порошка.

Далее 3.0 мас. % порошка модификатора в количестве смешивали в валковой мельнице с порошком $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$, полученным при оптимальных условиях, в течение 8 ч. После сушки, гомогенизации и грануляции в смесь порошков добавляли 5%-ный раствор поливинилового спирта в качестве связующего, а затем из смеси формовали образцы в виде балочек и дисков при давлении 100 МПа на гидравлическом прессе. После формования прессовки обжигали в силитовой печи при температурах 850, 900 и 950°C со скоростью нагрева 2°C/мин с двухчасовой выдержкой.

Результаты РФА полученной керамики показаны на рис. 4. Во всех случаях фазовый состав керамики представлен $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и $ZnTiO_3$. Дополнительных фаз не обнаружено.

По результатам СЭМ материала, полученного при температуре обжига 850°C (рис. 5а), микроструктура керамики представлена зернами различного размера, которые, вероятно, соответствуют фазам $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ и $ZnTiO_3$. Более крупные кристаллы имеют неправильную форму и достигают размеров порядка 3.0–8.0 мкм. Вторая фаза представлена кристаллами меньшего размера – 0.7–2.0 мкм. Также наблюдается закрытая межкристаллическая пористость порядка 5.0%.

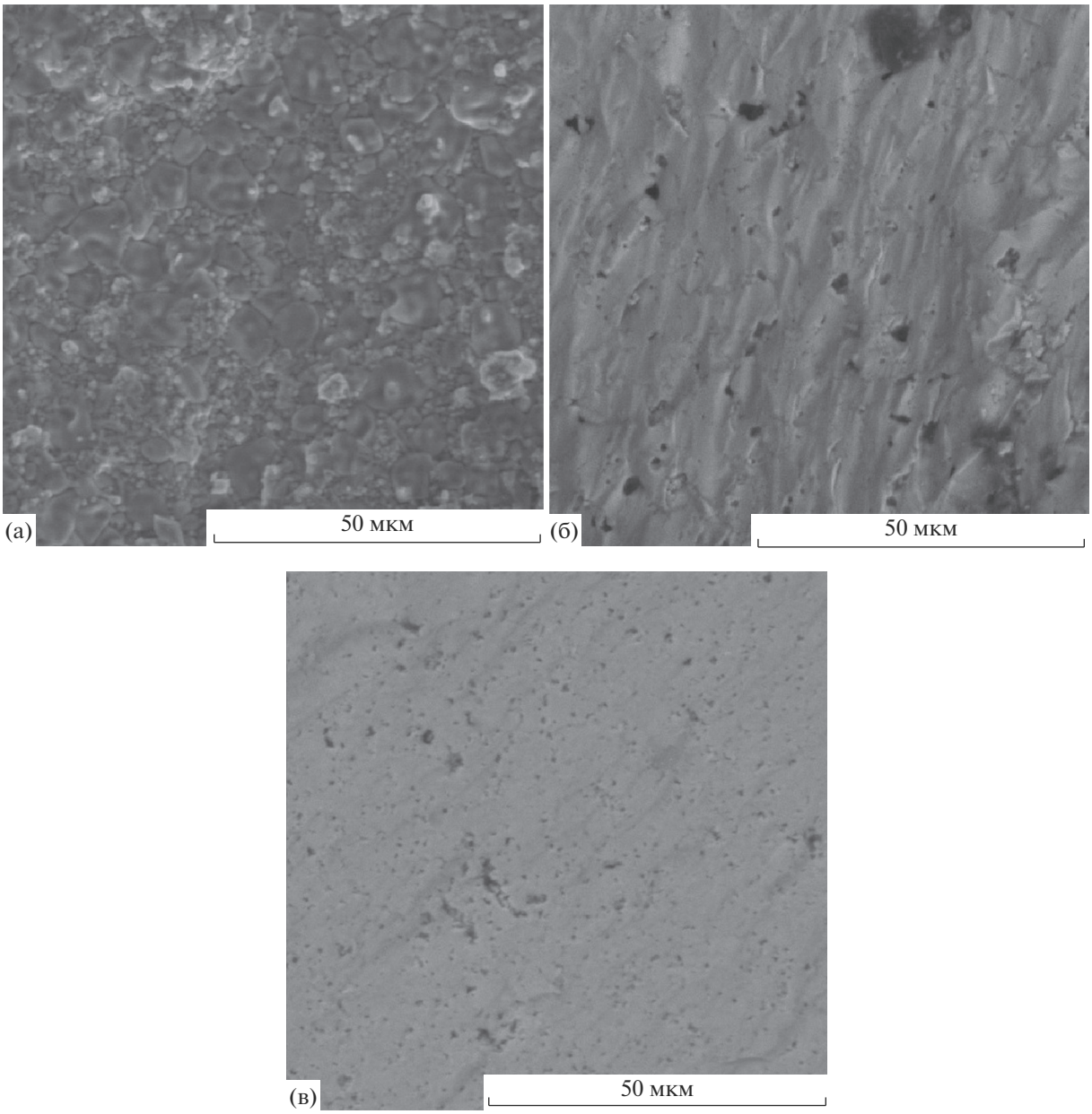

Рис. 5. Результаты СЭМ керамики, полученной при 850 (а), 900 (б), 950°С (в).

Имеются индивидуальные внутрикристаллические поры диаметром менее 1 мкм.

При температуре обжига 900°С (рис. 5б) керамика активно спекается, также протекает процесс рекристаллизации. При этом фазовый состав, согласно РФА (рис. 4а, 4б), не изменяется. Четких кристаллографических границ практически не наблюдается. Ориентировочно размер кристаллов составляет 8.0–15.0 мкм. Материал содержит закрытые поры (около 2.0%) диаметром менее 2 мкм. При температуре обжига 950°С (рис. 5в) наблюдаются припекшиеся друг к другу кристаллы без ярко выраженных кристаллографических границ. При этом закрытая пористость увеличивается до ~3.0%. Размер пор – менее 1 мкм.

Для полученной керамики методом гидростатического взвешивания определяли среднюю плотность $\rho_{ср}$ и открытую пористость $П_о$. С повышением температуры обжига наблюдается снижение открытой пористости с 1.0 до 0.3% (рис. 6). Однако максимальное значение средней плотности (рис. 7), равное 4.16 г/см^3, соответствует образцам, полученным при 900°С. Снижение плотности при дальнейшем повышении температуры обжига обусловлено увеличением доли внутрикристаллических пор. Тем не менее, ре-

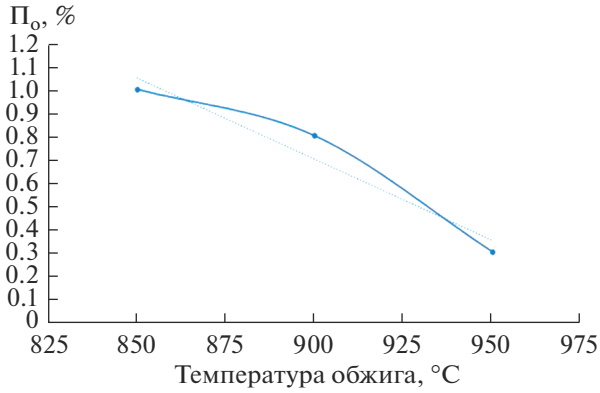

Рис. 6. Влияние температуры обжига на значения открытой пористости $П_о$.

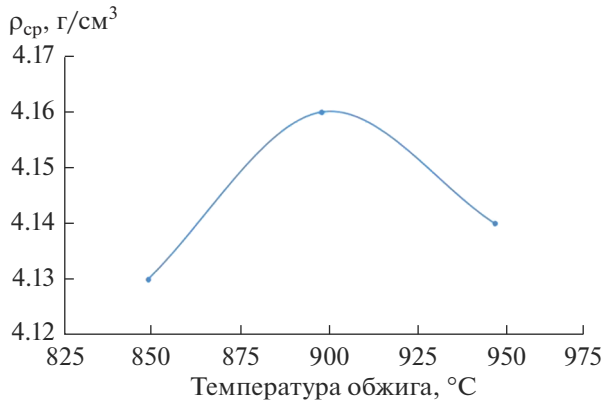

Рис. 7. Влияние температуры обжига на значения средней плотности $ρ_{ср}$.

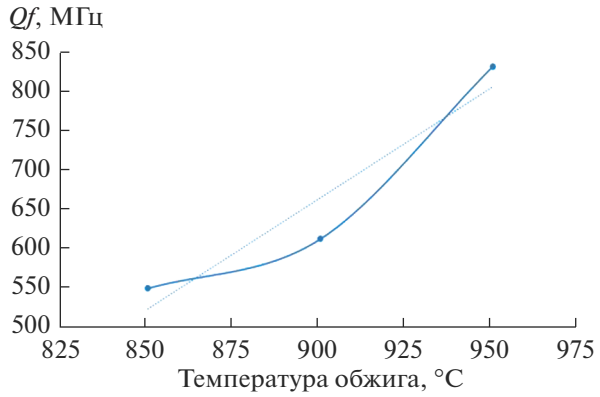

Рис. 8. Влияние температуры обжига на значения фактора диэлектрической добротности *Qf*.

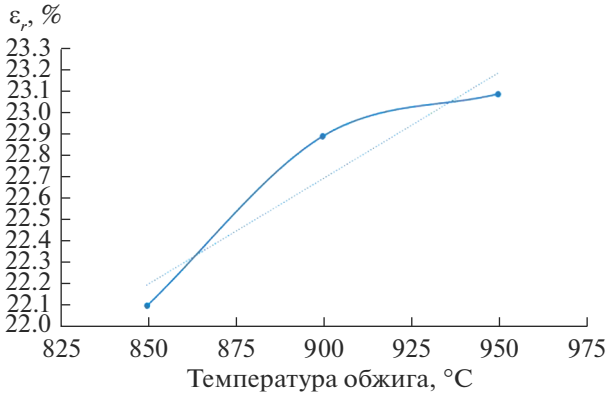

Рис. 9. Влияние температуры обжига на значения диэлектрической проницаемости $ε_r$.

зультаты свидетельствуют о получении плотноспекшегося материала.

Для полученных образцов системы Li_2O–ZnO–TiO_2 с 3.0 мас. % спекающей добавки при помощи измерителя иммитанса Е7-20 определяли диэлектрические свойства: фактор диэлектрической добротности *Qf* и диэлектрическую проницаемость $ε_r$. Измерение указанных свойств проводили при частоте 1 МГц. Результаты определения представлены на рис. 8 и 9 соответственно.

С увеличением температуры обжига наблюдается увеличение *Qf*, максимальное значение 832 МГц достигается при температуре обжига 950°С. Диэлектрическая проницаемость керамики с повышением температуры обжига возрастает и составляет 21.1 при 850°С, 22.9 при 900°С и 23.1 при 950°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые рассмотрен ход фазовых превращений при синтезе соединения $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$. Установлено, что соединение $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ формируется при взаимодействии $Li_2ZnTi_3O_8$ и $ZnTiO_3$, а оптимальными параметрами синтеза являются температура 900°С и выдержка 4 ч. Дальнейшее увеличение выдержки к повышению доли искомой фазы не приводит. Полученный при оптимальных условиях порошок характеризуется субмикронным размером, что положительно сказывается на дальнейшем спекании.

Использование спекающей добавки эвтектического состава системы Li_2O–B_2O_3–SiO_2 в количестве 3.0 мас. % положительно сказывается на спекании образцов, что обусловлено образованием жидкой фазы в ходе обжига во всем интервале исследуемых температур. Это позволяет проводить обжиг керамики при температуре ниже 961°С без значительного ухудшения диэлектрических свойств. Керамика, полученная при 950°С, достигает плотного состояния, а открытая пористость составляет 0.3%. При этом, в сравнении с аналогичными исследованиями [4, 6], материал демонстрирует высокий уровень диэлектрических свойств: $ε_r$ = 23.1 и *Qf* = 832 МГц, а низкая

температура обжига позволяет использовать его для разработки микроэлектронных компонентов по технологии LTCC.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90164.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H.* Low-Loss Dielectric Ceramic Materials and Their Properties // Int. Mater. Rev. 2015. № 60. № 7. P. 392–412.
2. *Sayyadi-Shahraki A. et al.* A New Temperature Stable Microwave Dielectric Ceramic with Low-Sintering Temperature in Li_2TiO_3–$Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ System // J. Alloys Compd. 2014. № 597. P. 161–166.
3. *Zhou H., Liu X., Chen X., Fang L., Wang Y.* $ZnLi_{2/3}Ti_{4/3}O_4$: A New Low Loss Spinel Microwave Dielectric Ceramic // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. N 2. P. 261–265.
4. *Sayyadi-Shahraki A., Taheri-Nassaj E.* Low Temperature Cofirable $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ Microwave Dielectric Ceramic with Li_2O–ZnO–B_2O_3 Glass Additive // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2014. № 25. P. 355–360.
5. *Liu X. et al.* Phase Structure and Microwave Dielectric Properties of $(1 - x)Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$–$xTiO_2$ Ceramics // J. Alloys Compd. 2012. N 515. P. 22–25.
6. *Ren H. et al.* Investigating on Sintering Mechanism and Adjustable Dielectric Properties of BLMT Glass/ $Li_2Zn_3Ti_4O_{12}$ Composites for LTCC Applications // J. Alloys Compd. 2018. N 740. P. 1188–1196.
7. *Hou M., Chen G., Bao Y., Yang Y., Yuan C.* Low-Temperature Firing and Microwave Dielectric Properties of LBS Glass-Added $Li_2ZnTi_3O_8$ Ceramics with TiO_2. Springer Science + Business Media, 2012. 1723 p.
8. *Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А., Ануфриева Е.В., Вартанян М.А., Козлов И.А., Сафина М.Н., Лемешев Д.О., Горелик Е.И.* Оксидная керамика нового поколения и области ее применения // Стекло и керамика. 2008. № 10. С. 27–31.
9. *Макаров Н.А.* Использование добавок, образующих жидкую фазу при обжиге, в технологии корундовой керамики // Стекло и керамика. 2003. № 10. С. 31–34.
10. *Zhou H., Liu X., Chen X., Fang L.* Preparation, Phase Structure and Microwave Dielectric Properties of a New Low Cost $MgLi_{2/3}Ti_{4/3}O_4$ Cmpound // Mater. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 1. P. 22–25.
11. *Li E. et al.* Effects of Li_2O–B_2O_3–SiO_2 Glass on the Low-Temperature Sintering of $Zn_{0.15}Nb_{0.3}Ti_{0.55}O_2$ Ceramics // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 7. P. 8072–8080.
12. *Zhang P. et al.* Low Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $Li_3Mg_2NbO_6$ Ceramics Doped with Li_2O–B_2O_3–SiO_2 Glass // J. Alloys Compd. 2017. № 690. P. 688–691.
13. *Yang H. et al.* Synthesis of $Zn_{0.5}Ti_{0.5}NbO_4$ Microwave Dielectric Ceramics with Li_2O–B_2O_3–SiO_2 Glass for LTCC Application // Int. J. Appl. Glass Sci. 2018. V. 9. № 3. P. 392–402.
14. *Duan S. et al.* Influence of Li_2O–B_2O_3–SiO_2 Glass on the Sintering Behavior and Microwave Dielectric Properties of BaO–0.15ZnO–$4TiO_2$ Ceramics // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 7943–7949.
15. *Shin H.-K., Shin H., Bae S.-T., Lee S. Hong K.S.* Effect of Oxygen Partial Pressure during Liquid-Phase Sintering on the Dielectric Properties of $0.9MgTiO_3$–$0.1CaTiO_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 1. P. 132–138.
16. *Li E., Niu N., Wang J., Yu S., Duan S., Yuan Y.* Effect of Li–B–Si Glass on the Low Temperature Sintering Behaviors and Microwave Dielectric Properties of the Li-Modified ss-Phase Li_2O–Nb_2O_5–TiO_2 Ceramics // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2015. V. 26. № 5. P. 3330–3335.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 986–990

УДК 544.452:544.3.01

СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗЫ Ti_3AlC_2, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

© 2021 г. А. Д. Прокопец[1], П. М. Бажин[1, *], А. С. Константинов[1], А. П. Чижиков[1], П. А. Столин[1]

[1]*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

**e-mail: bazhin@ism.ac.ru*

Поступила в редакцию 18.02.2021 г.
После доработки 18.05.2021 г.
Принята к публикации 18.05.2021 г.

В настоящей работе методом свободного СВС-сжатия из исходных порошков титана, алюминия и углерода был получен слоистый композиционный материал на основе MAX-фазы Ti_3AlC_2 на сплаве Ti–6Al–4V. Изучена особенность строения и фазовый состав материала, измерены микротвердость и модуль упругости. Проведен сравнительный анализ полученных результатов и показано влияние времени задержки перед приложением давления (1 и 5 с) на структуру и свойства слоистого композиционного материала.

Ключевые слова: слоистый композиционный материал, свободное СВС-сжатие, MAX-фаза, керамика

DOI: 10.31857/S0002337X2109013X

ВВЕДЕНИЕ

В промышленности широкое применение нашли слоистые композиционные материалы (**СКМ**), которые обладают высокой твердостью, механической прочностью, химически инертны, могут работать под воздействием интенсивных термических и механических напряжений, характеризуются высокой устойчивостью к усталостным нагрузкам, высокотемпературной ползучести и тепловому удару [1–3].

Применение СКМ позволяет не только повысить надежность и долговечность деталей, но и существенно сократить расход материалов, снизить энергоемкость и металлоемкость, расходы на техническое обслуживание, производство запчастей и ремонт оборудования. СКМ применяют в машиностроении, авиастроении, приборостроении, химической и нефтехимической промышленностях и ряде других отраслей. Их используют в качестве несущих конструкций, переходников, приспособлений и деталей, обладающих специальными свойствами [4, 5].

В последнее время внимание привлекли СКМ на основе MAX-фаз. MAX-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений с формальной стехиометрией $M_{n+1}AX_n$ (n = 1, 2, 3...), где M – легкий переходный металл, A – элемент группы IIIA или IVA, X – углерод и/или азот [6–9]. MAX-фазы привлекают все больше внимания из-за уникального сочетания свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Материалы на основе MAX-фаз обладают малой плотностью, высокими значениями тепло- и электропроводности, прочности, повышенным модулем упругости, превосходной стойкостью к высокотемпературному окислению и коррозии, а также легко подвергаются механической обработке, имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000°C и выше [10–12]. Благодаря этим уникальным свойствам MAX-фазы перспективны для применения в деталях, работающих в экстремальных условиях эксплуатации, например: электрических контактах, подшипниках, нагревательных элементах, теплообменниках, пресс-оснастках, в качестве высокотемпературной керамики, защитных покрытиях и для высокотемпературных структурных применений [6].

Одной из самых интересных MAX-фаз является Ti_3AlC_2, обладающая высокими модулем Юнга, степенью вязкости разрушения и прочностью на изгиб [13, 14]. Основными методами получения СКМ на основе MAX-фаз являются: прессование или экструзия порошковой массы, прокатка заготовок в валках, литье суспензии на движущуюся ленту-подложку, сварка взрывом, искровое плазменное спекание, горячее прессование и др.

[15]. Однако традиционные методы для изготовления слоистых композитов имеют недостатки: значительные энергетические затраты, сложность и многостадийность технологических циклов.

В данной работе для получения слоистых материалов на основе MAX-фаз предложен новый энергоэффективный метод свободного СВС-сжатия, сочетающий процессы горения и сдвигового высокотемпературного деформирования материалов [4]. Сущность СВС-сжатия заключается в уплотнении и формовании синтезированного материала под действием постоянного давления порядка 10–50 МПа без использования специальных пресс-форм [9]. В процессе свободного СВС-сжатия под действием сжимающих напряжений материал деформируется перпендикулярно нагрузке. Свободное прессование позволяет получать СКМ с варьируемыми размерами, в т. ч. с отношением высоты к диаметру исходной заготовки свыше 2, при использовании гидравлических прессов с малым усилием [16]. Главным преимуществом метода свободного СВС-сжатия является использование напряженного состояния и сдвигового высокотемпературного деформирования, которые позволяют снизить вероятность возникновения макротрещин и пор в деформированном материале [17].

Достоинства свободного СВС-сжатия как метода получения СКМ по сравнению с традиционными методами порошковой металлургии состоят в следующем: традиционные технологии включают большое число операций (до 50), многие из которых сложны, энергоемки и длительны (десятки часов). Метод свободного СВС-сжатия практически не требует энергетических затрат, в нем значительно сокращено число вспомогательных технологических операций (до 5), для него характерны малое время процесса (10–20 с), отсутствие необходимости высоких усилий при деформировании и энергозатрат на внешний нагрев заготовки, использование простого оборудования [18]. Данные факторы обуславливают принципиальные различия в механизмах и кинетике структурообразования по сравнению с традиционными печными методами [19]. Метод СВС-сжатия одновременно обеспечивает получение и его соединение с подложкой за десятки секунд в одну технологическую стадию на одном технологическом оборудовании [20].

Цель настоящей работы – получение методом свободного СВС-сжатия СКМ на основе MAX-фазы Ti_3AlC_2 на титановом сплаве Ti–6Al–4V, исследование влияния технологического параметра процесса (времени задержки перед приложением давления) на особенности строения и фазового состава полученного материала, а также изучение его механических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов были использованы порошки титана (99.1%, 45 мкм), алюминия (99.5%, 5 мкм), углерода (99.1%, 1 мкм) в соотношении (мас. %): 64.2Ti, 27.1Al, 8.7C. В качестве материала подложки был выбран сплав Ti–6Al–4V. Порошки были предварительно просушены в течение 5–7 ч и смешаны в шаровых мельницах со скоростью вращения барабана 0.57–0.67 об./с при атмосферном давлении и комнатной температуре в течение 24 ч. Далее на гидравлическом прессе холодным односторонним прессованием под давлением 5 МПа были получены цилиндрические шихтовые заготовки диаметром 30, высотой 17 мм, массой 30 г с относительной плотностью 0.6. Полученная шихтовая заготовка была нагрета до 300°C и размещена в середине титановой подложки диаметром 70 и толщиной 4 мм. Затем осуществлялась инициация волны горения в режиме СВС в верхней части заготовки при прохождении электрического тока через W-образную вольфрамовую спираль. После прохождения волны горения в режиме СВС при заданном времени задержки (5 с) осуществлялось сжатие материала плунжером пресса под давлением 10 МПа.

Микротвердость и модуль Юнга измеряли на микротвердомере марки MHTX S/N: 01-2476 при максимальной нагрузке 3 Н, скорости приложения нагрузки 4000 нм/мин с выдержкой при максимальной нагрузке 15 с. Анализ микроструктуры осуществляли с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (**СЭМ**) сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultraplus, рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA, количественный фазовый состав рассчитывали методом корундовых чисел.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно РФА (рис. 1, дифрактограмма *2*), на поверхности полученного материала в результате синтеза и последующего сдвигового деформирования образуются две MAX-фазы: Ti_3AlC_2 и Ti_2AlC с общим количеством 85 мас. % (табл. 1). Помимо MAX-фаз, обнаружены карбидная TiC и интерметаллидная $TiAl_3$ фазы. При сравнении с материалом, полученным при меньшем времени задержки в работе [16] (1 с, рис. 1, дифрактограмма *1*), обнаружено, что общая доля MAX-фаз снижается до 70%, при этом доля Ti_2AlC увеличивается до 10 мас. %. С увеличением времени задержки доля карбидной фазы снижается примерно в 2.5 раза – до 8 мас. %. Также установлено, что при увеличении времени задержки происходит образование интерметаллида $TiAl_3$ вместо метастабильной фазы Ti_5Al_{11}. Таким образом, время задержки пе-

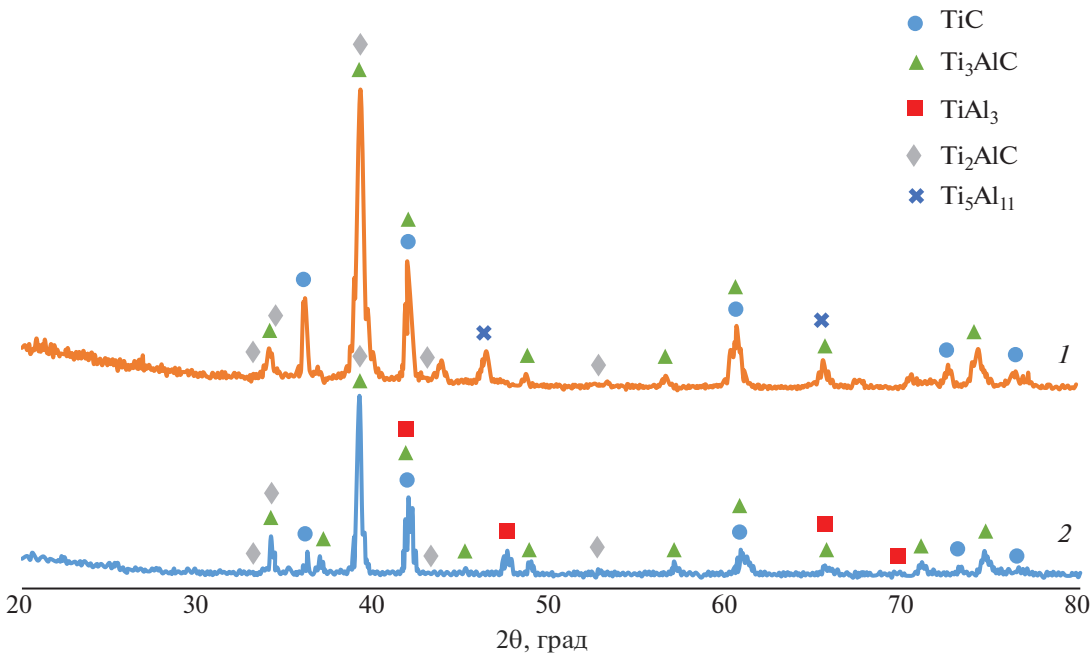

Рис. 1. Дифрактограммы поверхности материала, полученного при времени задержки 1 (*1*) [16], 5 с (*2*).

ред прессованием является наиболее важным технологическим параметром, определяющим конечный фазовый состав СВС-материалов.

Как известно, образование MAX-фаз происходит в температурном интервале 1350–1500°C [1], поэтому максимальное нахождение синтезируемого материала в данном температурном интервале способствует увеличению содержания MAX-фаз и снижению содержания побочных продуктов в виде интерметаллидов и карбидов титана. При более раннем сжатии материала после прохождения волны горения он находится меньшее время в указанном температурном интервале за счет более раннего контакта с плунжером пресса и связанного с этим более интенсивного теплоотвода. Поэтому в синтезированном материале при времени задержки 1 с размер пластинчатых зерен MAX-фазы составил 8.6 × 0.8 мкм [16], а при увеличении времени задержки до 5 с – 10.5 × 1.6 мкм. При малых временах задержки контакт синтезированного материала с плунжером пресса наступает раньше, что значительно снижает температуру всего образца. Это приводит к тому, что образовавшиеся зерна MAX-фазы не успевают вырасти. С увеличением времени задержки кондуктивный отвод тепла снижается за счет более позднего контакта с плунжером пресса, что приводит к росту зерен.

Как показали результаты СЭМ, синтезированный материал состоит из трех основных слоев. Верхний слой (область 1, рис. 2), согласно результатам РФА, состоит из зерен MAX-фаз, интерметаллида и карбида титана (табл. 1). Содержание карбидных зерен по мере приближения к подложке снижается, а доля MAX-фаз и интерметаллида повышается. Второй слой (область 2) представляет собой переходную зону между композиционным материалом и титановой подложкой, в которой, согласно концентрационным кривым, увеличивается доля алюминия и снижается концентрация титана, что указывает на образование интерметаллидной фазы (рис. 2). Третий слой (область 3) представляет собой подложку Ti–6Al–4V.

Рассмотрим более детально слои, примыкающие к подложке. Область 1 представляет собой слой СКМ, включающий иглоподобные зерна

Таблица 1. Фазовый состав полученных материалов в зависимости от времени задержки

Время задержки, с	*C*, мас. %				
	Ti_3AlC_2	Ti_2AlC	$TiAl_3$	Ti_5Al_{11}	TiC
1 [16]	60	10	–	10	20
5	80	5	7	–	8

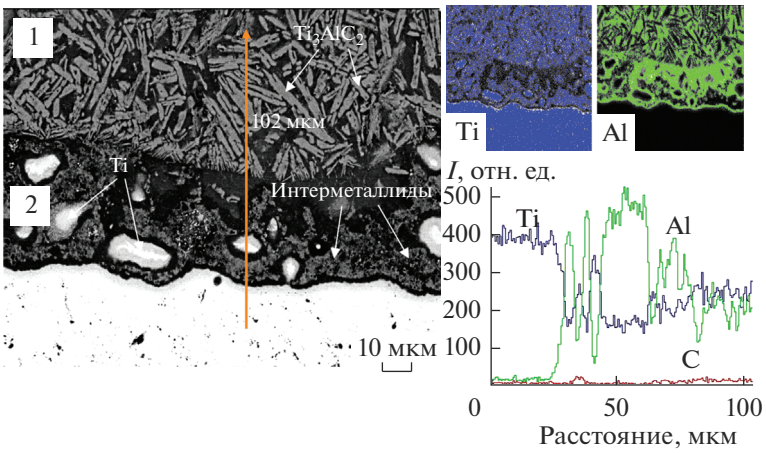

Рис. 2. Микроструктура переходной области и концентрационные кривые химических элементов.

MAX-фазы состава Ti_3AlC_2 со средним размером 10.5 × 1.6 мкм. В процессе свободного СВС-сжатия для ниже расположенных слоев теплопотери снижаются, что приводит к увеличению времени нахождения синтезированного материала при температуре образования MAX-фазы, в результате ее доля увеличивается и снижается содержание карбидных и интерметаллидных включений. Область 2 содержит округлые включения титана.

Характерной особенностью материала, полученного с увеличенным временем задержки (5 с), по сравнению с материалом, полученным при времени задержки 1 с [16], является расплавление поверхности титановой подложки за счет более длительного времени ее контакта со сгоревшей заготовкой. При приложении давления частично расплавленный титан перемещается в поровое пространство синтезированного материала, что подтверждается концентрационными кривыми. Учитывая, что в зоне расплава титана в избытке, после кристаллизации он остается в виде округлых включений со средними размерами 8 мкм, по границам которых расположен алюминий. Данный факт говорит о диффузионном механизме образования интерметаллида. СВС протекает через плавление исходных порошков титана и алюминия, которые образуют между собой интерметаллид алюминида титана. Продукты синтеза, находящиеся в жидком состоянии, под действием давления и силы гравитации через поровое пространство синтезированного материала перемещаются к титановой подложке. Таким образом вблизи титановой подложки (область 3) наблюдается максимальное содержание интерметаллида. Толщина переходной зоны между материалом и подложкой составляет 50–80 мкм.

Таблица 2. Механические характеристики поверхности СКМ

Время задержки, с	1	5
Микротвердость, *HV*	959.4	893.3
	901.3	802.6
	955.6	1051.3
	1044.3	782.6
	958.1	858.3
	963.6*	877.6*
Модуль Юнга, ГПа	254.3	190.7
	243.5	180.0
	243.1	214.2
	250.5	172.7
	240.8	189.9
	246.5*	189.5*

* Среднее значение по пяти экспериментам.

В данной работе были проведены измерения микротвердости и модуля Юнга поверхности образцов (зона 1 на рис. 2), полученных при времени задержки перед приложением давления 5 с. Был проведен сравнительный анализ данных характеристик с образцами, полученными при времени задержки перед прессованием 1 с в процессе свободного СВС-сжатия [16] (табл. 2).

Установлено, что для образцов, полученных при меньшем времени задержки (1 с), значения механических характеристик выше по сравнению с образцами, полученными при увеличенном времени задержки (5 с), что подтверждает увеличение содержания упрочняющих фаз на поверхности полученного материала. Наличие карбидной и интерметаллидной фаз в материале на основе MAX-фазы позволило увеличить его твердость до 2 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом свободного СВС-сжатия при давлении 10 МПа на титановом сплаве Ti–6Al–4V получен СКМ на основе MAX-фазы Ti_3AlC_2, упрочненный карбидной и интерметаллидной фазами. Установлено, что по мере приближения к титановой подложке доли MAX-фазы и интерметаллидной фазы увеличиваются, а доля карбида титана снижается.

Варьируя время задержки перед приложением давления, можно регулировать структуру и фазовый состав СКМ. Увеличение времени задержки приводит к созданию более благоприятных условий для образования MAX-фазы Ti_3AlC_2 (ее доля повышается до 80 мас. %) и снижению карбидной фазы в материале до 2.5 раз. Со снижением времени задержки твердость поверхности СКМ увеличивается с 877.6 до 963.6 *HV*, а модуль упругости увеличивается с 189.5 до 246.5 ГПа.

