СОДЕРЖАНИЕ

-

Том 57, номер 6, 2021

Фторидная оптическая нанокерамика	
С. В. Кузнецов, А. А. Александров, П. П. Федоров	583
Синтез эвтектических структур на основе LaB ₆ и NbB ₂ карбоборотермическим восстановлением смеси гидроксидов	
И. В. Шаталкина, С. В. Вихман, Д. Д. Несмелов, Е. С. Новоселов, С. С. Орданьян	608
Диспергирование литых материалов, полученных методом CBC в системе Mn–Cr–Al–C	
В. А. Горшков, Н. Ю. Хоменко, Н. В. Сачкова	615
Синтез высокодисперсного оксида цинка методом сжигания	
И. В. Козерожец, Г. П. Панасюк, Е. А. Семенов, М. Н. Данчевская, Ю. Д. Ивакин, Н. С. Цветов	621
Зависимость фазового состава фосфатных плазменных покрытий от температуры подложки и гидротермической обработки	
В. И. Калита, Д. И. Комлев, А. А. Радюк, В. С. Комлев, В. Ф. Шамрай, В. П. Сиротинкин, А. Ю. Федотов	627
Изучение структуры и свойств высокотемпературного покрытия на основе прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем	
В. А. Воронов, Ю. Е. Лебедева, О. Ю. Сорокин, М. Л. Ваганова	632
Ап-конверсионный люминофор KBaY(MoO ₄) ₃ : Er^{3+}/Yb^{3+} в системе K ₂ MoO ₄ -BaMoO ₄ -Y ₂ (MoO ₄) ₃ , легированный эрбием и иттербием	
Н. М. Кожевникова	643
Композиты LiFePO ₄ с углеродными наноматериалами для катодов литий-ионных аккумуляторов высокой мощности	
И. А. Стенина, П. В. Минакова, Т. Л. Кулова, А. В. Десятов, А. Б. Ярославцев	649
Теплопроводность монокристаллов $\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{Ba}_x\mathrm{F}_2$	
П. А. Попов, А. А. Круговых, В. А. Конюшкин, А. Н. Накладов, С. В. Кузнецов, П. П. Федоров	658
Получение и исследование оптических свойств стекол системы $TeO_2 - MoO_3 - Pr_2O_3$	
М. Ф. Чурбанов, А. А. Сибиркин, В. М. Горяев, Л. В. Булдакова	663
Деформационные особенности распространения трещин скола в ферритно-перлитной микроструктуре в интервале вязко-хрупкого перехода	
М. М. Кантор, В. В. Судьин, К. А. Солнцев	670

УДК 546.05

ФТОРИДНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ НАНОКЕРАМИКА

© 2021 г. С. В. Кузнецов^{1, *}, А. А. Александров¹, П. П. Федоров¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия *e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

> Поступила в редакцию 28.08.2020 г. После доработки 25.12.2020 г. Принята к публикации 29.12.2020 г.

Рассмотрены методы получения фторидной оптической нанокерамики и определены закономерности компактирования порошков. Обсуждены основные недостатки получаемых керамик с позиции физико-химических свойств фторидов. Лазерная генерация на керамиках была получена в видимом (празеодим) и ИК-диапазонах (неодим, эрбий, тулий и иттербий) спектра. Преимуществами оптической керамики являются возможность получения образцов большой апертуры с улучшенными механическими характеристиками, наличие собственного набора дефектов, в том числе массовое полисинтетическое двойникование, что приводит к появлению новых оптических центров.

Ключевые слова: оптическая керамика, фториды, люминофоры, лазеры, сцинтилляторы **DOI:** 10.31857/S0002337X21060075

введение

Со времени создания в 1964 году первого керамического лазера на основе $CaF_2:Dv^{2+}$ [1] практический интерес к керамическим лазерам был невысок из-за низкой выходной мощности лазерного излучения по сравнению с монокристаллами [2, 3]. С тех пор перечень используемых монокристаллов фторидов в лазерах значительно расширился [4] и включает в себя помимо CaF₂ [5, 6] такие матрицы, как LiYF₄ [7–9], LiCaAlF₆ [10–13], LiSrAlF₆ [13], SrF₂ [14], BaF₂ [15, 16], LiF [17] и ряд других. Одним из существенных недостатков монокристаллов фторидов являются невысокие механические характеристики, склонность к спайности и раскалыванию при механическом воздействии или интенсивной оптической накачке. Склонность к пирогидролизу накладывает ограничения на параметры проведения процессов синтеза, а механические характеристики можно улучшить за счет разработки керамики. Наглядным примером является редкий минерал – оптически прозрачный керамический флюорит из уникального Суранского месторождения на южном Урале [18, 19].

Конструкционные керамики на основе различных классов химических веществ были успешно разработаны во второй половине XX века, в том числе в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова (ГОИ). Систематически исследованы физико-химические процессы, протекающие в поликристаллическом брикете в условиях одновременного воздействия высоких температур и давлений, кинетики уплотнения дисперсных порошков и собирательной рекристаллизации, механизмы образования текстуры и т.д. [20–26]. Исследования проводились на порошках со средним размером зерен от 0.1 до 10 мкм при температурах до 1400°С и давлении до 500 МПа.

Было установлено, что основными элементарными механизмами массопереноса являются пластическая деформация путем трансляционного скольжения и частично двойникования по кристаллографическим плоскостям, а также пластическая деформация путем зернограничного скольжения. Установлено определяющее влияние рекристаллизационных процессов на скорость и степень уплотнения брикета в условиях одновременного воздействия высоких давлений и температур, структуру и свойства получаемых керамик [24]. Были разработаны методы синтеза и освоен выпуск исходного сырья для различных видов оптической керамики, в частности, из фторидов магния, кальция и бария. Спроектировано и изготовлено технологическое оборудование для изготовления оптической керамики в виде дисков и полусфер диаметром до 350 мм. Достигнутые успехи позволили утверждать, что "оптическая керамика может быть получена из любого оптически прозрачного вещества" [26]. В действительности это утверждение оказалось не вполне корректным. Керамика обладает разной степенью прозрачности. Керамика, получаемая из веществ с некубической кристаллической решеткой (MgF₂, Al₂O₃ и др.), скорее относится к категории просвечивающей (translucent) [27]. Причиной этого является

Таблица 1. О	сновные методы	компактирования	керамик
--------------	----------------	-----------------	---------

Название метода	Источник
Горячее формование (ГФ)/глубокая пластическая деформация монокристаллов/керамизация монокристаллов	[54-70]
Горячее прессование (ГП)	[1, 20, 67, 71–120]
Горячее изостатическое прессование (ГИП)	[121-124]
Искровое плазменное спекание (ИПС)	[98, 125–140]
Спекание	[102, 141–146]

неустранимая некогерентность межзеренных границ, приводящая к существенным оптическим потерям в видимом спектральном диапазоне, хотя в ИК- и, особенно, в терагерцовом диапазонах высокое оптическое пропускание может быть достигнуто [20, 28]. Для получения лазерных керамик с малыми оптическими потерями необходимо очень высокое совершенство межзеренных границ [29, 30]. Оно может быть достигнуто только по механизму полисинтетического двойникования веществ с кубической симметрией [31, 32]. Сложной задачей является изготовление керамики, прозрачной в УФ-диапазоне.

Интерес к оптическим фторидным керамикам возродился в начале XXI века в связи с интенсивными и успешными разработками по оксидной оптической керамике на основе оксидов редкоземельных элементов (P3Э) и иттрий-алюминиевого граната [33-40]. В лазерном материаловедении важное значение имеют термооптические характеристики, такие как dn/dT. Значения dn/dT для оксидов положительны и большие по величине, в то время как для фторидов они близки к нулю или отрицательны, что благоприятно при разработке лазерных систем большой мощности [41].

Небольшие обзоры по фторидной оптической керамике [42–47] не включают многочисленных свежих работ, а обзор [40] в основном посвящен оксидной оптической керамике. В обзоре [48] отсутствует анализ физико-химических причин изменения оптических и люминесцентных характеристик фторидных керамик.

Целью данного обзора является анализ публикаций по методам получения и характеризации фторидной оптической керамики (конструкционной и функциональной — люминесцентной, лазерной, сцинтилляционной). Не рассматриваются оксофторидная стеклокерамика [49] и фторидная керамика для электрохимических приложений [50–52].

Использование термина "нанокерамика" обусловлено тем обстоятельством, что при ее формировании — как методом интенсивной пластической деформации монокристаллов, так и при консолидации порошков — происходит образование характерной наноструктуры, связанной с массовым двойникованием зерен (см. рис. 1) [44, 53]. Для успешного функционирования керамики в качестве лазерной среды размер зерна не должен превышать половины длины волны генерации лазерного излучения, т.е. соответствовать субмикронному.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ

Оптическую керамику на основе фторидов, легированных РЗЭ, синтезируют с помощью двух подходов: "сверху–вниз" и "снизу–вверх" (рис. 2). Каждый из подходов имеет несколько вариантов реализации, которые сведены в табл. 1.

Необходимо учитывать, что в отличие от вырашивания монокристаллов из расплава и/или варки стекла технологические схемы изготовления керамики не включают процессы и не содержат операций очистки исходных прекурсоров. Имеюшиеся примеси и механические включения инородных частиц повышают рассеяние и оптическое поглошение конечного изделия. Более того, существует возможность загрязнения за счет захвата как химических примесей (кислород), так и механических частиц (углерод), которую необходимо предотвращать. Из-за особенностей химического поведения фторидов технологии их получения принципиально отличны от технологий получения оксидной керамики. Необходимо использование вакуумных камер для предотвращения пирогидролиза [25].

В рамках подхода "сверху–вниз" проводится глубокая пластическая деформация/ГФ/керамизация предварительно выращенных монокристаллов, нагретых до температуры перехода в пластическое состояние [147]. При этом величина деформации должна превышать границу обратимой пластичности кристаллов [148]. Именно таким способом в 2008 г. был получен второй с 1964 года [1] фторидный керамический лазерный материал CaF_2 –SrF₂–YbF₃ [54]. Механизм формирования зеренной структуры при деформации детально изучен для монокристаллов фторида лития, легированных магнием [149–151], а также фторида кальция [152]. Пластическая деформация кристал-



Рис. 1. Микроструктура керамики CaF₂, полученной методом горячего прессования: а – оптическая микроскопия, б – электронная микроскопия, в – атомно-силовая микроскопия, г – просвечивающая электронная микроскопия [44, 53].

лов приводит к формированию ансамблей параллельно расположенных дислокаций, которые формируют доменные стенки и образуют ячеистую структуру. Средний линейный размер ячейки d определяется плотностью дислокаций $d \sim \rho^{-1/2}$ [149]. При дальнейшей деформации формируются настоящие границы зерен, причем внутри зерна сохраняется прежняя дислокационная сетка. Отмечено, что при малых степенях деформации монокристалла зеренная структура неоднородна, межзеренные границы имеют фрактальный характер и по форме напоминают трещины [53]. Увеличение степени деформации приводит к гомогенизации зеренной структуры и уменьшению эффективного размера зерна [44].

Следует особо отметить, что монокристаллы должны быть высокого оптического качества – без пузырей, трещин, напряжений, ячеистой субструктуры [153, 154] и иных ростовых дефектов. Первоначальные предположения, что ГФ может скрыть и/или залечить дефекты в монокристаллической заготовке, не подтвердились. При глубокой пластической деформации монокристаллов имеющиеся ростовые дефекты приведут к значительному ухудшению оптического качества керамики вплоть до ее механического разрушения.



Рис. 2. Схемы процессов ГФ (а) и ГП (б): 1 – прессформа, 2 – нагреватель, 3 – пуансон, 4 – кристалл, 5 – порошок.

Фторирующий агент	Прекурсоры	Источник
$KF \cdot 2H_2O$	Нитраты	[71–78, 80–82, 84–92, 94–97, 99, 102–107, 109, 111–115, 117–119, 126, 142, 143, 146, 186, 187]
HF	Нитраты	[55, 83, 93, 98, 100, 101, 122, 141, 145, 188, 189]
NH ₄ F	Нитраты, хлориды	[172, 189–191]

Таблица 2. Методы получения прекурсоров соосаждением из водных растворов

ГФ успешно использовано для создания керамических оптических волноводов SrF_2/SrF_2 : Nd/SrF₂ [155].

Подход "снизу–вверх" подразумевает компактирование порошков посредством ГП, спекания, ИПС и ГИП.

Компактирование путем простого спекания используется редко, т.к. низкие величины коэффициентов диффузии катионов создают значительные трудности для достижения необходимой плотности заготовки. Легкоплавкие спекающие добавки, например фториды натрия и лития, не дают значительного эффекта [72, 156, 157]. Спекание на воздухе используют для получения заготовок с плотностью около 92–95% от теоретической величины для последующей обработки методом ГИП.

Как правило, помимо температуры используют дополнительные воздействия, в первую очередь приложение давления (ГП), а также импульсное электрическое поле или магнитное поле [158, 159]. Каждый состав требует разработки точного технологического протокола для получения прозрачной керамики.

Особое внимание в методике получения фторидных материалов отводится двум аспектам. Вопервых, основным конструкционным материалом как для роста монокристаллов фторидов, так и для получения керамик является графит, так как расплавы фторидов не смачивают графит и не происходит химического взаимодействия фторидов с материалом тигля. Отдельно стоит отметить, что известны процессы частичного восстановления трехвалентных редкоземельных катионов до двухзарядного состояния при выдержке расплавов в графите, восстановление водородом, кремнием или аддитивным окрашиванием в парах кальция в случае фторида кальция [160–163]. В результате использования графита в качестве пресс-оснастки для получения керамики наблюдается явление ползучести графита в объем образца, особенно при ИПС, что пытаются предотвращать обработкой борнитридным спреем, засыпкой оксидом алюминия или применением прокладок из молибденовой фольги [127].

Во-вторых, это касается требования к исходной фторидной шихте. При подходе "снизу–вверх" использование коммерчески доступных порошков фторидов редко дает желаемые результаты. Как правило, специально синтезируют твердые растворы заданного состава (см. табл. 2). В редких случаях используют измельченный природный флюорит [79, 108]. Механохимический синтез прекурсора сложного химического состава [50] не может обеспечить оптической прозрачности получаемой керамики, которая, однако, может использоваться для электрохимических приложений.

Химическая чистота порошков не гарантирует получение прозрачной керамики, так как поверхность порошков может содержать адсорбированную влагу и быть очень развитой, вплоть до образования мезопористости. Влияние качества высокочистых порошков флюорита на оптическую прозрачность керамики наглядно продемонстрировано в работе [164].