Установлена возможность и перспективность использования метода свободного СВС-сжатия как нового способа получения СКМ Ti–Al–C. Преимуществом данного метода является тот факт, что синтез материала осуществляется между исходными реагентами в процессе горения, а образование слоистой структуры обеспечивается сочетанием давления со сдвигом в одном технологическом цикле на одной установке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang Q., Zhao D., Li M., Ren F., Duan C., Zhao Z., Wang Y.* Preparation and Anisotropic Tribological Properties of MoAlB/Al Laminated Composites // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 4. P. 5028–5037.
2. *Cui X.P., Ding H., Zhang Y.Y., Yao Y., Fan G.H., Huang L.J.* Fabrication, Microstructure Characterization and Fracture Behavior of a Unique Micro-Laminated TiB–TiAl Composites // J. Alloys Compd. 2019. № 775. P. 1057–1067.
3. *Taotao A., Yanhan F., Zhifeng D., Wenhu L., Xiaoming F., Xinqiang Y., Qunfei N.* Enhanced Toughness and Strength of Multi-Laminated TiAl Composite Sheets Reinforced by Periodic Titanium Alloy Layers and Carbides Particles // Mater. Express. 2018. V. 8. № 4. P. 361–367.
4. *Bazhin P.M., Konstantinov A.S., Chizhikov A.P., Pazniak A.I., Kostitsyna E.V., Prokopets A.D., Stolin A.M.* Laminated Cermet Composite Materials: The Main Production Methods, Structural Features and Properties (Review) // Ceram. Int. 2020. V. 47. № 2. P. 1513–1525.
5. *Ковтунов А.И.* Слоистые композиционные материалы. Томск: Изд-во ТГУ, 2017. С. 75.
6. *Sokol M., Natu V., Kota S., W. Barsoum M.* On the Chemical Diversity of the MAX Phases // Trends Chem. 2019. V. 1. № 2. P. 210–223.
7. *Lyu J., Kashkarov E.B., Travitzky N., Syrtanov M.S., Lider A.M.* Sintering of MAX-Phase Materials by Spark Plasma and Other Methods // J. Mater. Sci. 2020. V. 56. № 3. P. 1980–2015.
8. *Сметкин А.А., Майорова Ю.К.* Свойства материалов на основе MAX-фаз (обзор) // Вестник ПНИПУ. 2015. Т. 17. № 4. С. 120–138.
9. *Pazniak A., Bazhin P., Shchetinin I., Kolesnikov E., Prokopets A., Shplis N., Stolin A., Kuznetsov D.* Dense Ti_3AlC_2 Based Materials Obtained by SHS-Extrusion and Compression Methods // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 2. P. 2020–2027.
10. *Goc K., Prendota W., Chlubny L., Strączek T., Tokarz W., Borowiak P., Witulska K., Bućko M.M., Przewoźnik J., Lisb J.* Structure, Morphology and Electrical Transport Properties of the Ti_3AlC_2 Materials // Ceram. Int. 2018. № 44. P. 18322–18328.
11. *Akhlaghi M., Tayebifard S.A., Salahi E., Shahedi A.M., Schmidt G.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Ti_3AlC_2 MAX Phase from Mechanically-Activated Ti/Al/Graphite Powder Mixture // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 8. P. 9671–9678.
12. *Zhang H.X., Dai J.J., Sun C.X., Ma Z.W., Wang X.Y., Du J.J.* Fabrication of TiC/TiB/Ti_3AlC_2 Phases Reinforced Coatings on Ti–6Al–4V Substrate // Mater. Manuf. Processes. 2017. V. 33. № 10. P. 1037–1042.
13. *Tallman D.J., He L., Gan J., Caspi E.N., Hoffman E.N., Barsoum M.W.* Effects of Neutron Irradiation of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 in the 121–1085°C Temperature Range // J. Nucl. Mater. 2017. № 484. P. 120–134.
14. *Tallman D.J., Anasori B.W., Barsoum M.* A Critical Review of the Oxidation of Ti_2AlC, Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in Air // Mater. Res. Lett. 2013. V. 1. № 3. P. 115–125.
15. *Fu L., Xia W.* Max Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties and Applications // Adv. Eng. Mater. 2020. № 2001191.
16. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Advanced Materials and Coatings // Int. Mater. Rev. 2017. V. 62. № 4. P. 203–239.
17. *Bazhin P.M., Stel'makh L.S., Stolin A.M.* Effect of Strain on the Formation of a MAX Phase in Ti–Al–C Materials during Self-Propagating High Temperature Synthesis and Extrusion // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 3. P. 302–307.
18. *Столин А.М., Бажин П.М., Константинов А.С., Алымов М.И.* Получение крупногабаритных компактных плит из керамических порошковых материалов методом свободного СВС-сжатия // Докл. Академии наук. Хим. технология. 2018. Т. 480. № 6. С. 681–683.
19. *Столин А.М., Бажин П.М., Алымов М.И.* Исследование деформирования продуктов СВС в условиях горения // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 672–678.
20. *Аверичев О.А., Прокопец А.Д., Столин П.А.* Структурообразование слоистых керамических материалов Ti/Ti–Al–C, полученных методом свободного СВС-сжатия // Новые огнеупоры. 2019. № 4. С. 57–60.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 991–998

УДК 544.2254-165

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИК $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ (x = 0–0.1)

© 2021 г. Е. Д. Политова[1, *], Г. М. Калева[1], Д. А. Белькова[2], А. В. Мосунов[2], Н. В. Садовская[3], Д. А. Киселев[4], Т. С. Ильина[4], В. В. Шварцман[5]

[1]ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

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

[3]Институт кристаллографии, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

[4]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

[5]Институт материаловедения, Университет Дуйсбурга-Эссена, Университетская ул., 15, Эссен, 45141 Германия

*e-mail: politova@nifhi.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.
После доработки 12.04.2021 г.
Принята к публикации 29.04.2021 г.

Изучены кристаллическая структура, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства модифицированных керамик на основе титаната натрия-висмута $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с x = 0–0.1. Выявлено формирование псевдокубической фазы со структурой перовскита, объем элементарной ячейки которой вначале уменьшается, а затем увеличивается при $x \geq 0.05$. Образцы характеризуются фазовыми переходами, проявляющимися в виде аномалий диэлектрической проницаемости вблизи ~450 K и пиков при температуре Кюри ~600 K. Температура Кюри понижается на 40 K при увеличении x до 0.04. Фазовые переходы вблизи 450 K демонстрируют выраженное релаксорное поведение, обусловленное присутствием полярных областей в неполярной матрице. Установлено повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре в образцах с $x < 0.05$, коррелирующее с повышением значения эффективного пьезокоэффициента, свидетельствующее о положительном влиянии допирования марганцем на функциональные свойства керамики титаната натрия-висмута.

Ключевые слова: титанат натрия-висмута, структура перовскита, сегнетоэлектрик-релаксор, локальный пьезокоэффициент

DOI: 10.31857/S0002337X21090128

ВВЕДЕНИЕ

Бессвинцовые оксидные материалы на основе псевдокубического сегнетоэлектрика-релаксора со структурой перовскита – титаната натрия-висмута $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ (NBT) [1, 2] – относятся к наиболее перспективным для создания новых пьезоэлектрических [3–9] и электрокалорических [10–13] материалов для замены материалов на основе высокотоксичного оксида свинца, широко используемого в различных устройствах [3, 7–9].

NBT демонстрирует сложную кристаллическую структуру, обусловленную разным смещением ионов Na и Bi, сложными поворотами октаэдров, возможным локальным упорядочением катионов A-позиций, характеризуется небольшими отклонениями от кубической структуры, что затрудняет выявление истинной симметрии в твердых растворах на его основе [14, 15].

При T < 528 K существует сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая фаза (пр. гр. $R3c$), которая трансформируется в промежуточную антисегнетоэлектрическую тетрагональную ($P4bm$) фазу, существующую в интервале температур 673–773 K, а затем – в параэлектрическую кубическую ($Pm3m$) при 813 K [15].

Поскольку структурный беспорядок в A- и/или в B-позициях решетки перовскита может быть результатом неоднородного распределения катионов и химической неоднородности, определяемой различными ионной поляризуемостью, радиусами и валентностью катионов, можно ожидать, что легирование NBT катионами изменит его сегнетоэлектрическое и релаксорное поведение. Легирование может также уменьшить коэрцитивное поле и электропроводность NBT и тем самым облегчить его поляризацию.

В работах [16–18] исследованы оптические, диэлектрические, пироэлектрические и сегнетоэлектрические свойства монокристаллов NBT, допированных La, Mn, Fe и Cr. Установлено, что добавление хрома и марганца увеличивает диэлектрическую проницаемость монокристаллов NBT, а также приводит к увеличению электропроводимости, увеличению остаточной поляризации и уменьшению коэрцитивного поля, улучшению пироэлектрических и сегнетоэлектрических свойств, повышению температуры перехода в параэлектрическую фазу. Рамановские исследования показали, что замещение небольшого количества катионов влияет на локальную структуру материала.

Исследованию влияния донорных (Nb^{5+}) и акцепторных (Mg^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}) замещений в A- и B-позициях структуры на диэлектрические, электрокалорические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства посвящено значительное количество работ [19]. Однако полученные результаты сильно различаются, так как плохо контролируемые потери оксидов висмута и натрия в процессе высокотемпературного синтеза затрудняют получение однофазных образцов и воспроизводимость их свойств.

Установлено, что акцепторные замещения в титанате натрия-висмута индуцируют кислородные вакансии помимо вакансий в позициях A, что приводит к высоким значениям ионной проводимости. Кроме того, увеличение концентрации кислородных вакансий обеспечивает улучшение диффузии атомов, что способствует уплотнению керамики и ингибированию роста зерен [20, 21].

Керамика NBT характеризуется достаточно высоким значением остаточной поляризации при комнатной температуре P_r = 38 мкКл/см^2, коэффицентом k_{33} = 0.47 и высокой температурой Кюри T_C = 593 K. Однако большое значение коэрцитивного поля E_c ~ 73 кВ/см и достаточно высокая электропроводность затрудняют поляризацию керамик, что в сочетании с зависимостью функциональных свойств от состава и условий получения сдерживает их практические применения [12–26].

Фазовые переходы демонстрируют выраженное релаксорное поведение, характерное для NBT, обусловленное присутствием полярных сегнетоэлектрических кластеров в неполярной матрице, определяющих высокую подвижность границ доменные стенки/полярные кластеры.

Учитывая выявленное положительное влияние акцепторных замещений и установленную корреляцию между величиной диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и пьезоэлектрическим коэффициентом d_{33} [27, 28], можно рассчитывать на улучшение пьезоэлектрических и электрокалорических свойств керамик титаната натрия-висмута, допированных катионами Mn.

Цель данной работы – изучение влияния модифицирования акцепторной добавкой оксида марганца на кристаллическую структуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамик $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с x = 0–0.1, полученных двухступенчатым обжигом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с x = 0–0.1 синтезировали при температуре T_1 = = 1073 K (6 ч) и спекали двухступенчатым обжигом: нагревали до температуры T_2 = 1398 K (10 мин), затем снижали температуру до 1173 K и выдерживали в течение 4 ч. Карбонат Na_2CO_3 (“ч. д. а.”), оксиды Bi_2O_3, TiO_2 (“ос. ч.”) и MnO_2 (“ч.”) использовали в качестве исходных реагентов.

Метод двухступенчатого спекания используют для получения оксидов, содержащих летучие компоненты, для минимизации их испарения, а также улучшения плотности [29]. Метод двухступенчатого обжига использован нами из-за плохо контролируемых потерь оксидов висмута и натрия при высокотемпературном спекании, затрудняющих получение однофазных образцов и воспроизводимость их свойств.

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры контролировали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α-излучение) при комнатной температуре.

Микроструктуру образцов исследоваали с помощью сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) (микроскоп JEOL YSM-7401F).

Диэлектрические свойства керамик с серебряными электродами изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 290–1000 K и частот 100 Гц–1 МГц.

Доменная структура (вертикальная составляющая пьезоэлектрического отклика), процессы переключения поляризации и локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с x = 0–0.1 исследовались методом силовой микроскопии пьезоотклика (**СМП**) на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) с использованием кантилеверов марки Asyelec-02 (Asylum Research, США). Для СМП-измерений поверхность образцов подвергалась полировке алмазной пастой. Среднеквадратичная шероховатость поверхности полированной керамики составила <10 нм.

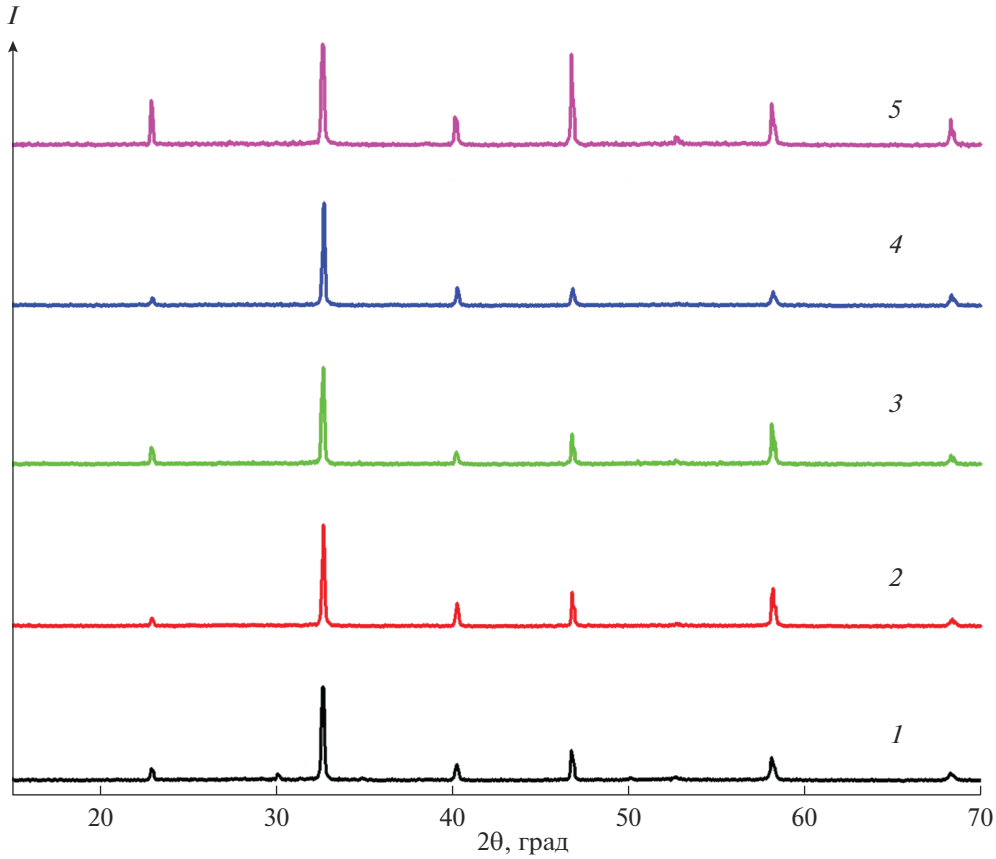

Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0.02$ (*1*), 0.04 (*2*), 0.06 (*3*), 0.08 (*4*), 0.10 (*5*), полученных двукратным обжигом при $T_1 = 1073$ K (6 ч) и $T_2 = 1398$ K (10 мин) → 1173 K (4 ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, однофазные образцы $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ со структурой перовскита были получены двухступенчатым обжигом при $T_1 = 1073$ K (6 ч), $T_2 = 1398$ K (10 мин) → 1173 K (4 ч) (рис. 1). Отметим повышение интенсивности дифракционного пика 100 в образцах с $x = 0.10$, указывающее на проявление эффекта текстурирования. Образцы спекали также 1373 K (2 ч), однако в этих образцах отмечено присутствие примесных фаз (рис. 2), что определило выбор двухступенчатого обжига.

В интервале $x = 0$–0.04 наблюдается уменьшение параметра псевдокубической решетки образцов, соответствующее замещению катионов Ti^{4+} (0.605 Å) в подрешетке B катионами Mn^{4+} (0.53 Å) или Mn^{3+} (0.58 Å) с меньшими ионными радиусами (рис. 3). В образцах с $x \geq 0.05$ параметр решетки слегка повышается, указывая на возможное присутствие катионов Mn^{2+} (0.67 Å) и на потери катионов Bi^{3+} в подрешетке A. Подобный эффект, а также возможность замещения катионами Mn^{2+} как позиций B, так и позиций A решетки перовскита наблюдали для модифицированных Mn монокристаллов NBT в работе [18].

Микроструктура образцов NBT характеризуется изометричными зернами 1–5 мкм, размер которых слегка уменьшается в модифицированных образцах с $x > 0.04$ (рис. 4). При этом следует отметить эффект подплавления границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания в процессе высокотемпературной обработки. Микроструктура такой керамики характеризуется плотной упаковкой зерен. Согласно данным количественного микрорентгеноспектрального анализа отдельных зерен керамики, катионы марганца входят в кристаллическую решетку фазы со структурой перовскита.

Результаты измерений диэлектрических характеристик свидетельствуют о наличии сегнетоэлектрических (**СЭ**) фазовых переходов в исходном NBT, проявляющихся как аномалии диэлектрической проницаемости вблизи ~450 K и пики при T_{max} ~ 600 K (рис. 5). Фазовые переходы вблизи ~450 K демонстрируют выраженное релаксорное поведение, характерное для NBT, связанное с присутствием в неполярной матрице полярных

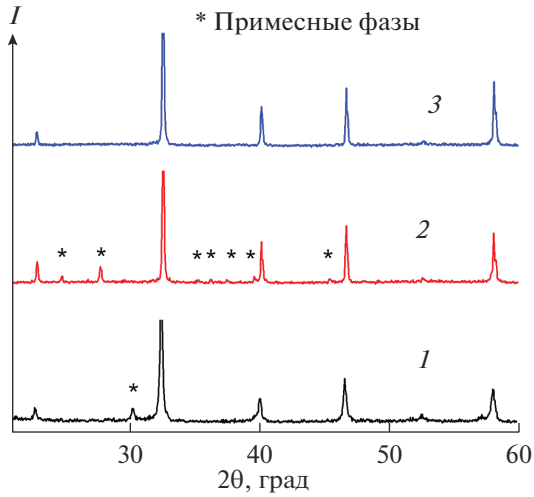

Рис. 2. Дифрактограммы образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0.04$, полученных при 1073 K (6 ч) (*1*), затем спеченных при 1373 K (2 ч) (*2*) и подвергнутых двухступенчатому обжигу при 1398 K (10 мин) → 1173 K (4 ч) (*3*).

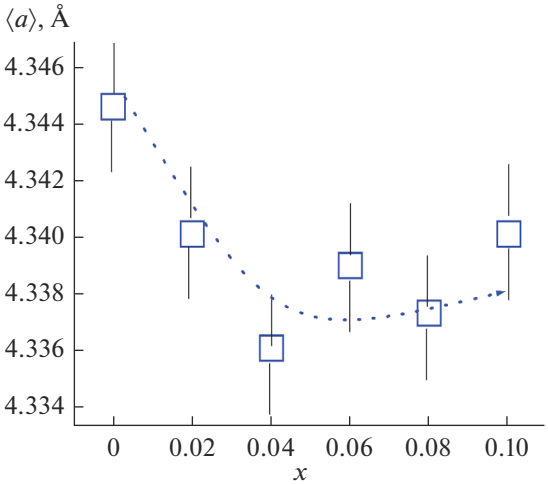

Рис. 3. Изменение параметра псевдокубической решетки образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$, полученных двухступенчатым обжигом при $T_1 = 1073$ K (6 ч) и $T_2 = 1398$ K (10 мин) → 1173 K (4 ч).

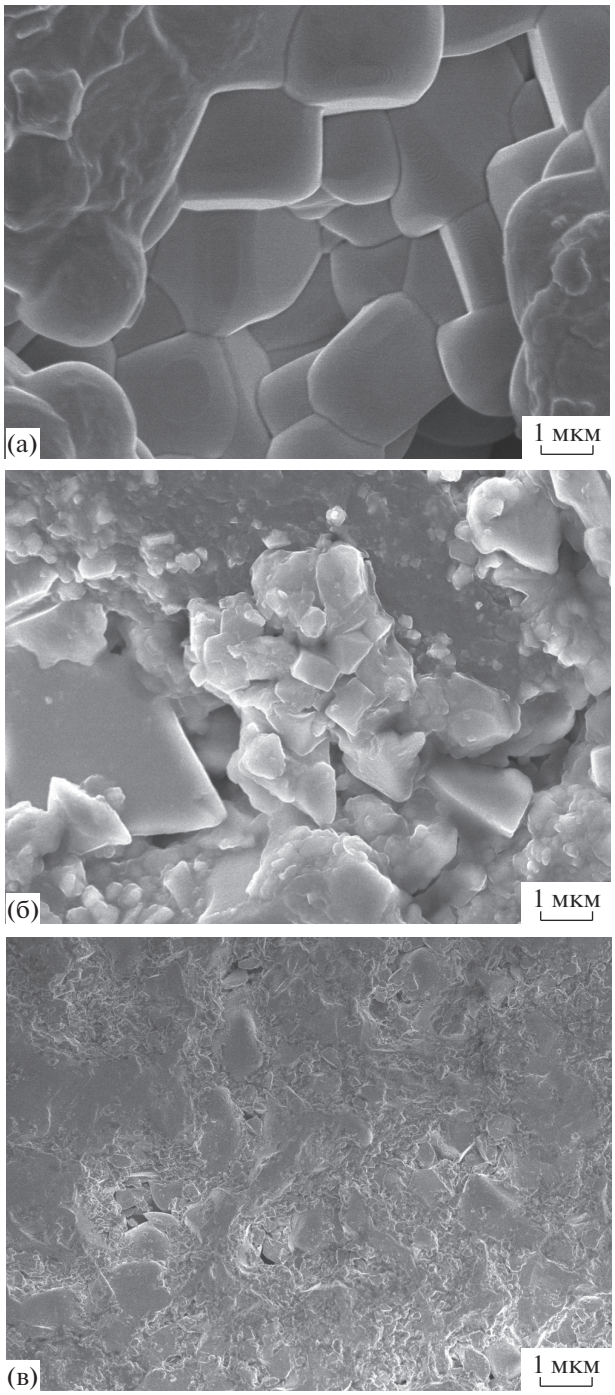

Рис. 4. Микроструктура образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$ (а), 0.04 (б), 0.06 (в), полученных двухступенчатым обжигом.

СЭ-нанообластей [26], которые формируются при наличии электрических полей, определяемых размещенными случайным образом катионами Bi^{3+} и Na^+ в позициях A решетки перовскита [30].

В образцах с $x \geq 0.08$ при высоких температурах выявлен также эффект диэлектрической релаксации, определяемый присутствием вакансий в подрешетке кислорода (рис. 5б–5г, 5е–5з). Это согласуется с рентгеновскими данными, указывающими на возможное присутствие катионов Mn^{2+} и соответствующих вакансий в подрешетке A, способствующих формированию ионной проводимости [23].

На рис. 6 показаны концентрационные зависимости диэлектрических параметров для изученных образцов, измеренные при комнатной температуре. Повышение концентрации катионов марганца

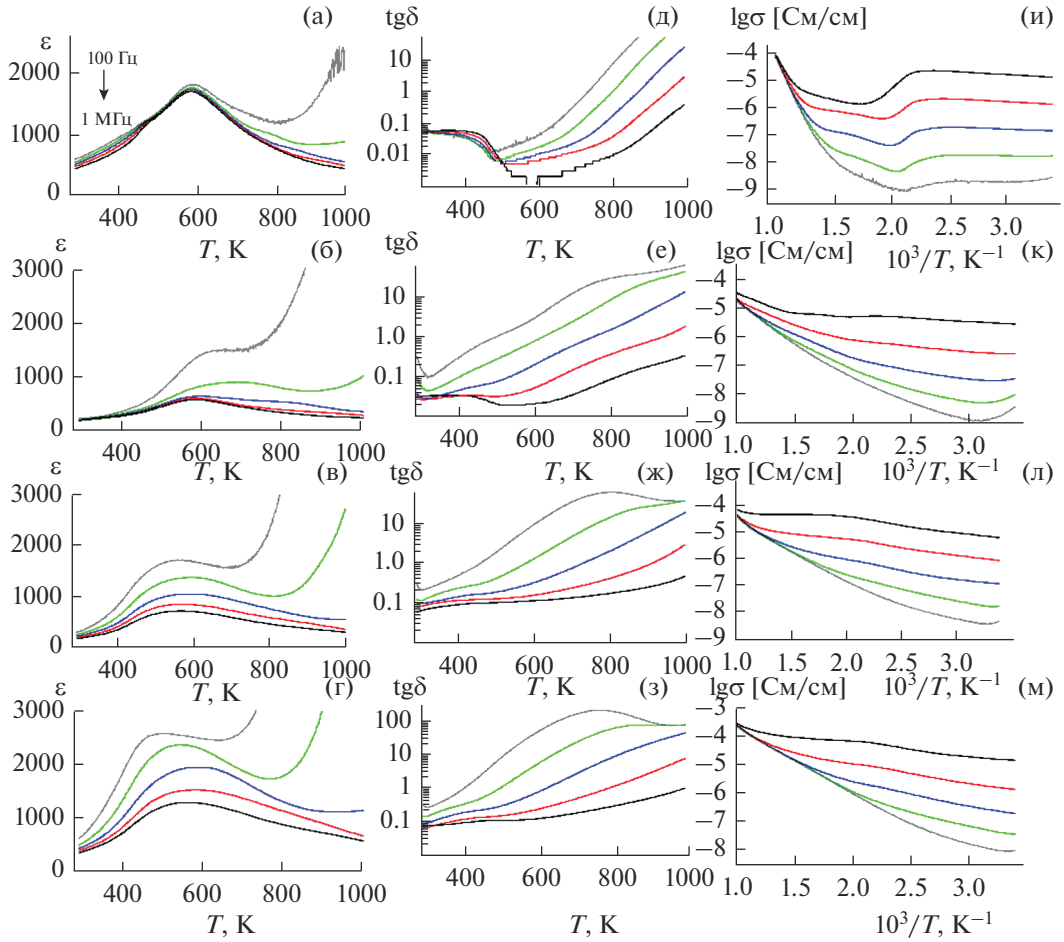

Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а–г), диэлектрических потерь tgδ (д–з) и электропроводности $\lg\sigma(1000/T)$ (и–м) образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$ (а, д, и), 0.02 (б, е, к), 0.04 (в, ж, л), 0.06 (г, з, м), полученных двухступенчатым обжигом; кривые измерены на частотах $f = 100$, 1, 10, 100 кГц и 1 МГц.

сопровождается повышением диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и электропроводности при комнатной температуре. При этом температура максимума диэлектрической проницаемости понижается на ~40 K (рис. 6г), а величина электропроводности при ~1000 K понижается практически на порядок при изменении x от 0.02 до 0.08.

На рис. 7 представлены эффекты локальной переполяризации керамики $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$–0.1 постоянным напряжением. Индуцированные домены создавались путем сканирования керамики постоянным напряжением, подаваемым на проводящий кантилевер, который играл роль верхнего электрода. Таким образом получались две заполяризованные области: площадью 15×15 мкм^2 – поляризация напряжением –30 В и 7.5×7.5 мкм^2 – поляризация напряжением +30 В.

Для анализа полученных экспериментальных данных предложена следующая методика расчета величины индуцированного пьезоэлектрического отклика. На рис. 8а показан профиль сигнала пьезоэлектрического отклика, проведенный по середине скана для образца $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$. Величину остаточного индуцированного пьезоэлектрического отклика (ΔPR) определяли по высоте “ступени” между положительной и отрицательной заполяризованными областями. Для номинально чистого образца керамики NBT значение ΔPR составило 0.21 ± 0.01 мВ. Таким образом можно найти значения ΔPR для всех исследуемых образцов. На рис. 8б показана концентрационная зависимость сигнала ΔPR для керамик $(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$–0.1. Экспериментально установлено, что с увеличением x интенсивность сигнала остаточного пьезоотклика уменьшается.

На рис. 9 показаны локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение СЭ-поляризации на наномасштабе и свидетельствующие об увеличении величины сигнала пьезоэлектрического отклика с

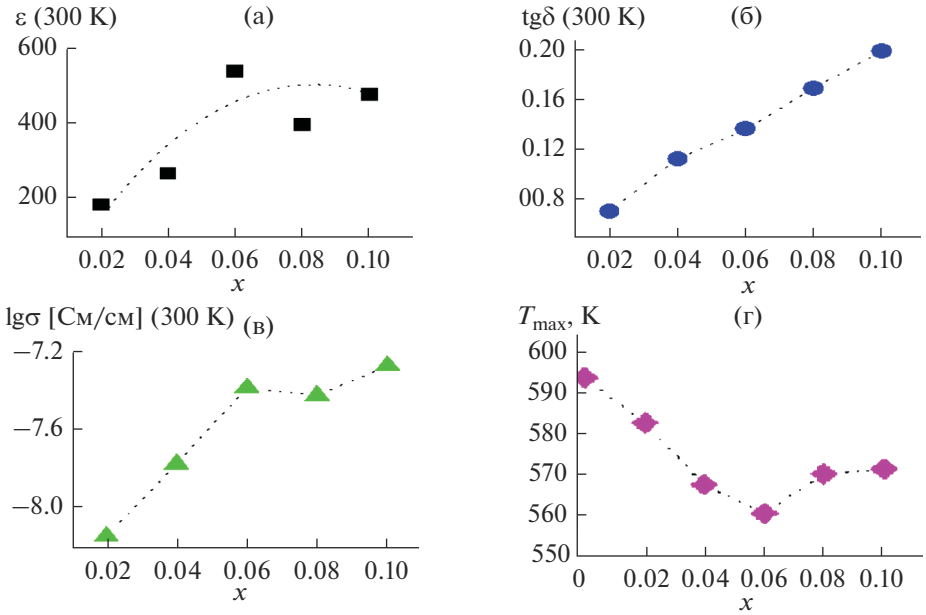

Рис. 6. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б), электропроводности при комнатной температуре (в) и температуры максимума диэлектрической проницаемости (г) образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$, полученных двухступенчатым обжигом, измеренные на частоте $f = 1$ кГц.

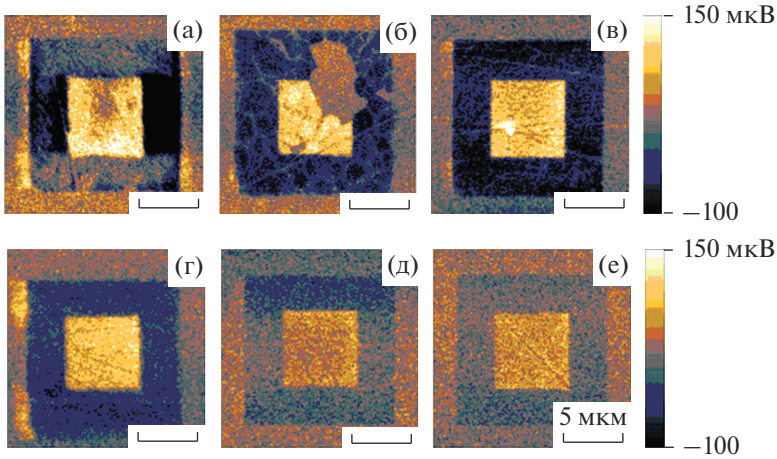

Рис. 7. Эффект локальной переполяризации постоянным напряжением ± 30 В образцов с $x = 0$ (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.06 (г), 0.08 (д), 0.1 (е).

увеличением концентрации марганца, очевидно, коррелирующим с увеличением ε (рис. 5а). Наибольшее значение эффективного пьезокоэффициента $d_{33} = 11$ пм/В выявлено для состава $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0.02$. Петли пьезоэлектрического гистерезиса являются симметричными (кроме образцов с $x = 0.06$ и 0.1), что говорит об отсутствии внутренних полей смещения. Наблюдается также тенденция к уменьшению величины коэрцитивного напряжения (напряжения, при котором сигнал пьезоотклика равен 0) с ростом концентрации Mn.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об улучшении пьезоэлектрических свойств керамик при замещении катионов титана катионами марганца. Кроме того, наблюдается уменьшение величины коэрцитивного напряжения в модифицированных образцах, что важно для измерений электрокалорического эффекта.

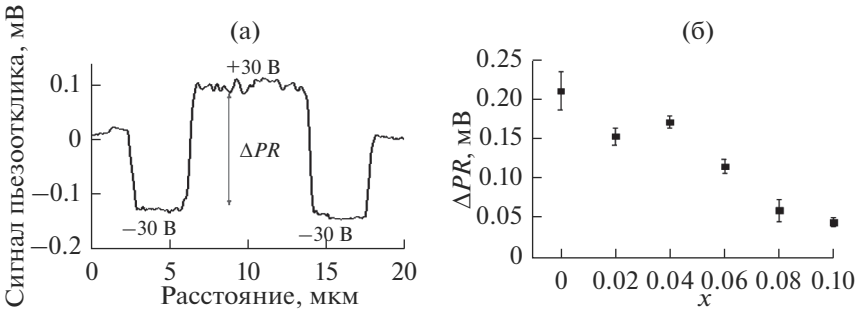

Рис. 8. Усредненный профиль сигнала пьезоотклика для скана, представленного на рис. 7а, – для расчета величины ΔPR (усреднение по 30 линиям) (а); концентрационная зависимость сигнала ΔPR для керамики $(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ (б).

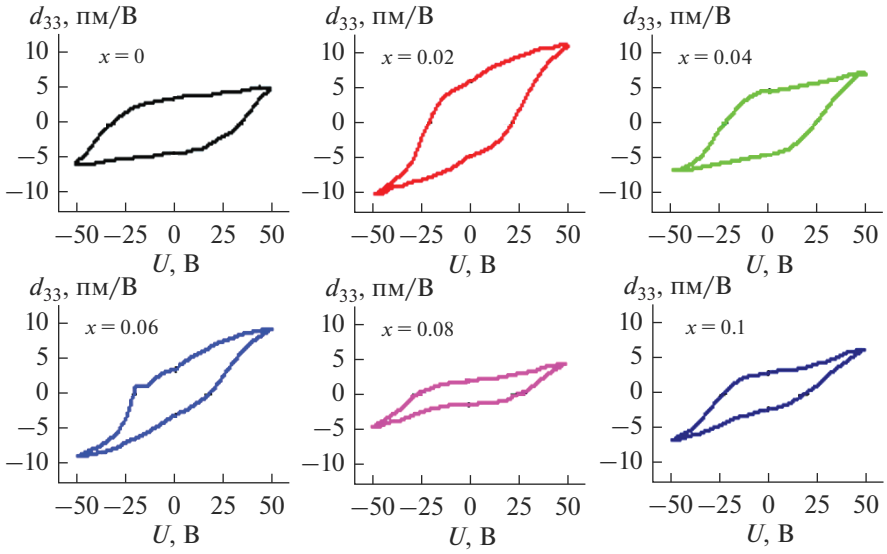

Рис. 9. Локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса образцов $(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние катионных замещений в подрешетке B структуры перовскита для твердых растворов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$–0.1. Изменение диэлектрических и локальных пьезоэлектрических свойств изученных керамик подтверждает влияние модифицирования катионной подрешетки B на их функциональные свойства. В образцах с $x = 0.02$ выявлены повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и локального эффективного пьезокоэффициента, а также уменьшение коэрцитивного напряжения, что подтверждает перспективы создания новых бессвинцовых пьезоэлектрических материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 21-53-12005), госзаданий Минобрнауки РФ по теме № 45.22 (АААА-А18-118012390045-2), проекта № 0718-2020-0031 и госзаданий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Крайник Н.Н.* Новые сегнетоэлектрики сложного состава // Физика твердого тела. 1961. Т. 2. С. 2651–2654.
2. *Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kvyatkovsky B.E., Okuneva N.M., Pronin I.P., Smolensky G.A., Syrnikov P.P.* Phase Transitions and Soft Modes in Sodium Bismuth Titanate // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 153–160.
3. *Zhang S.J., Xia R., Shrout R.T.* Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT? // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 251–257.
4. *Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y.* Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787–3801.

5. *Panda P.K.* Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049–5062.
6. *Coondoo I., Panwar N., Kholkin A.* Lead-Free Piezoelectrics: Current Status and Perspectives // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. 1330002 (22 pages). https://doi.org/10.1142/S2010135X13300028
7. *Reichmann K., Feteira A., Li M.* Bismuth Sodium Titanate Based Materials for Piezoelectric Actuators // Materials. 2015. V. 8. P. 8467–8495. https://doi.org/10.3390/ma8125469
8. *Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Wook Jo, Kimura M., Damjanovic D.* Transferring Lead-Free Piezoelectric Ceramics into Application // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1659–1681. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013
9. *Rödel J., Li J.* Lead-Free Piezoceramics: Status and Perspectives // MRS Bull. 2018. V. 43. P. 576–580. https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181
10. *Vodyanoy V.J., Mnyukh Y.* The Physical Nature of "Giant" Magnetocaloric and Electrocaloric Effects // Am. J. Mater. Sci. 2013. V. 3. № 5. P. 105–109. https://doi.org/10.5923/j.materials.20130305.01
11. *Weyland F., Acosta M., Koruza J., Breckner P., Rodel J., Novak N.* Criticality: Concept to Enhance the Piezoelectric and Electrocaloric Properties of Ferroelectrics // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 7326–7333.
12. *Kumar A., Thakre A., Jeong D.Y., Ryu J.* Prospects and Challenges of the Electrocaloric Phenomenon in Ferroelectric Ceramics // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 6836–6859. https://doi.org/10.1039/c9tc01525f
13. *Feng Li, Biao Lu, Jiwei Zhai, Bo Shen, Huarong Zeng, Shengguo Lu, Giuseppe Viola, Haixue Yan.* Enhanced Piezoelectric Properties and Electrocaloric Effect in Novel Lead-Free $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$–$La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 5503–5513. https://doi.org/10.1111/jace.15812
14. *Gorfman S., Thomas P.A.* Evidence for a Non-Rhombohedral Average Structure in the Lead-Free Piezoelectric Material $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1409–1414.
15. *Jones G.O., Thomas P.A.* Investigation of the Structure and Phase Transitions in the Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ // Acta Crystallogr., Sect. B. 2002. V. 58. № 2. P. 168–178.
16. *Aksel E., Foronda H., Calhoun K.A., Jones J.L., Schaab S., Granzow T.* Processing and Properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Piezoelectric Ceramics Modified with La, Mn and Fe // Funct. Mater. Lett. 2010. V. 3. № 1. P. 4548.
17. *Davies M., Aksel E., Jones J.L.* Enhanced High-Temperature Piezoelectric Coefficients and Thermal Stability of Fe- and Mn-Substituted $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 5. P. 1314–1316.
18. *Suchanicz J., Sitko D., Svirskas S., Ivanov M., Kezionis A., Banys J., Czaja P., Kruzina T.V., Szcze Rsny J.* Ferroelectric, Dielectric and Optic Properties of Mn and Cr-Doped $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Single Crystals // Ferroelectrics. 2018. V. 532. P. 38–49. https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1499402
19. *Coondoo Indrani.* Ferroelectrics. Shanghai: Tech China, 2010. 450 p.
20. *Aksel E., Erdem E., Jakes P., Jones J.L., Eichel R.-A.* Defect Structure and Materials "Hardening" in Fe_2O_3-Doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ Ferroelectrics // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 012903. https://doi.org/10.1063/1.3455888
21. *Yeon Soo Sung, Myong Ho Kim.* Effects of B-site Donor and Acceptor Doping in Pb-Free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ Ceramics. Chapter from the book inTech. Ferroelectrics / Ed. Indrani Coondoo. 2010. P. 217–230. ISBN: 978-953-307-439-9. http://www.intechopen.com/books/ferroelelctrics/doping-effects-in-pb-free-bi0.5na0.5-tio3-ceramics]
22. *Koruza J., Kodumudi Venkataraman L., Malic B.* Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides // Chapter 3 in Lead-Free Perovskite Ferroelectrics. P. 51–69. https://www.researchgate.net/publication/322823774. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00003-7
23. *Li Ming, Zhang H., Cook S.N., Li Linhao, Kilner J.A., Reaney J.M., Sinclair D.C.* The Dramatic Influence of A-Site Non-Stoichiometry on the Electrical Conductivity and Conduction Mechanisms in the Perovskite Oxide $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 629–634.
24. *Политова Е.Д., Стребков Д.А., Мосунов А.В., Голубко Н.В., Калева Г.М., Садовская Н.В., Стефанович С.Ю.* Сегнетоэлектрические фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. С. 312–315.
25. *Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков В.А., Голубко Н.В., Калева Г.М., Логинов Б.А., Логинов А.Б., Стефанович С.Ю.* Особенности фазообразования и фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. С. 784–788.
26. *Shvartsman V.V., Lupascu D.C.* Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1–26.
27. *Hyeong Jae Lee, Shujun Zhang.* In Lead-Free Piezoelec trics / Eds. Priya Sh., Nahm S. N.Y.: Springer, 2012. P. 291–309.
28. *Сегалла А., Нерсесов С.С., Калева Г.М., Политова Е.Д.* Пути повышения функциональных параметров высокотемпературных сегнето-пьезокерамик на основе твердых растворов $BiScO_3$–$PbTiO_3$ // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. С. 655–660.
29. *Lee G., Ji J.-H., Koh J.-H.* Enhanced Piezoelectric Properties of $(Bi,Na)TiO_3$ –$(Bi,K)TiO_3$ Ceramics Prepared by Two-Step Sintering Process // Int. J. Appl. Ceram. Tech. 2017. V. 15. № 2. P. 531–537. https://doi.org/10.1111/ijac.12798
30. *Kleemann W.* Random-Field Induced Antiferromagnetic, Ferroelectric and Structural Domain States // Int. J. Mod. Phys. B. 1993. V. 7. P. 2469–2507.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 999–1007

УДК 546.02:546.05544.07

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАНУЛ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ/ХИТОЗАН

© 2021 г. О. А. Голованова*

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира, 55-А, Омск, 644077 Россия

*e-mail: golovanoa2000@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2021 г.
После доработки 13.04.2021 г.
Принята к публикации 19.04.2021 г.

В работе осуществлен синтез гранул брушита и гидроксиапатита (ГА) в матрице хитозана. Установлено, что поверхность гранул обладает пористой шероховатой структурой. По данным ситового анализа получено, что преобладают гранулы с размером 2 мм. При исследовании термических характеристик гранул выявлено, что карбонизация хитозана происходит при $t = 400°C$, масса гранул ГА/хитозан больше массы гранул брушит/хитозан в интервале температур 400–800°C. При изучении биоактивности гранул выявлено, что начальная скорость растворения гранул ГА/хитозан больше, чем брушит/хитозан. Таким образом, при использовании синтезированных материалов в медицине для быстрой доставки ионов кальция на начальном этапе растворения предложено использовать гранулы ГА/хитозан, а для создания биокерамики из полученных материалов лучше использовать гранулы брушит/хитозан.

Ключевые слова: кристаллизация, двухводный дикальцийфосфат, гидроксиапатит, хитозан, композит, морфология, гранулы, термические свойства, растворение

DOI: 10.31857/S0002337X21090098

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно ведутся исследования по созданию и применению материалов медико-биологического назначения [1–3]. Важное место среди биоматериалов занимают металлы, неорганические и углеродные соединения [2], но значительные успехи в области медицинских биоматериалов стимулировали разработку новых веществ, основным компонентом которых являются полимеры [3, 4].

Известно, что биомедицинские имплантаты улучшают качество жизни, увеличивая функциональность основных систем организма. Широко используются имплантаты в области регенерации костной ткани, они находят применение в качестве фрагментов, замещающих разрушенные или удаленные части костей; конструктивных элементов искусственных суставов, крепежей, соединяющих костные разломы [5–7].

Для их изготовления применяют полимеры и композиты с неорганическими наполнителями, в частности гидроксиапатитом (**ГА**) [8, 9]. В качестве полимеров чаще всего используют многочисленные природные соединения: белки, нуклеиновые кислоты, целлюлозу, крахмал, каучук и другие органические вещества, а также искусственно синтезированные полимеры [10, 11].

При этом биопололимеры медицинского назначения не должны оказывать раздражающего, токсичного, канцерогенного воздействия на живые организмы, а также должны выдерживать стерилизующую обработку различными методами и средствами. Именно имплантаты на полимерной основе имеют огромную значимость для современной медицины.

Наибольший интерес в качестве неорганического компонента вызывают ГА (наименее растворимый из фосфатов кальция) и брушит (наиболее растворимый из фосфатов кальция) [11–13].

Деацетилированное производное хитина – хитозан – представляет значительный интерес в практическом и научном аспекте. Преимуществами хитозана являются: биосовместимость, биоактивность, нетоксичность и легкость в производстве химически модифицированных форм [8, 14]. Особые свойства позволяют использовать данный полисахарид в медицине как биокомпозит для создания лекарственных средств [15, 16]. В костной инженерии использование хитозана эффективно в виде композита с ГА или брушитом [17, 18].

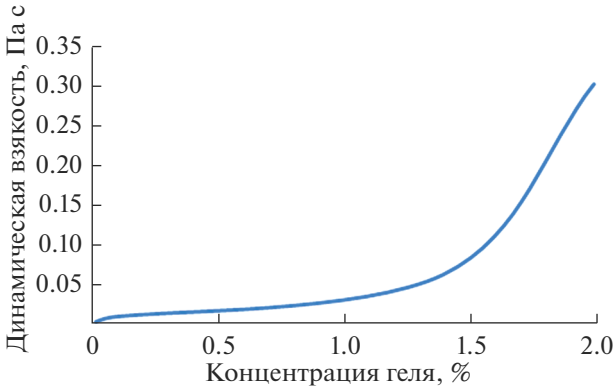

Рис. 1. Зависимость динамической вязкости от концентрации геля.

Композиционные материалы ГА/хитозан и брушит/хитозан характеризуются высокой биосовмсетимостью и биоактивностью, остеоиндуктивностью [17], резорбируемостью [19–21]. Кроме того, данные композиты используются в качестве биологически активного слоя некоторых материалов, из которых состоят имплантаты, таких как нержавеющая сталь, хром-кобальтовые сплавы, титан и т.д. [22].

Целью данной работы является синтез и получение гранул, исследование и сравнение физико-химических свойств композитов на основе фосфатов кальция (ГА, брушит) с добавкой хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза брушита готовили растворы гидрофосфата аммония и нитрата кальция при T = = 298 K объемом 500 мл каждый. Растворы сливали (общий объем раствора составлял 1000 мл) и с помощью магнитной мешалки перемешивали в течение 15 мин. Значение pH поддерживали равным 5.5 ± 0.5, добавляя 15%-ную HNO_3. Уравнение реакции осаждения брушита может быть представлено схемой

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O. \quad (1)$$

Синтез ГА (Ca/P = 1.67) проводили аналогично, но pH системы поддерживали на уровне 12.0 ± ± 0.5 добавлением концентрированного раствора аммиака. Взаимодействие реагентов происходило по реакции

$$10Ca^{2+} + 6HPO_4^{2-} + 10H_2O = \\ = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 8H_3O^+. \quad (2)$$

При смешивании растворов происходило образование осадков белого цвета. После выдерживания каждого раствора в течение 72 ч осадок отфильтровывали и сушили в сушильной камере при T = 353 K до полного удаления воды. Полученные твердые образцы исследовали физико-химическими методами [19, 20].

Разработка методики получения гранул брушита и ГА в полимерной матрице хитозана проводилась методом подбора следующих параметров: концентрация геля на основе хитозана, соотношение твердой фазы и объема геля для смешивания, размер капилляра, раствор для диспергирования суспензии и образования гранул.

Первоначально был получен гель на основе хитозана разной концентрации (0.2, 0.8, 1.4, 2%) (рис. 1).

Видно, что динамическая вязкость гелей возрастает с увеличением концентрации хитозана. Для получения гранул использовали 2%-ный гель хитозана с наибольшей вязкостью – 0.3050 Па с. При подборе соотношения масса фосфата кальция (ГА или брушит) : объем геля хитозана было выяснено, что для гранул на основе брушита оптимальным соотношением является 1 г : 7.5 мл, а для гранул на основе ГА – 1 г : 10 мл. При указанных соотношениях полученные гранулы обладают более качественными характеристиками (сферической формой, механической прочностью). Размер капилляра подбирался таким образом, чтобы достичь оптимальных условий получения гранул. Установлено, что размер капилляра, равный 2 мм, наиболее полно соответствует предъявляемым требованиям.

В качестве раствора для диспергирования суспензии фосфат кальция/гель хитозана был выбран 5%-ный раствор NaOH. При растворении хитозана в уксусной кислоте происходит протонирование его аминогруппы и трансформация его цепей

$$R\text{-}NH_2 + H^+ \rightarrow R\text{-}NH_3^+. \quad (3)$$

При взаимодействии геля хитозана с ГА кристаллы ГА встраиваются между волокнами хитозана через взаимодействие протонированой аминогруппы хитозана с OH^-- и PO_4^{3-}-группами ГА. В результате образуются гранулы сферической формы с регулируемым размером и высокой пористостью.

Для получения гранул брушита в матрице хитозана 1 г брушита смешивали с 7.5 мл 2%-ного геля на основе хитозана. Полученную суспензию брушита в геле хитозана диспергировали шприцом определенного размера в 5%-ный раствор NaOH. Под действием сил поверхностного натя-

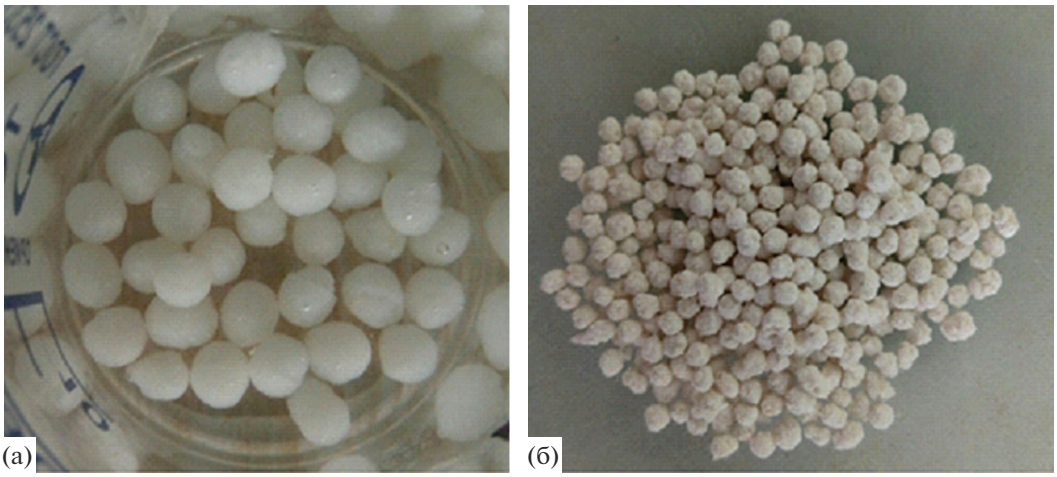

Рис. 2. Гранулы ГА/хитозан, диспергированные в щелочной раствор (а) и высушенные на воздухе (б).

жения образовывались гранулы сферической формы, которые извлекали из щелочного раствора и высушивали на воздухе.

Рентгенофазовый анализ гранул проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Дифрактограммы получали методом порошка в интервале 2θ 10°–60°. Качественный анализ фазового состава образца проводился по данным PDF-2. Предел обнаружения методики составляет 5%.

ИК-спектры получали на спектрофотометре ФСМ 2202 (“Инфраспек”, Россия). Регистрацию спектров проводили в области от 400 до 4000 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$, общее число сканирований 50. Обработку данных осуществляли с использованием программы OriginPro8.0. Предел обнаружения составлял 5%. Изучение морфологии, определение формы гранул проводили методом оптической микроскопии с помощью микроскопа серии xsp-140, расчет размеров кристаллов проводили с помощью программы toup view.

Синтезированные гранулы помещали в сухие, предварительно взвешенные керамические тигли, затем переносили в муфельную печь на 2 ч. Температура прокаливания составляла 473–873 K. После прокаливания тигли охлаждали до $T = 298$ K, а затем взвешивали на аналитических весах, содержимое переносили в специально маркированные контейнеры.

Для изучения кинетических параметров пассивной фазы резорбции гранулы помещали в 100 мл 0.9%-ного NaCl при $T = 298$ K и перемешивали с постоянной скоростью. Значения pCa и pH (pH 150 MI, ООО “Измерительная техника”, Россия) фиксировались через регулярные промежутки времени до выхода аналитического сигнала на плато. Кинетические кривые были обработаны в соответствии с алгоритмами [19]. Математическую обработку всех данных осуществляли с использованием статистических программ Static2 и Statistica.10 из пакета StatSoft.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При диспергировании полученной суспензии в 5%-ный щелочной раствор под действием сил поверхностного натяжения образуется капля (рис. 2а). При этом структура хитозана превращается в компактную конформацию “случайный клубок” и осаждается

$$R\text{-}NH_3^+ + OH^- \rightarrow R\text{-}NH_2\downarrow + H_2O. \quad (4)$$

После извлечения образовавшихся гранул из щелочного раствора их оставляли на воздухе при комнатной температуре для высушивания, при удалении воды в гранулах образовывались поры (рис. 2б). На рис. 3 представлены дифрактограммы, характеризующие фазовый состав гранулированных брушита и ГА в матрице хитозана. Основной минеральной составляющей гранул брушит/хитозан является брушит (2θ = 25.7°, 28.0°, 30.2°, 32.9°, 35.8°, 40.0°). Как видно из дифрактограммы *2*, состав образца представлен фазой ГА (2θ = 25.8°, 31.9°, 39.7°, 46.5°, 49.5°, 53.1°). Методом ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что для гранул брушит/хитозан характерны полосы поглощения, свойственные брушиту и хитозану (рис. 4а). Так, для брушита наблюдаются полосы поглощения, характерные для гидрофосфат-иона, выраженные деформационными колебаниями O–P–O при 560, 573 см$^{-1}$ и валентными колебаниями при 996, 1053 и 1109 см$^{-1}$. Для хитозана

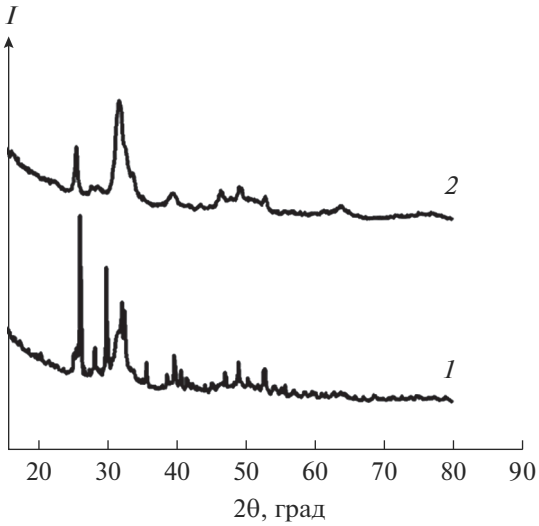

Рис. 3. Дифрактограммы гранул брушит/хитозан (*1*) и ГА/хитозан (*2*).

пик 3295 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям ОН-групп, пик 3182 см$^{-1}$ можно отнести к валентным колебаниям $-NH_2$-групп. Пик 2857 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи С–Н в группах $-CH_2$ и $-CH_3$. Поглощение на частоте 1673 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям (–С=О)-связей в группе CONHR, на частоте 1490 см$^{-1}$ – деформационным колебаниям аминогруппы $-NH_2$. Поглощение на частоте 1405 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи С–N. В составе гранул ГА/хитозан проявляются полосы, обусловленные колебаниями связей О–Р–О в тетраэдрах PO_4^{3-} (рис. 4б). Пики с ν = 1025 и 1109 см$^{-1}$ вызваны антисимметричными валентными колебаниями связи О–Р–О. Интенсивности с максимумами поглощения при 545, 602 и 616 см$^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями О–Р–О. Интенсивные пики с частотами 884 и 1476 см$^{-1}$ относятся к колебаниям CO_3^{2-}-групп. Для хитозана наблюдается слабовыраженный пик с частотой 3548 см$^{-1}$, вызванный колебаниями связи О–Н. При частоте 3337 см$^{-1}$ проявляется валентное колебание группы $-NH_2$. Поглощение на частоте 1658 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям (–С=О)-связей в группе CONHR, на частоте 1405 см$^{-1}$ – деформационным колебаниям аминогруппы $-NH_2$.

Методом оптической микроскопии получены изображения поверхности гранулированного брушита и ГА в полимерной матрице хитозана (рис. 5). Видно, что поверхность гранул имеет пористую шероховатую структуру.

Термогравиметрический анализ гранул проводили в диапозоне температур 200–800°С с шагом 200°С (рис. 6). При 200°С образец брушит/хитозан изменяет массу на 3.95%, а образец ГА/хитозан – на 5.36%, что может быть вызвано удалением кристаллизационной и адсорбционной воды. При температуре 400°С масса гранулированного брушита в матрице хитозана меняется на 18.74% по сравнению с исходной, что свидетельствует о преобразовании брушита в монетит, а также деструкции хитозана. Для композита ГА/хитозан при t = 400°С изменение массы составило 16.10%.

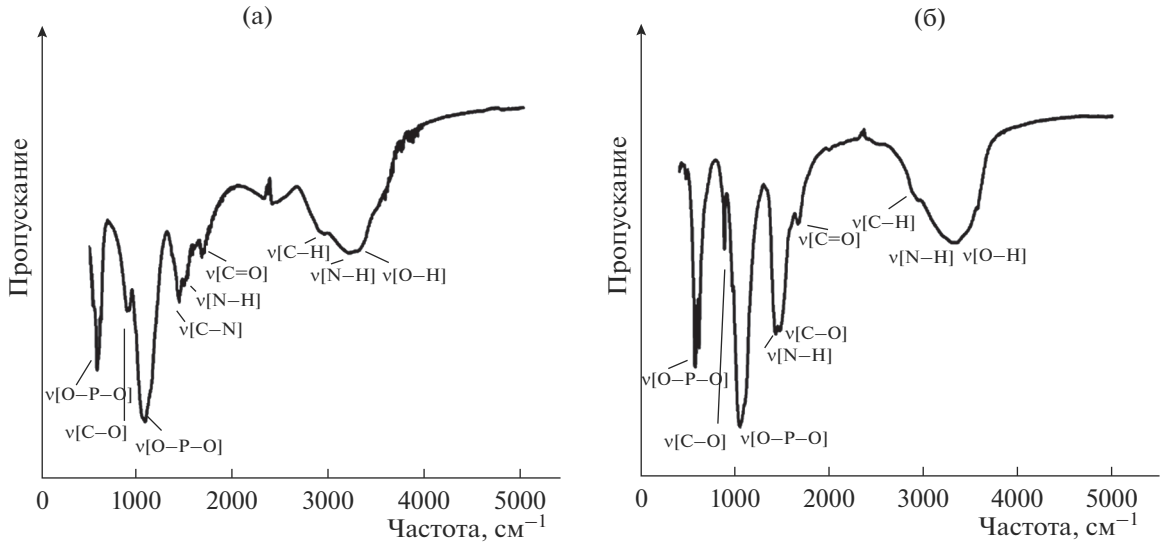

Рис. 4. ИК-спектры гранулированного брушита (а) и ГА (б) в матрице хитозана.

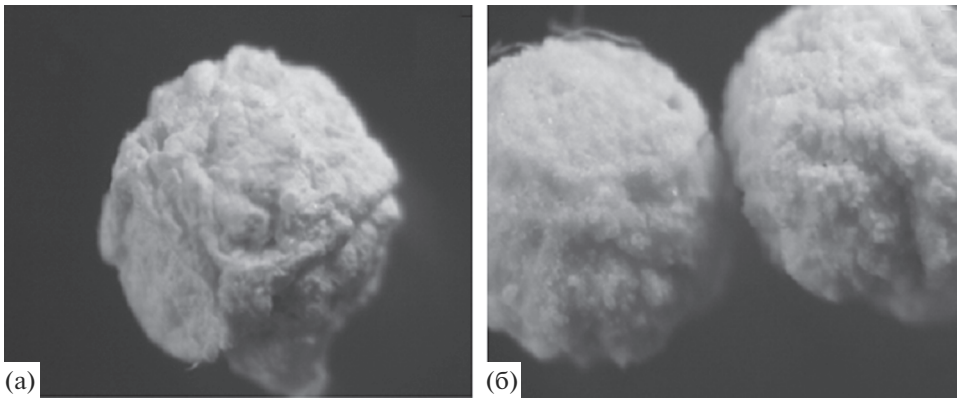

Рис. 5. Микрофотографии гранулированного брушита (а) и ГА (б) в матрице хитозана; ×10.

Значительных изменений с ГА при данной температуре не происходит, изменение массы связано с деструкцией хитозана. При температуре 600°С масса гранулированного композита брушит/хитозан составляет 75.70% от массы гранул до термообработки, а ГА/хитозан – 77.8%. В данных условиях брушит переходит в монетит, а затем в пирофосфат кальция, а для ГА характерно удаление из структуры карбонат-ионов. При 800°С продолжаются процессы, характерные для температуры 600°С, при этом масса образца брушит/хитозан составляет 75.72%, а ГА/хитозан – 75.74%.

В процессе термообработки при каждой температуре фиксировали цвет гранул и изменение сферической формы. Установлено, что гранулы брушит/хитозан и ГА/хитозан сохраняют сферическую форму при всех температурных режимах термообработки. При 400°С гранулы брушит/хитозан приобретают коричневый цвет, а ГА/хитозан – черный. Данное изменение указывает на карбонизацию хитозана. Изменения, вызванные термообработкой материала, фиксировали методом ИК-Фурье спектроскопии (рис. 7). В спектре гранулированного брушита в матрице хитозана при 200°С наблюдается значительное уменьшение интенсивности пика, характерного для связи О–Н в составе кристаллизационной воды (рис. 7а). При 400°С исчезают пики, характерные для валентных колебаний –ОН- и $–NH_2$-групп, а также уменьшается интенсивность пиков, характерных для колебаний связи С–Н (рис. 7б). При 600°С наблюдается исчезновение полос поглощения для связей С–Н, –С=О в группе CONHR, а также полосы поглощения, соответствующей колебаниям аминогруппы $–NH_2$. Полученные данные подтверждают завершение разложения хитозана и переход брушита в пирофосфат кальция (рис. 7в). При 800°С в спектрах присутствуют пики, характерные для пирофосфата кальция (колебания связи О–Р–О с частотой 587, 616, 1039, 1095, 1180 $см^{-1}$ и С–О с частотой 743 $см^{-1}$).

В ИК-спектрах гранулированного ГА в матрице хитозана при 200°С происходит уменьшение интенсивности пика, характерного для колебаний связи О–Н (рис. 7д). При 400°С в ИК-спектрах наблюдается исчезновение пика ОН-группы, уменьшается интенсивность пика, соответствующего колебаниям связи С–Н и С=О. После обработки гранул ГА/хитозан при 600°С происходит исчезновение пика, соответствующего CH_2- и CH_3-группам в структуре хитозана, а также становится слабовыраженным пик колебаний связи С=О. При 800°С присутствуют пики, характерные только для пирофосфата кальция (колебания связей О–Р–О и С–О) (рис. 7з).

По результатам ситового анализа получено, что доля гранул с размером 2 мм больше, чем доля гранул с размером 1 мм.

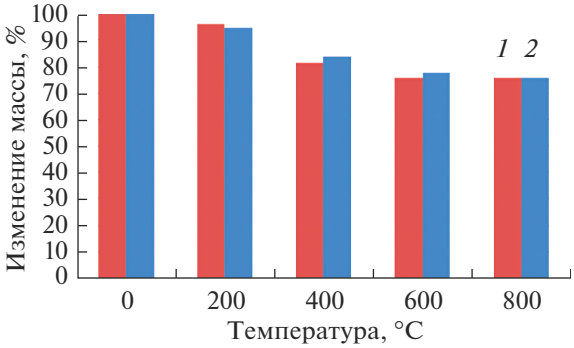

Рис. 6. Изменение массы гранулированного брушита (*1*) и ГА (*2*) в матрице хитозана после термообработки при различных тепловых режимах.