Твердые растворы фторидов можно синтезировать как в водных, так и в неводных растворителях. Процесс выжигания углерода при использовании органических компонентов при повышенных температурах для фторидов затруднителен, в связи с чем использование органических прекурсоров нежелательно. Использование хлоридных прекурсоров тоже нежелательно, так как приводит к затруднениям при отмывке осадка от маточного раствора, а также из-за возможности образования фтор-хлорных соединений типа BaClF. Фториды щелочноземельных элементов и их твердые растворы с РЗЭ являются малорастворимыми веществами, что позволяет проводить процессы синтеза в водных растворах [165]. При этом необходима разработка процессов дегидратации таким образом, чтобы не происходил гидролиз частиц фторидов. В качестве фторирующих агентов используют HF, KF \cdot 2H₂O, NH₄F, NaF.

При использовании плавиковой кислоты синтез прекурсора с флюоритовой структурой, легированного РЗЭ, описывается реакцией

$$(1-x)M(NO_3)_2 + xR(NO_3)_3 + (2+x)HF + + nH_2O = M_{1-x}R_xF_{2+x} \cdot nH_2O \downarrow + (2+x)HNO_3,$$
(1)

где M = Ca, Sr. Проведение такой реакции в случае бария затруднительно, так как приводит к синтезу двухфазных образцов из-за образования второй фазы на основе $Ba_4R_3F_{17}$ [166—169]. Оса-

ждение чистого фторида бария концентрированной плавиковой кислотой приводит к осаждению $BaF_2 \cdot HF$ [170, 171].

Следует отметить, что возможно образование твердых растворов с катионом фтор-агента, как это показано для случая использования фторида аммония [172]. Растворимость фторидов щелочных металлов в дифторидах мала [173, 174], но она резко увеличивается при солегировании с фторидами РЗЭ [175–177].

Фактически, совместное вхождение аммония с РЗЭ в состав осадка позволило разработать методику синтеза самофторирующихся прекурсоров керамики на основе $Sr_{1-x-y}R_x(NH_4)_yF_{2+x-y}$ [172]. Осаждение идет по реакции

$$(1 - x - y)\operatorname{Sr}(\operatorname{NO}_3)_2 + x\operatorname{R}(\operatorname{NO}_3)_3 + + (2 + x - y)\operatorname{NH}_4F \rightarrow \rightarrow \operatorname{Sr}_{1 - x - y}\operatorname{R}_x(\operatorname{NH}_4)_y\operatorname{F}_{2 + x - y}\downarrow + + (2 + x - 2y)\operatorname{NH}_4\operatorname{NO}_3.$$

$$(2)$$

При нагревании твердый раствор $Sr_{1-x-y}R_x$ (NH₄)_yF_{2+x-y} разлагается с выделением фтороводорода по реакции

$$Sr_{l-x-y}R_{x}(NH_{4})_{y}F_{2+x-y} \rightarrow$$

$$\rightarrow Sr_{l-x-y}R_{x}F_{2+x-2y} + yNH_{3}\uparrow + yHF\uparrow.$$
(3)

Данный подход предполагает первоначальный синтез промежуточных веществ, содержащих фторирующий агент, который при последующей термической обработке осуществляет глубокое фторирование на уровне кристаллической решетки. В результате возможно достижение высокого оптического качества керамики с пониженным содержанием кислородных примесей. К этому же типу относится осаждение фторида бария в виде $BaF_2 \cdot HF$ по реакции (4). Малые добавки церия выделяются из водного раствора в виде фторида по реакции (5), который потом консолидируется в керамику $BaF_2:Ce^{3+}$ в процессе спекания по реакциям (6) и (7) [178–180]:

$$Ba(NO_3)_2 + 3HF \rightarrow BaF_2 \cdot HF \downarrow + 2HNO_3, \quad (4)$$

$$R(NO_3)_3 + 3HF \rightarrow RF_3 \downarrow + 3HNO_3, \qquad (5)$$

$$BaF_2 \cdot HF \to BaF_2 + HF\uparrow, \tag{6}$$

$$(1-x)\operatorname{BaF}_2 + x\operatorname{RF}_3 \to \operatorname{Ba}_{1-x}\operatorname{R}_x\operatorname{F}_{2+x}.$$
 (7)

Возможно также получение порошков фторидов щелочноземельных металлов как прекурсоров для роста кристаллов и получение оптической керамики посредством синтезов из раствора в расплаве [181]. Взаимодействие хлорида кальция с фторидами натрия или калия рекомендовано в работах [182, 183] соответственно. Проблемой является устранение частиц дендритной морфологии из синтезируемых порошков. Возможно также проведение процесса синтеза фторидов из раствора в расплаве нитратов [184, 185]. Судя по морфологии частиц, этот метод синтеза хорошо подходит для получения прекурсоров на основе фторида стронция.

В случае ИПС для получения керамик сложного состава зачастую используют смеси порошков фторидов [135, 139], что приводит к плохому оптическому качеству керамик. Использование твердых растворов сложного состава обеспечивает лучшее оптическое пропускание [126].

КОНСТРУКЦИОННЫЕ КЕРАМИКИ

Керамика MgF₂, полученная одной из первых, известна под торговыми марками IRTRAN и КО-1 [20, 21, 23, 25, 192–196]. Тетрагональная сингония (фторид магния кристаллизуется в структуре рутила, пр. гр. Р 4/тлт) приводит к некогерентности межзеренных границ, вследствие чего прозрачность керамики не превышает 40% в видимой части спектра, но достигает 90% в ИК-области. При нарушении технологического режима появляются полосы поглощения при 2.75-3.0, 5.0 и 6.2 мкм, связанные с гидролизом и вхождением ионов гидроксила в матрицу [20]. Коэффициент оптического поглощения керамики MgF₂ марки KO-1 на длине волны 10.6 мкм в несколько раз больше, чем у монокристаллов, однако она рекомендована для использования в качестве калиброванного ослабителя для применения в оптико-электронных системах в диапазоне 8-12 мкм [196]. Разработана оригинальная методика синтеза порошка фторида магния для получения керамики взаимодействием порошков оксида, фторида и/или бифторида аммония [197]. По данным [198], оптимальные параметры синтеза керамики MgF₂ методом ГП из исходных порошков со средним размером частиц около 100 нм следующие: 641°С, 231.4 МПа, время выдержки 33 мин, вакуум. Наилучшее пропускание - 86% в ИК-области.

Керамика фторида магния с легирующими компонентами разрабатывается в качестве сцинтилляторов (см. далее).

Керамика фторида кальция известна под торговой маркой КО-3 [192]. Образцы, полученные методом ГП [19, 44, 53], характеризуются высоким оптическим качеством, малым показателем поглощения (10⁻³ см⁻¹ при 1 мкм) [199–201] и обладают особенностями радиационного окрашивания по сравнению с монокристаллами, что, повидимому, связано с массовым двойникованием зерен керамики [202].

В ряде работ исследовано влияние исходного сырья на качество керамики CaF₂, получаемой методом ГП. В работе [88] обнаружено, что из коммерческого порошка получается непрозрач-

ная керамика, а из порошка, синтезированного осаждением КF из водного нитратного раствора, — белесая керамика с белыми точками с пропусканием 60% на длине волны 1200 нм. Параметры процесса: 800°С, 30 МПа, выдержка 1 ч. Коммерческий порошок имел бо́льшую площадь поверхности (27.7 м²/г) по сравнению с синтезированным (9.7 м²/г). Те же авторы в работе [92] обнаружили, что добавка 1% YF₃ улучшает оптическое пропускание керамики CaF₂.

В работах [79, 108] представлены результаты по синтезу керамики CaF_2 из природного сырья, перетертого в планетарной мельнице с шарами из ZrO_2 в течение 1–10 ч. Керамики были синтезированы при 900–1150°С, 30 МПа и выдержке 3 ч. Максимальная прозрачность не превышала 60% на длине волны 2.5 мкм. Анализ межзеренных границ керамики методом рентгеноспектрального микроанализа выявил наличие кремния, который является примесью от исходного минерального сырья.

В работах [125, 127] исследовано получение керамики CaF₂ методом ИПС. В [125] исходный порошок СаF₂ чистотой 97% был защищен от прессоснастки графитовыми вкладышами, обработанными борнитридным спреем. Параметры процесса: температура спекания 500-850°С, нагрев со скоростью 100°С/мин, выдержка 30 мин и охлаждение со скоростью 10°С/мин. Наилучшее спекание наблюдалось при 600°С. Плохое оптическое качество образцов объясняется наличием второй фазы. На фотографиях керамики после спекания при 700°С различимы черные и белые включения, что свидетельствует о присутствии частичек графита и начале процесса пирогидролиза. В работе [127] спекание проводили при 1100°С, 100 МПа в течение 10 мин с предварительным прессованием при 10 МПа. Проведено сравнительное исследование образцов при использовании графитовой и молибденовой прокладок между порошком фторида кальция и пуансонами. В первом случае образцы имеют включения графита и низкое пропускание, но не разрушаются. При использовании молибдена образцы раскалываются на кусочки из-за разницы в коэффициентах термического расширения, пропускание улучшается с 63% (графитовая прокладка) до 86% (молибденовая прокладка), а загрязнение графитом уменьшается на 78%.

Таким образом, метод ИПС не приводит к получению оптически прозрачной керамики CaF_2 ; она пригодна преимущественно как сцинтилляционный материал [134, 136, 139, 140] (см. далее).

Керамика из фторидов стронция [138] и бария, как чистая, так и легированная, в основном также разрабатывается для этих целей [116] (см. далее). Оптически прозрачная керамика фторида стронция получена в работе [85]. В работах [199, 203] методом ГФ монокристаллов при 600°С была получена керамика LiF. По данным рентгенофазового анализа, степень усадки 80% приводит к характерной рентгенограмме порошка. Облучением при 21 МэВ были наведе-

ны F_2^- -центры окраски, на которых была получена лазерная генерация с более низким порогом (2.2 Вт) и бо́льшим КПД генерации (26%), чем на монокристаллах.

АП-КОНВЕРСИОННАЯ КЕРАМИКА

Обзор публикаций позволил выявить направление, связанное с получением керамик, демонстрирующих люминесценцию в видимом диапазоне спектра по механизму ап-конверсии, на основе эрбия или иттербия-эрбия при накачке в ближнем ИК-диапазоне.

Методом ГП (вакуум, 1000°С, 250 МПа) получены керамики SrF₂:Yb:Er [172]. Порошок был синтезирован методом осаждения из водных растворов при использовании фторида аммония по реакциям (2) и (3). Оптическое пропускание в диапазоне 0.4—10 мкм составило около 90%. Наибольший энергетический выход ап-конверсионной люминесценции эрбия (6.73%) был зарегистрирован для состава Sr_{0.908}Yb_{0.075}Er_{0.017}F_{2.092} при возбуждении на 974 нм и плотности мощности накачки 1 Вт/см².

Методом ГП получены керамики CaF₂:Er [71-73, 76, 115], CaF₂:Er(2 мол. %):Y(0.3 мол. %) [76], СаF₂:Yb:Er [71, 74] и CaF₂:Er (5 ат. %):Na (0, 0.5, 1.0, 1.5 ат. %) [146]. Типичные условия прессования: вакуум, 800°С, 30 МПа, 2 ч. Исходные порошки были получены соосаждением из водных растворов с осадителем КF · 2H₂O. Наилучшее оптическое пропускание получено при использовании небольших концентраций РЗЭ и температур компактирования. Использование больших концентраций РЗЭ приводит к существенному увеличению микротвердости и необходимости использования высоких давлений и температур процесса. Ограничение процесса температурой 800°С обусловлено пирогидролизом. В работах представлены спектры ап-конверсионной в видимом диапазоне и стоксовой люминесценции в области 1.5 мкм при возбуждении в БИК-диапазоне спектра, но без указания плотности мощности накачки и оценки квантового выхода, что делает полученные результаты трудносравнимыми.

КЕРАМИКИ ВИДИМОГО И ИК-ДИАПАЗОНОВ

Другой тенденцией является разработка керамик, обладающих стоксовой люминесценцией и лазерной генерацией в видимом и ИК-диапазонах. Опубликованные работы были классифици-

	589

Мотрица	Электронные переходы*						
татрица	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Dy ²⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	
CaF ₂		${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2} (2009)$ 1.02–1.08 [204]	(1964) 2.36 [1]	${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ (2012) 2.69-2.75 3.0% [205-207]	${}^{3}H_{4}({}^{3}F_{4}) \rightarrow {}^{3}H_{6}$ (2012, 2013) 1.820-1.920 5.5%, 8.7% [64, 70, 208]	${}^{5}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ (2008, 2012, 2013, 2020) 1.019-1.079 23.6-43.0% [55, 120, 209, 210]	
$\operatorname{Ca}_{1-x}Y_{x}F_{2+x}$		${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ (2017) 1.052-1.054, 1.064 1.0%, 3.0% [62, 124]				${}^{5}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2} (2020)$ 1.047-1.051 29.3% [117]	
$\overline{\operatorname{Ca}_{1-x}\operatorname{La}_{x}\operatorname{F}_{2+x}}$		${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ (2019) 1.065 1.9% [124]				${}^{5}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ (2017, 2013) 1.035-1.050 35%, 69.5% [121, 144]	
SrF ₂	${}^{3}P_{0} \rightarrow {}^{3}F_{2}$ (2011) 0.6386 9% [211]	${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2} (2010)$ 1.036-1.044 19% [212]				${}^{5}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ (2012) 1.01–1.09 [46]	
$\overline{\mathrm{Sr}_{1-x}\mathrm{Y}_{x}\mathrm{F}_{2+x}}$		${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$ (2015, 2016, 2019) 1.050-1.058 31.5-31.9% [56, 57, 67]					
(Ca,Sr)F ₂				${}^{4}I_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$ (2012) 2.70-2.78 [46]	${}^{3}H_{4}({}^{3}F_{4}) \rightarrow {}^{3}H_{6}$ (2012) 1.92-2.04 [46]	${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ (2008) 1.00-1.08 81% [54]	
(Ba,Sr)F ₂					${}^{3}H_{4}({}^{3}F_{4}) \rightarrow {}^{3}H_{6}$ (2012) 1.78–1.97 17% [213]	${}^{2}F_{5/2} \rightarrow {}^{2}F_{7/2}$ (2012) 1.00 - 1.09 [46]	

Таблица 3. Лазерная фторидная керамика

* Указаны также год получения генерации, длина волны генерации в мкм и КПД генерации в %.

рованы по активному иону в различных фторидных матрицах для удобства сравнения. В табл. 3 сведены данные по полученным лазерным генерациям в различных матрицах с различными активными ионами.

КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ПРАЗЕОДИМОМ

Методом ГФ монокристалла получены керамики SrF₂:Pr (0.3 и 0.5 ат. %) [211] с лазерной генерацией на 638.5 и 639.5 нм с общим КПД 9%.