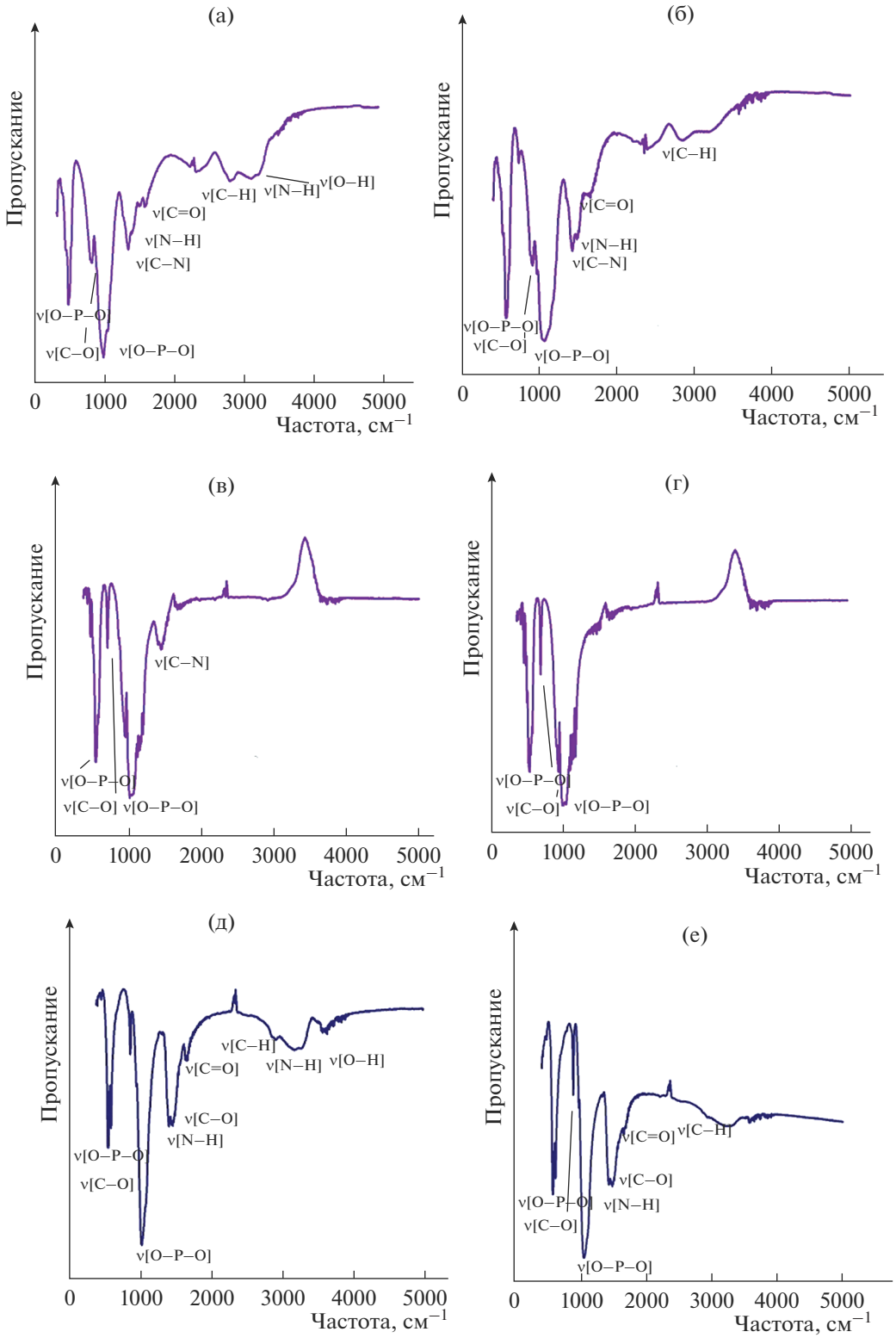

Рис. 7. ИК-спектры гранул брушит/хитозан (а–г) и ГА/хитозан (д–з) после термообработки при 200 (а, д), 400 (б, е), 600 (в, ж), 800°C (г, з).

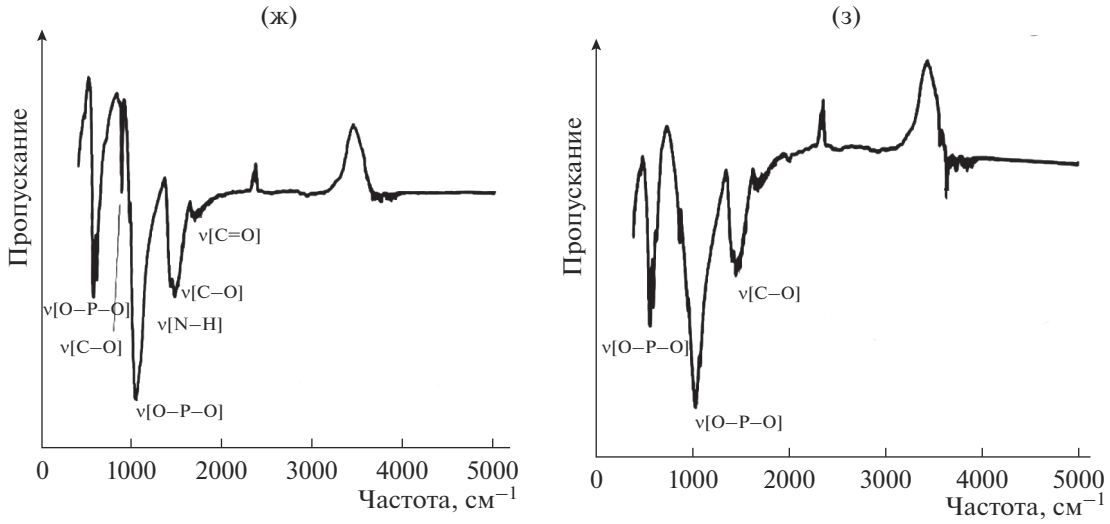

Рис. 7. Окончание.

Растворение гранул брушит/хитозан и ГА/хитозан исследовали в изотоническом растворе в течение 2 ч. При этом фиксировали изменение концентрации ионов кальция в растворе. На рис. 8 представлены зависимости показателя ионов кальция от времени растворения гранул. Полученные кинетические кривые были обработаны, установлено, что экспоненциальная зависимость соответствует кинетике реакции первого порядка, поэтому в качестве количественной меры можно рассматривать начальную скорость растворения (табл. 1), определенную как тангенс угла наклона линейного участка прямой, построенной в координатах pCa–f(τ) (рис. 8).

Из данных зависимостей следует, что концентрация ионов кальция в растворе больше для гранулированного брушита в матрице хитозана по сравнению с гранулированным ГА/хитозан.

Из табл. 1 следует, что начальная скорость растворения композита ГА/хитозан выше, чем брушит/хитозан.

Известно, что хитозан представляет собой катионный полиэлектролит с ионизирующимися аминогруппами, который может образовывать труднорастворимое соединение посредством электростатического притяжения между протонированной аминогруппой хитозана и поливалентной гидрофосфатной группой брушита.

Для композита ГА/хитозан начальная скорость растворения возрастает с увеличением концентрации хитозана, так как в его составе преобладает более растворимый компонент – хитозан.

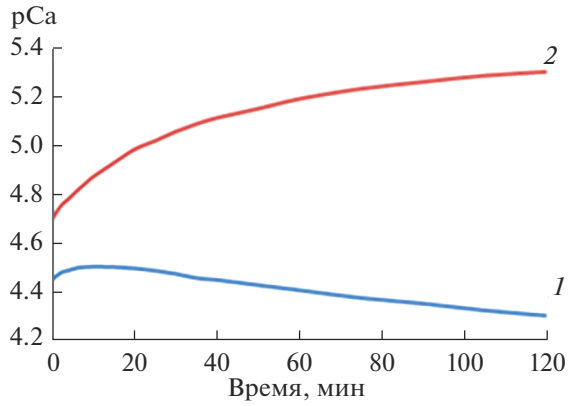

Рис. 8. Зависимости pCa гранулированного брушита (*1*) и ГА (*2*) от времени растворения в 0.9%-ном NaCl.

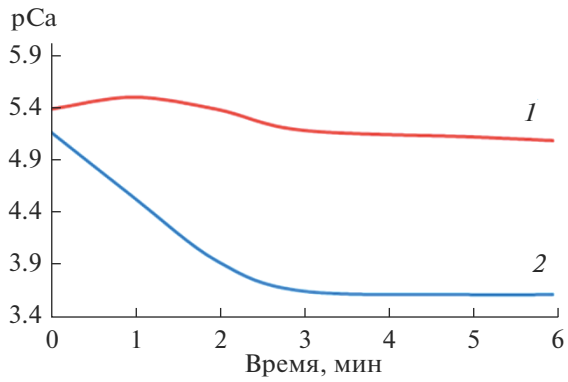

Рис. 9. Зависимости pCa от времени растворения гранул ГА/хитозан (*1*) и брушит/хитозан (*2*) в изотоническом растворе в течение 6 суток.

Таблица 1. Значения начальных скоростей растворения гранул ГА/хитозан и брушит/хитозан в изотоническом растворе

Кинетическое уравнение		Скорость, мин$^{-1}$	
ГА/хитозан	брушит/хитозан	ГА/хитозан	брушит/хитозан
$y = 0.0168x + 4.7134$	$y = 0.0048x + 4.4645$	0.0168	0.0048

Проведено растворение синтезированных гранул в изотоническом растворе в течение 6 суток (рис. 9). Видно, что для гранул ГА/хитозан в первые сутки растворения наблюдается максимум pCa на зависимости pCa–f(τ). Переход ионов кальция из ГА в раствор происходил в течение 5 суток, затем наступило насыщение и концентрация ионов кальция на 6 сутки практически не изменилась. Для гранулированного брушита в матрице хитозана в первые 3 суток наблюдается значительное увеличение концентрации ионов кальция, выделившихся в изотонический раствор, а затем происходит насыщение и кривая выходит на плато.

Таким образом, при использовании гранул в медицинских целях для быстрой доставки ионов кальция на начальном этапе растворения лучше использовать гранулированный ГА в матрице хитозана, а для медленного высвобождения ионов кальция – гранулы брушит/хитозан. При этом более интенсивная биорезорбция характерна для гранул брушит/хитозан.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании морфологии гранул установлено, что их поверхность представлена пористой шероховатой структурой, при использованных режимах преобладает доля гранул с размером 2 мм.

При исследовании термических характеристик гранул установлено, что масса гранул ГА/хитозан после термообработки больше массы гранул брушит/хитозан в интеравале температур 400–800°C, карбонизация хитозана происходит при 400°C.

При исследовании растворимости гранул определено, что начальная скорость растворения композита ГА/хитозан больше, чем брушит/хитозан.

Показано, что при использовании синтезированных материалов в медицине для быстрой доставки ионов кальция на начальном этапе растворения лучше использовать гранулы ГА/хитозан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иорданский А.Л., Бычкова А.В., Сорокина О.Н.* Биоразлагаемые магнитоанизотропные композиты на основе поли(3гидроксибутирата) и хитозана для контролируемого высвобождения лекарственных веществ // Докл. Академии наук. 2014. Т. 457. № 1. С. 61–63.
2. *Chandrasekar A., Sagadevan S., Dakshnamoorthy A.* Synthesis and Characterization of Nanohydroxyapatite (n-HAP) Using the Wet Chemical Technique // Int. J. Phys. Sci. 2013. № 8 (32). P. 1639–1645.
3. *Tas Cuneyt A.J.* Transformation of Brushite ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) to Whitlockite ($Ca_9Mg(HPO_4)(PO_4)_6$) or other CaPs in Physiologically Relevant Solutions // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 4. P. 1200–1206.
4. *Teo A.J.T., Abhinay Mishra, Inkyu Park.* Polymeric Biomaterials for Medical Implants and Devices // J. ACS Biomater. Sci. Eng. 2016. V. 2. № 4. P. 454–472.
5. *Федотов А.Ю., Баринов С.М., Тетерина А.Ю., Фадеева И.В., Комлев В.С.* Композиционный костный цемент в системе фосфаты кальция–хитозан // Докл. Академии наук. 2013. Т. 448. № 4. С. 430–432.
6. *Cen Chen1, Sumi Bang, Younghak Cho, Sahnghoon Lee, Inseop Lee1, Sheng Min Zhang, Insup Noh.* Research Trends in Biomimetic Medical Materials for Tissue Engineering: 3D Bioprinting, Surface Modification, Nano/Micro-Technology and Clinical Aspects in Tissue Engineering of Cartilage and Bone // Biomater. Res. 2016. V. 20. https://doi.org/10.1186/s40824-016-0057-3
7. *Черняков Д.Д., Петрова В.А.* Разработка нанокомпозитных материалов на основе природных полисахаридов для тканевой инженерии. // Инновации в здоровье нации. 2015. С. 481–485.
8. *Тетерина А.Ю., Федотов А.Ю., Егоров А.А., Баринов С.М., Комлев В.С.* Формирование микроструктуры пористых костных цементов системы фосфаты кальция–хитозан // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 449–452.
9. *Сафронова Т.В., Садилов И.С., Чайкун К.В., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю.* Синтез монетита из гидроксиапатиата кальция и монокальцийфосфата моногидрата в условиях механической активации // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 916–922.
10. *Safronova T.V., Putlyayev V.I., Knotko A.V., Filippov Ya.Yu., Klimashina E.S., Ryzhov A.P., Saidzhonov B.M.* Powder Mixtures Based on Calcium Hydroxyapatite and Sodium Salts // Inorg. Mater. 2018. V. 9. № 4. P. 726–731.

11. *Ezhova Zh.A., Koval E.M., Zakharov N.A., Kalinnikov V.T.* Synthesis and Physicochemical characterization of nanocrystalline chitosan_containing calcium carbonate apatites // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 6. P. 841–846.
12. *Tsyganova A.A., Golovanova O.A.* Synthesis of a Composite Material Based on a Mixture of Calcium Phosphates and Sodium Alginate // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 11. P. 1156–1161.
13. *Izmailov R.R., Golovanova O.A., Tserikh Y.V., Drozdov V.A., Leont'eva N.N.* Crystallization Specifics of Carbonate-Hydroxylapatite in the Presence of Strontium-Containing Agents // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 7. P. 817–821.
14. *Федотов А.Ю., Баринов С.М., Фадеева И.В., Егоров А.А., Петракова Н.В., Усачев М.А., Комлев В.С.* Синтез фосфатов кальция на макромолекулах хитозана в присутствии аминокислот // Докл. Академии наук. 2013. Т. 451. С. 533–538.
15. *Jiang L. et al.* Preparation and Properties of Nanohydroxyapatite/Chitosan/Carboxymethyl Cellulose Composite Scaffold //Carbohydrate Polym. 2008. V. 74. №. 3. P. 680–684.
16. *Islam S., Rahman Bhuiyan M.A., Islam M.N.* Chitin And Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering // J. Polym. Environ. 2017. № 25. P. 854–866.
17. *Камская В.Е.* Хитозан: структура, свойства и использование // Научное обозрение. Биологические науки. 2016. № 6. С. 36–42.
18. *Тетерина А.Ю., Егоров А.А., Федотов А.Ю., Баринов С.М., Комлев В.С.* Модифицирование костных цементов в системе фосфаты кальция–хитозан керамическими и альгинатными гранулами // Докл. Академии наук. 2015. Т. 461. С. 546–554.
19. *Malikova T.V., Golovanova O.A., Chikanova E.S.* Physicochemical Properties of Calcium Phosphate-Chitosan Composites and Scaffolds // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 9. P. 957–964.
20. *Fadeeva T.V., Golovanova O.A.* Physicochemical Properties of Brushite and Hydroxyapatite Prepared in the Presence of Chitin and Chitosan // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 847–856.
21. *Бакунова Н.В., Баринов С.М., Комлев В.С., Смиронов В.В., Федотов А.Ю.* Пористые хитозановые матриксы, армированными биоактивными соединениями кальция для восстановления костной ткани // Журн. Научные ведомости. Сер.: математика, физика. 2011. № 11 (106). 5 с.
22. *Golovanova O.A., Zaits A.V.* Biomimetic Coating of a Titanium Substrate with Silicon-Substituted Hydroxyapatite // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1124–1130.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 1008–1017

УДК 666.3.022:542.65:546.41'33'18

СИНТЕЗ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ $Ca_{3-x}Na_{2x}(PO_4)_2$ В НЕВОДНОЙ СРЕДЕ ДЛЯ СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ БИОКЕРАМИКИ

© 2021 г. Д. С. Ларионов[1], П. В. Евдокимов[1, 2], А. В. Гаршев[1, 2], Д. А. Козлов[1], В. И. Путляев[1, 2, *]

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

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

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

Поступила в редакцию 02.12.2020 г.
После доработки 24.04.2021 г.
Принята к публикации 25.04.2021 г.

Проведено сравнение способов синтеза трикальцийфосфата (ТКФ) β-$Ca_3(PO_4)_2$ и замещенных фосфатов кальция $Ca_{3-x}Na_{2x}(PO_4)_2$ ($x = 0.5$ и 1 – твердый раствор *A* и натриевый ренанит β-$CaNaPO_4$ соответственно) осаждением и золь–гель-методом в среде этиленгликоля (ЭГ). Охарактеризованы фазовый состав и микроморфология порошков синтезированных фосфатов. При температурах выше 110°C и медленном добавлении (ди)гидрофосфата аммония к этиленгликоляту кальция из растворов осаждается кристаллический β-ТКФ (средний размер частиц менее 200 нм). При синтезе замещенных фосфатов натрия-кальция сольволиз натриевых фосфатов препятствует конгруэнтному осаждению и требует корректировки состава раствора; осажденный из раствора этилата натрия и этиленгликолята кальция в ЭГ (мольное соотношение более 2) порошок при 800°C кристаллизуется в структуре ренанита (размер частиц менее 500 нм). В рамках золь–гель-синтеза в качестве фосфатного компонента применен триэтилфосфат (ТЭФ); для гелеобразования использованы сольволиз ТЭФ в ЭГ и образование сложноэфирных полимеров при взаимодействии лимонной кислоты с ЭГ (метод Печини). Продукты термолиза гелей при 600–800°C содержат значительные количества остаточного углерода. Гранулометрические характеристики и спекаемость порошков фосфатов кальция, осажденных из растворов в ЭГ, позволяют применять их для наполнения фотосуспензий, используемых при формировании остеокондуктивной биокерамики с помощью стереолитографической 3*D*-печати.

Ключевые слова: биокерамика, фосфаты кальция-натрия, трикальцийфосфат, ренанит, неводные растворители, этиленгликоль, осаждение, золь–гель-синтез, 3*D*-печать

DOI: 10.31857/S0002337X21090104

ВВЕДЕНИЕ

Резорбируемые фосфаты кальция представляют значительный интерес в качестве неорганической основы материалов, предназначенных для регенерации костной ткани [1]. С точки зрения выбора химического состава, переход к резорбируемым фосфатам – это переход от гидроксиапатита (**ГА**) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ к фосфатам с меньшим отношением Ca/P – трикальцийфосфату (**ТКФ**) β-$Ca_3(PO_4)_2$ [2] или его замещенным аналогам $Ca_{3-x}M_{2x}(PO_4)_2$ (M = Na, K) [3]. В системах $Ca_3(PO_4)_2$–$CaMPO_4$ в зависимости от состава и температуры синтеза возможно образование фаз на основе как ТКФ, так и низкотемпературной β-$CaMPO_4$ и высокотемпературной α-$Ca_{3-x}M_{2x}(PO_4)_2$ фаз со структурой ренанита, обладающих большей резорбируемостью (растворимостью) по сравнению с ТКФ [4–8]. Дополнительный фактор, влияющий на растворимость, – размер кристаллитов [9], что обуславливает закономерный интерес к синтезу наноразмерных порошков.

Порошки резорбируемых фосфатов используют в качестве наполнителей при создании композитов или формируют из них биокерамику. В любом случае имплантат должен обладать остеокондуктивными свойствами (способностью к прорастанию кости в имплантат), обусловленными связной системой макропор с размерами не менее 100 мкм [10]. Универсальным методом формирования такой структуры является 3*D*-печать, в частности, стереолитография, обладающая

высоким пространственным разрешением [11]. Существуют определенные требования к гранулометрическому составу порошков фосфатов, используемых в стереолитографической печати: оптимальный средний размер частиц 100–500 нм, узкое распределение частиц по размерам, регулярный габитус частиц [12]. Таким образом, синтез субмикронных порошков резорбируемых фосфатов востребован и с точки зрения их дальнейшего формования в макропористый имплантат.

В отличие от ГА резорбируемые фосфаты со структурой ТКФ и ренанита не могут быть синтезированы осаждением из раствора, а являются, в большинстве работ, продуктами высокотемпературных твердофазных реакций, что неизбежно приводит к крупнозернистым порошкам с широким распределением частиц по размерам [9, 13]. Альтернативой твердотельному (керамическому) синтезу являются процессы в неводных средах, например, осаждение из неводных растворов и золь–гель-процесс [14]. В литературе есть сведения о синтезе ТКФ в водно-метанольных [15] и водно-этиленгликольных растворах [16, 17]. Ранее нами был предложен синтез нанокристаллического ТКФ осаждением из неводных этиленгликольных растворов по схеме

$$3\left(C_2H_4(OH)O\right)_2Ca + 2AH_2PO_4 \rightarrow \\ \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + \ldots, \quad (1)$$

где A=H, NH_4, Ca/2 [18]. Однако применимость такого подхода для синтеза ренанитов заданного состава неочевидна.

Схемы золь–гель-синтезов разработаны в основном для ГА, причем как для водных [19], так и для водно-органических растворов [20]. В отношении синтеза ТКФ сведений практически нет [21], и, насколько нам известно, их нет для фосфатов со структурой ренанита. Основные проблемы золь–гель-синтеза фосфатов кальция связаны с выбором эффективного гелеобразующего агента и фосфатного компонента [14, 22]. Последний не должен вступать в реакцию с солью кальция и вызывать преждевременное осаждение фосфата с образованием грубодисперсной суспензии. Довольно часто в качестве фосфатного реагента выбирают алкилфосфаты $(RO)_{3-n}(OH)_nP{=}O$ (n = 0, 1, 2) [20, 22, 23] и алкилфосфиты $(RO)_3P$ [14]; они же выступают и в роли гелеобразователей. Успех золь–гель-синтеза (полнота гелеобразования) напрямую зависит от скорости гидролиза, что определяется скоростью гидролиза фосфатного гелеобразователя. Определенную роль (сопоставимую с таковой в случае классического золь–гель-синтеза по методу Печини [24]) в образовании олигомеров играет мостиковый координирующий растворитель – этиленгликоль (**ЭГ**) $HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$, способный координировать катион кальция и образовывать сложноэфирную связь. Следует, однако, отметить, что способность к гелеобразованию у алкилфосфорных соединений значительно хуже, чем у таких классических гелеобразующих агентов, как, например, тетраэтоксисилан (**ТЭОС**) или алкоголяты титана.

Целью данной работы стало изучение возможности синтеза нанокристаллических порошков замещенных фосфатов кальция $Ca_{3-x}Na_{2x}(PO_4)_2$ заданного химического и фазового составов в среде неводного растворителя (ЭГ) методами осаждения и золь–гель для их последующего использования при изготовлении остеокондуктивных (макропористых) костных имплантатов стереолитографической 3*D*-печатью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез этиленгликолятов кальция и натрия. Гидрид кальция (Русхим № 4857) помещали в безводный ЭГ (Sigma-Aldrich № 293237-1L, 200–1000 ppm воды по Фишеру). Синтез проводили согласно реакции (2) до полного растворения гидрида кальция при слабом нагревании; при этом раствор приобретал слабый желтоватый оттенок

$$CaH_2 + 2\left(C_2H_4\right)(OH)_2 \rightarrow \\ \rightarrow \left(C_2H_4(OH)O\right)_2Ca + 2H_2\uparrow. \quad (2)$$

Этилат натрия (Sigma-Aldrich № 156248-500G) растворяли в безводном ЭГ, при этом проходил его сольволиз по реакции (3); раствор имел слабый желтоватый оттенок

$$NaOC_2H_5 + \left(C_2H_4\right)(OH)_2 \rightarrow \\ \rightarrow C_2H_4(OH)ONa + C_2H_5OH. \quad (3)$$

Получение раствора алкилфосфатов в ЭГ. Оксид фосфора(V) (Sigma-Aldrich, 214701-500G) растворяли при охлаждении в безводном ЭГ (соотношение P_2O_5 : спирт = 0.1 моль вещества на литр растворителя) с получением смеси моно- и диалкилфосфатов

$$P_2O_5 + \left(C_2H_4\right)(OH)_2 \rightarrow \\ \rightarrow \left(\left(C_2H_4\right)(OH)O\right)_2(OH)P{=}O + \\ + \left(\left(C_2H_4\right)(OH)O\right)(OH)_2P{=}O. \quad (4)$$

Синтез замещенных фосфатов кальция осаждением в ЭГ. Для проведения синтеза коммерческий $NH_4H_2PO_4$ (Sigma-Aldrich № 216003-500G) служил в качестве фосфатного реагента. Кальцийсодержащим реагентом являлся полученный ранее этиленгликолят кальция (раствор 0.2M). В

качестве источника натрия использовали раствор этилата натрия (раствор 0.2М). Дигидрофосфат аммония растворяли в ЭГ при температуре 60–80°С (0.05М). Ранее нами обсуждался вопрос о превращении гидрофосфата аммония в дигидрофосфат при нагревании выше 110°С и связанное с этим заметное увеличение растворимости фосфата (0.6 г при 25°С и 1.8 г в 100 г ЭГ при 80°С) [18]. При температурах 25–150°С растворы быстро сливали или медленно добавляли (≈0.5 мл/мин) друг к другу

$$3(C_2H_4(OH)O)_2Ca + 2NH_4H_2PO_4 \rightarrow \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6C_2H_4(OH)_2 + 2NH_3\uparrow, \quad (5)$$

$$(C_2H_4(OH)O)_2Ca + NaO(OH)C_2H_4 + + NH_4H_2PO_4 \rightarrow CaNaPO_4\downarrow + + 3C_2H_4(OH)_2 + NH_3\uparrow. \quad (6)$$

Осадок перемешивали при температуре сливания в течение 0.25–2 ч, осаждали центрифугированием, промывали этиловым спиртом, а затем высушивали в сушильном шкафу при температуре 90°С в течение суток.

Осаждение фосфатов кальция из растворов в ЭГ проводили в трехгорлой колбе с обратным холодильником и термометром при перемешивании магнитной мешалкой, фосфатный реагент вводили при помощи капельной воронки.

Синтез замещенных фосфатов кальция методом золь–гель. Для синтеза использовали коммерческие трибутилфосфат (**ТБФ**) и триэтилфосфат (**ТЭФ**) (Sigma-Aldrich № 216003-500G) в качестве фосфатных реагентов. Кальцийсодержащим реагентом служил полученный ранее этиленгликолят кальция (раствор 0.2М), источником натрия – предварительно полученный этилат натрия (раствор 0.2М в ЭГ). Эфиры фосфорной кислоты растворяли в ЭГ при комнатной температуре (0.05М). Далее растворы этиленгликолята кальция и этилата натрия сливали, а к полученному раствору добавляли избыток раствора лимонной кислоты (Sigma-Aldrich 27487-250G-F) в ЭГ (0.1М) и нагревали до 90°С. В случае выпадения осадка добавляли раствор лимонной кислоты. После этого добавляли рассчитанное количество раствора фосфорного эфира и нагревали до 150°С. В ходе длительного упаривания происходило потемнение раствора и постепенное гелеобразование. Полученные гели дополнительно высушивали и подвергали термической обработке при 600°С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съемка осуществлялась в режиме на отражение (геометрия Брэгга–Брентано) в кварцевых кюветах без усредняющего вращения с использованием Cu$K_{ср}$-излучения. Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Распределение частиц по размерам находили методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano ZS в диапазоне 0.3 нм–10 мкм, а также на приборе лазерной дифракции Fritsch Analysette-22 в диапазоне 0.2 мкм–100 мкм.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проведены на растровых электронных микроскопах с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP и NVision 40 (Carl Zeiss, Германия). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 2–21 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при увеличениях до 200000×. Для оценки однородности распределения фаз и элементного состава образцов проводили РСМА при помощи электронного микроскопа NVision 40, снабженного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy+ (Oxford Instruments, Великобритания), а также при помощи электронного микроскопа Leo SUPRA0VP, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющих напряжениях 15–21 кВ.

Содержание воды в растворителях определяли на кулонометрическом титраторе 756 KF Coulometer (metrohm ion analysis) по методу Фишера.

Расчет геометрической плотности высушенных на воздухе образцов в виде столбиков (после проведения шлифовки для механических испытаний) осуществляли, измеряя массу образцов (с точностью до 10^{-4} г) и линейные размеры (с точностью до 10 мкм, микрометр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез замещенных фосфатов кальция-натрия осаждением из этиленгликольных растворов

Синтез ТКФ. Гидрид кальция растворяли в ЭГ по реакции (2) исходя из концентрации 0.2М в течение суток вплоть до полного растворения. Реакция протекает медленно, с постепенным выделением водорода, без нагрева реакционной смеси. Фосфаты аммония предварительно сушили, затем измельчали в планетарной мельнице, после чего готовили растворы исходя из концентрации 0.05М. Этилат натрия растворяли в ЭГ из расчета концентрации 0.2М. В результате быстрого растворения образовывался слегка желтоватый раствор.

Основные черты схемы, описываемой реакцией (1), в случае синтеза ТКФ: сохранение стехиометрии исходных растворов в стехиометрии осадка; плохая растворимость фосфатов кальция в ЭГ – в принципе, позволяют синтезировать осаждением в среде ЭГ замещенные фосфаты $Ca_{3-x}Na_{2x}(PO_4)_2$. Однако наши предыдущие попытки [18] синтезировать натриевый ренанит $CaNaPO_4$ по реакции

$$(C_2H_4(OH)O)_2Ca + HCOONa + NH_4H_2PO_4 \rightarrow \rightarrow CaNaPO_4\downarrow + 2C_2H_4(OH)_2 + HCOONH_4, \quad (7)$$

а также замещенный фосфат произвольного состава

$$(3-x)(C_2H_4(OH)O)_2Ca + 2xHCOONa + + 2NH_4H_2PO_4 \rightarrow Ca_{3-x}Na_{2x}(PO_4)_2\downarrow + + (6-2x)C_2H_4(OH)_2 + + 2xHCOONH_4 + (2-2x)NH_3 \quad (8)$$

не привели к успеху. В определенной степени это отражает и безуспешную попытку осадить ортофосфат натрия Na_3PO_4, используя те же реагенты, что и в реакциях выше. Поскольку константа автопротолиза для ЭГ $pK_s = 15.6$ ближе к таковой для воды, чем, скажем, для этилового спирта (14 и 19.14 соответственно) [25], то для гидролизуемых солей возможно протекание сольволиза в ЭГ

$$Na_3PO_4 + C_2H_4(OH)_2 \leftrightarrow \leftrightarrow C_2H_4(OH)ONa + Na_2HPO_4. \quad (9)$$

По данным, приведенным в [26], константа равновесия (9) может быть оценена как $K_{гидр} \approx \approx 5.7 \times 10^{-3}$ при 30°C (оценка исходя из $K_{гидр} = = K_s(ЭГ)/K_{a3}(H_3PO_4)$ дает близкую по порядку величину 5.4×10^{-4}) и 3.5×10^{-3} при 197°C. Таким образом, реакция сольволиза слабо экзотермична (исходя из вышеприведенных данных $\Delta_{сольв}H^\circ \approx \approx -8.6$ кДж) и сдвиг равновесия (9) влево может быть достигнут при нагревании и введении в реакционную смесь избытка этиленгликолята натрия. При повышении температуры растут растворимости обоих фосфатов натрия (причем растворимость Na_3PO_4 превышает таковую для Na_2HPO_4), а растворимость $C_2H_4(OH)ONa$ падает [26]

$$3C_2H_4(OH)ONa + NH_4H_2PO_4 \rightarrow \rightarrow Na_3PO_4 + 3C_2H_4(OH)_2 + NH_3. \quad (10)$$

Чтобы проверить возможность осаждения ортофосфата натрия добавляли раствор дигидрофосфата аммония к раствору этиленгликолята натрия исходя из стехиометрии реакции (10). В ходе реакции происходило небольшое помутнение раствора, при центрифугировании которого образовывалось незначительное количество аморфного осадка. Полное высушивание полученного продукта указывало на малую степень осаждения. Важно отметить, что при остывании раствора происходило постепенное растворение осадка, что несколько противоречит данным [26] об увеличении растворимости фосфатов натрия при нагревании. Возможным решением проблемы будет использование концентрированных растворов прекурсоров, в первую очередь этилата натрия, что увеличит пересыщение раствора, с одной стороны, и сдвинет равновесие (9) в сторону осаждения фосфата натрия – с другой.

Синтез натрийзамещенных фосфатов кальция осаждением из этиленгликольных растворов. Синтез натриевого ренанита проводили согласно реакции (6), а состава, отвечающему фазе *A* $Ca_{3-x}Na_{2x}(PO_4)_2$ ($x = 0.5$) – при одновременном протекании реакций (5) и (6). Для этого приготовленный раствор дигидрофосфата аммония добавляли к раствору, содержащему этиленгликоляты кальция и натрия в заданном соотношении. Температура принимающего раствора составляла 110°C, время добавления варьировалось от 15 до 120 мин. После окончания сливания растворов полученная реакционная смесь перемешивалась в течение 10 мин, после чего происходило центрифугирование, промывание этиловым спиртом и сушка в течение 24 ч при 90°C.

Согласно данным РФА (рис. 1) можно сделать вывод о возможности образования кристаллического ренанита уже при температуре синтеза. Тем не менее, уже на стадии получения осадков заметна примесь ГА. Термическая обработка полученных образцов приводит по этой причине к образованию заметной доли β-ТКФ. Образование ГА несомненно указывает на остаточное количество воды в составе растворителей и исходных веществ. Взаимодействие же ГА с ренанитом при высоких температурах может приводить к увеличению доли ТКФ в конечном составе керамики.

Растворимость натриевых солей как в воде, так и, частично, в ЭГ может приводить к отклонению состава керамики от ожидаемого соотношения Ca/Na. На это также указывают данные проведенного элементного анализа (РСМА), согласно которым общее содержание натрия примерно в два раза ниже содержания кальция в образце. Был проведен синтез ренанита с избытком (в том числе, четырехкратным) этиленгликолята натрия относительно стехиометрического состава. По результатам РФА (рис. 2) можно сделать вывод о необходимости использования избытка источника натрия при получении натрийзамещенных фосфатов кальция осаждением из растворов в ЭГ.

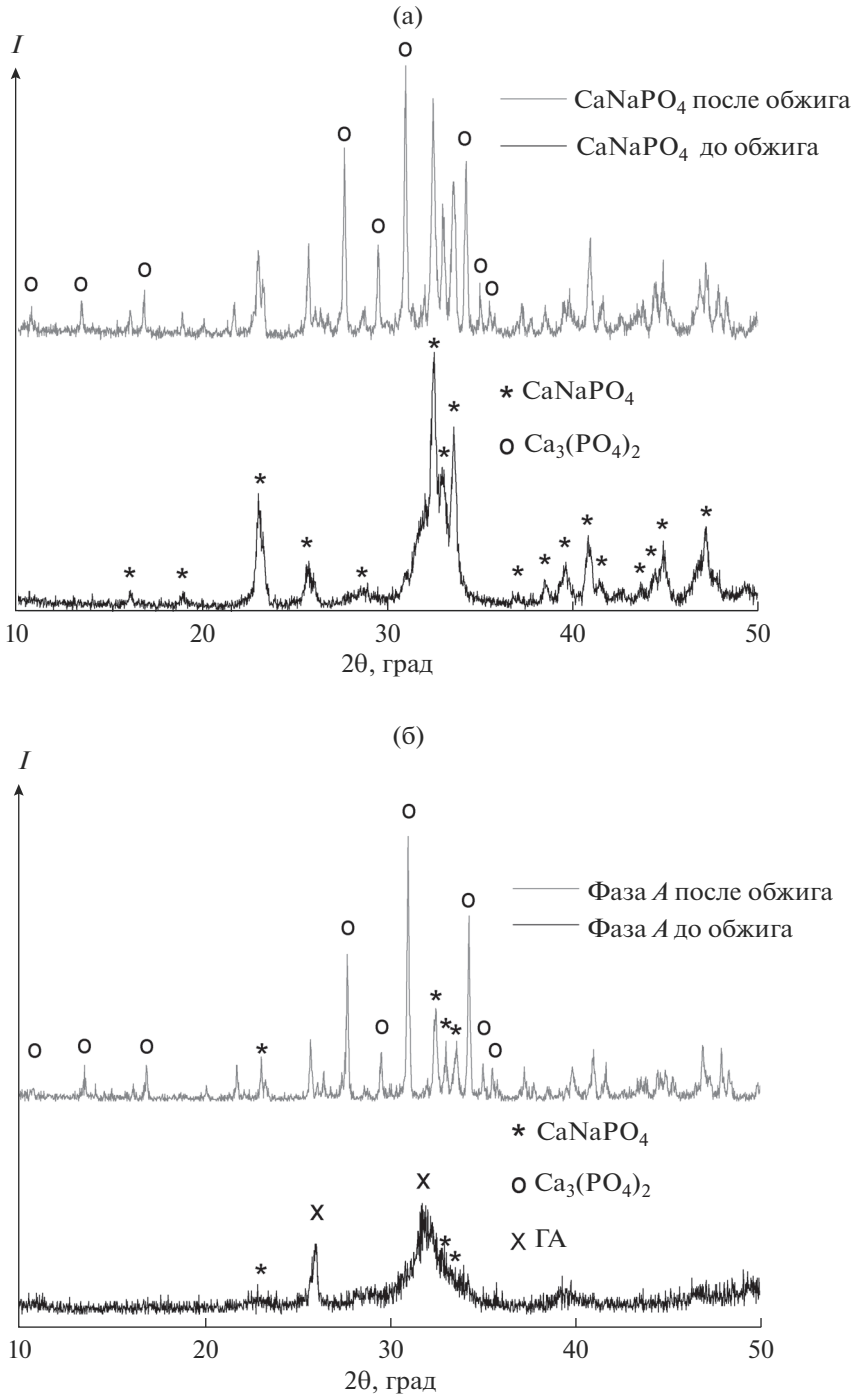

Рис. 1. Рентгенограммы полученных порошков состава, соответствующего ренаниту (а), фазе *A* (б), до и после обжига.

По данным РЭМ (рис. 3) можно сделать вывод о наличии выраженной сферической формы частиц, отвечающих фазе ренанита (рис. 3а–3в), при этом можно отметить рост размера частиц при увеличении времени реакции. Необходимо также отметить и наличие кристаллитов пластинчатой формы, характерной для ТКФ и ГА. Наиболее ярко она проявляется для осадков, отвечающих фазе *A*. По данным динамического светорассеяния для порошков, полученных при разном времени сливания (рис. 4), можно сделать вывод о постепенном увеличении размера частиц с увеличением времени синтеза, что может быть использовано при направленном синтезе частиц заданных размера и формы. По данным РЭМ, в керамических образцах (рис. 5) присутствуют хорошо оформленные

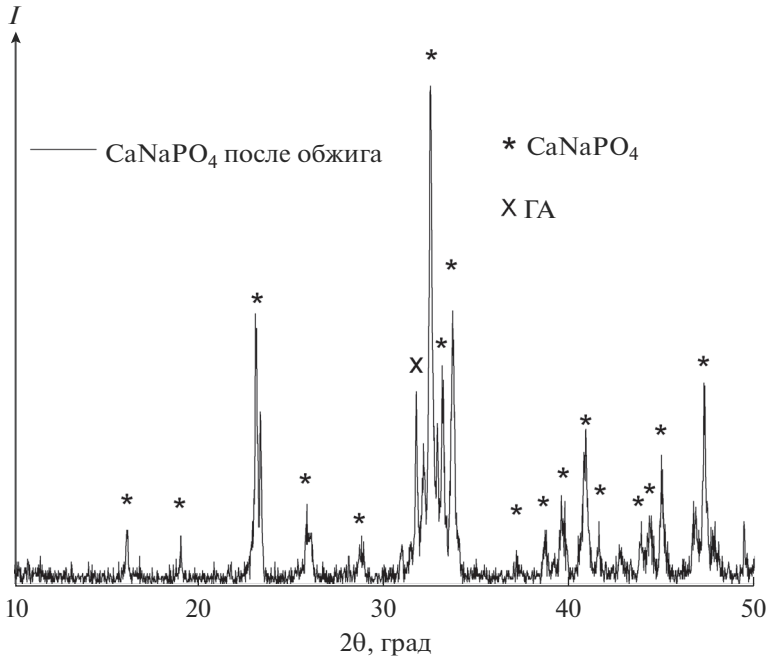

Рис. 2. Рентгенограмма порошка, обожженного при 1000°C, полученного осаждением в избытке этиленгликолята натрия.

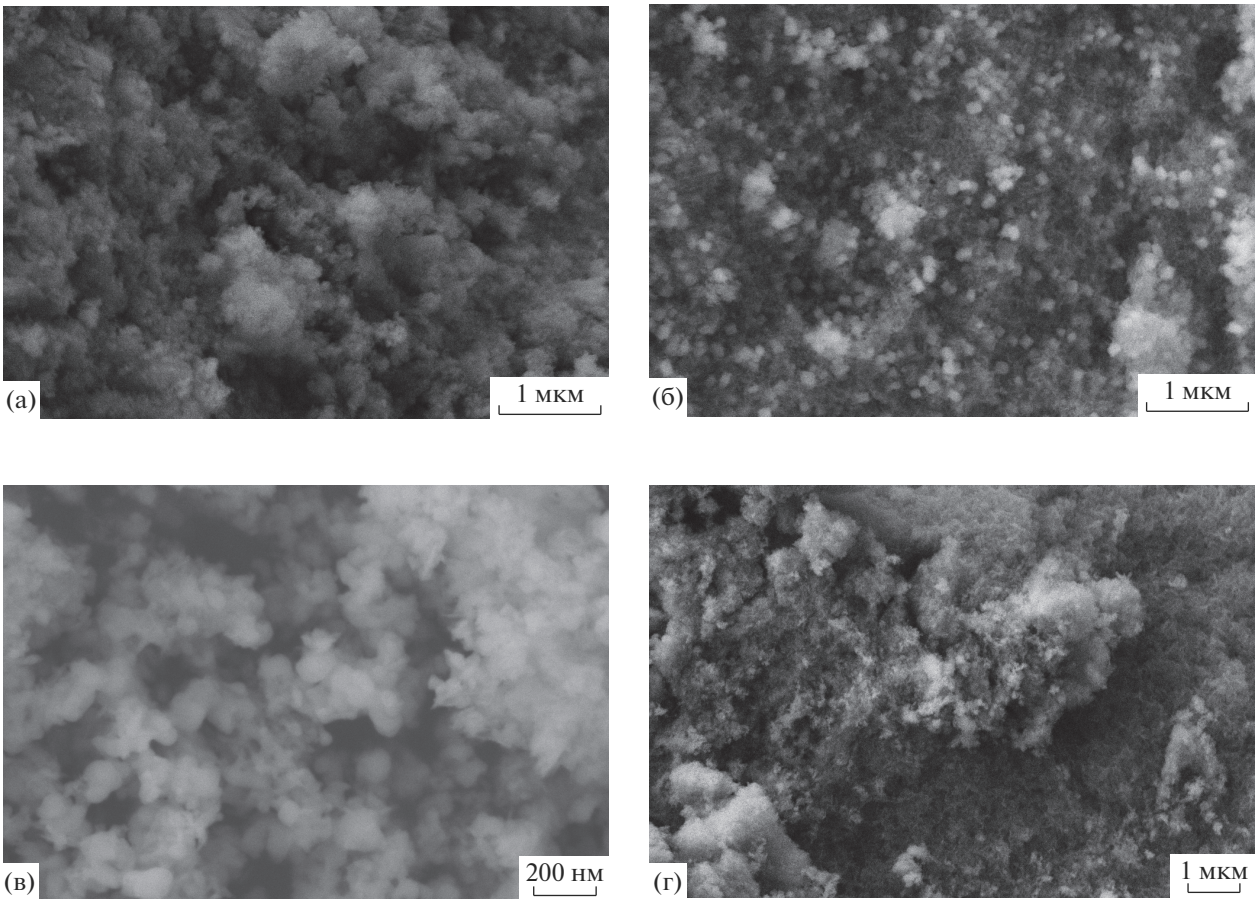

Рис. 3. Микрофотография порошка, полученного по реакции осаждения в течение 30 мин (а); РЭМ-изображение образца, полученного осаждением в течение 120 мин (б); сравнение формы частиц ренанита (в) и состава, отвечающего фазе *A* (г).

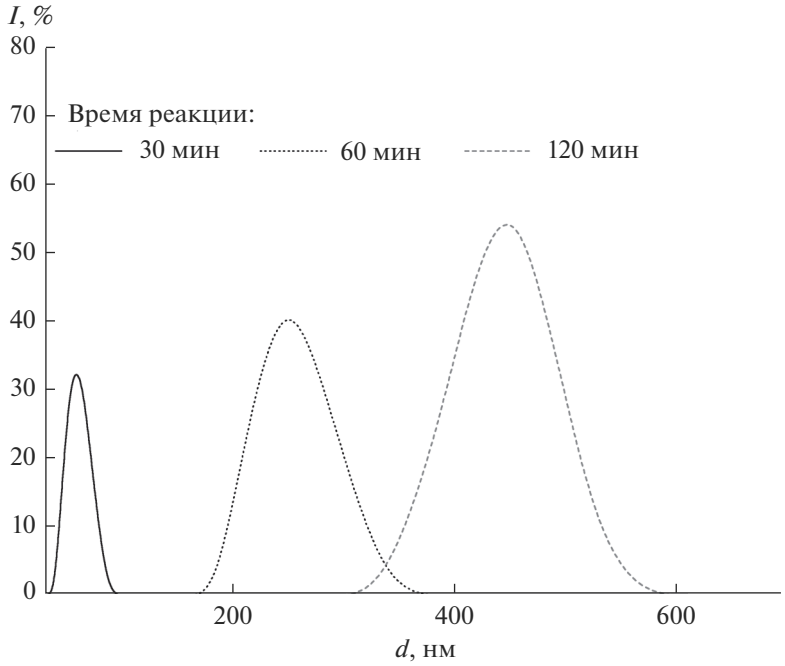

Рис. 4. Данные динамического светорассеяния для осадков, полученных с разной скоростью протекания реакции.

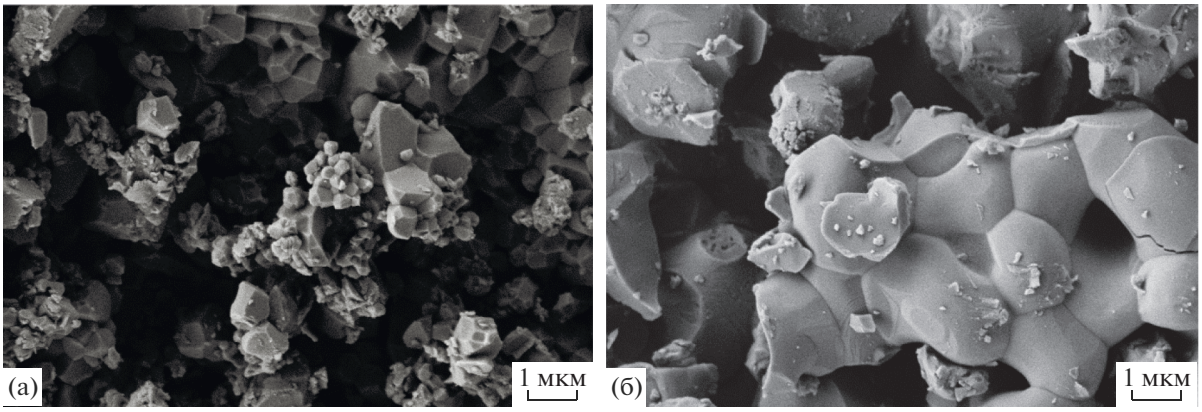

Рис. 5. Микрофотографии образцов, полученных обжигом осадков, составы которых отвечают ренаниту (а) и фазе *A* (б).

частицы субмикронного размера (от 200 до 500 нм для ренанита и около 1 мкм для ТКФ).

Синтез замещенных фосфатов кальция-натрия методом золь–гель. Золь–гель-метод был опробован с использованием разных источников фосфора – растворов ТЭФ, ТБФ и пентаоксида фосфора в ЭГ (по реакции (4)). Источниками кальция служили помимо этиленгликолята кальция ацетат и нитрат кальция. Выбор солей кальция обусловлен возможностью образования кислот, что может способствовать катализу процессов этерификации.

В случае использования алкилфосфатов на основе пентаоксида фосфора и ЭГ при незначительном нагревании происходило выпадение осадка фосфата кальция, что может свидетельствовать о большой реакционной способности таких фосфатных прекурсоров. В случае ТЭФ и ТБФ осаждение отсутствовало, что говорит о термической устойчивости эфиров. Это позволило нагреть реакционные смеси до более высоких температур и провести упаривание. В обоих вышеописанных подходах не происходило образования геля (в отличие от данных [20]), поэтому было решено применить метод Печини, использующий лимонную

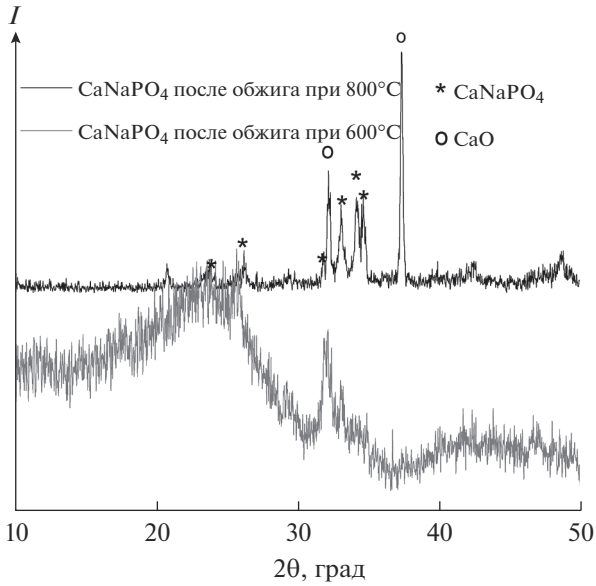

Рис. 6. Рентгенограммы образцов, полученных термолизом гелей при 600 и 800°C.

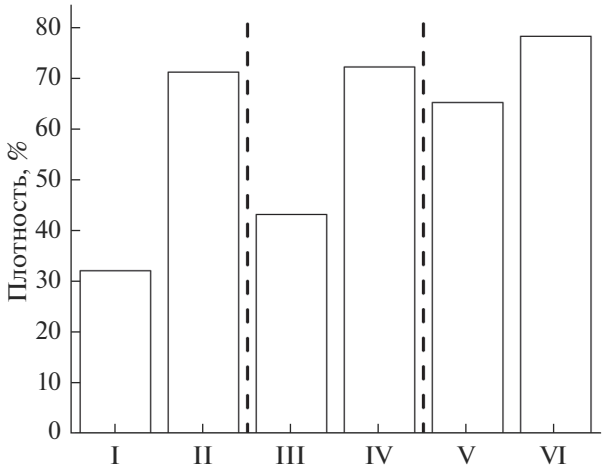

Рис. 7. Изменение плотности при спекании керамики из ренанита: I и III – порошок, полученный синтезом в ЭГ при 110°C (перемешивание 2 ч, сушка при 90°C) (I) и методом Печини (обжиг 600°C, 2 ч) (III), II и IV – образцы I и III после обжига при 1000°C в течение 2 ч соответственно; V и VI – ренанит, синтезированный твердофазным методом при 900°C и обожженный при 1000°C в течение 2 ч соответственно.

кислоту. Это позволит избежать выпадения осадка за счет комплексообразующего действия цитрат-ионов на катионы кальция и будет способствовать гелеобразованию.

Для проведения синтеза в модификации Печини использовали коммерческие ТБФ и ТЭФ в качестве фосфатных реагентов, выбор которых был обусловлен прочностью молекул этих алкилфосфатов, что позволяет избежать преждевременного образования осадка фосфата кальция и, следовательно, неравномерного распределения компонентов в конечном продукте. В ходе длительного упаривания происходило постепенное потемнение раствора и увеличение вязкости с последующим гелеобразованием, которое отсутствовало для подобных систем без лимонной кислоты. Полученные гели дополнительно высушивали, измельчали и подвергали термической обработке в течение 2 ч при 600 и 800°C. Продукты термолиза гелей содержат значительные количества остаточного углерода, что, в принципе, позволяет использовать их для метода стереолитографической 3*D*-печати, имея в виду улучшение разрешения печати за счет поглощения рассеянного излучения мелкодисперсным углеродом. Данные РФА указывают на неполноту процесса разложения геля и, как следствие, кристаллизации порошков даже при относительно высоких температурах (рис. 6).

Таким образом, сравнение ТЭФ и менее склонного к гидролизу ТБФ для целей гелеобразования по методу Печини не выявило существенных различий. Для составов, рассчитанных на стехиометрию как ренанита, так и ТКФ, возникает примесь оксида кальция, что может свидетельствовать о необходимости изначальной корректировки состава геля.

Синтезированные из растворов в ЭГ методом осаждения и методом Печини микрокристаллические порошки обладают высокой активностью в процессах спекания (1000°C, 2 ч) в сравнении с порошками, синтезированными твердофазным методом (рис. 7). Морфологические характеристики и активность к спеканию порошков на основе β-$CaNaPO_4$ делают их приемлемыми для изготовления макропористой биокерамики методами стереолитографической 3*D*-печати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза натрийзамещенных фосфатов кальция в среде этиленгликоля, заключающаяся в медленном добавлении этиленгликольного раствора гидрофосфатов аммония к раствору этиленгликолятов Ca и Na при температурах выше 110°C. При осаждении $CaNaPO_4$ из раствора выпадает мелкодисперсный осадок, представляющий собой слабо закристаллизованный ренанит (с примесью гидроксиапатита при наличии остаточной воды в реакционной смеси) в виде равноосных частиц с размерами от 100 до 400 нм в зависимости от условий синтеза. К недостаткам методики следует отнести необходимость использования из-

бытка источника натрия, что может быть связано с заметной растворимостью фосфатов натрия в этиленгликоле и протеканием сольволиза.

Применение золь–гель-метода в модификации Печини позволяет получить гели из этиленгликолевых растворов, содержащих соли кальция и алкилфосфатов в присутствии лимонной кислоты. Термическая обработка гелей при температурах выше 600°C приводит к образованию плохо закристаллизованного мелкодисперсного продукта. К недостаткам данного способа следует отнести большой расход растворителя, длительное время синтеза и возможное образование продуктов разложения органических соединений кальция, что может вызвать необходимость изначальной корректировки состава геля. В этой связи методика осаждения натрийзамещенных фосфатов кальция из растворов в этиленгликоле видится предпочтительной.

Синтезированные из растворов в этиленгликоле методом осаждения и методом Печини субмикронные порошки обладают высокой активностью в процессах спекания по сравнению с порошками, синтезированными твердофазным методом. Морфологические характеристики и активность к спеканию порошков на основе β-$CaNaPO_4$ делают их приемлемыми для изготовления макропористой биокерамики методами стереолитографической 3*D*-печати.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках гранта РНФ 19-19-00587.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Habraken W., Habibovic P., Epple M., Bohner M.* Calcium Phosphates in Biomedical Applications: Materials for the Future? // Mater. Today. 2016. V. 19. № 2. P. 69–87.
2. *Dorozhkin S.V., Epple M.* Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates // Angew. Chem.-Int. Ed. 2002. T. 41. № 17. P. 3130–3146.
3. *Berger G., Gildenhaar R., Ploska U.* Rapid Resorbable, Glassy Crystalline Materials on the Basis of Calcium Alkali Orthophosphates // Biomaterials. 1995. V. 16. P. 1241–1248. https://doi.org/10.1016/0142-9612(95)98131
4. *Ando J.* Phase Diagrams of $Ca_3(PO_4)_2$–$Mg_3(PO_4)_2$ and $Ca_3(PO_4)_2$–$CaNaPO_4$ // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1958. V. 31. P. 201–205.
5. *Znamierowska T.* Uklad $Ca_3(PO_4)_2$–$CaKPO_4$–$CaNaPO_4$. Czesc I // Zesz. Nauk. Politech. Sl. 1982. V. 709. P. 33–43.
6. *Znamierowska T.* Uklad $Ca_3(PO_4)_2$–$CaKPO_4$–$CaNaPO_4$. Czesc II // Zesz. Nauk. Politech. Sl. 1982. V. 709. P. 45–56.
7. *Евдокимов П.В., Путляев В.И., Иванов В.К., Гаршев А.В., Шаталова Т.Б., Орлов Н.К., Климашина Е.С., Сафронова Т.В.* Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат – смешанный фосфат кальция и натрия (калия) // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1462–1471.
8. *Орлов Н.К., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Милькин П.А.* Резорбция кальцийфосфатной биокерамики $Ca_{3-x}M_{2x}(PO_4)_2$ (M = Na, K) в модельных растворах // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 523–531.
9. *Lapczyna H., Galea L., Wьst S., Bohner M. et al.* Effect of Grain Size and Microporosity on the *in vivo* Behaviour of в-Tricalcium Phosphate Scaffolds // Eur. Cells Mater. 2014. V. 28. P. 299–319.
10. *Eggli P.S., Mueller W., Schenk R.K.* Porous Hydroxyapatite and Tricalcium Phosphate Cylinders with Two Different Pore Size Ranges Implanted in the Cancellous Bone of Rabbits // Clin. Orthop. Relat. Res. 1988. V. 232. P. 127–137.
11. *Tikhonov A., Evdokimov P., Klimashina E., Tikhonova S., Karpushkin E., Scherbackov I., Dubrov V., Putlayev V.* Stereolithographic Fabrication of Three-Dimensional Permeable Scaffolds from Cap/Pegda Hydrogel Biocomposites for Use as Bone Grafts // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2020. V. 110(103922).
12. *Sun C., Zhang X.* The Influences of the Material Properties on Ceramic Micro–Stereolithography // Sens. Actuators, A. 2002. V. 101. № 3. P. 364–370.
13. *Bohner M., Le Gars Santoni B., Duьbelin N.* в-Tricalcium Phosphate for Bone Substitution: Synthesis and Properties // Acta Biomater. 2020. V. 113. P. 23–41.
14. *Ben-Nissan B., Green D.D., Kannangara G.S.K., Chai C.S., Milev A.* ^{31}P NMR Studies of Diethyl Phosphite Derived Nanocrystalline Hydroxyapatite // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2001. V. 21. P. 27–37.
15. *Jong-Shing Bow et al.* Structural Characterization of Room-Temperature Synthesized Nano-Sized B-Tricalcium Phosphate // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 3155–3161.
16. *Jinhui Tao et al.* Controls of Tricalcium Phosphate Single-Crystal Formation from Its Amorphous Precursor by Interfacial Energy // Cryst. Growth Design. 2009. V. 9. P. 3144–3160
17. *Galea L., Bohner M. et al.* Control of the Size, Shape and Composition of Highly Uniform, Non-Agglomerated, Sub-Micrometer b-Tricalcium Phosphate and Dicalcium Phosphate Platelets // Biomaterials. 2013. V. 34. P. 6388–6401.
18. *Ларионов Д.С., Кузина М.А., Евдокимов П.В., Гаршев А.В., Орлов Н.К., Путляев В.И.* Синтез кальцийфосфатных порошков в неводных средах для

стереолитографической 3d-печати // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 309–319.

19. *Beganskiene A., Dudko O., Sirutkaitis R., Giraitis R.* Water Based Sol-Gel Synthesis of Hydroxyapatite // Mater. Sci. (Medziagotyra). 2003. V. 9. № 4. P. 383–386.

20. *Jillavenkatesa A., Condrate Sr. R.A.* Sol-Gel Processing of Hydroxyapatite // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 4111–4119.

21. *Matsumoto N., Yoshida K., Hashimoto K., Toda Y.* Preparation of Beta-Tricalcium Phosphate Powder Substituted with Na/Mg Ions by Polymerized Complex Method // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 11. P. 3663–3670.

22. *Livage J., Barboux P., Vandenborre M.T., Schmutz C., Taulelle F.* Sol-Gel Synthesis of Phosphates // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 147&148. P. 18–23.

23. *Kjellin P., Rajasekharan A.K., Currie F., Handa P.* Investigation of Calcium Phosphate Formation from Calcium Propionate and Triethylphosphate // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 14061–14065.

24. *Pechini M.P.* Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to form a Capacitor: US Patent 3330697. 1967, July 11.

25. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. С. 417.

26. *Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Golikova V.S., Fedorov V.A.* Solubility of Potassium and Sodium Orthophosphates in Ethylene Glycol // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. № 5. P. 841–842.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 1018–1024

УДК 666.3-127546.712

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ ИЗ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА, НАНЕСЕННЫХ ПЛАЗМЕННО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2021 г. И. В. Фадеева[1, *], В. А. Волченкова[1], А. А. Фомина[1], Г. В. Мамин[2], Д. В. Шуртакова[2], В. И. Калита[1]

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

[2]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия*

**e-mail: fadeeva_inna@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.02.2021 г.
После доработки 31.03.2021 г.
Принята к публикации 05.04.2021 г.

Гетерофазным синтезом с использованием механохимической активации получены марганецзамещенные трикальцийфосфаты ($Ca_3(PO_4)_2$, ТКФ) с различным содержанием марганца: от 0 до 1.49 мас. %. Содержание марганца определено методами атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии. Полученные соединения охарактеризованы методами РФА, ИК, ЭПР-спектроскопии, СЭМ. Керамические покрытия напыляли дуговым плазмотроном. Покрытия были охарактеризованы методами РФА и СЭМ с использованием энергодисперсионного анализа. Фазовый состав покрытий представлен α-ТКФ и гидроксиапатитом ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Показано, что ионы марганца встраиваются в кристаллическую решетку ТКФ. После выдерживания покрытий в физиологическом растворе при pH 7.4 в течение 90 суток марганец и фосфор в покрытиях не обнаруживаются. Фазовый состав покрытий после выдержки в физиологическом растворе представлен карбонатом кальция, что подтверждено энергодисперсионным анализом. Полученные покрытия на титановых имплантатах перспективны для использования в ортопедии и стоматологии.

Ключевые слова: марганец, покрытия на титане, трикальцийфосфат

DOI: 10.31857/S0002337X21090074

ВВЕДЕНИЕ

Использование кальцийфосфатных покрытий на имплантатах позволяет улучшить интеграцию имплантата с окружающей костной тканью [1]. Одним из предпочтительных способов повышения биосовместимости металлических имплантируемых изделий является формирование на их поверхности кальцийфосфатных покрытий [2]. Внедрение ионов с антибактериальными свойствами (Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}) в структуру трикальцийфосфата (**ТКФ**) может придать покрытиям антибактериальную активность [3]. Ранее марганец замещенные ТКФ (MnТКФ) были синтезированы методом осаждения из водных растворов и исследованы комплексом физико-химических и биологических методов [4].

Плазменное напыление нашло широкое применение в качестве технологии нанесения покрытий на внутрикостные имплантаты за счет возможности получения покрытий с заданной пористостью и микрорельефом поверхности, это экономичный и производительный метод нанесения покрытий [5]. Среди кальцийфосфатных покрытий наиболее перспективны покрытия на основе ТКФ, который характеризуется хорошей биосовместимостью и способен частично резорбироваться в жидкостях организма. Ранее плазмохимическим методом [6, 7] покрытия из ТКФ были нанесены на титановые имплантаты. Исследованы внутрикостные имплантаты с четырьмя типами кальцийфосфатных покрытий на трехмерном капиллярно-пористом (**ТКП**) титане. Показано, что сдвиговая прочность имплантата с покрытием из гидроксиапатита (**ГА**) выше по сравнению с имплантатом без покрытия.

Разработана стратегия формирования биоактивных композиционных покрытий [8], состоящих из ТКП титанового покрытия и биоактивного покрытия на его поверхности, например ГА. ТКП-Ti состоит из гребней и впадин с высотой, равной высоте покрытия, общая пористость покрытия 46%. Особое ведение процесса напыле-

ния позволяет формировать гребни монолитного материала со сдвиговой прочностью покрытия 100 МПа. В этом случае биоактивное покрытие на поверхности ТКП-Ti получается плотным и прочным. Определялись режимы с максимальным коэффициентом использования порошка.

Для улучшения остеоинтеграции имплантата с окружающей костной тканью имплантат должен содержать поры определенного размера [6, 7]. В результате биорезорбции покрытия из ТКФ в среде организма происходит формирование пор, причем при введении в структуру ТКФ ионов марганца увеличивается скорость резорбции покрытия.

Целью настоящей работы явилось получение марганецсодержащих покрытий из ТКФ, определение в них марганца в количествах не более 1.5 мас. % и изучение физико-химических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТКФ и MnТКФ синтезировали методом механоактивации, как описано ранее [3]. В качестве исходных реагентов использовали свежепрокаленный оксид кальция “х. ч.” (“Химмед”, Россия), двухзамещенный фосфат аммония “ч. д. а.” (“Химмед”, Россия), тетрагидрат ацетата марганца “ч. д. а.” (“Химмед”, Россия), 25%-ный водный раствор аммиака (“Химмед”, Россия). Количества реагентов были рассчитаны в соответствии с реакцией

$$(3-x)\mathrm{CaO} + x\mathrm{Mn(CH_3COO)_2} + 2(\mathrm{NH_4})_2\mathrm{HPO_4} \rightarrow \mathrm{Ca}_{3-x}\mathrm{Mn}_x(\mathrm{PO_4})_2, \quad (1)$$

где $x = 0$ или 0.1.