Методом ГП получены керамики SrF₂:Pr (0.2, 0.5, 1.0, 2.0 ат. %):Gd (6 ат. %) [109], Ca_{0.97}Gd_{0.03}F_{2.03}:Pr (1.0 мол. %) [96] и CaF₂:Pr (0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 3.0, 5.0 ат. %) [97]. Порошки для прес-

сования были получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия в качестве фторирующего агента. Проводили двухстадийное компактирование (400°С, 2 ч; 800°С, 40 МПа, 1.5 ч). Оптическое пропускание на длине волны 1200 нм составило 85–90%. В спектрах люминесценции в видимом диапазоне спектра отмечено уменьшение интенсивности люминесценции празеодима при увеличении его концентрации в связи с эффектом концентрационного тушения.

КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ НЕОДИМОМ

Методами реактивного спекания и ГИП получены керамики CaF_2 :Nd (1 ат. %):Y (1.8 ат. %) и

CaF₂:Nd (1 ат. %):La (2 ат. %) [124]. Порошки для прессования были коммерчески доступными. Смесь порошков была подвергнута холодному изостатьческому прессованию (ХИП) при 147 МПа, затем ее спекали 2 ч в атмосфере азота при 1000°С и проводили ГИП 3 ч в атмосфере аргона при 1100°С и 176 МПа. Оптическое пропускание керамик на длине волны 1064 нм было более 90%. Пороги (КПД) генерации составили 180 мВт (1.0%) и 130 мВт (1.9%) для CaF₂:Nd (1 ат. %):Y (1.8 ат. %) и CaF₂:Nd (1 ат. %):La (2 ат. %) соответственно. Методом ГФ получена керамика $SrF_2:Gd(5 ar. \%):Nd$ (0.6 ат. %) с оптическим пропусканием около 92% в диапазоне 400–1400 нм [65]. Двухстадийное ГФ проводили при 1300°С, 60 МПа и 1100°С, 100-200 МПа. Было показано, что отжиг при 800°C в течение 2 ч в атмосфере азота приближает керамику по спектрально-люминесцентным характеристикам к монокристаллам.

Методом ГФ монокристаллов получена керамика SrF₂:Nd (0.5 мол. %) [212], условия получения не представлены. Была получена генерация на длине волны 1037 нм с КПД 19% при возбуждении на длине волны 790 нм. Методом ГФ монокристаллов была получена керамика SrF₂:Y (5 ат. %):Nd (0.15 ат. %) [56, 57]. Условия прессования: нагрузка 2.1 т, температура 1100°С, степень усадки 75%. При накачке на длине волны 795 нм были получены две полосы генерации – при 1050 и 1057 нм с КПД 31-32%. Величина вязкости разрушения ($K_{Ic} = 0.98$ МПа м^{1/2}) была в 2 раза больше, чем у монокристаллов. Методом ГФ монокристаллов получена керамика Sr₉GdF₂₁:Nd (0.5 ат. %) [60]. Первоначально монокристалл был нагрет до 1300°С, выдержан 5 мин при 60 МПа, затем охлажден до 200°С и нагрет до 1100°С при 100 МПа с выдержкой 6 ч. Вязкость разрушения увеличилась в 1.32 раза по сравнению с исходным монокристаллом и образцами SrF₂:Y:Nd.

Методом ГФ монокристаллов получена керамика SrF_2 :Gd (10 ат. %):Nd (0.5 ат. %) и CaF_2 :Y (5 ат. %):Nd (0.8 ат. %) [61]. Показано, что при изменении степени усадки происходит изменение быстрой и медленной компонент времени жизни люминесценции неодима за счет перераспределения ионов в кристаллической решетке с образованием кластеров.

Методом ГФ монокристаллов получена керамика CaF₂:Y (10 ат. %):Nd (0.6 ат. %) [62]. Авторы взамен термина ГФ предложили термин керамизация монокристаллов, что не меняет сути ранее предложенного способа: прессование 10 мин при 1200°С и 200 МПа, затем охлаждение до 200°С, нагревание до 1000°С с выдержкой 12 ч при 200 МПа. Оптическое пропускание на длине волны 1053 нм составило 93.7%. Получена генерация при накачке на длине волны 808 нм с выходной мощностью 358 мВт на длине волны 1053 нм и порогом 2.3 Вт.

Методом ГФ монокристаллов исследовано влияние степени усадки (34, 40, 50, 62, 75%) керамики CaF₂:Y (5 ат. %):Nd (0.8 ат. %) [63]. Наилучшее пропускание (до 91% в полосе люминесценции), увеличение микротвердости (в 1.42 раза по сравнению с монокристаллом) и вязкости разрушения достигнуты при степени усадки 62%.

Методом ГП (2 ч, 800°С, 30 МПа) получены керамики CaF₂:Nd (1 ат. %):La (0, 1, 3, 5 ат. %) [80] и SrF₂:Nd (1 ат. %):La (0, 1, 3, 5 ат. %) [113]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Оптическое пропускание составило 88% на длине волны 1400 нм в [80] и 1056 нм в [113]. Методом ГП получена керамика CaF₂:Nd (1 ат. %):Gd (1, 3, 6, 10 ат. %) [82]. Компактировали при 15 МПа, затем нагревали до 600°С с приложением давления 20 МПа, далее нагрев до 800°С со скоростью 4°С/мин с одновременным увеличением давления до 40 МПа и выдержка 1.5 ч. Наилучшее пропускание (88% на 1064 нм) зафиксировано для образца CaF₂:Nd (1 ат. %):Gd (6 ат. %).

Методом ГП (30 МПа, 2 ч) при различных температурах получена керамика CaF₂:Nd (1 ат. %):Y (3 ат. %) [77]. Средний размер зерен при повышении температуры спекания увеличивается линейно до 748 нм при 800°С, пропускание 85.49%. Методом ГП (30 МПа, 800°С, 2 ч) получены керамики CaF₂:Nd (1 ат. %):Y (0, 2, 5, 10 ат. %) [91]. Порошки были получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Наилучшее пропускание (87%) на длине волны 1400 нм было зарегистрировано для CaF₂:Nd (1 ат. %):Y (2 ат. %).

Методом ГП (800°С, 30 МПа, 1 ч) получены керамики CaF₂:Nd (1, 5, 10, 15, 20 мол. %) [111]. Порошки были получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Наилучшее пропускание (90%) на длине волны 1400 нм продемонстрировал образец CaF₂:Nd (5 мол. %) с близким к мономодальному распределением частиц. Методом ГП (800°С, 30 МПа, 2 ч) получены керамики CaF₂:Nd (5 мол. %) и SrF₂:Nd (5 мол. %) с оптическим пропусканием более 80% в ИК-области [112]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия.

Методами ГФ монокристаллов и ГП порошков получена керамика $SrF_2:Nd$ (0.5 ат. %):Y (5 ат. %) [67]. ГФ проводилось при 1150°С, 20 мин при различных степенях усадки (26, 45, 51, 68%) и давлении 0.5–1.5 т. Условия ГП представлены в [86]. Механические характеристики керамик после ГФ выше, чем у монокристаллов, но ниже, чем у керамик после ГП. Вязкость разрушения для керамики со степенью усадки 51% была в 1.5 раза выше, чем у выращенных монокристаллов. Увеличение степени усадки с 51 до 68% приводило к ухудшению механических характеристик керамики.

Методом ГП (800°С, 30 МПа, время выдержки не указано) получены керамики Ca_{1 – x}Sr_xF₂:Nd (5 at. %) c x = 0, 0.1, 0.2, 0.25, 0.3, 0.5 [105]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Однофазные порошки были синтезированы при содержании стронция ≤25 мол. %. При превышении данной концентрации появлялась вторая фаза на основе фторида стронция. Наилучшее пропускание зарегистрировано для образца с содержанием стронция 20 мол. %. Изучение спектрально-люминесцентных характеристик выявило сильное влияние концентрации стронция на спектры люминесценции, поглощения и времена жизни возбужденных состояний. Методом ГП (900°С, 30 МПа, время выдержки не указано) получена керамика Ca_{0.85}Sr_{0.10}Nd_{0.05}F_{2.05} с оптическим пропусканием 86% на длине волны 1400 нм [87]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. При сравнении керамики Ca_{0.85}Sr_{0.10}Nd_{0.05}F_{2.05} с керамикой Ca_{0.95}Nd_{0.05}F_{2.05} установлено, что при легировании стронцием интенсивность люминесценции на длине волны 1058 нм увеличивается в несколько раз.

Методом ГП (800°С, 30 МПа, 2 ч) получена керамика SrF₂:Nd [104]. Порошки получены методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия с различными концентрациями исходных растворов (0.1–1.5 М). При концентрации 0.1 М образуются кубообразные частицы 400 × 200 × 100 нм. Увеличение концентрации растворов приводит к уменьшению размера частиц до 30 нм в случае концентрации 0.5 М и 20 нм в случае 1.0 М. При концентрации 1.5 М наблюдаются как большие, так и маленькие частицы. Методом индуктивно-связанной плазмы показано, что реальный состав соответствует номинальному. Методом рентгеноспектрального микроанализа керамики показано, что состав соответствует номинальному и присутствует калий. Оптическое пропускание керамики на длине волны 1060 нм составило около 80%. В работе [103] методом ГП получены керамики CaF₂:Gd (6 мол. %):Nd (0.5, 1, 3, 5 ат. %) с оптическим пропусканием 86% на длине волны 1064 нм. Порошки синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Компактировали 1.5 ч при 800°С и 30 МПа. Отмечено, что размер зерен керамики с содержанием неодима 5 ат. % больше, чем у керамики с меньшим содержанием неодима.

Методом ГП (900°С, 30 МПа, 1 ч) получена керамика CaF₂:Nd (5 мол. %) с оптическим пропусканием около 90% в ИК-области [84]. Порошки синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Методом ГП (800°С, 30 МПа, 2 ч) получены керамики CaF₂:Nd (1, 2, 3, 5 ат. %) [86]. Порошки для прессования синтезированы метолом соосаждения из водных растворов при использовании фторила калия. Наилучшее оптическое пропускание (85%) на длине волны 1200 нм было достигнуто для образца CaF₂:Nd (5 ат. %). Методом спекания получены керамики BaF₂:Nd (5, 10 ат. %) [102]. Порошки для прессования синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Компактировали 5 ч в атмосфере аргона при 600°С, затем проводили ХИП при 150 МПа и спекание при 1200°С в вакууме (10^{-6} Торр) в течение 10 ч. Оптическое пропускание составило около 70% в ИК-области спектра. В спектре люминесценции помимо неодима зарегистрированы примесные полосы гольмия.

Методом ГП получена высокоэнтропийная керамика CeNdCaSrBaF₁₂ [95]. Порошки для прессования синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Компактировали 5 ч при 500°С в атмосфере аргона, затем ГП в вакууме 10^{-7} мбар при 700 и 750°С, 2 ч, 70 МПа. Наибольшее пропускание (60% на длине волны 1000 нм) зафиксировано для 750°С. Параметр решетки составил 5.826 Å, что наиболее близко к параметру решетки фторида стронция, дополнительные фазы после ГП не обнаружены. Зарегистрирована люминесценция неодима на длине волны 1057 нм при возбуждении на 578 нм.

КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЕВРОПИЕМ

В работе [123] получены керамики CaF₂:Eu (0.1, 3, 10 мол. %). Условия синтеза не представлены. Оптическое пропускание легированных керамик низкое, а для нелегированной керамики около 80% на длине волны 600 нм. Продемонстрирована люминесценция европия 2+ и 3+ (см. далее).

КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ГОЛЬМИЕМ

Методом ГП получены керамики CaF₂:Ho (2 ат. %) [89] и CaF₂:Ho (0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 мол. %) [119]. Порошки синтезированы методом соосаждения из водных растворов при использовании фторида калия. Компактирование проводили многостадийно: порошки прокаливали 2 ч при 400°С, затем прессовали в вакууме при 800°С и давлении 40 МПа [89] и 30 МПа [119]. Наилучшее пропускание (89% — 1300 нм и 92% — 2150 нм) было достигнуто для состава CaF₂:Но (2 ат. %) при давлении 40 МПа. В работе [89] некорректно интерпретированы результаты рентгеноспектрального микроанализа, состав записан как CaHo_{1.9}F_{7.7}, т.е. при перерасчете получается Ca_{0.345}Ho_{0.655}F_{2.655} при исходном составе Ca_{0.98}Ho_{0.02}F_{2.02}. Наиболее вероятно, допущена ошибка в интерпретации данных энергодисперсионного анализа, для уточнения необходимы значения параметров решетки, но они не представлены.

Методом ГФ получены керамики CaF_2 :Но (0.2, 0.5, 1.0, 3.0 мол. %) в сравнении с монокристаллами [214] и определены механизмы ап-конверсионной люминесценции гольмия при возбуждении на длине волны 1912 нм.

КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ЭРБИЕМ

Дорошенко и др. получили лазерную генерацию в диапазоне 2.70–2.75 мкм на керамике CaF₂:Er [45, 205–207], полученной методом ГФ. Аналогичный результат опубликован для керамики более сложного состава (Ca,Sr)F₂:Er [45].

Большой цикл работ посвящен исследованию процессов получения керамик CaF₂:Er (1–10 ат. %) методом ГП [73, 75, 106, 107]. Порошки синтезированы методом осаждения из водных растворов нитратов, осадитель – фторид калия. Компактирование проводили при давлении 30 МПа в течение 2 ч при 750-850°С; при 850°С начинается пирогидролиз. Наилучшее оптическое пропускание составило около 90% в ИК-области. Получена люминесценция в ИК-области, но генерационные эксперименты не были проведены. Аналогичным образом Ли и др. приготовили и исследовали керамику SrF₂:Er (5 мол. %) [186]. В работе [110] были рассчитаны параметры Джадда-Офельта для керамики CaF₂:Er (3 мол. %) как перспективного лазерного материала для диапазона 1.55 мкм, оцененные радиационные времена жизни оказались в среднем в 1.7 раза больше, чем ранее опубликованные.

В работе [106] представлены результаты по синтезу композитной керамики CaF_2 :Er (2%)/ CaF_2 :Er (5%)/CaF_2:Er (2%). Толщина слоя керамики с 5% Er составила 0.4—0.6 мм. Средний размер зерен составил 30 и 55 мкм для 2 и 5% концентрации эрбия соответственно. Оптическое пропускание композитной керамики составило 44.9 и 53.6% для длин волн 500 и 1200 нм соответственно.

КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ТУЛИЕМ

Матрицы, легированные тулием, дают возможность получения лазерной генерации в области 2 мкм, перспективной для биомедицинских приложений, мониторинга окружающей среды и в системах связи.