Рассчитанные согласно уравнению (1) количества исходных реагентов (для $x = 0$ – 16.8 г оксида кальция, предварительно прокаленного в течение 1 ч при 950°C, 26.4 г двухзамещенного фосфата аммония) помещали в тефлоновый барабан емкостью 0.5 см^3, загружали в барабан шары из диоксида циркония и проводили активацию в планетарной мельнице ПМ-1 в течение 30 мин при скорости вращения 200 об./мин. Для марганецзамещенного ТКФ с $x = 0.1$ в барабан добавляли 2.32 г тетрагидрата ацетата марганца. Через 30 мин в оба барабана добавляли по 200 см^3 дистиллированной воды и продолжали помол еще в течение 30 мин. Образовавшуюся суспензию отфильтровывали, сушили в сушильном шкафу при 110°C до полного высыхания, после чего пропускали порошок через сито с диаметром ячейки 400 мкм, далее подвергали термообработке при 400°C для удаления сопутствующих продуктов реакции (ацетата аммония, остатков воды).

Керамический порошок, использованный для напыления, получали следующим образом. Синтезированный порошок прессовали в стальных пресс-формах при удельном давлении прессования 285 МПа, затем проводили обжиг при 1200°C в течение 4 ч. Спеченную керамику измельчали в планетарной мельнице помольными телами из ZrO_2 в течение 20 мин при скорости 300 об./мин, после чего отбирали фракцию 32–63 мкм с помощью набора сит. Частицы полученного керамического порошка MnТКФ характеризовались формой, близкой к округлой, и размерами в интервале 32–63 мкм.

Керамическое ТКФ-покрытие напыляли с использованием стандартной плазменной установки УПУ 3д с плазмотроном постоянного тока ПП-25 (ток дуги плазменной горелки 450 А, напряжение 65 В, расход аргона 26 л/мин и азота 8 л/мин, дистанция напыления 95 мм, размер частиц порошка для напыления 32–63 мкм, скорость перемещения образцов под плазмотроном 300 мм/с).

Отсутствие набора стандартных образцов исследуемых соединений для определения содержаний марганца ограничивает выбор методов анализа. Оптимальными методами являются атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (**АЭС–ИСП**) и атомно-абсорбционная спектроскопия (**ААС**), позволяющие определять марганец с высокой чувствительностью, избирательностью и воспроизводимостью в широком интервале концентраций.

Исследования проводились на последовательном АЭС–ИСП фирмы HORIBA JOBIN YVON, модель ULTIMA 2 (Франция–Япония) и на ААС фирмы Thermo Fisher Scientific, модель iCE 3000 (США). Элементный анализ твердых образцов выполняли методом АЭС на кварцевом спектрометре ИСП-30 (ЛОМО, Россия). Для возбуждения спектров анализируемых материалов использовался генератор дуги переменного тока ДГ-1.

Исследования с помощью электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**) проводились на спектрометре ESP-300 фирмы Brucker (Германия), работающего в *X*-диапазоне СВЧ. Мощность СВЧ при измерениях составляла 60 мВт. Использовался прямоугольный резонатор ER 4102ST с модой колебаний СВЧ TE102, с катушками модуляции для реализации режима двойной модуляции. Частота модуляции – 100 кГц, амплитуда модуляции – 10 Гс.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, порошок для нанесения покрытия является двухфазным (табл. 1). При нанесении покрытия из марганецзамещенного порошка ТКФ фазовый состав претерпевает изменения (табл. 1). Незначительно уменьшается содержание фазы α-ТКФ и, соответственно, незначительно увеличивается содержание ГА.

Таблица 1. Фазовый состав порошка и покрытия из марганецзамещенного ТКФ

Фазовый состав	Формула	Пр. гр.	*C*, мас. %	
			порошок	покрытие
ГА	$Ca_5(PO_4)_3OH$	*P*63/*m*	30.84	32.62
α-ТКФ	$Ca_3(PO_4)_2$	*P*63/*mmc*	69.16	67.38

Образцы ТКП-Ti в виде пластины размерами 2 × 2 × 0.5 мм помещались в центр резонатора. На образце без покрытия наблюдался слабый сигнал ЭПР (рис. 1, спектры *1*). Сигнал практически не зависит от ориентации в магнитном поле, а отсутствие выраженных линий позволяет отнести его к парамагнитным поверхностным дефектам. При нанесении покрытия ТКФ без марганца появлялась линия ЭПР, зависящая от ориентации образца в магнитном поле (рис. 1, спектры *2*). Эту линию можно разделить на две части от двух типов парамагнитных центров. Первый тип центров (рис. 1а, пунктирная линия) характеризуется изотропной линией ЭПР с $g = 2$ и, скорее всего, обусловлен неконтролируемыми примесями в ТКФ [9]. Для второго типа центра наблюдается линия ЭПР в ориентации пластины, параллельной направлению магнитного поля, имеющая средний $g = 3$ (на рис. 1б ее примерный вид показан пунктирной линией), а для перпендикулярной ориентации – $g = 2$. В случае нанесении покрытия из марганецзамещенного ТКФ наблюдается интенсивная линия с поведением, соответствующим второму типу центров.

Рассмотрим возможную природу второго типа центров. Обычно изменение линии ЭПР при вращении образца в магнитном поле свидетельствует о росте микро- или нанокристаллов с ориентацией одной из главных осей вдоль выделенного направления [10]. Однако на рентгеновских дифрактограммах образцов отсутствуют какие-либо “монокристаллические” пики, свойственные ориентированным кристаллитам. С другой стороны, известно, что пленки диоксида титана при допировании ионами Mn^{2+} приобретают ферромагнитные свойства [11]. Поэтому можно предположить, что при напылении ТКФ часть гранул ТКП-Ti окисляется за счет кислорода ТКФ, а высокая температура напыления способствует легированию гранул образующегося TiO_2 ионами железа, содержащимися в качестве неконтролируемой примеси в ТКФ или потоке аргона. В случае недопированного ТКФ таких ионов мало, соответственно, и сигнал ферромагнитного резонанса

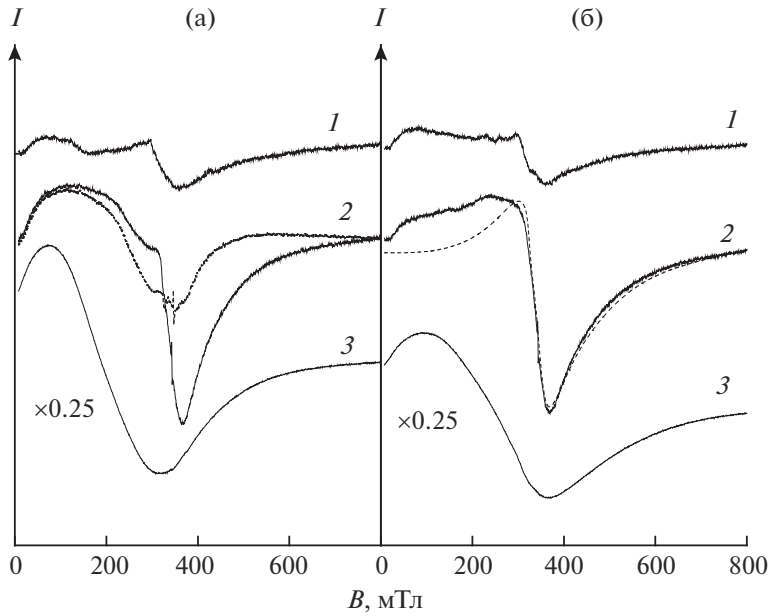

Рис. 1. Спектры ЭПР: *1* – образец ТКП-Ti без покрытия, *2* – образец ТКП-Ti с покрытием ТКФ (пунктиром показаны компоненты линии ЭПР), *3* – образец ТКП-Ti с покрытием из марганецзамещенного ТКФ (интенсивность сигнала уменьшена в 4 раза); а – ориентация плоскости пластины перпендикулярно магнитному полю, б – параллельно магнитному полю.

Таблица 2. Метрологические характеристики аналитических линий марганца, определяемого методами АЭС–ИСП и ААС

Метод анализа	λ, нм	Предел обнаружения, ppb (3σ)			Линейность графика, ppm	Оптимальный диапазон, ppm	S_r
		10%-ная HNO_3	10%-ная HNO_3 + + 100 ppm Ca	10%-ная HNO_3 + + 200 ppm Ca			
АЭС–ИСП	257.610	0.9	2.1	4.1	0–100	0.2–15	0.005
ААС	279.5	1.2	2.0	3.5	0–4	0.2–3	0.005

Таблица 3. Результаты определения марганца в материалах на основе фосфата кальция, полученные различными методами ($n = 10$, $P = 0.95$)

Образец	C, мас. %	S_r	C, мас. %	S_r	C, мас. %	S_r
	АЭС–ИСП		ААС		ЭСА	
Контрольный	≤0.001	0.20	≤0.001	0.20	≤0.002	0.30
Покрытие на титане	1.53	0.01	1.56	0.01	1.50	0.015
Исходный порошок 0.1 MnТКФ	5.21	0.008	5.18	0.009	5.25	0.010

(**ФМР**) слабый, для марганецзамещенного ТКФ происходит сильное допирование ионами марганца и наблюдается сильный сигнал ФМР. Как известно, для ориентации магнитного поля, перпендикулярной оси пластинки, в случае ферромагнетика происходит уменьшение резонансного поля (рис. 1а). В случае параллельной ориентации размагничивающий фактор возвращает резонансное поле, близкое к $g = 2$ (рис. 1б), что и наблюдается в эксперименте. Таким образом, при плазменном напылении в приповерхностном слое ТКП-Ti окисляется и за счет внедрения ионов железа приобретает ферромагнитные свойства, которые можно использовать, к примеру, для термотерапии индукционным нагревом.

Найдены оптимальные аналитические параметры для АЭС–ИСП-определения марганца (мощность, расход аргона, высота зоны наблюдения, скорость подачи раствора). Выбрана свободная от спектральных наложений кальция аналитическая длина волны 257.610 нм. ААС определение марганца проводили в окислительном воздушно-ацетиленовом пламени, где наблюдаются меньшие влияния матричного компонента кальция. В восстановительном пламени и на малой рабочей высоте пламени влияние кальция существенно возрастает. Источником резонансного излучения служила лампа с полым катодом. Измерение абсорбции марганца проводили при ширине щели монохроматора 0.2 нм на аналитической длине волны 279.5 нм.

Установлена концентрация матричного элемента в растворе, при которой не нарушается стабильность работы системы горелка–распылитель. Для кальция благоприятной является концентрация не более 200 ppm.

Изучено влияние кальция на аналитические сигналы определяемого элемента. Найдены пределы обнаружения марганца в присутствии матричного элемента (табл. 2). Пределы обнаружения на фоне 200 ppm кальция значительно хуже таковых в чистых растворах (табл. 2). Картина влияния матричного элемента не одинакова для используемых методов анализа: АЭС–ИСП и ААС. Установлено. что в 0.1%-ном растворе ТКФ калибровочные графики линейны в интервале концентраций от 0.01 до 4 ppm при определении марганца методом ААС и от 0.01 до 100 ppm при использовании метода АЭС–ИСП и не совпадают с графиками, полученными для растворов, не содержащих матричный компонент. Для устранения матричных помех, обусловленных изменяющейся концентрацией кальция, использовали метод интерактивного согласования матрицы. Относительное стандартное отклонение (S_r) составляет 0.05–0.005 при содержании элемента от 1 до 10% и не превышает 0.13 при содержании элементов от 0.001 до 0.1% (табл. 3).

Из-за отсутствия стандартных образцов состава изучаемых соединений для подтверждения правильности полученных результатов определения марганца методами АЭС–ИСП и ААС проводили их сравнение с данными эмиссионного спектрального анализа (**ЭСА**). Получена хорошая сходимость результатов определения разными методами (табл. 3).

Используемые методы АЭС–ИСП и ААС требуют переведения анализируемых образцов в раствор. Найдены оптимальные схемы растворения образцов и подобран состав кислот. Навески ТКФ и MnТКФ полностью растворялись в течение нескольких минут в 5 мл смеси концентриро-

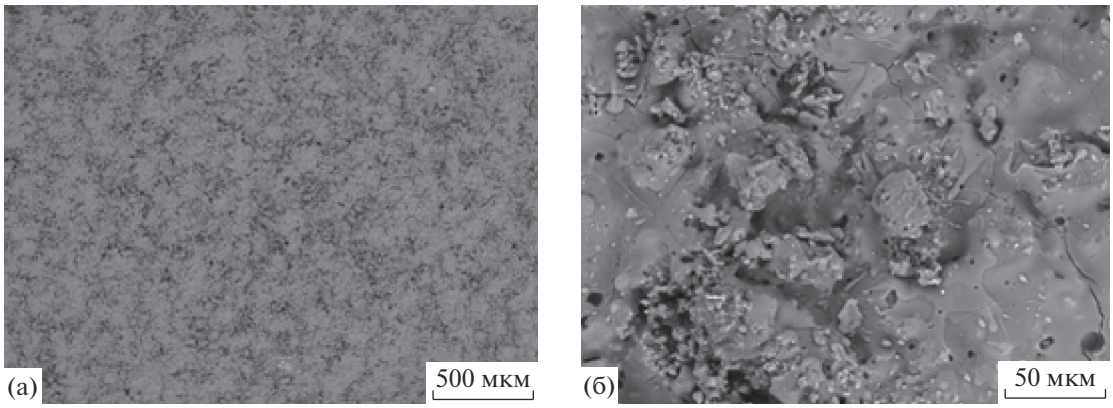

Рис. 2. Микроструктура покрытия из ТКФ.

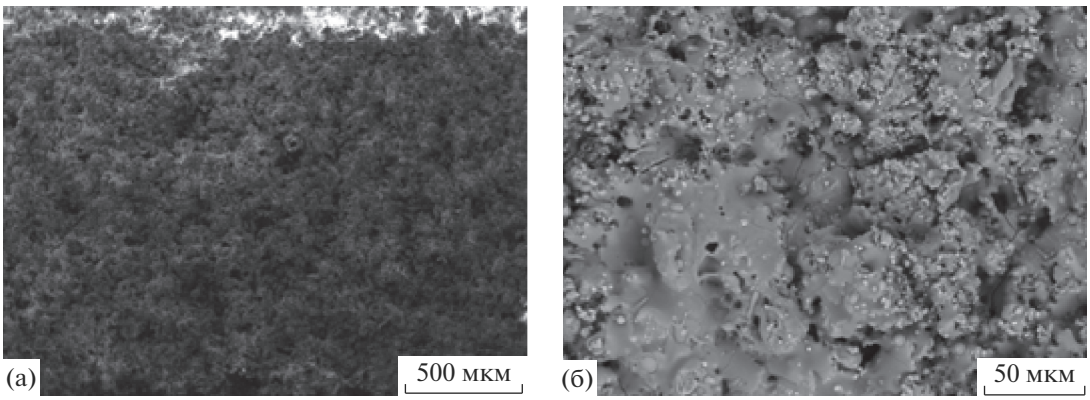

Рис. 3. Микроструктура покрытия из марганецзамещенного ТКФ.

ванных хлороводородной и азотной кислот (10 : 1) при умеренном нагревании. Стандартные растворы марганца готовили из металла высокой степени чистоты или из фиксанала фирмы Merk с концентрацией марганца 1.00 мг/мл [12].

АЭС–ИСП и ААС являются взаимодополняющими методами определения марганца, позволяющими провести экспресс-анализ без предварительного отделения матрицы и без использования стандартных образцов определять содержание марганца в широком диапазоне концентраций (от 0.001 до 10%) с хорошими метрологическими характеристиками в материалах на основе ТКФ.

Микроструктура покрытия из ТКФ (рис. 2) однородная, поры мелкие, размер пор 1–3 мкм. Микроструктура покрытия из марганецзамещенного ТКФ (рис. 3) отличается от покрытия из ТКФ: она менее однородная (рис. 3а), представлена кристаллами разной формы. Как и в случае покрытия без марганца, при большом увеличении видны участки расплавленного материала (рис. 3б).

После нанесения покрытия из MnТКФ на титановые подложки плазменно-химическим способом концентрация марганца в покрытии, определенная методами АЭС–ИСП и ААС а также энергодисперсионным анализом (EDX), снизилась. Однако метод EDX дал завышенные результаты, 2.29 мас. %, по сравнению с методами АЭС–ИСП и ААС – 0.15 и 0.17 мас. % (табл. 3). Такое различие в содержании марганца можно объяснить тем, что поверхность покрытия из MnТКФ не является идеально ровной, в связи с чем метод EDX в данном случае неприменим.

После выдерживания покрытий в физиологическом растворе, содержащем ТРИС-буфер, в течение 90 суток в их структуре произошли изменения (рис. 4): исчезли участки расплавленного материала, что связано с его растворением в физиологическом растворе.

Микроструктура покрытий из марганецсодержащего ТКФ также претерпела изменения (рис. 5). При увеличении ×5000 видны группы пластинчатых кристаллов, объединенных в “розетки”, которые по форме напоминают кристаллы октакальцийфосфата (**ОКФ**), описанные в работе [13].

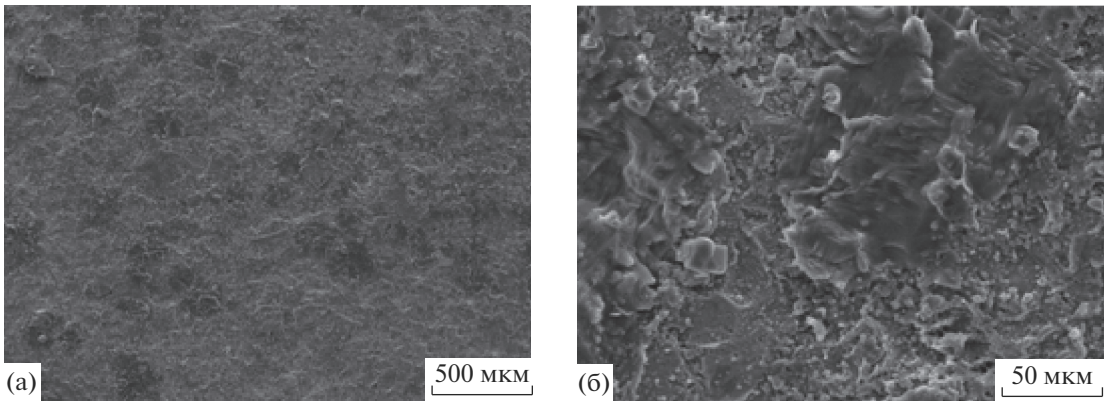

Рис. 4. Микроструктура покрытия из ТКФ после выдерживания в физиологическом растворе, содержащем ТРИС-буфер, в течение 90 суток.

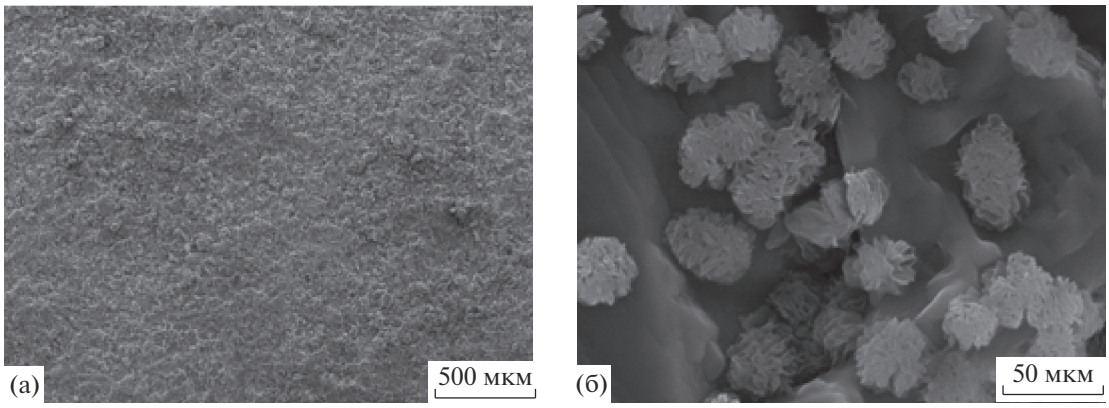

Рис. 5. Микроструктура покрытия из MnТКФ после выдерживания в физиологическом растворе, содержащем ТРИС-буфер, в течение 90 суток.

На основании анализа на содержание марганца и фосфора после выдерживания покрытий в физрастворе в течение 90 суток всеми использованными методами установлено, что марганец и фосфор в них отсутствуют. В связи с этим фактом можно сделать вывод, что покрытие в процессе выдерживания в физиологическом растворе резорбируется, кроме того, происходит химическая трансформация ТКФ в карбонат кальция, который формируется за счет углекислого газа из воздуха

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3CO_2 + 3H_2O \rightarrow \rightarrow 3CaCO_3 + 2HPO_4^{2-} + 4H^+. \quad (2)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазовый состав покрытий из марганецзамещенного ТКФ незначительно отличается от фазового состава порошка, использованного для напыления. Как в порошке, так и в покрытии присутствуют две основные кристаллические фазы: ГА (31–33 мас. %) и α-ТКФ (67–69 мас. %).

При нанесении покрытия из исходного порошка содержание марганца, определенное методами АЭС-ИСП и ААС, снизилось от 5.2 до 1.5 мас. %. В результате плазменно-химического напыления происходит формирование α-ТКФ из β-ТКФ, который был использован для напыления.

После выдерживания покрытий из марганецзамещенного ТКФ в физиологическом растворе в течение 90 суток марганец и фосфор в покрытии не обнаруживаются.

Методами АЭС–ИСП, ААС и EDX установлено, что после выдержки покрытий из марганецзамещенного ТКФ в физиологическом растворе в течение 90 суток происходит их резорбция с формированием карбоната кальция из фосфата кальция. В процессе выдержки в физиологическом растворе при pH 7.4 в покрытии формируется ОКФ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00328-21-00.

ЭПР-измерения выполнены за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету, в сфере научной деятельности (№ 0671-2020-0051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хлусов И.А., Карлов А.В., Суходоло И.В.* Генез костной ткани на поверхности имплантатов для остеосинтеза // Гений ортопедии. 2003. № 3. С. 16–26.
2. *Pommer A., Muhr G., David A.* Hydroxyapatite-Coated Schanz Pins in External Fixators Used for Distraction Osteogenesis // J. Bone Jt.Surg. Am. Vol. A. 2002. V. 4. P. 1162–1166.
3. *Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А. и др.* Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 738–745.
4. *Rau J.V., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Barbaro K. et al.* Sic Parvis Magna: Manganese-Substituted Tricalcium Phosphate and Its Biophysical Properties // ACS Biomater. Sci. Eng. 2019. V. 5. № 12. P. 6632–6644.
5. *Tsui Y.C., Doyle C., Clyne T.W.* Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates Part 1: Mechanical Properties and Residual Stress Levels // Biomaterials. 1998. V. 19. № 22. P. 2015–2029.
6. *Калита В.И., Мамаев А.И., Мамаева В.А., Маланин Д.А. и др.* Структура и сдвиговая прочность имплантатов с плазменными покрытиями // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 6. С. 30.
7. *Родионов И.В.* Способ получения оксидного биосовместимого покрытия на чрекостных имплантатах из нержавеющей стали: Патент РФ № 2519095. Заявл. 2013114973/15, 03.04.2013.
8. *Калита В.И.* Физика и химия формирования биоинертных и биоактивных поверхностей на имплантатах // Физика и химия обработки материалов. 2000. № 5. С. 28–45.
9. *Iskhakova K., Murzakhanov F., Mamin G.V., Putlayev V.I., Klimashina E.S., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Barinov S.M., Maltsev A., Bakhteev S., Yusupov R.V., Gafurov M.R., Orlinskii S.B.* Studying Metal Impurities (Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}) in Calcium Phosphates by Electron Paramagnetic Resonance // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2018. V. 155. № 1. P. 12002.
10. *Baranov P.G., Soltamova A.A., Tolmachev D.O., Romanov N.G., Babunts R.A., Shakhov F.M., Kidalov S.V., Vul' A.Ya., Mamin G.V., Orlinskii S.B., Silkin N.I.* Enormously High Concentrations of Fluorescent Nitrogen-Vacancy Centers Fabricated by Sintering of Detonation Nanodiamonds // Small. 2011. V. 7. № 11. P. 1533–1537.
11. *Joo K., Young K., Parka R., Han J. et al.* Room-Temperature Ferromagnetic Properties in Mn-Doped Rutile TiO_2-Thin Films // J. Magn. Magn. Mater. 2007. V. 316. P. e215–e218.
12. *Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я.* Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. С. 25–28.
13. *Rau J.V., Fosca M., Komlev V.S., Fadeeva I.V. et al.* In Situ Time-Resolved Studies of Octacalcium Phosphate and Dicalcium Phosphate Dihydrate in Simulated Body Fluid: Cooperative Interactions and Nanoapatite Crystal Growth // Cryst. Growth Des. 2010. V. 10. P. 3824–3834.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 1025–1032

УДК 544.821;621.793

ФОРМИРОВАНИЕ БИОАКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ

© 2021 г. Т. С. Петровская[1, *], Н. Е. Торопков[1]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

*e-mail: pts@tpu.ru

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.
После доработки 30.04.2021 г.
Принята к публикации 07.05.2021 г.

Исследована возможность повышения функциональности композиционных титановых имплантатов путем модификации оксидированной поверхности с целью придания ей биоактивных свойств. Показано, что нанесение на поверхность оксидированного титана структурированного кальций-силикофосфатного слоя, полученного золь–гель-способом, существенно изменяет ее морфологию, обеспечивает пористость и высокое значение удельной поверхности 18.0 ± 0.5 м^2/г. Благодаря золь–гель-пленке поверхность покрытия титана приобретает гидрофильность, а также адсорбционную и химическую активность за счет поверхностных центров с избыточным зарядом $SiO–H^{\delta+}$ и $Si–OH^{\delta-}$. Взаимодействие поверхности с раствором SBF приводит к образованию на ней аморфных и кристаллических фосфатов кальция. Полученные результаты позволяют прогнозировать биоактивное поведение оксидированных титановых имплантатов, покрытых золь–гель-пленкой, в условиях живого организма.

Ключевые слова: композиционный титановый имплантат, пленочное золь–гель-покрытие, биоактивность

DOI: 10.31857/S0002337X21090116

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление функций поврежденной кости, несущей большие механические нагрузки, осуществляется с помощью металлических имплантатов, среди которых несомненными преимуществами обладают титан и его сплавы. Никакие другие материалы не могут сравниться с ним по прочности, стабильности, биосовместимости. Кроме того, модуль упругости титана лучше других подходит к модулю упругости кости, в результате чего нагрузка имплантата на кость оказывается минимальной. По этой причине и другим, о чем будет сказано дальше, в современной клинической практике ортопедии и зубопротезирования приоритет отдается имплантатам на основе титана и его сплавов [1].

Хорошо известно, что искусственный материал для лечения и восстановления кости должен отвечать требованиям биосовместимости и соответствовать структурно-химической и биомеханической характеристикам естественной костной ткани. Устройства и протезы, изготовленные из ортопедических биоматериалов, в идеале должны работать без сбоев на протяжении всей жизни пациента. Клиническая практика показала, что эффективность титановых имплантатов существенно возрастает при нанесении биосовместимых биоактивных покрытий, которые способны обеспечить создание единой функциональной биомеханической системы имплантат–кость [2]. Динамика остеогенеза при применении титановых имплантатов с биоактивными покрытиями намного выше. Сроки реабилитации больных могут отличаться в 2 раза.

В отличие от биоинертных покрытий на основе диоксида титана, обеспечивающих механическое сцепление имплантата и кости, биоактивные покрытия, содержащие фосфаты кальция, обеспечивают биоактивную фиксацию. Необходимо, однако, отметить, что практика имплантации в ортопедии и травматологии требует дифференцированного подхода, учитывающего тип костной ткани и характер травмы, возрастные и иные особенности пациента, цели и срок введения имплантата. Таким образом, сохраняется актуальность задачи целенаправленного регулирования физико-химических свойств покрытия для выполнения конкретных функций.

Биоактивная фиксация определяется как межфазное соединение имплантата с тканью кости посредством формирования биологически активного гидроксиапатитового слоя на поверхности

имплантата. Важным преимуществом биоактивной фиксации является то, что биоактивная связь образуется на границе имплантат/кость с силой, равной или большей, чем прочность кости [3].

Свойство биоактивности как способности искусственного материала принимать участие в биологических процессах с образованием новой костной ткани на своей поверхности и впоследствии интегрироваться с биологической костью чаще всего связывают с кальциевыми фосфатами. В настоящее время среди исследователей существует согласие в том, что на образование костной ткани оказывают влияние структурные, поверхностные, физико-химические свойства фосфатов кальция. Кроме того, существенную роль играют высвобождаемые ими ионы кальция и фосфора; они активируют и стимулируют естественные физиологические процессы, направленные на регенерацию кости [4, 5]. Из этого следует, что имплантированные материалы, обеспечивающие постепенный выход ионов кальция и фосфата из имплантата в среду организма, обладающие соответствующим набором структурных и поверхностных свойств, активно взаимодействующие с окружающей биосистемой, будут способствовать образованию костной ткани на границе имплантат/нативная кость.

Среди методов формирования покрытий на титане широко используется метод микроплазменного оксидирования. Он позволяет обрабатывать изделия любой формы и формировать в поверхностных слоях металла керамикоподобные структуры без изменения геометрических параметров деталей. Метод обеспечивает высокую адгезию покрытия к титану, что является основой надежности медицинского изделия в эксплуатации. То и другое важно при изготовлении имплантатов. Применение гидроксиапатита (**ГА**) в составе электролита позволило авторам [6] получить покрытия, содержащие оксиды кальция и фосфора в количестве до 13 и более 30 мас. % соответственно.

Из изложенного очевидно, что оксидные покрытия на титане могут приобрести или усилить биоактивность при повышении содержания в них ионов кальция и фосфата, а также путем модификации их поверхности, сопровождаемой повышением поверхностной энергии, обусловленным развитием рельефа, увеличением шероховатости и пористости, гидрофильности и растворимости.

Целью настоящей работы является исследование возможности повышения функциональности оксидированного титана путем формирования биологически активного слоя на его поверхности в виде золь–гель-пленки, содержащей оксиды кальция, фосфора и кремния.

В качестве аналогов рассмотрены оксидные биоактивные стекла, синтезированные золь–гель-методом, которые образуют апатит на своей поверхности при помещении в биологическую среду. Образование костеподобного апатита происходит на поверхности диоксида кремния, полученного золь–гель-методом [3]. Особенность этих материалов заключается в плотности силанольных групп Si–OH, присутствие которых в гелевых продуктах ускоряет кристаллизацию ГА, что в свою очередь обусловливает биоактивность материала [7]. Согласно этой логике, структурные и поверхностные свойства оксидных покрытий, содержащих ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-}, могут быть улучшены путем нанесения тонкого слоя из золь–гель-раствора, содержащего названные ингредиенты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидные покрытия формировались на подготовленных подложках из технически чистого титана ВТ 1-00 методом микроплазменного оксидирования на стандартной установке в насыщенном ГА растворе ортофосфорной кислоты (10%-ная H_3PO_4) в условиях избытка высокодисперсного ГА. Толщина покрытий в 15–20 мкм обеспечивалась обработкой в микродуговом режиме при значениях напряжения 120–250 В, тока 0.05 А/мм^2 и времени обработки от 2 до 20 мин. Толщину покрытий определяли расчетом, исходя из точного определения геометрических размеров и изменения массы в процессе оксидирования.

Методика приготовления полидисперсных коллоидных пленкообразующих растворов (**ПОР**) приведена в [8]. ПОР наносили на оксидированную поверхность титана с толщиной оксидной пленки 15–20 мкм методом вытягивания со скоростью 20–30 см/мин. Формировали последовательно 3 слоя с высушиванием каждого при температуре 60°С.

Толщину пленок оценивали эллипсометрическим методом. С помощью лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М (длина волны лазерного излучения $\lambda = 6328$ нм) определяли оптическую толщину и показатель преломления пленок, вычисляя затем толщину по формуле

$$d_i(\text{Å}) = \frac{15.17\delta_0}{n_i^2 - 0.8830},$$

где δ_0 – приращение разности оптического хода; n – показатель преломления, измеренный в 10 точках поверхности. Ошибка определения показателя преломления и толщины составляла 0.015 и 0.1% соответственно.

Морфологию поверхности исследовали комплексно. Общая структура и рельеф поверхностных слоев покрытий и пленок изучались с помощью атомно-силовой микроскопии (**АСМ**) с использованием сканирующей зондовой нанолаборатории Интегра-Аура (NT-MDT, Россия) в “полуконтакт-

ном" режиме с разрешением до 1 нм и полем сканирования до 120 × 120 мкм. Также исследовались шероховатость и профиль поверхности золь–гель-пленок, полученных методом вытягивания, их пористость, удельная поверхность. Оценка шероховатости поверхности проводилась путем измерения высотных параметров – R_a (средняя высота неровностей профиля, мкм) и R_z (высота максимальных и минимальных неровностей профиля по десяти точкам, мкм) – и анализа 3*D*-изображений поверхности, полученных с помощью бесконтактного 3*D*-профилометра MICRO MEASURE 3D station (STIL, Франция). Измерения проводили на образцах без специальной обработки в зоне сканирования ~0.5–0.6 мм по осям *x* и *y* и до 15 мкм по оси *z* с шагом сканирования 2–8 нм и коэффициентом сглаживания 0.025–0.080. Анализ полученных профилей проводился с использованием компьютерной программы Mountains Map Universal v.2.0.13. Данные получали в виде 3*D*-изображений поверхности, записи профиля, гистограмм выступов и впадин, а также статистической характеристики рельефа поверхности. Профиль поверхности образцов измеряли также на профилометре-профилографе Talysurf 5-120 (Taylor Hobson, Англия).