Серия керамик, легированных тулием, получена методом ГФ монокристаллов. Для керамики CaF₂:Тт получена лазерная генерация на длине волны 1890 нм с эффективностью 5.55 и 26.7% (накачка на 798 нм) для образцов с 4 и 6 мол. % TmF₃, соответственно [64, 208].

Дорошенко и др. [58, 59] в CaF₂:Tm-керамике при возбуждении на длине волны 782 нм получили лазерную генерацию на длине волны 1863 нм с перестройкой в диапазоне 1820—1910 нм. В работе [215] КПД генерации на такой керамике был доведен до 16%. Впервые было продемонстрировано [58, 59, 70] образование новых оптических центров с тетрагональной симметрией на длине волны 793.4 нм. По-видимому, образование нового центра происходит за счет процесса двойникования на границе зерен. Аналогичное явление было обнаружено и для керамик MF₂:Tm (M = Sr, Ba) [68, 216]. Кроме того, получены лазерные керамики (Ca,Sr)F₂:Tm [45] и (Ba,Sr)F₂:Tm [45, 213] (см. табл. 3).

Использование керамики CaF_2 :Tm (2 мол. %):Но (0.3 мол. %) при возбуждении на длине волны 785 нм позволило получить перестраиваемую лазерную генерацию в диапазоне 2050—2120 нм, КПД 12% [215].

КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ИТТЕРБИЕМ

Керамические материалы этой группы привлекают наибольшее внимание, так как ион иттербия имеет минимальный квантовый дефект генерации среди РЭЗ. Это приводит к высоким КПД генерации и минимальному тепловыделению, что важно при разработке лазерных систем большой мощности.

Первый керамический иттербиевый лазер состава $Ca_{0.65}Sr_{0.30}Yb_{0.05}F_{2.05}$ получен методом ГФ монокристаллов в результате сотрудничества ИОФ РАН и ИНКРОМ [54]. Было показано, что величина вязкости разрушения (K_{1c}) для керамики в 1.75 раза больше аналогичной величины для исходного монокристалла и достигнут рекордный КПД (81%) при низком пороге генерации (13 мВт) [203].

Методом ГФ монокристаллов были изготовлены керамики CaF₂:Yb (3 и 5 мол. %) [55] с оптическим пропусканием более 90% в видимой и ИКобластях спектра, с улучшенными механическими характеристиками по сравнению с монокристаллами, теплопроводность такая же, как у монокристаллов [55, 217–219]. Получены перестраиваемые лазерные генерации в диапазоне 1016– 1082 нм с эффективностью 35 и 30% при концентрации иттербия 5 и 3 мол. % соответственно [210]. Предложена аналитическая методика определения

593

содержания двухвалентного иттербия в кристаллах и керамике на основе спектров поглощения в УФдиапазоне [160]. Радиационная стойкость керамики и кристаллов CaF₂:Yb разная [66]. Физические свойства твердого раствора Ca_{1-x}Yb_xF_{2+x} сведены в [44]. В [55] сообщалось также о получении лазерной генерации на керамике CaF₂:Yb, приготовленной ГП порошка, осажденного из водного раствора по реакции (1).

Многолетние всесторонние исследования французских ученых по получению лазерной керамики CaF₂: Yb методом ГП отражены в работах [43, 83, 93, 100, 122, 141, 187]. Исходные порошки твердого раствора были получены соосаждением из водных растворов нитратов, в качестве осадителя использовали плавиковую кислоту (уравнение (1)).

Подробный протокол получения оптической керамики CaF₂:Yb (0.5-10 ат. %) представлен в работе [83]. Полученные порошки были высушены при 80°С, отожжены при 400°С в атмосфере безводного Ar в течение 4 ч и подвергнуты ХИП. Полученные заготовки отжигали при 600°С в вакууме в течение 1 ч. затем полвергали ГП при 900°С в вакууме при давлении 60 МПа. Графитовые прокладки были засыпаны оксидом алюминия для предотвращения загрязнения углеродом. Коэффициент оптических потерь составил 0.016 см⁻¹ на длине волны 1200 нм. Протокол синтеза был усовершенствован в работе [141] за счет удаления стадий компактирования порошка прессованием. Вместо этого применено формирование компактов центрифугированием с последующим отжигом на воздухе при 450°С и в вакууме при 600°С.

В качестве источников оптических потерь в керамике CaF₂:Уb выявлены образующийся на границе зерен слой обогащенной кислородом фазы толщиной 3-5 нм (методы STEM и HAADF-STEM) и повышенная концентрация иттербия на границе зерен (метод рентгеноспектрального микроанализа) [83]. Авторы [83] предположили, что исходная поверхность наночастиц состоит из слоев CaF₂:Yb/CaO/Ca(OH)₂. По нашему мнению, обогащение границы зерен иттербием и кислородом свидетельствует о формировании оксофторидных фаз типа YbOF, образующихся в результате частичного выборочного пирогидролиза. Фториды РЗЭ легче подвержены гидролизу, чем фториды щелочноземельных элементов [220, 221], а оксофторид иттербия ограниченно растворим во фториде кальция [222]. На данной керамике CaF₂:Yb получена перестраиваемая лазерная генерация в диапазоне 1015-1060 нм [145] с КПД 43% [187]. Методом ГП по методике [83] изготовлена керамика CaF_2 : Yb (0.1–10 ат.%) и определена схема штарковских энергетических уровней и симметрии оптических центров [100]. При концентрации иттербия 0.5 ат. % доминирующими являются кубический (O_h) , тетрагональный $(C_{4\nu})$ и тригональный $(C_{3\nu})$ центры, а при концентрации иттербия 2.5 ат. % доминирует только один вид центра, соответствующий кластерам типа Yb₆F₃₇.

В серии работ [94, 117, 120, 126] методом ГП получены керамики CaF₂:Yb (3–5%) и лазерные генерации с КПД 29.3% [117] и 23.6% [94]. Шихта синтезирована осаждением с использованием фторида калия.

Методами ИПС при 600°С и ГП при 800°С получены керамики CaF₂:Yb(5%) [126]. Исходные порошки синтезированы соосаждением из водных растворов нитратов при использовании фторида калия. В результате обоих методов синтеза была получена опалесцирующая керамика с белесым оттенком с оптическим пропусканием 83%на длине волны 1200 нм.

Методом ГФ монокристаллов получены керамики SrF₂:Yb и (Ba, Sr)F₂:Yb, на которых наблюдался эффект лазерной генерации [45]. Методом ГП получены керамики SrF₂:Yb (1-10 ат. %) [81, 118]. Порошки для прессования были синтезированы методом соосаждения при использовании фторида калия. Оптическое пропускание керамики в работе [81] не превышало 52.7%, а в работе [118] - 85% на длине волны 1200 нм. Методом сплавления BaF₂: ZnF₂: CdF₂: YbF₃ была получена композиционная полупрозрачная керамика на основе фаз со структурами $BaZnF_4$ и α -Cd₂BaF₆ с оптическим пропусканием около 50% в области 1 мкм [28]. В результате спектрально-люминесцентной характеризации было показано, что иттербий присутствует в обеих фазах.

Методом ГИП получены керамики CaF₂:La:Yb на основе исходных порошков CaF_2 , LaF_3 и YbF₃ [121]. Керамики получены в результате предварительной термообработки порошков на воздухе при 700-900°С с последующим ГИП при 700-1000°С в инертной атмосфере. Легирование лантаном приводит к подавлению образования Yb²⁺ при соотношении La : Yb 3 : 1. Наибольший КПД (69.5%) был достигнут для образца CaF₂:La (3 ат. %): Yb (1 ат. %), а наибольшая выходная мощность (4.36 Вт) для образца CaF₂:La (3 ат. %):Yb (2 ат. %) при более низком КПД (55.3%). Методом спекания были получены керамики CaF₂:La (1 ат. %):Yb (1 и 3 мол. %) [144]. Исходные порошки были синтезированы соосаждением, причем каждый из фторидов был получен независимо. На керамике CaF₂:La (1 ат. %):Yb (3 мол. %) была достигнута лазерная генерация с выходной мощностью 1.09 Вт, КПД 35% и порогом 0.71 Вт.

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИКИ

Характерной особенностью сцинтилляционных керамик являются менее жесткие требования к оптической прозрачности соответствующих материалов, что позволяет широко использовать метод ИПС. При этом во многих случаях керамики показывают лучшие характеристики, чем монокристаллы такого же состава [223]. Природа этих эффектов как правило не ясна.

Серия работ посвяшена получению методом ИПС керамик на основе фторида магния, легированного самарием [132, 137], церием [130], европием [131] и гадолинием [133]. Поскольку в системах MgF₂-RF₃ твердые растворы практически не образуются [224], использовались малые добавки фторидов РЗЭ (0.01-1 мол. %). Процесс спекания проводили многоступенчато, типичный протокол: первоначальный нагрев до 550°С (давление 6 МПа, выдержка 10 мин), затем до 750°С (давление 70 МПа, выдержка 7 мин) [133]. Оптическое качество керамик ухудшается при повышении концентрации РЗЭ, что подтверждается образованием второй фазы по данным рентгенофазового анализа, например, фторида гадолиния для образца с номинальным содержанием гадолиния 1% [133]. При рентгеновском возбуждении керамика MgF₂:Sm демонстрирует рентгенолюминесценцию в диапазоне 300-600 нм с временами жизни 310 и 1940 мкс, которые ранее не наблюдались для монокристаллов.

Методом сплавления при воздействии высокоэнергетичного электронного пучка на воздухе (поток энергии 1.4 МэВ с плотностью 18 кВт/см²) была синтезирована керамика MgF₂ [225]. Для спекания были использованы активаторы WO₃ и LiOH (0.5–3 мас. % каждого от количества MgF₂). Были исследованы образцы сразу после синтеза и отожженные на воздухе при температуре 1000°C в течение 7 ч. Этот режим гарантирует пирогидролиз фторида магния. На основании энергодисперсионного анализа в сканирующем электронном микроскопе было предположено наличие смеси фаз MgF₂ и MgO, рентгенофазовый анализ не проводился.

Методом ИПС из коммерчески доступного порошка синтезирована керамика CaF_2 [134, 140]. Проводилось двухстадийное компактирование (800°С, 10 МПа, 10 мин; 1070°С, 70 МПа, 15 мин). Получен полупрозрачный образец керамики со световыходом 6000 фотон/МэВ при гамма-облучении от источника ¹³⁷Сs. При рентгеновским облучении (доза 20 Гр) появились дополнительные оптические центры (F^{2+}), приводящие к люминесценции на 660 нм с полосами возбуждения на 370 и 560 нм и люминесценции на 760 нм. Максималь-

ный квантовый выход фотолюминесценции составил 42.6%.

Методом ГП (30 МПа, 1 ч) при температурах 700–1000°С получены керамики CaF₂:Mn (2.5 ат. % [78] и 5 ат.% [189]). Фазовая диаграмма системы CaF₂—MnF₂ демонстрирует образование широкой области твердых растворов со структурой флюорита, несмотря на большую разницу в ионных радиусах катионов [226]. Керамики имеют линейную зависимость от дозы облучения в диапазоне от 0.5 мГр до 1 кГр. Исходный порошок был синтезирован методом соосаждения из водных растворов при использовании в качестве фтор-агента фторида калия [78] или аммония [189]. Продемонстрирована широкополосная люминесценция с максимумом на 508 нм при накачке на длине волны 395 нм.

Методами ГП [90, 114, 190] и ИПС [135] получены керамики CaF₂:Еu. Методом ГП при температурах 400-700°С и давлениях до 50 МПа получены керамики CaF₂:Eu (0.01-7 ат. %) [90, 114]. Порошки для прессования синтезированы метолом соосажления из водных растворов при использовании фторида калия. Наилучшее пропускание (более 85%) продемонстрировала керамика CaF_2 : Eu (5 ат.%), спеченная при температуре 600°С и давлении 30 МПа. В спектрах люминесценции керамик зарегистрированы интенсивная полоса люминесценции Eu²⁺ с максимумом на 422 нм и полосы низкой интенсивности, относящиеся в люминесценции Eu³⁺. Наибольший световыход при гамма-облучении от источника ¹³⁷Сs составил 9850 фотон/МэВ для керамики CaF₂:Eu²⁺ (0.2 мол. %). Методом ГП изготовлена керамика СаF₂:Еи (2 ат. %) [190] с оптическим пропусканием в видимом диапазоне спектра не более 12%. В спектрах люминесценции зарегистрированы полосы европия 2+ и 3+.

Методом ИПС из смеси порошков CaF_2 и EuF_3 (800°С, 10 МПа, 10 мин; 1070°С, 70 МПа, 15 мин) изготовлены полупрозрачные образцы керамики CaF_2 :Eu (0.01–0.10 мол. %) с черными включениями [135]. Образцы демонстрировали люминесценцию европия как 2+, так и 3+. Образование состояния 2+ вероятно произошло из-за взаимодействия с графитом. Наибольший световыход для керамики CaF_2:Eu (0.05 мол. %) составил 17700 фотон/МэВ при облучении гамма лучами от источника ¹³⁷Сs.

Методом ИПС из смеси порошков фторида кальция и фторида неодима получены керамики CaF₂:Nd (1, 5, 10 мол. %) [129]. Использован двухстадийный процесс (720°С, 10 МПа, 10 мин; 980°С, 70 МПа, 15 мин). Получены полупрозрачные образцы с черными включениями, оптическое пропускание менее 20%. Наилучшую линей-

595

ную чувствительность к дозам 0.1-1000 мГр продемонстрировал образец CaF₂:Nd (5 мол. %).

В работе [139] представлены результаты сравнительного исследования монокристалла и керамики CaF₂:Dy (0.1 мас. %). В методе ИПС (1070°С, 70 МПа, 15 мин) использована смесь коммерчески доступных порошков. Керамика имела серый цвет, ее оптическое пропускание в видимом диапазоне спектра не превышало 45%, но керамика демонстрирует более интенсивную термостимулированную люминесценцию, чем монокристалл. Аналогичная работа [136] посвящена керамике CaF₂:Tm (0.6 мас. %).

Методом ИПС изготовлена полупрозрачная керамика темного цвета SrF_2 [138]. При гамма-облучении от источника ⁵⁷Со световыход керамики составил 8900 фотон/МэВ, а кристалла — 16400 фотон/МэВ.

Серия работ посвящена синтезу керамики фторида бария. Фторид бария является быстродействующим, плотным (4.8 г/см³) и радиационно-стойким сцинтиллятором. Он характеризуется наличием очень быстрой компоненты рентгенолюминесценции (полоса на 220 нм, время высвечивания $\tau = 0.8$ нс) и интенсивной медленной компоненты (полоса с максимумом при 325 нм, $\tau = 620$ нс), связанной с высвечиванием экситонов. Наибольший интерес, в том числе для разработки медицинских томографов, представляет быстрая компонента.

При внедрении фторидов РЗЭ в решетку фторида бария происходит преобразование экситонного излучения в более быстрое активаторное свечение. Методом ГП получены керамики, легированные тулием [116, 227] или скандием [227]. Для керамики BaF₂:Tm отмечено [116] образование нового оптического центра с максимумом на 8.35 эВ. Однако наиболее распространенным является введение трехвалентного церия, при этом оптимальная концентрация CeF₃ составляет около 0.1%. При увеличении концентрации церия интенсивность люминесценции резко падает [180].

Методом ГФ монокристаллов при температурах $800-1050^{\circ}$ С и давлении 10-200 МПа синтезирована керамика BaF_2 [179]. При увеличении степени деформации линейным образом уменьшается размер зерна керамики. Увеличение степени деформации приводит к уменьшению интенсивности медленной компоненты рентгенолюминесценции (полоса с максимумом 310 нм) и не влияет на интенсивность быстрой компоненты. ГФ монокристаллов, легированных церием, привело к повышению световыхода рентгенолюминесценции керамики по сравнению с исходным монокристаллом [223].

Методом ГП изготовлена керамика BaF_2 :Се (0.12 мол. %) [101, 178]. Исходные порошки были

получены методом осаждения из водных растворов при использовании HF в качестве фторирующего агента. Первоначально синтезировали $BaF_2 \cdot HF$, который затем в процессе спекания легировали фторидом церия (реакции (4)–(7)). В результате были получены керамики высокого оптического качества. Показано, что керамики более радиационно-устойчивы (дозы 10^6-10^8 рад), чем монокристаллы аналогичного состава.

Методом спекания получены керамики ВаF₂:Се (0.1-0.2 мол. %) [142, 143]. Порошки для прессования синтезированы методом осаждения из водных растворов с использованием PEG2000 в качестве ПАВ и KF в качестве фторирующего агента. Процесс получения керамики был многоступенчатым. Порошки сушили 24 ч при 100°С. прессовали в таблетки при 200 МПа, затем подвергали ХИП при 200 МПа в течение 3 мин и спекали 2 ч при 1000°С и 6 ч при 1300°С. Оптическое пропускание керамики не превышает 55% на длине волны 850 нм. При рентгеновском возбуждении были определены времена жизни люминесценции: для быстрой компоненты 58 нс при интенсивности 37%, для медленной компоненты 434 нс при интенсивности 63%, которые схожи с временами жизни для монокристаллов аналогичного состава. Измерены гамма-спектры от радиоизотопов ¹³⁷Cs и ²²Na и определено энергетическое разрешение (13.5%) при энергии 662 кэВ. В сравнении со стандартом NaI(Tl) был оценен световыход, который составил 5100 фотон/МэВ.

Методом ГП (вакуум 10^{-7} мбар, 900°С, 50 МПа, 2 ч) получили керамики BaF₂:Се (1–50 мол. %) [99]. Исходные порошки синтезировали методом осаждения из водных растворов при использовании КF. Порошки после синтеза были высушены при 80 и 450°С в течение 5 ч в токе аргона. Для образца BaF₂:Се (50 мол. %) было зафиксировано оптическое пропускание 79.5% на длине волны 550 нм. Реальные химические составы не анализировались. Зафиксирована фотолюминесценция при возбуждении на 287 нм, но интенсивности люминесценции не оценивались.

Методом ИПС изготовлены керамики BaF_2 для сравнения с монокристаллами [128]. Исходный порошок был один и тот же, но его характеристики не представлены. Прессование проводили как в вакууме, так и в атмосфере азота (720°С, 10 МПа, 30 мин; 960°С, 100 МПа, 45 мин). Получены полупрозрачные образцы керамики с черными включениями, вероятно, углерода. Световыход люминесценции составил 6000 фотон/МэВ при гамма-облучении от источника ¹³⁷Сs.

Методом спекания синтезировали керамику CeF₃ [158, 159]. Фторид церия — известный быстрый сцинтиллятор, характеризующийся временем высвечивания около 30 нс. На основе исходного коммерческого порошка, подвергнутому помолу в течение 6 ч при использовании полиакрилата аммония в качестве ПАВ, были получены суспензии с оптимальным pH 9.27 (30 об. % загрузки CeF₃), на основе которых методом шликерного литья в сильном магнитном поле (9 Тл) были отлиты заготовки керамики. Заготовки были отожжены при 200°C в течение 5 ч в атмосфере CF₄ и спечены при 950°C в вакууме в течение 3 ч. С помощью рентгенографии было показано, что образцы керамики после воздействия сильного магнитного поля имеют зерна, структурированные по направлению оси *с* тригональной решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ тематики фторидной оптической нанокерамики позволил выявить целый ряд новых результатов и проблем. Исследователи научились получать фторидную оптическую нанокерамику посредством основных технологических приемов: горячее формование монокристаллов, горячее прессование, искровое плазменное спекание, горячее изостатическое прессование и спекание без приложения давления. Оптическое пропускание, помимо остальных физико-химических свойств, является одной из наиболее наглядных и достоверных величин, характеризующих совершенство оптической керамики. Подробное рассмотрение факторов, ухудшающих оптическое пропускание, представлено в обзоре [228]. Изучение фотографий керамики выявило три типа изображений: прозрачные керамики; керамики, имеющие включения черного или серого цвета; имеющие белесый оттенок или включения белого цвета. Прозрачные керамики обладают высоким оптическим пропусканием — более 90%. Включения черного или серого цвета представляют собой частицы графита от пресс-оснастки. Особенно это характерно для керамик, полученных методом ИПС. Разработаны технологические приемы, препятствующие ползучести графита: использование борнитридного спрея, засыпка прессовок порошком оксида алюминия, использование молибденовой фольги. Наиболее эффективно использование борнитридного спрея. Использование молибденовой фольги эффективно, но приводит к частичному восстановлению некоторых РЗЭ до двухвалентного состояния и растрескиванию образцов. Использование оксида алюминия эффективно, но приводит к появлению кислородсодержащих примесей, особенно в межзеренном пространстве. Включения белого цвета или керамика с белесым оттенком появляются в случае кислородсодержащих примесей, таких как оксофториды или оксиды, которые обладают отличающимися от фторидов механическими характеристиками. Это проявляется в ином поведении при воздействии давления и температуры, что в свою очередь приводит к появлению областей с порами и иными дефектами компактирования.

Одной из стартовых проблем технологии получения керамики является порошок для прессования или кристалл для глубокой пластической деформации в методе ГФ. Кристалл должен обладать высоким оптическим качеством и не иметь трещин, пузырей и ячеистой субструктуры, что приведет к ухудшению характеристик керамики. Используются коммерчески доступные порошки или синтезированные в лаборатории. Попытки синтезировать керамику на основе твердых растворов из индивидуальных фторидов зачастую приводят к получению двухфазных образцов, согласно данным рентгенофазового анализа. Вторая фаза зачастую не идентифицируется из-за низкого содержания легирующего компонента и, соответственно, недостаточной чувствительности метода. Повторные длительные отжиги приводят к получению однофазных образцов. Получение порошков в лаборатории проводится преимущественно методом соосаждения из водных растворов с использованием различных фторирующих агентов: $KF \cdot 2H_2O$, NH_4F , HF и др. Это позволяет получать образцы заданных химического и гранулометрического составов, в том числе нанометрового диапазона. Увеличение содержания РЗЭ в твердых растворах на основе фторидов кальция и стронция приводит к уменьшению размера частиц и областей когерентного рассеяния. Использование фторида аммония при одновременном использовании РЗЭ приводит к вхождению аммония в кристаллическую решетку. Это полноценно доказано применительно к матрице фторида стронция. Аналогичная ситуация наблюдается при использовании фторида калия. Ряд исследователей обнаруживают присутствие калия в керамике по данным рентгеноспектрального микроанализа, но не связывают это с вхождение калия в кристаллическую решетку. Использование калия приводит к разрушению кластеров на основе РЗЭ и изменению спектрально-люминесцентных характеристик керамик таким образом, что затруднительно проводить сравнение, так как количество калия не определено. Получение порошков методом осаждения из водных растворов приводит к появлению химически и физически связанной воды как на поверхности частиц, так и в порах [229-231]. Одной из чрезвычайно важных задач является дегидратация порошков без гидролиза. При использовании нитратов в качестве исходных веществ необходима прокалка порошка при температурах не менее 500-550°С для удаления кислородных примесей.

Получение оптической керамики на основе фторида магния является трудной задачей, так как он не обладает кубической сингонией. Получение твердых растворов на основе фторида магния с РЗЭ невозможно из-за значительной разницы ионных радиусов, что также подтверждается фазовыми диаграммами [224]. В связи с этим некоторые работы по получению керамик на основе твердых растворов фторида магния с РЗЭ вызывают сомнение. Следует особо отметить, что в данных работах обнаруживают вторую фазу, в том числе на основе РЗЭ. В связи с этим трудно проводить сравнения физико-химических характеристик.

В ряде работ были синтезированы концентрационные серии твердых растворов с различным содержанием РЗЭ, которые затем подвергали термическому воздействию и давлению в одинаковых условиях. В результате определяли образцы с наилучшими характеристиками, особенно по оптическому пропусканию. Различные концентрационные зависимости, зачастую с максимумом, пытаются объяснить просто кластерообразованием, что не позволяет установить какие-либо достоверные корреляции. Исследователи не учитывают, что при легировании фторидов щелочноземельных элементов фторидами РЗЭ происходит существенное увеличение микротвердости твердых растворов, что в свою очередь приводит к тому, что различные по составу твердые растворы требуют различных условий прессования. Необходимо проведение дилатометрических измерений для определения температур, благоприятных для компактирования, как показано в [232].

Следует отдельно отметить, что авторы подавляющего большинства статей ограничиваются представлением рентгенограмм, но не проводят расчет параметров решетки, величин областей когерентного рассеяния и микродеформаций. При легировании матриц CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 , РbF₂ РЗЭ происходит изменение параметра решетки. Соответствующие уравнения, описывающие зависимости a(x) для твердых растворов М_{1-x}R_xF_{2+x}, приведены в работах [175, 233]. Это позволяет на основе параметра решетки оценивать химический состав твердых растворов. В статьях зачастую приводят спектры с данными энергодисперсионного анализа, подтверждающие наличие исходных катионов, но не проводится оценка состава и не предоставляются СЭМ-изображения в атомном контрасте.

Выявлена целая серия статей, посвященных получению керамик, обладающих ап-конверсионной люминесценцией. К сожалению, в подавляющем большинстве статей не представлены данные по используемым плотностям мощности накачки, что делает невозможным проведение каких-либо сравнительных исследований. Ап-конверсия является нелинейным процессом [234–236], и ее интенсивность напрямую зависит от плотности мощности накачки. Необходимость предоставления полных данных по накачке и стандартизации методик оценки эффективности ап-конверсионной лю-

минесценции была заявлена на II международной конференции по ап-конверсионным люминофорам (UPCON 2018) в 2018 году в Валенсии. В нашей лаборатории был разработан оригинальный способ синтеза порошка твердого раствора на основе фторида стронция, легированного иттербием и эрбием, который продемонстрировал высокие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции [172], что позволило использовать его для технологии оптической керамики. Данный способ синтеза оказался достаточно хорошим, что позволило провести широкомасштабные исследования спектрально-люминесцентных свойств при различных плотностях мощности накачки как порошков [237], так и монокристаллов [238]. Исследование ап-конверсионной люминесценции объемных тел, таких как керамики или монокристаллы, осложнено еще и тем, что происходит изменение интенсивности полос люминесценции из-за термически связанных уровней, что было показано на примере эрбия в работах [239-241].

Керамики обладают собственным набором структурных дефектов, отличающих их от монокристаллов. Таким образом, они представляют собой новый тип оптических материалов. Это проявляется в различном поведении кристаллов и керамик при радиационном облучении, а также в различии спектрально-генерационных характеристик. Это направление требует дальнейших исследований. Рассмотрение керамик видимого и ИК-диапазонов выявило возможность получения новых оптических центров для тулия, которые авторы объясняют образованием двойников на границе зерен. При сравнении керамик с монокристаллами не принимается в расчет ряд обстоятельств. Не определяется химический состав керамики и монокристаллов, что необходимо для сравнения, так как коэффициенты распределения легирующих компонентов при получении керамик и выращивании монокристаллов различны. Получение керамики из порошка при использовании в качестве фторирующих агентов фторида калия или фторида натрия приводит к их вхождению в кристаллическую решетку, разрушению кластеров и некорректности их сравнения с монокристаллами без калия и натрия.

В настоящее время получены лазерные генерации в видимом и ИК-диапазонах на керамиках, легированных празеодимом, неодимом, диспрозием, эрбием, тулием и иттербием. Возможно расширение ассортимента лазерных керамик как за счет использования новых матриц, так и за счет других лазерных переходов и ионов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-50423.