Микроструктуру поверхности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) JEOL JSM-7500FA (Япония). Одновременно проводили энергодисперсионный элементный анализ образцов, выдержанных в SBF (simulated body liquid), с применением приставки EDX с построением спектра характеристического излучения с разрешением 0.34 эВ. Параметры съемки и масштаб указаны на СЭМ-снимках. Поверхностная пористость и размер пор покрытий оценивались по изображениям. Для определения пористости измерялись общая площадь поверхности снимка и площадь пор. Отношение суммарной площади пор ко всей площади поверхности снимка характеризует поверхностную пористость.

Удельную поверхность определяли многоточечным методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора Tristar 3020.

Кислотно-основные свойства поверхности золь–гель-пленок исследованы методом pH-метрии [9] путем измерения значения pH водной суспензии золь–гель-дисперсий, соответствующих составу пленок, во времени. Использовали универсальный ионометр ЭВ – 74, в качестве фонового раствора – дистиллированную воду. Фиксировали изменение кислотности до наступления адсорбционно-десорбционного равновесия (не больше 2 ч). О значении изоточки судили по перегибу на кинетической кривой $pH_{сусп} = f(\tau)$, который наблюдается через 5 мин контакта и характеризует кислотность воздушно-сухого состояния поверхности – $pH_{сусп}$; далее оценивали кислотность поверхности равновесия $pH_{сусп}^{равн}$, которое наступает в течение 1 ч. Ошибка определения pH составляла 0.05 единиц.

Таблица 1. Рецепт приготовления SBF (на 1000 мл)

Реагент	Количество, г
NaCl	7.996
$NaHCO_3$	0.350
KCl	0.224
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$	0.228
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.305
$CaCl_2$	0.278
Na_2SO_4	0.071
$(CH_2OH)_3CNH_2$	1.57

Рентгенофазовый анализ пленок проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK_α-излучение). Идентификацию фаз – с применением базы данных ICDD PDF4.

Для оценки биоактивности поверхности *in situ* использована методика с применением модельной внеклеточной жидкости тела SBF [10], состав которой приведен в табл. 1. Значение pH на уровне 7.4 поддерживалось добавлением TRIS-буфера. Образцы взвешивались на весах высокой точности, помещались в раствор SBF и выдерживались в течение заданного периода при поддержании температуры раствора на уровне 37 ± 0.5°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование физико-химических процессов в полидисперсных растворах на основе тетраэтоксисилана, ортофосфорной кислоты и хлорида кальция в диапазоне составов (мас. %): 10–50 CaO, 5–40 P_2O_5, 10–85 SiO_2 (отношение Ca/P = 1.6) показало, что при содержании оксида кремния более 50% растворы обладают пленкообразующими свойствами, благодаря чему из них получены пленки на различных поверхностях. Микроструктура пленок формируется кремнийкислородными и фосфоркислородными атомными группами, в которые включены октаэдры [CaO_6]. В пленках присутствует вода (сохраняющаяся при обжиге до 800°C), поверхностные гидроксильные и силанольные группы Si–OH [8, 11], обусловливающие гидрофильность поверхности.

В данной работе пленки толщиной от 80 до 150 мкм получали методом вытягивания из ПОР на поверхности кремния и оксидированного титана ВТ 1-00. Закрепление пленки на поверхно-

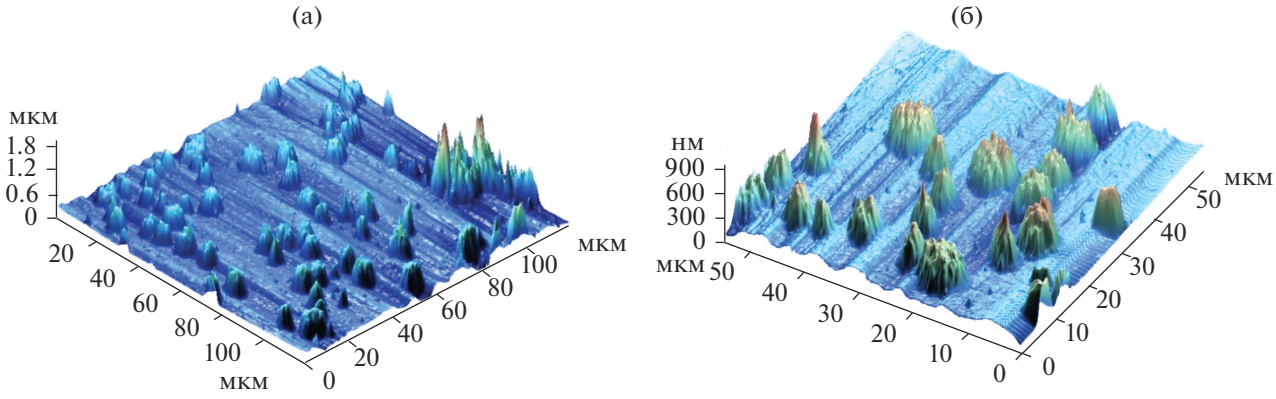

Рис. 1. Поверхность золь–гель-пленки на кремнии по данным АСМ.

сти подложки обеспечивается путем сушки и последующей термической обработки при 550–600°C. В процессе термообработки происходит ряд физико-химических процессов (коалесценция и агрегация частиц полидисперсного раствора; выделение газообразных продуктов; формирование оксидного слоя), сопровождающихся дифференциацией пленкообразующей системы по составу с образованием микрообластей, в которых идентифицируются фазы разных форм диоксида кремния SiO_2 и фосфатов кальция. Процессы дифференциации приводят к структурированию пленки и образованию рельефной поверхности. При этом пленка прочно связывается с поверхностью подложки.

На рис. 1 приведены изображения поверхности пленки (52% SiO_2) на кремнии, полученные методом АСМ. Поверхность отличается разнообразием рельефа, который формируется над базовым слоем пленки элементами трех типов. Наибольшее распространение имеют кратеры, обусловливающие равномерную пористость поверхности и образующиеся в результате выхода газовой фазы. Диаметр кратеров варьируется в диапазоне 1–5 мкм. По их периметру на границе раздела фаз, по всей вероятности, начинаются образование и последующий рост кристаллитов, что обусловливает структурирование пленки. В пользу такого заключения говорит факт наличия пор и полостей внутри агрегатов кристаллитов, поперечный размер которых не превышает 10 мкм.

На рис. 2 представлены изображения и профили поверхности оксидированного титана, а также оксидированного титана, покрытого золь–гель-пленкой, в табл. 2 – значения параметров шероховатости этих двух видов поверхности.

Таблица 2. Значения параметров шероховатости R_a и R_z

Вид поверхности	Оксидированная	Оксидированная + + золь–гель-пленка
R_a, мкм	0.58	0.54
R_z, мкм	5.79	4.80

Представленные данные, а также статистическая обработка результатов шероховатости поверхности (рис. 3) показывают, что поверхность образцов имеет выраженную шероховатость. Для оксидированной поверхности титана с золь–гель-покрытием и без него высотный параметр R_a практически не изменяется, а R_z уменьшается на 20% по сравнению с поверхностью без пленки. Поверхность, покрытая пленкой, имеет явный двухуровневый рельеф, где параметры R_a и R_z отличаются на порядок. При этом между наиболее высокими выступами выделяются характерные области понижения рельефа (рис. 2) размером 200–400 мкм. Наноструктурированная золь–гель-пленка изменяет морфологию оксидированной поверхности титана, незначительно сглаживая, но дополняя и развивая ее рельеф.

Одной из универсальных физико-химических характеристик поверхности твердого тела является кислотно-основной параметр, зависящий от природы вещества, способа его получения, химического состава. Согласно современным представлениям, поверхность твердого тела представляет собой набор поверхностных центров льюисовского и бренстедовского типов, достаточно прочно связанных с твердым телом и взаимодействующих между собой под влиянием внешних воздействий [9].

На рис. 4 представлены зависимости кислотности среды от времени взаимодействия образцов с водой. Нелинейная зависимость кинетических кривых обусловлена наличием в системе химических соединений. Значения pH поверхности образцов в ряду составов изменяется от 3.8 до 10.8 в зависимости от температуры термообработки (60 и 600°C). Такой диапазон значений является иллюстрацией факта разнообразия поверхностей с точки зрения наличия типов поверхностно-активных центров.

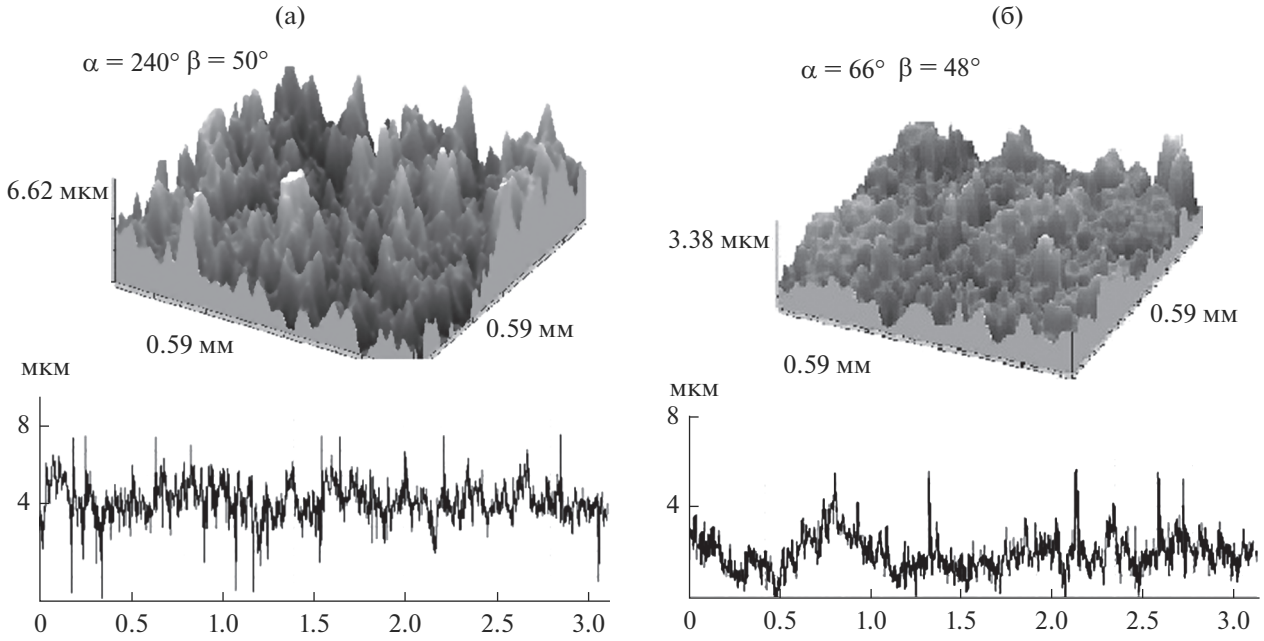

Рис. 2. 3*D*-изображения и профили оксидированной поверхности титана (а) и оксидированной поверхности титана, покрытой золь–гель-пленкой (б).

Для образов, высушенных при температуре 60°С, в начальный момент опыта происходит резкое уменьшение значения pH, что свидетельствует о кислотном характере поверхности пленок (рис. 4а). С увеличением содержания оксида фосфора от 5 до 30 мас. % кислотность поверхности возрастает. На ней преобладают кислотные центры Бренстеда, характеризующиеся интервальным значением pH 3.9–4.5, и механизм адсорбции может быть представлен следующей схемой [9]:

$$SiO^{\delta-} + H^{\delta+} - OH^{\delta-} \rightarrow SiO - H^{\delta+}.$$

Для образцов, отожженных при 600°С, значение pH в начальный момент времени резко увеличивается (рис. 4б), что свидетельствует о том, что образец представляет собой основание Бренстеда.

Находясь на воздухе, образец адсорбирует протоны молекул воды на основных центрах. Оставшиеся гидроксо-группы менее прочно связываются с кислотными центрами и при внесении в растворитель переходят в раствор, что приводит к увеличению основности среды. Через 10 с начинается химическое взаимодействие частично дегидратированной поверхности с молекулами воды по диссоциативному механизму, который может быть представлен следующей схемой:

$$Si^{n+} + H^{\delta+} - OH^{\delta-} \rightarrow Si{-}OH^{\delta-}.$$

Диссоциация воды протекает по гетеролитическому механизму. Отделившийся ион водорода присоединяется к кислороду $-O^{-}$, что приводит к дальнейшему увеличению pH. Для образцов, полученных на 7 сутки созревания ПОР, ход кривых имеет идентичный характер.

Таким образом, в зависимости от химического состава и температуры обработки на поверхности пленки образуются активные центры с избыточным положительным и отрицательным зарядом $SiO{-}H^{\delta+}$ и $Si{-}OH^{\delta-}$, ответственные за ее адсорбционную и химическую активность.

Адсорбционная активность поверхности также связана с пористостью и удельной поверхностью. Удельная поверхность образцов составляет 18.0 ± 0.5 м^2/г, размер пор варьируется от 5 до 17 нм, что в совокупности с наличием активных центров обусловливает адсорбционные свойства поверхности.

Экспериментальные образцы с двухслойными покрытиями (оксидный и золь–гель-слой) выдерживали в SBF. В течение первых двух суток происходит растворение покрытия, что сопровождается потерей массы, в последующий период – постепенное осаждение на поверхность соединений из раствора и увеличение массы образца. После 2 недель выдержки в растворе SBF увеличение массы образцов составило 2.5%, после 4 недель – 7.4%.

На рис. 5 приведены микрофотографии и результаты элементного анализа поверхности образцов с нанесенной золь–гель-пленкой, демонстрирующие образование кристаллов на поверхности образцов и их рост по мере пребывания образцов в растворе SBF. В то же время на оксидированной поверхности титана кристаллы не обра-

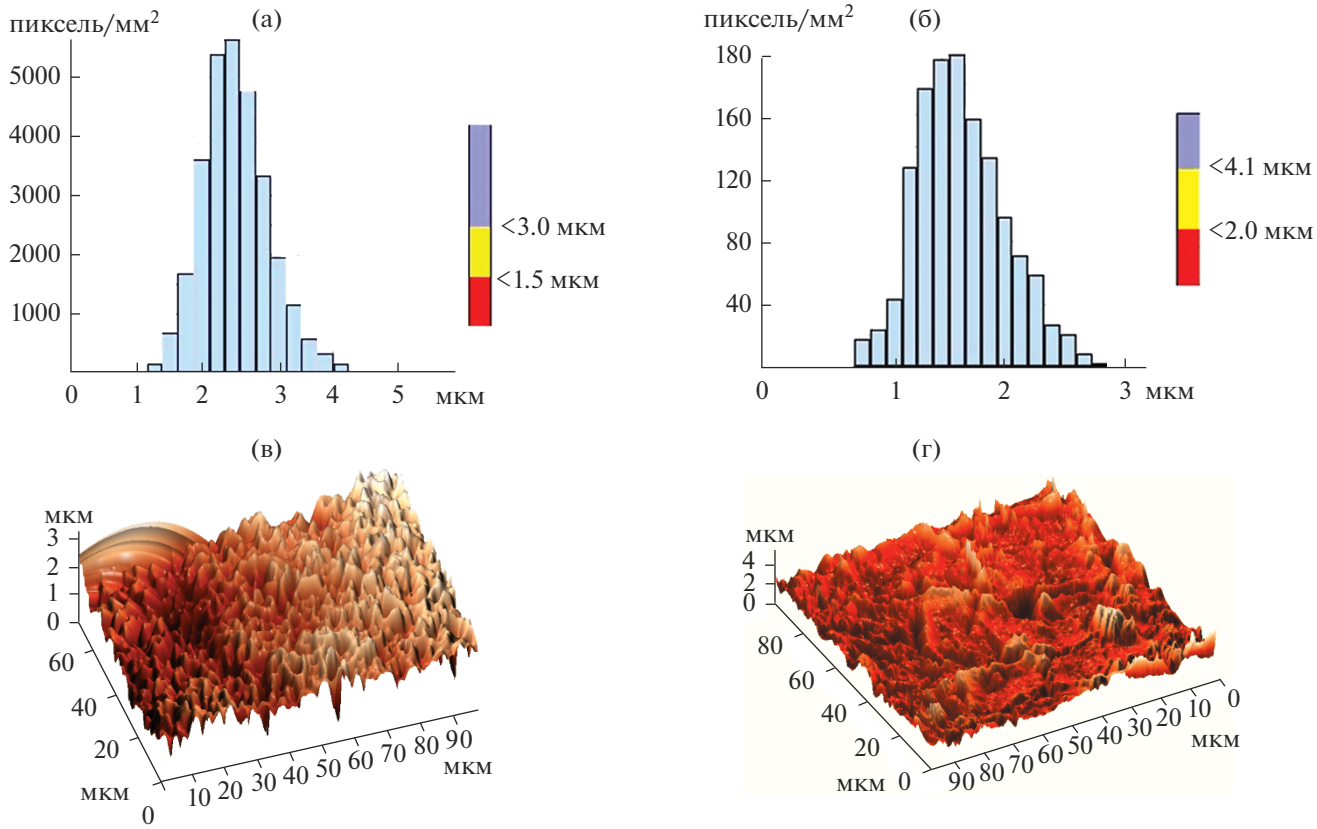

Рис. 3. Морфология поверхности образцов оксидированного титана (а, в) и оксидированного титана с золь–гель-покрытием (б, г): гистограммы высоты выступов по поверхности (а, б), АСМ-изображения поверхности (в, г).

зуются, осаждение ионов из раствора приводит к образованию частиц округлой формы, которые укрупняются с увеличением времени выдержки в растворе, но остаются рентгеноаморфными.

На оксидированной поверхности титана с золь–гель-покрытием образуются частицы игольчатой формы, размеры которых увеличиваются со временем выдержки в SBF; pH раствора изменяется в пределах щелочной реакции, что способствует кристаллизации кальциевых фосфатов, о чем свидетельствует рост содержания ионов кальция и фосфора на поверхности материала. РФА показал наряду с аморфной фазой наличие ГА и пирофосфата кальция, на грани обнаружения – хлорапатита.

За 4 недели эксперимента концентрация ионов Ca и P на оксидированной поверхности титана увеличилась на 3.9 и 5.3 мас. % соответственно, а на оксидированной поверхности с золь–гель-покрытием – на 10 и 26.4 мас. % соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанесение на оксидированную поверхность титана наноструктурированной кальций-силикофосфатной пленки, полученной золь–гель-методом, изменяет ее морфологию, дополняя и разви-

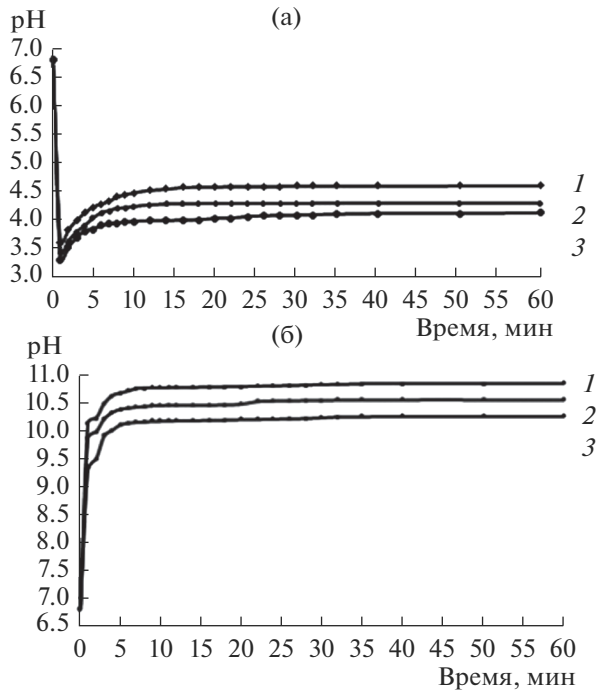

Рис. 4. Кривые изменения кислотности образцов, отожженных при 60 (а) и 600°C (б), для образцов с содержанием P_2O_5 5 (*1*), 18 (*2*), 30 мас. % (*3*) (срок созревания ПОР 2 суток).

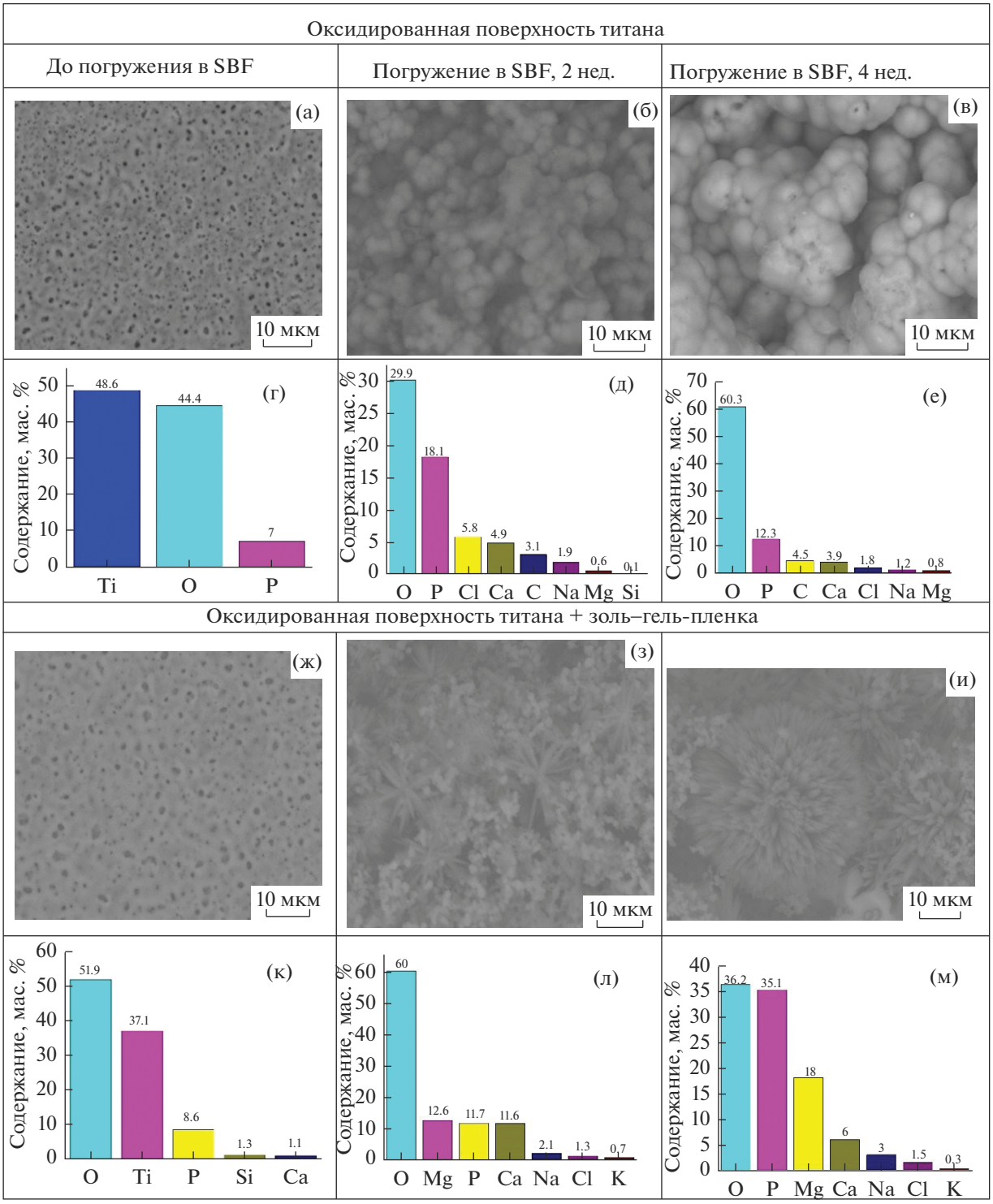

Рис. 5. Микрофотографии (а–в, ж–и) и результаты элементного анализа (г–е, к–м) оксидированной поверхности титана без (а–е) и с нанесенной золь–гель-пленкой (ж–м).

вая рельеф, обеспечивая пористость и высокую удельную поверхность, равную 18.0 ± 0.5 $м^2/г$.

Благодаря золь–гель-пленке поверхность покрытия титана приобретает гидрофильность, а также адсорбционную и химическую активность за счет поверхностных центров с избыточным положительным и отрицательным зарядом $SiO–H^{\delta+}$ и $Si–OH^{\delta-}$.

Совокупность поверхностных свойств обусловливает активное взаимодействие поверхности с

раствором SBF, обмен ионами кальция и фосфата. В процессе минерализации интерфейса участвуют силанольные группы –SiOH, они связывают ионы кальция, способствуя формированию аморфных и кристаллических фосфатов кальция.

Высокая удельная поверхность, адсорбционная активность, гидрофильность, наличие развитого рельефа позволяют прогнозировать биоактивное поведение материала с такой поверхностью в условиях живого организма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asri R., Harun W., Samykano M. et al.* Corrosion and Surface Modification on Biocompatible Metals: a Review // Mater. Sci. Eng. 2017. № 77. P. 1261–1274. https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.102
2. *Priyadarshini B., Rama M., Chetan & Vijayalakshmi U.* Bioactive Coating as a Surface Modification Technique for Biocompatible Metallic Implants: a Review // J. Asian Ceram. Soc. 2019. V. 7. № 4. P. 397–406. https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1669861
3. *Sepulveda P., Jones J., Hench L.* Bioactive Materials for Tissue Engineering Scaffolds // Polak J., Hench L., Kemp P. Future Strategies for Tissue and Organ Replacement. London: Imperial College Press, 2002. P. 3–24.
4. *Jeong J., Kim D., Shim J. et al.* Bioactive Calcium Phosphate Materials and Applications in Bone Regeneration // Biomater. Res. 2019. V. 23. № 4. https://doi.org/10.1186/s40824-018-0149-3
5. *Kim H.D., Jang H. L., Ahn H.Y., Lee H.K., Park J., Lee E.S., Lee E.A., Jeong Y.H., Kim D.G., Nam K.T., Hwang N.S.* Biomimetic Whitlockite Inorganic Nanoparticles-Mediated *in situ* Remodeling and Rapid Bone Regeneration // J. Biomaterials. 2017. V. 112. P. 31–43.
6. *Petrovskaya T.S., Vereschagin V.I.* Effectiveness of the Technologies of Titanium Implants Covering // Key Eng. Mater. 2015. V. 670. P. 183–188.
7. *Laczka M., Cholewa K., Laczka-Osyczka A.* Gel-Derived Powders of $CaO–P_2O_5–SiO_2$ System as a Starting Material to Production of Bioactive Ceramic // J. Alloys Compd. 1997. V. 248. № 1. P. 42–51.
8. *Petrovskaya T.S., Borilo L.P.* Production of $SiO_2–P_2O_5–CaO–(Na_2O)$ Structured Films // Glass Ceram. 2012. V. 69. № 1–2. P. 25–29.
9. *Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С.* Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2011. 85 с.
10. *Kokubo T., Takadama H.* How Useful is SBF in Predicting *in vivo* Bone Bioactivity? // Biomaterials. 2006. V. 27. № 15. P. 2907–2915. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017
11. *Айлер Р.К.* Химия кремнезема. М.: Мир, 1982. 416 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 1033–1040

УДК 544.23:543.42

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ 08Х18Н10Т И МОДЕЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. В. Е. Еремяшев[1, 2, *, **], Д. А. Жеребцов[1], В. Е. Живулин[1], Г. Г. Кориневская[2], А. С. Лебедев[2]

[1]*Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия*

[2]*Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Ильменский заповедник, Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия*

**e-mail: eremiashevve@susu.ru*

***e-mail: vee-zlat@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2021 г.
После доработки 26.04.2021 г.
Принята к публикации 29.04.2021 г.

Методами электронной микроскопии и микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа выполнено исследование химических и структурных изменений в зоне высокотемпературного контакта стали марки 08Х18Н10Т и модельных щелочно-щелочноземельных боросиликатных матричных материалов, применяемых при иммобилизации радиоактивных отходов. Установлено, что высокотемпературный контакт с расплавами матричных материалов в значительной степени ускоряет коррозию металла, и в результате коррозии на поверхности стали под слоем стекла происходит сегрегация элементов с образованием зерен железохромистой шпинели и металлического никеля. Слой продуктов окисления имеет морфологию пористой сетки, заполненной боросиликатным стеклом. Толщина данного слоя зависит от химического состава боросиликатного матричного материала, что обусловлено разной растворимостью окисленных компонентов стали и изменением вязкости матричного расплава, определяющей скорость диффузии этих компонентов.

Ключевые слова: иммобилизация, матричные материалы, боросиликатное стекло, металлические контейнеры, химический состав, структура, диффузия, коррозия

DOI: 10.31857/S0002337X21090049

ВВЕДЕНИЕ

Применение метода остекловывания при иммобилизации радиоактивных отходов (**РАО**) предполагает размещение полученных стекломатериалов в металлических контейнерах (канистрах) [1–7]. Процесс заполнения контейнеров и последующего их охлаждения сопровождается достаточно длительным высокотемпературным контактом матричных материалов с внутренней металлической поверхностью контейнеров. Это должно оказывать влияние на химический состав и структуру контактирующих материалов, что в свою очередь влияет на термическую и химическую устойчивость матричных материалов и коррозионную стойкость материала контейнеров при их длительном хранении [8–10]. Данное обстоятельство определяет важность экспериментального исследования состояния и изменения вещества на границе контакта матричных материалов и материала контейнера не только в условиях гидротермального воздействия [11, 12], но и при высокотемпературном взаимодействии [13–16].

Целью данной работы было исследование химических и структурных изменений в зоне высокотемпературного контакта модельных щелочно-щелочноземельных боросиликатных матричных материалов и металлической поверхности, выполненной из стали марки 08Х18Н10Т, используемой для изготовления нагревательного оборудования и контейнеров (канистр) для иммобилизации радиоактивных отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов модельных матричных материалов боросиликатной системы $CaO–Na_2O–Al_2O_3–TiO_2–B_2O_3–SiO_2$ выбранных составов (табл. 1) был выполнен из следующих химических реактивов: SiO_2 квалификации “ч.д.а.”, B_2O_3 квалификации “ос. ч.” и химически чистых CaO, Na_2CO_3, Al_2O_3 и TiO_2 плавлением подготовленной

Таблица 1. Состав синтезированных матричных боросиликатных материалов

Образец	Состав, мол. %					
	Na_2O	CaO	TiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
1-NCBS	20	10	2	16	5	47
2-NCBS	25	5	2	16	5	47
3-NCBS	30	–	2	16	5	47
4-NCBS	28	10	2	8	5	47
5-NCBS	33	5	2	8	5	47
6-NCBS	38	–	2	8	5	47

смеси компонентов в платиновых тиглях при 1200–1250°C и быстрым охлаждением (закалкой) полученного расплава по методике, описанной ранее [17–20]. Соотношение химических компонентов в исходной смеси было выбрано на основе анализа данных о среднем химическом составе матричных материалов, применяемых для иммобилизации РАО [3, 6, 7]. Полученные образцы матричных материалов были представлены прозрачными и макроскопически однородными слитками неправильной формы массой 10–15 г.

Для подтверждения химического состава и аморфного состояния синтезированные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku Ultima IV, излучение CuK_α, $2\theta = 10°–70°$), электронной микроскопии и микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM7001F, оснащенном энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80.

Для исследования высокотемпературного взаимодействия матричных материалов с легированной коррозионностойкой, жаростойкой и жаропрочной хромоникелевой сталью марки 08Х18Н10Т из пластины данной стали были вырезаны шесть кубиков размерами 15 × 15 × 15 мм, в центре которых были высверлены глухие отверстия диаметром 6 и глубиной 6 мм. Данные углубления (контейнеры) были заполнены предварительно измельченным боросиликатным матричным материалом (стеклом) каждого состава. Заполненные контейнеры были помещены в электропечь, нагреты на воздухе до 1050°C и выдержаны при этой температуре в течение 30 мин.