Авторы благодарят В.В. Осико, Т.Т. Басиева и Е.А. Гарибина за инициирование работ по исследованию лазерной керамики в ИОФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hatch S.E., Parsons W.F., Weagley R.J.* Hot-Pressed Polycrystalline CaF₂:Dy²⁺ Laser // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 5. № 8. P. 153–154. https://doi.org/10.1063/1.1754094
- 2. *Zolotov E.M., Prokhorov A.M., Shipulo G.P.* Luminescence and Generation in CaF₂:Dy²⁺ Crystals Excited with a Ruby Laser // Sov. Phys. JETP. 1966. V. 22. № 3. P. 498–500.
- 3. Исаев С.К., Корниенко Л.С., Ларионцев Е.Г. Кинетика генерации лазера на CaF₂−Dy²⁺ с полусферическим резонатором // Квант. электроника. 1973. Т. 5. № 17. С. 41–46.
- 4. *Kaminskii A.A.* Laser Crystals, Their Physics and Properties, 2nd Edition. Springer Ser. Opt. Sci. V. 14. Berlin, Heidelberg: Springer, 1990.
- Lucca A., Jacquemet M., Druon F., Balembois F., Georges P., Camy P., Doualan J.L., Moncorgé R. Highpower Tunable Diode-pumped Yb³⁺:CaF₂ Laser // Opt. Lett. 2004. V. 29. № 16. P. 1879–1881. https://doi.org/10.1364/OL.29.001879
- Kessler A., Hornung M., Keppler S., Schorcht F., Hellwing M., Liebetrau H., Körner J., Sävert A., Siebold M., Schnepp M., Hein J., Kaluza M.C. 16,6 J Chirped Femtosecond Laser Pulses from a Diode-pumped Yb:CaF₂ Amplifier // Opt. Lett. 2014. V. 39. № 6. P. 1333–1336. https://doi.org/10.1364/OL.39.001333
- Shand W.A. Single Crystal Growth and Some Properties of LiYF₄ // J. Cryst. Growth. 1969. V. 5. № 2. P. 143–146. https://doi.org/10.1016/0022-0248(69)90028-1
- 8. *Nurtdinova L.A., Korableva S.L.* Enhanced Efficiency Ultraviolet $\text{Li}Y_x\text{Lu}_{1-x}F_4$: RE^{3+} (RE = Ce, Yb) Laser // Laser Phys. Lett. 2014. V. 11. 125807. https://doi.org/10.1088/1612-2011/11/12/125807
- 9. Farukhshin I.I., Nizamutdinov A.S., Korableva S.L., Semashko V.V. Ultra-Short Pulses UV Lasing in Multifunctional Ce:LiY_{0.3}Lu_{0.7}F₄ Active Medium // Opt. Mater. Express. 2016. V. 6. № 4. P. 1131–1137. https://doi.org/10.1364/OME.6.001131
- Shavelev A.A., Nizamutdinov A.S., Marisov M.A., Farukhshin I.I., Morozov O.A., Rakhimov N.F., Lukinova E.V., Korableva S.L., Semashko V.V. Single Crystals with Advanced Laser Properties LiCaAlF₆:Ce³⁺ Grown by Bridgman Technique // J. Cryst. Growth. 2018. V. 485 P. 73–77. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.01.005
- Dubinskii M.A., Semashko V.V., Naumov A.K., Abdulsabirov R.Yu., Korableva S.L. Ce³⁺-Doped Colquiriite // J. Mod. Opt. 1993. V. 40. № 1. P. 1–5. https://doi.org/10.1080/09500349314550011

- Gektin A., Shiran N., Neicheva S., Gavrilyuk V., Bensalah A., Fukuda T., Shimamura K. LiCaAlF₆:Ce Crystal: a New Scintillator // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. A: V. 486. № 1–2. P. 274–277. https://doi.org/10.1016/S0168-9002(02)00717-9
- Payne S.A., Chase L.L., Wilke G.D. Optical Spectroscopy of the New Laser Materials, LiSrAlF₆:Cr³⁺ and LiCaAlF₆:Cr³⁺ // J. Lumin. 1989. V. 44. № 3. P. 167– 176.

https://doi.org/10.1016/0022-2313(89)90052-5

- Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Investigation of Nd³⁺ Ions Spectroscopic and Laser Properties in SrF₂ Fluoride Single Crystal // Opt. Mater. 2012. V. 34. № 5. P. 799–802. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.010
- Wojtowicz A.J., Glodo J., Wisniewski D., Lempickia A. Scintillation Mechanism in RE-activated Fluorides // J. Lumin. 1997. V. 72–74. P. 731–733. https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)80790-9
- Владимиров С.В., Кафтанов В.С., Нилов А.Ф. Сцинтилляционные характеристики кристаллов BaF₂ // Атомная энергия. 2001. Т. 90. № 1. С. 49–55.
- Basiev T.T., Garnov S.V., Vovchenko V.I., Karasik A.Y., Klimentov S.M., Konyushkin V.A., Kravtsov S.B., Malyutin A.A., Papashvili A.G., Pivovarov P.A., Chunaev D.S. Direct Amplification of Picosecond Pulses in F₂⁻:LiF Crystals // Quantum Electron. 2006. V. 36. № 7. P. 609–611.

https://doi.org/10.1070/QE2006v036n07ABEH013171

- Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Смолянский П.Л., Федоров П.П. Аномально высокая вязкость разрушения оптического флюорита Суранского месторождения (Ю. Урал) // Докл. РАН. 2006. Т. 406. № 2. С. 180–182.
- Попов П.А., Дукельский К.В., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Смолянский П.А., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность оптической керамики из CaF₂ // Докл. РАН. 2007. Т. 412. № 2. С.185–187.
- Buckner D.A., Hafner H.C., Kreidl N.J. Hot-Pressesing Magnesium Fluoride // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 9. P. 435–438. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11189.x
- 21. *Parson W.F.* Optical Materials Research // Applied Optics. 1972. V. 11. № 1. P. 43–49. https://doi.org/10.1364/AO.11.000043
- Волынец Ф.К. Способы изготовления, структура и физико-химические свойства оптической керамики // Опт.-мех. Пром-сть. 1973. Т. 40. № 9. С. 48–61.
- 23. Волынец Ф.К. Оптические свойства и области применения оптической керамики. // Опт.-мех. Пром-ть. 1973. Т. 40. № 10. С. 47–57.
- 24. Волынец Ф.К. Перспективы изготовления поликристаллических люминесцентных материалов методом рекристаллизационного прессования. // Изв. АН. Сер. Физ. 1981. Т. 45. № 2. С. 315–320.
- 25. Клявина Е.Т., Мамонова С.С., Савушкин В.Н., Смирнов А.Н. Коэффициент теплового расширения оптических керамик на основе фторидов маг-

ния, кальция и бария // Опт.-мех. пром-сть. 1989. Т. 56. № 9. С. 20–22.

- 26. *Рыжиков Э.Н.* Итоги и перспективы развития поликристаллических оптических материалов. II. Тр. ГОИ. 1985. Т. 58. № 2. С. 181–185.
- 27. Выдрик А.Г., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. М.: Энергия, 1980. 96 с.
- Alimov O.K., Doroshenko M.E., Pierpoint K.A., Komandin G.A., Nozdrin V.S., Buchinskaya I.I., Popov A.I., Fedorov P.P. Spectral Kinetic Study of Four-component BaF₂-ZnF₂-CdF₂-YbF₃ Fluoride Ceramics by Selective Laser Excitation // Opt. Mater. 2019. V. 94. P. 113-120.
 - https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.011
- 29. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Басиев Т.Т., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Гарибин Е.А. Исследование транспорта субтерагерцовых тепловых акустических фононов в монокристаллах и керамике CaF₂ // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 3. С. 326–328.
- 30. Хазанов Е.Н., Таранов А.В., Гайнутдинов Р.В., Акчурин М.Ш., Басиев Т.Т., Конюшкин В.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В. Исследование структуры и механизмов рассеяния фононов субтерагерцевых частот в монокристаллах и оптической керамике из фторида лития // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 6. С. 1126–1132.
- Акчурин М.Ш., Каминский А.А. Влияние процессов двойникования на формирование структуры оптических керамик // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 4. С. 465–468.
- 32. Акчурин М.Ш., Закалюкин З.М., Ковальчук М.В., Купенко И.И. Механическое двойникование монокристаллов оксида иттрия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2010. № 11. С. 57–61.
- 33. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K. Fabrication and Optical Properties of High-Performance Polycrystalline Nd:YAG Ceramics for Solid-State Lasers // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 4. P. 1033– 1040.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08433.x

- 34. Dong J., Ueda K., Kaminskii A. Continuous-Wave and Q-Switched Microchip Laser Performance of Yb:Y₃Sc₂Al₃O₁₂ Crystals // Opt. Express. 2008. V. 16. № 8. P. 5241–5251. https://doi.org/10.1364/OE.16.005241
- 35. Balashov V.V., Bezotosnyi V.V., Cheshev E.A., Gordeev V.P., Kanaev A.Y., Kopylov Y.L., Koromyslov A.L., Lopukhin K.V., Polevov K.A., Tupitsyn I.M. Composite Ceramic Nd³⁺:YAG/Cr⁴⁺:YAG Laser Elements // J. Russ. Laser Res. 2019. V. 40. № 3. P. 237–242. https://doi.org/10.1007/s10946-019-09795-3
- Kravchenko V.B., Kopylov Y.L. Oxide Laser Ceramics // Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds. Denker B., Shklovsky E. Oxford: Woodhead, 2013. P. 54–81. ISBN: 0857092723
- Permin D.A., Balabanov S.S., Novikova A.V., Snetkov I.L., Palashov O.V., Sorokin A.A., Ivanov M.G. Fabrication of Yb-Doped Lu₂O₃-Y₂O₃-La₂O₃ Solid Solutions Transparent Ceramics by Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Vacuum Sintering // Ce-

ram. Int. 2018. V. 45. № 1. P. 522–529. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.204

- Kuznetsov I., Pestov A., Mukhin I., Volkov M., Zorina M., Chkhalo N., Palashov O. Composite Yb:YAG/Sapphire Thin-Disk Active Elements for High-Energy High-Average Power Lasers // Opt. Lett. 2020. V. 45. № 2. P. 387–390. https://doi.org/10.1364/OL.384898
- 39. Malyavin F.F., Tarala V.A., Kuznetsov S.V., Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Shama M.S., Medyanik E.V., Ziryanov V.S., Evtushenko E.A., Vakalov D.S., Lapin V.A., Kuleshov D.S., Tarala L.V., Mitrofanenko L.M. Influence of the Ceramic Powder Morphology and Forming Conditions on the Optical Transmittance of YAG:Yb Ceramics // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 4. P. 4418–4423.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.119

- 40. Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials Development and Potential Applications of Transparent Ceramics: A Review // Mater. Sci. Eng., R. 2020. V. 139. 100518. https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518
- Boudeile J., Didierjean J., Camy P., Doualan J.L., Benayad A., Ménard V., Moncorgé R., Druon F., Balembois F., Georges P. Thermal Behaviour of Ytterbium-Doped Fluorite Crystals under High Power Pumping // Opt. Express. 2008. V. 16. № 14. P. 10098–10109. https://doi.org/10.1364/OE.16.010098
- Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Elaboration of Nanofluorides and Ceramics for Optical and Laser Applications // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials" / Ed. Tressaud A., Poeppelmeier K. Print Book. 2016. P. 7–31. ISBN: 9780128016398.
- Gredin P., Mortier M. Optical Properties of Fluoride Transparent Ceramics // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Ed. Tressaud A., Poeppelmeier K. Print Book. 2016. P. 65–87.
- 44. *Fedorov P.P.* Fluoride Laser Ceramics // Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds. Denker B., Shklovsky E. Oxford: Woodhead, 2013. P. 82–109.
- 45. Doroshenko M.E., Demidenko A.A., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Jelinkova H., Konyshkin V.A., Krutov M.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Popov P.A., Shulc J. Progress in Fluoride Laser Ceramics // Phys. Status Solidi. C. 2013. V. 10. № 6. P. 952–957. https://doi.org/10.1002/pssc.201300023
- 46. Басиев Т.Т., Дорошенко М.Е., Конюшкин В.А., Осико В.В., Федоров П.П., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. Фторидная оптическая нанокерамика // Изв. АН. Сер. хим. 2008. Т. 57. № 5. С. 863-872.
- Fedorov P.P., Osiko V.V., Kuznetsov S.V., Garibin E.A. Fluoride Laser Nanoceramics // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 345. P. 012017.
- 48. He Y, Liu K., Xiang B., Zhou C., Zhang L., Liu G., Guo X., Zhai J., Li T., Kong L.B. An Overview on Transparent Ceramics with Pyrochlore and Fluorite Structures // J. Adv. Dielectr. 2020. V. 10. № 03. 2030001. https://doi.org/10.1142/S2010135X20300017

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

- 49. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. Transparent Oxyfluoride Glass Ceramics // J. Fluor. Chem. 2015. V. 172. P. 22–50. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.01.009
- 50. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Фтор-ионная проводимость разных технологических форм твердых электролитов R_{1-y}M_yF_{3-y} (тип LaF₃) (M = Ca, Sr, Ba; R – редкоземельные элементы) // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 468–474.
- 51. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Смирнов А.Н., Соболев Б.П. Влияние термообработки в атмосфере СF₄ на ионпроводящие свойства керамики 95 мол. % СеF₃ × 5 мол. % SrF₂, полученной горячим прессованием // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 106–110.
- 52. Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П. Суперионная фторидная керамика RF₃ и R_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}, полученная горячим прессованием // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 641–644.
- 53. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р.В., Гарибин Е.А., Головин Ю.И., Демиденко А.А., Дукельский К.В., Кузнецов С.В., Миронов И.А., Осико В.В., Смирнов А.Н., Табачкова Н.Ю., Тюрин А.И., Федоров П.П., Шиндяпин В.В. Наноструктура оптической фторидной керамики // Перспективные материалы. 2010. № 5. С. 5–12.
- 54. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Akchurin M.Sh. Efficient Laser Based on CaF₂–SrF₂–YbF₃ Nanoceramics // Opt. Lett. 2008. V. 33. № 5. P. 521–523. https://doi.org/10.1364/OL.33.000521
- 55. Akchurin M.Sh., Basiev T.T., Demidenko A.A., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Garibin E.A., Gusev P.E., Kuznetsov S.V., Krutov M.A., Mironov I.A., Osiko V.V., Popov P.A. CaF₂:Yb Laser Ceramics // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 3. P. 444–450. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.035
- 56. Li W., Mei B., Song J. Nd³⁺, Y³⁺-Codoped SrF₂ Laser Ceramics // Opt. Mater. 2015. V. 47. P. 108–111. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.07.005
- 57. Zhang F., Liu J., Li W., Mei B., Jiang D., Qian X., Su L. Dual-Wavelength Continuous-Wave and Passively Q-switched Nd,Y:SrF₂ Ceramic Laser // Opt. Eng. 2016. V. 55. № 10. 106114.
 - https://doi.org/10.1117/1.OE.55.10.106114
- 58. Doroshenko M.E., Papashvili A.G., Alimov O.K., Martynova K.A., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V., Jelinkova H., Sulc J., Nemec M. Specific Spectroscopic and Laser Properties of Tm³⁺ Ions in Hot-Formed CaF₂ Laser Ceramics // Laser Phys. Lett. 2016. V. 13. Nº 1. 015701.
 - https://doi.org/10.1088/1612-2011/13/1/015701
- 59. Doroshenko M.E., Alimov O.K., Papashvili A.G., Martynova K.A., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Formation of New Tm³⁺ Tetragonal Symmetry Optical Centers in CaF₂ Hot-Formed Laser Ceramics // Opt. Spektrosk. 2017. V. 122. № 1. P. 128–132. https://doi.org/10.1134/S0030400X17010052
- Jiang Y., Jiang B., Jiang N., Zhang P., Chen S., Gan Q., Zhang G., Fan J., Mao X., Su L., Li J., Zhang L. Perfectly Transparent Pore-Free Nd³⁺-Doped Sr₉GdF₂₁ Polycrystalline Ceramics Elaborated from Singlecrystal Ceramization // J. Eur. Ceram. Soc. 2017.

V. 35. № 15. P. 4912–4918.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.054

- 61. Jiang Y., Jiang B., Jiang N., Zhang P., Chen S., Fan J., Su L., Li J., Zhang L. Re-Clustering of Neodymium Ions in Neodymium, Buffer Ion-Codoped Alkalineearth Fluoride Transparent Ceramics // CrystEng-Comm. 2017. V. 19. № 31. P. 4480–4484. https://doi.org/10.1039/C7CE00735C
- 62. Jiang Y., Jiang B., Zhang P., Chen S., Gan Q., Fan J., Mao X., Jiang N., Su L., Li J., Yu H., Zhang L. Transparent Nd-Doped Ca_{1-x}Y_xF_{2+x} Ceramics Prepared by the Ceramization of Single Crystals // Mater. Des. 2017. V. 113. P. 326–330. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.026
- 63. Jiang Y., Jiang B., Zhu Q., Jiang N., Zhang P., Chen S., Hu X., Zhang G., Fan J., Su L., Li J., Zhang L. Effects of Deformation Rate on Properties of Nd,Y-codoped CaF₂ Transparent Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 5. P. 2404–2409. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.11.016

64. Lyapin A.A., Fedorov P.P., Garibin E.A., Malov A.V., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N. Spectroscopic, Luminescent and Laser Properties of Nanostructured CaF₂:Tm Materials // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 10. P. 1859–1864.

- https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.004
 65. Jiang Y., Jiang B., Jiang N., Li J., Su L., Zhang L. Heat-Driven Tailored for Eliminating Nd³⁺ Re-Clusters in Nd³⁺,Gd³⁺-Codoped SrF₂ Laser Ceramic // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 103. № 4. P. 2562–2568. https://doi.org/10.1111/jace.16945
- 66. Ашуров М.Х., Бойбобева С.Т., Нуритдинов И., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Кузнецов С.В., Федоров П.П. Радиационные характеристики кристаллов и керамик фторида кальция, легированного иттербием // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 905–913.
- 67. Qin S., Song J., Wang W., Mei B., Li W., Xia Y. Study in Optical and Mechanical Properties of Nd³⁺, Y³⁺: SrF₂ Transparent Ceramics Prepared by Hot-Pressing and Hot-Forming Techniques // Crystals. 2019. V. 9. № 619. P. 10. https://doi.org/10.3390/cryst9120619
- Doroshenko M.E., Papashvili A.G., Alimov O.K., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Spectroscopic and Laser Properties of Tm³⁺ Optical Centers in BaF₂ Single Crystal and Ceramics // Int. Conf. Laser Optics (LO). St. Peterburg. 2016. P. R1–4.
- 69. Моисеева М.А., Алексеев С.В., Дресвянский В.П., Лосев В.Ф., Мартынович Е.Ф. Дефектообразование в керамике фторида лития под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Изв. АН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 67–70.
- Šulc J., Němec M., Fibrich M., Jelínková H., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Lasing of Low-Doped Tm:CaF₂ Ceramics and Single Crystal // Advanced Solid State Lasers Conf. Berlin. 2015. P. ATu2A.17.
- Liu Z., Mei B., Song J., Li W. Fabrication and Optical Characterizations of Yb, Er Codoped CaF₂ Transparent Ceramic // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 16. P. 4389–4394. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.014

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

72. *Zhou W., Cai F., Zhi G., Mei B.* Fabrication of Highlytransparent Er:CaF₂ Ceramics by Hot-Pressing Technique // Mater. Sci.-Poland. 2014. V. 32. № 3. P. 358– 363.

https://doi.org/10.2478/s13536-013-0196-3

- Liu Z., Mei B., Song J., Li W. Optical Characterizations of Hot-Pressed Erbium-Doped Calcium Fluoride Transparent Ceramic // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 8. P. 2506–2510. https://doi.org/10.1111/jace.12956
- 74. Liu Z., Mei B., Song J., Yi G. Influence of Yb Concentration on the Optical Properties of CaF₂ Transparent Ceramics Codoped with Er and Yb // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. № 12. P. 3905–3910. https://doi.org/10.1111/jace.13847
- Liu Z., Mei B., Song J., Yuan D., Wang Z. Microstructure and Optical Properties of Hot-Pressed Er:CaF₂ Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2015. V. 646. P. 760–765. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.272
- 76. Li W., Liu Z., Zhou Z., Song J., Mei B., Su L. Characterizations of a Hot-Pressed Er and Y Codoped CaF₂ Transparent Ceramic // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 14. P. 3481–3486. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.006
- 77. Liu X., Mei B., Li W., Sun Z., Liu Z., Su L. Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Transparency of Nd, Y:CaF₂ Ceramics // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 11. P. 13285–13290. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.135
- Liu L., Song J., Li W., Mei B., Su L., Wang Y. Effect of Sintering Temperature on the Microstructure and Optical Properties of Mn:CaF₂ Transparent Ceramics // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 204. P. 345–349. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.063
- Liu Z., Jia M., Liu X., Jing Q., Liu P. Fabrication and Microstructure Characterizations of Transparent Polycrystalline Fluorite Ceramics // Mater. Lett. 2018. V. 227. P. 233–235. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.097
- Xie X., Mei B., Song J., Li W., Si L. Fabrication and Spectral Properties of Nd, La:CaF₂ Transparent Ceramics // Opt. Mater. 2018. V. 76. P. 111–116. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.033
- Li W., Huang H., Mei B., Song J. Synthesis of Highly Sinterable Yb:SrF₂ Nanopowders for Transparent Ceramics // Opt. Mater. 2018. V. 75. P. 7–12. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.009
- 82. Yi G., Li W., Song J., Mei B., Zhou Z., Su L. The Effect of Gd³⁺ Ions on Fabrication and Luminescence Properties of Nd³⁺-Doped (Ca_{1-x}Gd_x)F_{2+x} Transparent Ceramics // Mater. Res. Bull. 2018. V. 102. P. 304–310. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.039
- Lyberis A., Patriarche G., Gredin P., Vivien D., Mortier M. Origin of Light Scattering in Ytterbium Doped Calcium Fluoride Transparent Ceramic for High Power Lasers // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 9. P. 1619– 1630.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.038

84. Lu G., Mei B., Song J., Li W., Xing R. Fabrication and Properties of Highly Transparent Nd-Doped CaF₂

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

Ceramics // Mater. Lett. 2014. V. 115. P. 162–164. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.055

- Li W., Mei B., Song J., Wang Z. Fabrication and Optical Property of Highly Transparent SrF₂ Ceramic // Mater. Lett. 2015. V. 159. P. 210–212. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.105
- 86. Sun Z., Mei B., Li W., Ziu Z., Su L. Effects of Nd Concentration on Microstructure and Optical Properties of Nd:CaF₂ Transparent Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 12. P. 4039–4044. https://doi.org/10.1111/jace.14463
- *Zhu C., Song J., Mei B., Li W., Liu Z.* Fabrication and Optical Characterizations of CaF₂–SrF₂–NdF₃ Transparent Ceramics // Mater. Lett. 2016. V. 167. P. 115–117. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.083
- 88. Li W., Huang H., Mei B., Song J. Comparison of Commercial and Synthesized CaF₂ Powders for Preparing Transparent Ceramics // Ceram. Int. 2017. V. 43. Nº 13. P. 10403–10409. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.075
- 89. Li W., Huang H., Mei B., Song J., Yi G., Guo X. Fabrication and Characterization of Polycrystalline Ho:CaF₂ Transparent Ceramics for 2.0 μm Laser Application // Mater. Lett. 2017. V. 207. P. 37–40. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.057
- 90. Xiong F., Song J., Li W., Mei B., Su L. Influence of Sintering Conditions on the Microstructure and Optical Properties of Eu:CaF₂ Transparent Ceramic // Mater. Res. Bull. 2017 V. 95. P. 138–145. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.07.028
- Sun Z., Mei B., Li W., Liu X., Su L. Synthesis and Optical Characterizations of Nd, Y:CaF₂ Transparent Ceramics // Opt. Mater. 2017. V. 71. P. 35–40. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.033
- 92. Li W., Huang H., Mei B., Song J., Xu X. Effect of Y³⁺ Ion Doping on the Microstructure, Transmittance and Thermal Properties of CaF₂ Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2018. V. 747. P. 359–365. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.059
- 93. Sarthou J., Duquesne J.-Y., Becerra L., Gredin P., Mortier M. Thermal Conductivity Measurements of Yb:CaF₂ Transparent Ceramics Using the 3ω Method // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. 245108. P. 5. https://doi.org/10.1063/1.4990282
- 94. Wei J.-B., Toci G., Pirri A., Patrizi B., Feng Y.-G., Vannini M., Li J. Fabrication and Property of Yb:CaF₂ Laser Ceramics from Co-Precipitated Nanopowders // J. Inorg. Mater. 2019. V. 34. № 12. P. 1341–1348.
- 95. Chen X., Wu Y. High-Entropy Transparent Fluoride Laser Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 2. P. 750–756. https://doi.org/10.1111/jace.16842
- 96. Yi G., Mei B., Li W., Song J., Zhou Z., Su L. Microstructural and Optical Properties of Pr³⁺:(Ca_{0.97}Gd_{0.03})F_{2.03} Transparent Ceramics Sintered by Vacuum Hotpressing Method // J. Lumin. 2019. V. 214. 116575. P. 6. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116575
- 97. Yi G., Li W., Song J., Mei B., Zhou Z., Su L. Preparation and Characterizations of Pr³⁺:CaF₂ Transparent Ceramics with Different Doping Concentrations //

Ceram. Int. 2019. V. 45. № 3. P. 3541–3546. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.012

- 98. Kolesnichenko V.G., Zamula M.V., Yurchenko Yu.V., Chudinovych O.V., Makogon V.A., Tyschenko N.I., Shyrokov O.V., Sameliuk A.V., Tomila T.V., Kornienko O.A., Ragulya A.V. Spark Plasma Sintering of Magnesium Fluoride Nanopowders // Powder Metall. Met. Ceram. 2019. V. 58. № 7–8. P. 406–415. https://doi.org/10.1007/s11106-019-00090-z
- 99. Chen X., Wu Y. High Concentration Ce³⁺ Doped BaF₂ Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2020. V. 817. 153075. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153075
- 100. Kallel T., Hassairi M.A., Dammak M., Lyberis A., Gredin P., Mortier M. Spectra and Energy Levels of Yb³⁺ Ions in CaF₂ Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2014. V. 584. P. 261–268. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.057
- 101. Фёдоров П.П., Ашуров М.Х., Бобоярова Ш.Г., Бойбобева С., Нуритдинов И., Гарибин Е.А., Кузнецов С.В., Смирнов А.Н. Спектрально-люминесцентные характеристики монокристаллов и нанокерамик на основе ВаF₂, легированного CeF₃ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 252–256.
- 102. Li J., Chen X., Tang L., Li Y., Wu Y. Fabrication and Properties of Transparent Nd-Doped BaF₂ Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 1. P. 178–184. https://doi.org/10.1111/jace.15915
- 103. Yi G., Li W., Song J., Mei B., Zhou Z., Su L. Structural, Spectroscopic and Thermal Properties of Hot-Pressed Nd:(Ca_{0.94}Gd_{0.06})F_{2.06} Transparent Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 9. P. 3240–3245. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.016
- 104. *Zhou Z., Li W., Song J., Yi G., Mei B., Su L.* Synthesis and Characterization of Nd³⁺ Doped SrF₂ Nanoparticles Prepared by Precipitation method // Ceram. Int. 2017. V. 44. № 4. P. 4344–4350. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.028
- 105. Zhou Z., Mei B., Song J., Li W., Yang Y., Yi G. Effects of Sr²⁺ Content on Microstructure and Spectroscopic Properties of Nd³⁺ Doped Ca_{1 – x}Sr_xF₂ Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2019. V. 811. 152046. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152046
- 106. Liu Z., Jia M., Yi G., Mei B., Jing Q., Liu P. Fabrication and Microstructure Characterizations of Transparent Er:CaF₂ Composite Ceramic // J. Am. Ceram. Soc. 219. V. 102. № 1. P. 285–293. https://doi.org/10.1111/jace.15902
- 107. Liu J., Song J., Mei B., Li W., Wang S. Fabrication and Mid-Infrared Property of Er:CaF₂ Transparent Ceramics // Mater. Res. Bull. 2018. V. 111. P. 158–164. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.11.010
- 108. Liu Z., Gao Q., Chang F., Jia M., Wei M., Yi G., Liu P., Jing Q. Influence of Preparing Conditions on the Hotpressed Sintering of Transparent Polycrystalline Fluorite Ceramics // J. Appl. Ceram. Techhol. 2019. V. 16. № 6. P. 2441–2448. https://doi.org/10.1111/ijac.13296
- 109. Yi G., Mei B., Li W., Song J., Liu Z., Zhou Z., Su L. Synthesis and Luminescence Characterization of Pr³⁺, Gd³⁺ Co-doped SrF₂ Transparent Ceramics //

J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 1. P. 279–286. https://doi.org/10.1111/jace.16728

- 110. Li D., Zheng D., Shi J. Fluorescence and Judd-Ofelt Analysis of Er³⁺ Doped CaF₂ Transparent Ceramic // Adv. Mater. Res. 2014. V. 875–877. P. 23–27. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.23
- 111. Yuan D., Li W., Mei B., Song J. Synthesis and Characterization of Nd³⁺-Doped CaF₂ Nanoparticles // J. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 15. № 12. P. 9741–9745.
 - https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10345
- 112. Zhou Z., Li W., Song J., Mei B., Yi G., Yang Y. Application of Judd–Ofelt Theory in Analyzing Nd³⁺ Doped SrF₂ and CaF₂ Transparent Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 7. P. 2446–2452. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.02.033
- 113. Zhu T., Mei B., Li W., Yang Y., Song J. Fabrication, Microstructure and Spectral Properties of Nd:SrF₂ Transparent Ceramics with Different Concentration of La³⁺ Ions // Opt. Mater. 2019. V. 89. P. 598–603. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.024
- 114. Lan Y., Mei B., Li W., Xiong F., Song J. Preparation and Scintillation Properties of Eu²⁺:CaF₂ Scintillation Ceramics // J. Lumin. 2019. V. 208. P. 183–187. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.047
- 115. Yang Y., Li W., Mei B., Song J., Yi G., Zhou Z., Liu J. Synthesis and Enhanced Upconversion Luminescence upon Two-wavelength Excitation of Er³⁺:CaF₂ Transparent Ceramics // J. Lumin. 2019. V. 213. P. 504–509.

https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.010

- 116. Родный П.А., Ханин В.М., Волошиновский А.С., Стриганюк Г.Б., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Крутов М.А., Демиденко А.А. Оптические и люминесцентные характеристики ВаF₂ и ВаF₂:Тт в ВУФ и УФ областях спектра // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 3. С. 406–409.
- 117. Li W., Huang H., Mei B., Wang C., Liu J., Wang S., Jiang D., Su L. Fabrication, Microstructure and Laser Performance of Yb³⁺ Doped CaF₂-YF₃ Transparent Ceramics // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 11 (B). P. 19530–19536. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.003
- 118. Gao Y., Mei B., Li W., Zhou Z., Liu Z. Effect of Yb³⁺ Concentration on Microstructure and Optical Properties of Yb: SrF₂ Transparent Ceramics // Opt. Mater. 2020. V. 105. 109869. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109869
- Wan Z., Li W., Mei B., Liu Z., Yang Y. Fabrication and Spectral Properties of Ho-Doped Calcium Fluoride Transparent Ceramics // J. Lumin. 2020. V. 223. 117188.