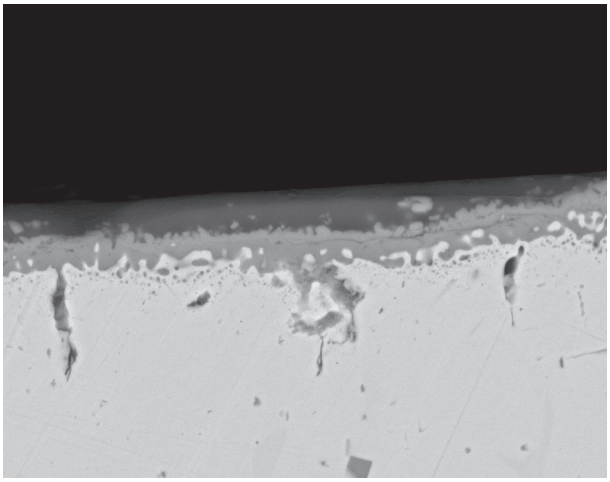

Рис. 1. Слой оксида на свободной поверхности металла (размер изображения 40 × 50 мкм).

После высокотемпературного воздействия контейнеры были извлечены из электропечи, охлаждены до комнатной температуры на воздухе и разрезаны вместе с содержимым вдоль вертикальной плоскости, проходящей через середину углубления. Поверхность полученного среза была отшлифована, отполирована и подготовлена для микроскопического исследования.

Исследование данных шлифов проводилось методами электронной микроскопии и микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM7001F. В результате были получены данные о химическом и фазовом составах поверхностного слоя материала контейнеров и боросиликатных матричных материалов в зоне их контактного высокотемпературного взаимодействия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа матричных материалов после их синтеза в платиновых тиглях указывают на полностью аморфное состояние вещества, характерное для стекол, полученных быстрым охлаждением (закалкой) расплава. Полученные электронные изображения и карты распределения элементов на поверхности излома этих образцов подтверждают гомогенность вещества и отсутствие признаков кристаллизационных процессов. По данным исследования методом микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа также сделан вывод о химической однородности образцов и соответствии их химического состава запланированному (см. табл. 1) с отклонением содержания Na, Ca, Ti и Si не более 2 мол. %.

Согласно анализу, проведенному на растровом электронном микроскопе, химический состав стали, использованной для изготовления контейнеров, соответствует ГОСТ 5949-75 (мас. %): 0.75Al, 0.96Si, 1.42Ti, 18.30Cr, 68.86Fe и 9.71Ni.

На фотографиях полированных поверхностей разрезанных контейнеров видно, что в результате высокотемпературного воздействия матричный материал полностью расплавился, заполнил

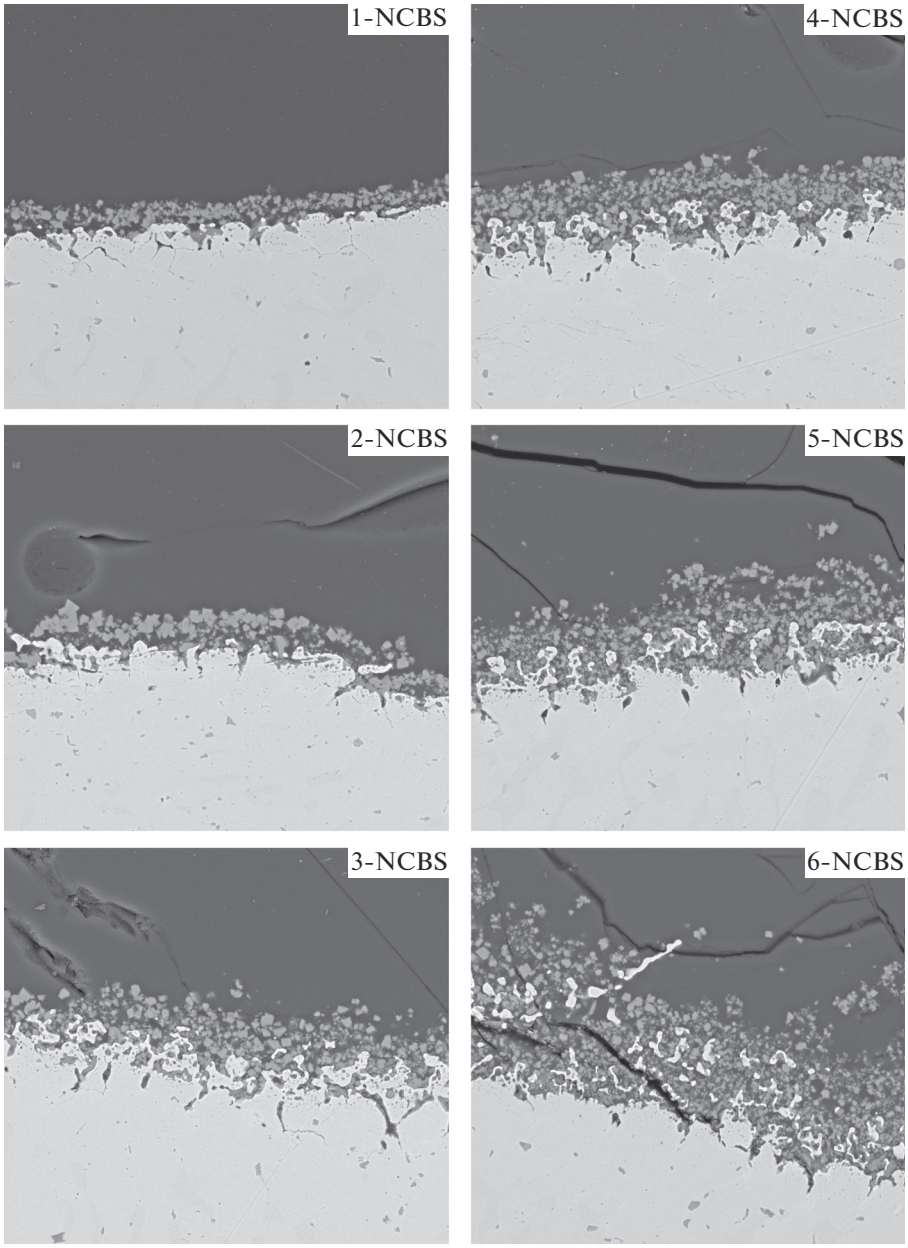

Рис. 2. Морфология зоны контакта стали марки 08Х18Н10Т и матричного материала вблизи мениска (изображения получены в отраженных электронах, размер изображений 80 × 80 мкм).

углубление и при застывании сформировал мениск на поверхности.

При электронно-микроскопическом исследовании поверхности всех металлических контейнеров вне зон контакта с матричным материалом (стеклом) после высокотемпературного эксперимента установлено наличие плотной однородной пленки смешанного оксида типа $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$ со структурой шпинели толщиной 3–5 мкм (рис. 1). Образование этой пленки обусловлено процессами газовой коррозии металла.

На изображениях, полученных в режиме отраженных электронов в зоне контакта матричного материала с поверхностью металла, хорошо различимы темные участки, соответствующие боросиликатному стеклу, и более светлые области металла (рис. 2, 3). Во всех образцах контактный слой имеет морфологию пористой сетки, заполненной стеклом и состоящей из слабо связанных между собой зерен железохромовой шпинели, а также металлического никеля.

В соответствии с картами распределения элементов (рис. 4, 5), полученными для отдельных

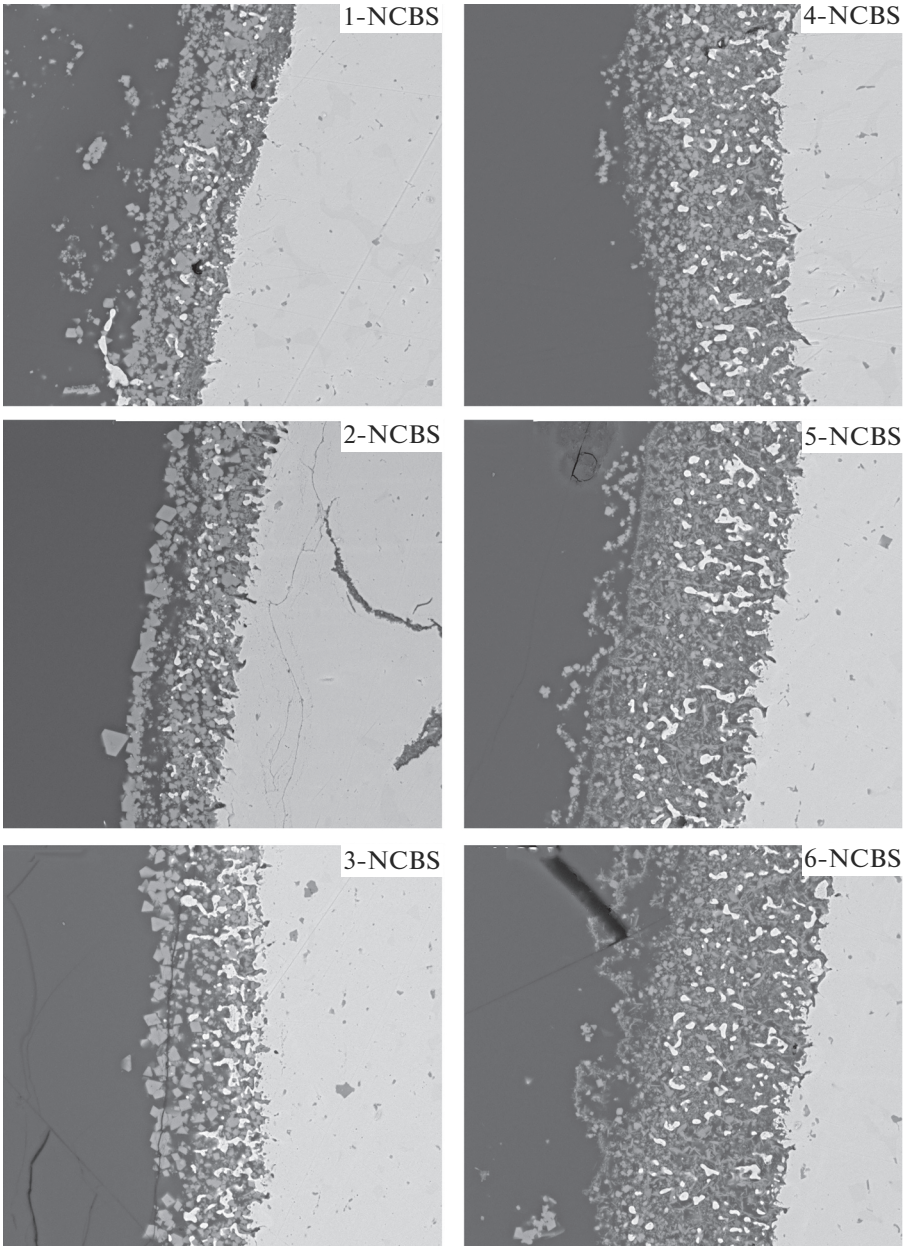

Рис. 3. Морфология зоны контакта стали марки 08Х18Н10Т и матричного материала в донной части контейнера (изображения получены в отраженных электронах, размер изображений 80 × 80 мкм).

участков контактной зоны, катионы Fe^{2+}, Fe^{3+} и Cr^{3+} формируют близкие по составу шпинели $FeCr_2O_4$ и $Fe(Fe,Cr)_2O_4$, зерна которых образуют хорошо ограненные октаэдры. Образование металлического никеля в контактной зоне, по-видимому, является следствием низкой активности кислорода в расплаве, в условиях которой катионы Fe^{2+}, окисляясь до Fe^{3+}, восстанавливают в пристеночном слое катионы Ni^{2+} до металла.

В исследовании [21] показано, что аналогичный процесс имеет место при высокотемпературном взаимодействии боросиликатного расплава со сплавом Инконель 625. Окислительные и диффузионные процессы в данном случае приводят к образованию на поверхности металла игольчатых и кубических кристаллов $(Fe,Ni)Cr_2O_4$ и значительному снижению содержания хрома в металле вблизи границы раздела фаз. Окисленное состояние никеля в данном случае, вероятно, связано с более длительным воздействием и низким содержанием железа [21].

Сравнение толщины слоя шпинелей в разных опытах указывает на то, что на толщину этого пористого слоя продуктов коррозии металла кон-

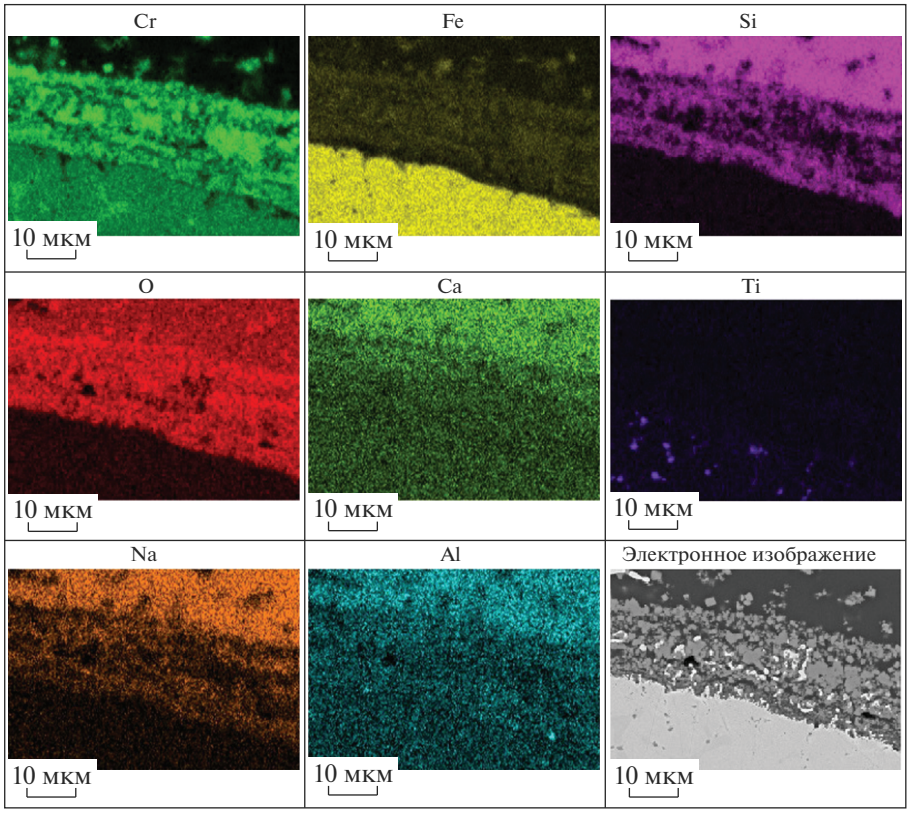

Рис. 4. Карты распределения химических элементов в зоне контакта материала контейнера и матричного материала 1-NCBS вблизи мениска.

тейнеров оказывает влияние химический состав матричного материала. При росте содержания натрия и уменьшении содержания бора в составе стекла наблюдается увеличение толщины этого слоя (рис. 6).

Для области контакта металла и матричного материала, находящейся под слоем стекла вблизи верхней части контейнера (см. рис. 2), толщина пористого слоя железохромовых шпинелей больше, чем для областей вблизи дна контейнера (см. рис. 3), что обусловлено более коротким расстоянием диффузии кислорода.

При сравнении химического состава матричного материала в контейнерах вблизи дна и мениска установлено более высокое содержание железа, хрома и титана в донной части, для которой также зафиксировано снижение содержания натрия и кальция. Повышенное содержание в матричном материале компонентов стали вблизи дна, вероятно, является следствием растворения и диффузии компонентов материала контейнера в боросиликатном расплаве, а также конвекции, при которой более богатые металлом и тяжелые слои расплава опускались на дно.

На скорость этих процессов оказывает влияние вязкость расплава [16], которая, как правило, зависит от соотношения катионов-сеткообразователей и катионов-сеткомодификаторов в расплаве. Поэтому при одинаковой температуре изменение вязкости в данных образцах боросиликатных матричных материалов определяется изменением содержания натрия, бора и кальция. Согласно обобщенным данным по вязкости стекол [22], увеличение содержания натрия значительно сильнее снижает их вязкость, чем рост доли бора и кальция. Очевидно, что по этой причине вязкость синтезированных расплавов и стекол уменьшается от 1-NCBS к 6-NCBS. Это отразилось на разной скорости диффузии кислорода в расплаве и стекле и способствовало изменению скорости коррозии.

Именно диффузия в расплаве матричного материала лимитирует скорость доставки кислорода к окисляемой поверхности, что выразилось в корреляции между толщиной слоя продуктов коррозии и содержанием натрия в стекле (рис. 5). Изменение толщины сформированного слоя продуктов коррозии на поверхности металла, контактирующего со стеклом (особенно вблизи мениска), хорошо коррелирует и со средней концентрацией железа, измеренной в боросиликатном материале после взаимодействия.

На перемешивание компонентов в расплаве определенное влияние также оказывали наблю-

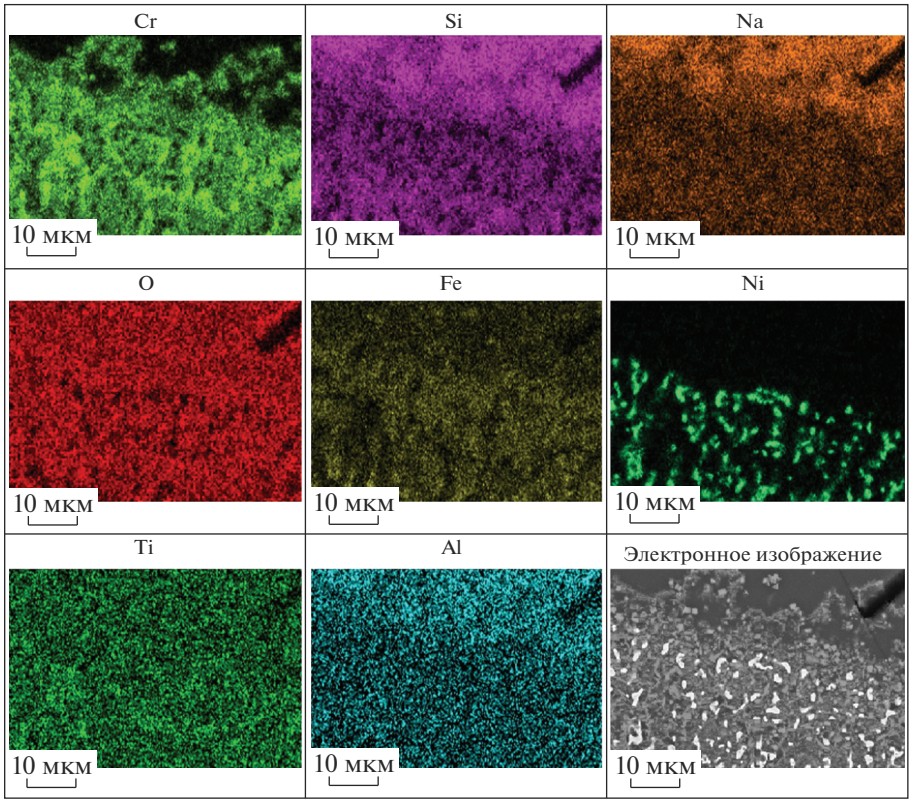

Рис. 5. Карты распределения химических элементов в зоне контакта материала контейнера и матричного материала 6-NCBS вблизи мениска.

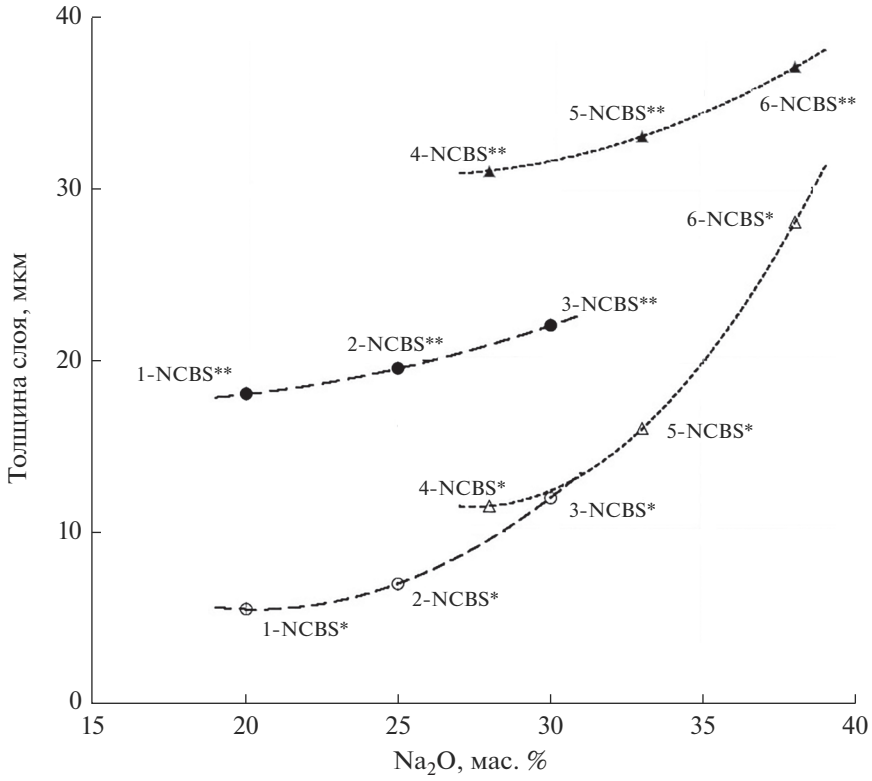

Рис. 6. Толщина пористого слоя продуктов коррозии материала контейнера в зоне контакта с матричным материалом: * – донная часть, ** – вблизи мениска.

даемые в матричном материале пузырьки угарного газа, поднимающиеся со дна вдоль стенок контейнера и образующиеся за счет окисления углерода стали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все исследованные расплавы матричных материалов в значительной степени ускоряют коррозию стали марки 08Х18Н10Т в зоне их высокотемпературного контакта. В результате коррозии на поверхности стали под слоем стекла вместо плотной оксидной пленки смешанного оксида типа $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$ со структурой шпинели, образующейся при окислении на свободной поверхности металла, происходит сегрегация продуктов коррозии с образованием зерен фаз шпинелей $FeCr_2O_4$ и $Fe(Fe,Cr)_2O_4$, а также зерен металлического никеля.

Образующийся в зоне контакта пористый слой продуктов окисления имеет морфологию сетки, заполненной боросиликатным стеклом. Главную роль в образовании данного слоя играет значительная растворимость и диффузия кислорода и окисленных металлических компонентов в расплаве.

Скорость коррозии стальной поверхности определяется вязкостью боросиликатного расплава, которая зависит от его химического состава. Увеличение содержания натрия сильно снижает вязкость расплава, что, несомненно, отразилось в формировании более толстых пористых слоев продуктов коррозии на поверхности металла в зоне его высокотемпературного контакта с матричным материалом. Все эти взаимосвязанные величины показывают, что в данной серии опытов скорость коррозии металла контейнеров под слоем расплава монотонно увеличивается при переходе от матричного материала состава 1-NCBS к материалу состава 6-NCBS.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Челябинской области в рамках научного проекта № 20-43-740005, а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы по Соглашению № 075-15-2019-1711 (внутренний номер 05.608.21.0276) от “04” декабря 2019 г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60819X0276) и темы НИР ГР № АААА-А19-119042590024-1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lee W.E., Ojovan M.I., Stennett M.C., Hyatt N.C.* Immobilization of Radioactive Waste in Glasses, Glass Composite Materials and Ceramics // Adv. Appl. Ceram. 2006. V. 105. P. 3–12. https://doi.org/10.1179/174367606X81669
2. *Caurant D., Loiseau P., Majérus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A.* Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes // Nova Science Publishers. N.Y. 2009. 445 p.
3. *Donald I.W.* Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. N.Y.: Wiley, 2010. 507 p.
4. *Vienna J.D.* Nuclear Waste Vitrification in the United States: Recent Developments and Future Options // Int. J. Appl. Glass Sci. 2010. V. 1. № 1. P. 309–321. https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2010.00023.x
5. *Crum J.V., Turo L., Riley B., Tang M., Kossoy A.* Multi-Phase Glass-Ceramics as a Waste Form for Combined Fission Products: Alkalis, Alkaline Earths, Lanthanides, and Transition Metals // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. № 4. P. 1297–1303. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05089.x
6. *McCloy J.S., Goel A.* Glass-Ceramics for Nuclear-Waste Immobilization // MRS Bull. 2017. V. 42. № 3. P. 233–240. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.8
7. *Stefanovsky S.V., Skvortsov M.V., Stefanovsky O.I., Nikonov B.S., Presniakov I.A., Glazkova I.S., Ptashkin A.G.* Preparation and Characterization of Borosilicate Glass Waste Form for Immobilization of HLW from WWER Spent Nuclear Fuel Reprocessing // MRS Adv. 2017. V. 2. № 11. P. 583–589. https://doi.org/10.1557/adv.2016.622
8. *King F.* Container Materials for the Storage and Disposal of Nuclear Waste // Corros. 2013. V. 69. № 10. P. 986–1011. https://doi.org/10.5006/0894
9. *McCright R.D.* Metal Container Materials for Nuclear Waste // MRS Bull. 1994. V. 19. P. 39–42. https://doi.org/10.1557/S0883769400048685
10. *Shoesmith D.W.* Assessing the Corrosion Performance of High-Level Nuclear Waste Containers // Corros. 2006. V. 62. № 8. P. 703–722. https://doi.org/10.5006/1.3278296
11. *Guo X., Gin S., Lei P. et al.* Self-Accelerated Corrosion of Nuclear Waste Forms at Material Interfaces // Nat. Mater. 2020. V. 19. № 3. P. 310–316. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0579-x
12. *Guo X., Gin S., Liu H. et al.* Near-Field Corrosion Interactions between Glass and Corrosion Resistant Alloys // npj Mater Degrad. 2020. V. 4. P. 1–10. https://doi.org/10.1038/s41529-020-0114-1
13. *Di Martino J., Rapin C., Berthod P., Podor R., Steinmetz P.* Corrosion of Metals and Alloys in Molten Glasses. Part 1: Glass Electrochemical Properties and Pure Metal (Fe, Co, Ni, Cr) Behaviours // Corros. Sci. 2004. V. 46. № 8. P. 1849–1864. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.024
14. *Di Martino J., Rapin C., Berthod P., Podor R., Steinmetz P.* Corrosion of metals and alloys in molten glasses. Part 2: Nickel and cobalt high chromium superalloys behaviour and protection // Corros. Sci. 2004. V. 46. № 8. P. 1865–1881. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.10.025

15. *Mao X.-H., Yuan X.-N., Clive T.B., Tao J., Neil C.H., Michal M., Russell J.H.* Corrosion Behavior of Inconel 601 Alloy in High-Temperature Borosilicate Glass Melts Containing Simulant Nuclear Waste // Trans. Mater. Heat Treat. 2017. V. 38. № 11. P. 92–100. https://doi.org/10.13289/j.issn.1009-6264.2017-0282

16. *Schmucker E., Petitjean C., Panteix P.-J., Martinelli L., Ben Lagha S., Vilasi M.* Correlation between Chromium Physicochemical Properties in Silicate Melts and the Corrosion Behavior of Chromia-Forming Alloy // J. Nucl. Mater. 2018. V. 510. № 11. P. 100–108. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.059

17. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I.* Thermal Study of Melting, Transition and Crystallization of Rubidium and Caesium Borosilicate Glasses // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 18368–18372. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.169

18. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I.* Cerium Influence on the Thermal Properties and Structure of High-alkaline Borosilicate Glasses // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 139. № 2. P. 991–997. https://doi.org/10.1007/s10973–019–08472–6

19. *Еремяшев В.Е., Миронов А.Б.* Влияние железа на структуру калиевых боросиликатных стекол // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 177–181. https://doi.org/10.1134/S0020168515020065

20. *Еремяшев В.Е., Кориневская Г.Г., Букалов С.С.* Титан в структуре щелочных боросиликатных стекол // Стекло и керамика. 2015. № 11. С. 13–16. https://doi.org/10.1007/s10717-016-9798-7

21. *Sengupta P., Mittra J., Kale G.B.* Interaction between Borosilicate Melt and Inconel // J. Nucl. Mater. 2006. V. 350. № 1. P. 66–73. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.11.012

22. *Fluegel A.* Glass Viscosity Calculation Based on a Global Statistical Modelling Approach // Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A. 2007. V. 48. № 1. P. 13–30.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 1041–1042

ЯКОВ АЛЕКСАНДРОВИЧ УГАЙ (1921–2007 гг.)

DOI: 10.31857/S0002337X21090153

Яков Александрович Угай родился 20 сентября 1921 года, в 1944 году с отличием окончил химический факультет Казахского государственного университета (г. Алма-Ата). С 1944 года вся научная и педагогическая деятельность Я.А. Угая была неразрывно связана с Воронежским государственным университетом. Кандидатскую диссертацию он защитил по физико-химическому анализу солевых систем под научным руководством профессора А.П. Палкина, ученика Н.С. Курнакова.

В конце 50-х годов Я.А. Угай начал исследования в новой, только зарождающейся области химии – химии полупроводников, развивающейся на стыке физики и химии. В исследованиях творчески развивались применительно к полупроводниковым системам принципы и методы физико-химического анализа, созданного школой академика Н.С. Курнакова, продолженные в ВГУ одним из его учеников – профессором А.П. Палкиным. В 1962 году, благодаря энергии и настойчивости Я.А. Угая, на химическом факультете ВГУ была открыта первая в СССР кафедра химии полупроводников. Выпускники кафедры направлялись на предприятия электронной промышленности, главным образом, на Воронежский завод полупроводниковых приборов (ВЗПП). Именно на Воронежском заводе полупроводниковых приборов было впервые освоено промышленное производство интегральных микросхем на кремнии. Я.А. Угай в это время по совместительству работал научным консультантом при ВЗПП.

В 1965 году в издательстве “Высшая школа” опубликовано первое в СССР учебное пособие Я.А. Угая “Введение в химию полупроводников”, выдержавшее в дальнейшем несколько переизданий, в 1978 г. – “Практикум по химии и технологии полупроводников”.

В 1966 году Я.А. Угай защитил докторскую диссертацию в Институте общей и неорганической химии АН СССР им. Н.С. Курнакова и возглавил кафедру неорганической химии ВГУ, а с 1970 года – объединенную кафедру общей и неорганической химии. В это время на кафедре под руководством Я.А. Угая широким фронтом шли исследования диаграмм состояния и полупроводниковых фаз в системах с участием летучих компонентов (фосфора, мышьяка, сурьмы, серы), разрабатывались оригинальные методики контроля давления пара, выращивания монокристаллов при высоком давлении пара, определения областей гомогенности полупроводниковых соединений, развивались представления о термодинамике растворов и фазовых равновесиях.

В рамках созданной в ВГУ научной школы по химии твердого тела и полупроводников стали развиваться новые направления: исследования кинетики и механизма гетерогенных реакций типа “твердое–газ” и “твердое–твердое”, хемостимулированные процессы оксидирования полупроводников, давшие впоследствии многие интересные и важные результаты.

В 1981 году за цикл исследований в области термодинамики полупроводников совместно с группой ученых из Москвы, Ленинграда, Новосибирска Я.А. Угай был удостоен звания лауреата Государственной премии СССР в области науки и техники.

Я.А. Угай является автором первого рекомендованного Минвузом СССР учебника для химических специальностей университетов (“Общая

химия”, 1984 г.). В 1989 г. был опубликован учебник “Неорганическая химия”, а в 1997 году – объединенный учебник “Общая и неорганическая химия”, к настоящему времени уже неоднократно переизданный.

Я.А. Угай в течение многих лет (80-е–90-е годы) был членом экспертного совета ВАК СССР по присуждению ученых степеней в области неорганической химии. Многие годы он был членом проблемного научного Совета АН СССР по физико-химическим основам полупроводникового материаловедения, председателем Воронежского областного правления Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, членом редколлегий одного из центральных научных академических журналов “Неорганические материалы” и ряда других периодических изданий. В течение долгого времени он являлся председателем специализированного совета химического факультета ВГУ по присуждению ученых степеней кандидата и доктора химических наук.

Лауреат Государственной премии СССР, Заслуженный деятель науки Российской Федерации, академик Международной академии наук высшей школы, Заслуженный Соросовский профессор, профессор кафедры неорганической химии ВГУ Яков Александрович Угай являлся главой крупнейшей в университете научной школы “Химия твердого тела и полупроводников. Процессы в их объеме и на поверхности”. Этой школой подготовлено более 70 кандидатов наук и около 10 докторов наук, некоторые из которых в свою очередь возглавили новые научные школы. За годы научной деятельности Я.А. Угай опубликовал более 500 научных работ, около 10 монографий (в том числе и в соавторстве), несколько учебников, многочисленные специализированные статьи по вопросам химии твердого тела и полупроводников в энциклопедических и справочных изданиях. За свою научную и педагогическую деятельность Я.А. Угай был награжден орденом Дружбы народов, многочисленными медалями и почетными знаками.

В 1995 году Я.А. Угай был удостоен звания “Почетный гражданин города Воронежа”.