https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117188

- 120. Wang C., Hao Q., Li W., Huang H., Wang S., Jiang D., Liu J., Mei B., Su L. 575-fs Passively Mode-Locked Yb:CaF₂ Ceramic Laser // Chin. Phys. B. 2020. V. 29 № 7. 074205. https://doi.org/10.1088/1674-1056/ab8ac5
- 121. Kitajima S., Yamakado K., Shirakawa A., Ueda K., Ezura Y., Ishizawa H. Yb³⁺-Doped CaF₂-LaF₃ Ceramics Laser // Opt. Lett. 2017. V. 42. № 9. P. 1724–

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

1727.

https://doi.org/10.1364/OL.42.001724

- 122. Aubry P., Bensalah A., Gredin P., Patriarche G., Vivien D., Mortier M. Synthesis and Optical Characterizations of Yb-Doped CaF₂ Ceramics // Opt. Mater. 2009. V. 31. № 5. P. 750–753. https://doi.org/10.1016/j.optmet.2008.03.022
 - https://doi.org/10.1016/j.optmat.2008.03.022
- 123. Samuel P., Ishizawa H., Ezura Y., Ueda K.I., Babu S.M. Spectroscopic Analysis of Eu Doped Transparent CaF₂ Ceramics at Different Concentration // Opt. Mater. 2011. V. 33. № 5. P. 735–737. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.044
- 124. Chen H., Ikesue A., Noto H., Uehara H., Hishinuma Y., Muroga T., Yashuhara R. Nd³⁺-Activated CaF₂ Ceramic Lasers // Opt. Lett. 2019. V. 44. № 13. P. 3378– 3381.

https://doi.org/10.1364/OL.44.003378

- 125. *Chen S., Wu Y.* Influence of Temperature on the Spark Plasma Sintering of Calcium Fluoride Ceramics // J. Mater. Res. 2014. V. 29. № 19. P. 2297–2302. https://doi.org/10.1557/jmr.2014.222
- 126. Li W., Mei B., Song J., Zhu W., Yi G. Yb³⁺ Doped CaF₂ Transparent Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Alloys Compd. 2016. V. 660. P. 370–374. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.104
- 127. Wang P., Yang M., Zhang S., Tu R., Goto T., Zhang L. Suppression of Carbon Contamination in SPSed CaF₂ Transparent Ceramics by Mo Foil // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 13. P. 4103–4107. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.070
- Kato T., Okada G., Fukuda K., Yanagida T. Development of BaF₂ Transparent Ceramics and Evaluation of the Scintillation Properties // Radiat. Meas. 2017. V. 106. P. 140–145.
 https://doi.org/10.1016/j.jrgdmass.2017.02.022
 - https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.03.032
- 129. Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF₂ Transparent Ceramics Doped with Nd³⁺ Produced by SPS // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 15. P. 4919–4924. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.010
- Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T. Scintillation and Storage Luminescence Properties of MgF₂ Transparent Ceramics Doped with Ce³⁺ // Opt. Mater. 2017. V. 72. P. 470– 475.

https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.06.043

- 131. Nakamura F, Kato T, Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T. Scintillation and TSL Properties of MgF₂ Transparent Ceramics Doped with Eu²⁺ Synthesized by Spark Plasma Sintering // J. Alloys Compd. 2017. V. 726. P. 67–73. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.320
- 132. Nakamura F, Kato T, Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T. Scintillation, TSL and RPL Properties of MgF₂ Transparent Ceramic and Single Crystal // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 9. P. 7211–7215. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.009
- 133. Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawano N., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T. Scintillation, Dosimeter and Optical Properties of MgF₂ Transparent Ceramics Doped with Gd³⁺ // Mater. Res. Bull. 2018.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

V. 98. P. 83-88.

https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.09.058

- 134. Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF₂ Translucent Ceramic Produced by SPS // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 4. P. 1707–1711. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.016
- 135. Nakamura F., Kato T., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T. Scintillation and Dosimeter Properties of CaF₂ Transparent Ceramic Doped with Eu²⁺ // Ceram Int. 2017. V. 43. № 1 (A). P. 604–609. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.201
- 136. Kawano N., Nakauchi D., Fukuda K., Okada G., Kawaguchi N., Yanagida T. Comparative Study of Scintillation and Dosimetric Properties between Tm-doped CaF₂ Translucent Ceramic and Single Crystal // Jpn. J. Appl. Phys. 2018. V. 57. № 10. 102401. https://doi.org/10.7567/JJAP.57.102401
- 137. Okada G., Nakamura F., Kawano N., Kawaguchi N., Kasap S., Yanagida T. Radiation-Induced Luminescence Centres in Sm:MgF₂ Ceramics // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2018. V. 435. P. 268–272. https://doi.org/10.1016/i.nimb.2018.01.032
- Kato T., Kawano N., Okada G., Kawaguchi N., Fukuda K., Yanagida T. Scintillation Properties of SrF₂ Translucent Ceramics and Crystal // Optik. 2018. V. 168. P. 956–962. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.04.082
- 139. Kawano N., Nakauchi D., Nakamura F., Yanagida T. Scintillation and Dosimetric Properties of Dy-Doped CaF₂ Translucent Ceramic and Single Crystal // J. Ceram. Soc. Jpn. 2020. V. 128. № 2. P. 57–61. https://doi.org/10.2109/jcersj2.19147
- 140. Kato T., Nakauchi D., Kawaguchi N., Yanagida T. Radio-photoluminescence Phenomenon in Non-Doped CaF₂ Ceramic // Mater. Lett. 2020. V. 270. 127688. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127688
- 141. Sarthou J., Aballea P., Patriarche G., Serier-Brault H., Suganuma A., Gredin P., Mortier M. Wet-Route Synthesis and Characterization of Yb:CaF₂ Optical Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 6. P. 1992–2000. https://doi.org/10.1111/jace.14216
- 142. Luo J., Sahi S., Groza M., Wang Z., Ma L., Chen W., Burger A., Kenarangui R., Sham T.-K., Selim F.A. Luminescence and Scintillation Properties of BaF₂-Ce Transparent Ceramic // Opt. Mater. 2016. V. 58. P. 353–356. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.059
- 143. Luo J., Ye L., Xu J. Preparation and Properties of Ce³⁺:BaF₂ Transparent Ceramics by Vacuum Sintering // J. Nanosci. Nanotechnol. 2016. V. 16. № 4. P. 3985–3989.
 - https://doi.org/10.1166/jnn.2016.11873
- 144. Shirakawa A., Nakao H., Higashi Y., Ueda K., Ezura Y., Ishizawa H. Yb³⁺-Doped CaF₂-LaF₃ Ceramic Laser // Advanced Solid-State Lasers Congr. Paris, 2013. P. JTh5A.7.

https://doi.org/10.1364/ASSL.2013.JTh5A.7

145. Druon F., Aballea P., Suganuma A., Gredin P., Georges P., Mortier M. Diode-Pumped Laser Demonstration with Yb:CaF₂ Nanopowder-Based Ceramics // Advanced Solid State Lasers, Shanghai2014. P. AM4A.2. https://doi.org/10.1364/ASSL.2014.AM4A.2

- 146. Zhang C., Zhang L. Effects of Na⁺ on Spectral Properties of Er³⁺: CaF₂ Transparent Ceramic // Key Eng. Mater. 2012. V. 531–532. P. 307–311. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.531-532.307
- 147. Басиев Т.Т., Воронов В.В., Конюшкин В.А., Кузнецов С.В., Лаврищев С.В., Осико В.В., Федоров П.П., Анкудинов А.Б., Алымов М.И. Оптическая керамика LiF // Докл. РАН. 2007. Т. 417. № 5. С. 631-634.

https://doi.org/10.1134/S1028335807120099

- 148. *Бойко Б.Г., Гарбер Р.И., Косевич А.М.* Обратимая пластичность кристаллов. М.: Наука, 1991.
- 149. *Reppich B.* Inhomogeneous Dislocation Distributions and the Formation of Dislocation Cell Structure // J. Mater. Sci. 1971. V. 6. P. 267–269. https://doi.org/10.1007/BF00550025
- 150. *Reppich B., Streb G.* Steady State Deformation and Dislocation Structure of Pure and Mg-Doped LiF Single Crystals. I. Analysis of Steady State Deformation // Phys. Status. Solidi. A. 1973. V. 15. № 1. P. 77–85. https://doi.org/10.1002/pssa.2210150108
- 151. *Streb G., Reppich B.* Steady State Deformation and Dislocation Structure of Pure and Mg-Doped LiF Single Crystals. II. Etch Pit Studies of Dislocation Structure // Phys. Status. Solidi. A. 1973. V. 16. № 2. P. 493–505.

https://doi.org/10.1002/pssa.2210160219

152. Sherry W.M., Van der Sande J.B. Microstructural Characterization of Calcium Fluoride Single Crystals Deformed in Steady State // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 1477–1489. https://doi.org/10.1007/JEE00552061

https://doi.org/10.1007/BF00553961

- 153. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. Morphological Stability of Solid-Liquid Interface During Melt Crystallization of M_{1-x}R_xF_{2+x} Solid Solutions // Inorg. Mater. 2008. V. 44. № 13. P. 1434–1458. https://doi.org/10.1134/S0020168508130037
- 154. Fedorov P.P., Osiko V.V. Crystal Growth of Fluorides // Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials / Ed. Capper P. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. Wiley, 2005. P. 339–356.
- 155. Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Конюшкин Д.В., Дорошенко М.Е., Осико В.В., Карасик А.Я. Керамические планарные волноводные структуры для усилителей и лазеров // Квант. электроника. 2013. Т. 43. № 1. С. 60–62.
- 156. Haroun N.A., Abdel-Azim M.S., Orabi G.I. Effect of Additives on Sintering of CaF₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 12. P. 640. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb16024.x
- 157. Zhi G., Mei B., Zhou W., Song J., Li W., Zhang Y. Effects of Sintering Additives on Preparation of CaF₂ Transparent Ceramics // J. Wuhan Univ. Technol.-Mater. Sci. Ed. 2011. V. 26. P. 1179–1183.
- 158. Li W., Sun Y., Kou H., Chen M., Shi Y., Feng X., Pan Y., Guo J. Preparation of Cerium Fluoride Suspensions for Grain-orientation by a Strong Magnetic Field As-

sisted Slip-Casting Process // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 7 (B). P. 10317–10322.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.003

- 159. Li W., Kou H., Chen M., Shi Y., Feng X., Pan Y., Gou J. Fabrication and Characterization of Grain-Oriented Cerium Fluoride Ceramics from a Slip-Casting Process in a Magnetic Field // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 5030–5034. https://doi.org/10.1007/s10853-014-8207-2
- 160. Shcheulin A.S., Angervaks A.E., Semenova T.S., Koryakina L.F., Petrova M.A., Fedorov P.P., Reiterov V.M., Garibin E.A., Ryskin A.I. Additive Colouring of CaF₂:Yb Crystals: Determination of Yb²⁺ Concentration in CaF₂:Yb Crystals and Ceramics // Appl. Phys. B. 2013. V. 111. P. 551–557.

https://doi.org/10.1007/s00340-013-5372-y

- 161. Азаров В.В., Скоробогатов Б.С. Восстановление редкоземельных ионов в LaF₃ монокристаллах // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4. № 10. С. 1792–1793.
- 162. Kaczmarek S.M., Tsuboi T., Ito M., Boulon G., Leniec G. Optical Study of Yb³⁺/ Yb²⁺ Conversion in CaF₂ Crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. № 25. P. 3771–3786. https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/25/005
- 163. Angervaks A.E., Shcheulin A.S., Ryskin A.I., Garibin E.A., Krutov M.A., Gusev P.E., Demidenko A.A., Kuznetsov S.V., Chernova E.V., Fedorov P.P. Di- and Trivalent Ytterbium Distributions Along a Melt-Grown CaF₂ Crystal // Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 7. P. 733–737. https://doi.org/10.1134/S0020168514070024
- 164. Fedorov P.P., Osiko V.V., Basiev T.T., Orlovskii Yu.V., Dykel'skii K.V., Mironov I.A., Demidenko V.A., Smirnov A.N. Optical Fluoride and Oxysulphide Ceramics: Preparation and Characterization // Developments in Ceramic Materials Research. NOVA Science, 2007. P. 53–95.
- 165. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Ермаков Р.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604–1610.
- 166. Кузнецов С.В., Фёдоров П.П., Воронов В.В., Самарина К.С., Ермаков Р.П., Осико В.В. Синтез порошков Ва₄R₃F₁₇ (R – редкоземельные элементы) и прозрачных компактов на их основе // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 536–545.
- 167. Nizamutdinov A.S., Kuznetsov S.V., Madirov E.I., Voronov V.V., Khadiev A.R., Yapryntsev A.D., Ivanov V.K., Semashko V.V., Fedorov P.P. Down-conversion Luminescence of Yb³⁺ in Novel Ba₄Y₃F₁₇:Yb:Ce Solid Solution by Excitation of Ce³⁺ in UV Spectral R ange // Opt. Mater. 2020. V. 108. 110185. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110185
- 168. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Samarina K.S., Popov A.I., Osiko V.V. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 7. P. 1794–1799. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.027
- 169. Karbowiak M., Cichos J. Does BaYF₅ Nanocrystals Exist? – The BaF₂-YF₃ Solid Solution Revisited Using Photoluminescence Spectroscopy // J. Alloys

Compd. 2016. V. 673. P. 258–264. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.255

- 170. Лугинина А.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Воронов В.В., Баранчиков А.Е. Особенности синтеза гидрофторида и фторида бария из нитратных растворов // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 5. С. 125–137.
- 171. Luginina A.A., Baranchikov A.E., Popov A.I., Fedorov P.P. Preparation of Barium Monohydrofluoride BaF₂ · HF from Nitrate Aqueous Solutions // Mater. Res. Bull. 2014. V. 49. № 1. P. 199–205. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.08.074
- 172. Rozhnova Yu.A., Kuznetsov S.V., Luginina A.A., Voronov V.V., Ryabova A.V., Pominova D.V., Ermakov R.P., Usachev V.A., Kononenko N.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Fedorov P.P. New Sr_{1-x-y}R_x(NH₄)_yF_{2+x-y} (R = Yb, Er) Solid Solution as Precursor for High Efficiency Up-conversion Luminophor and Optical Ceramics on the Base of Strontium Fluoride // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 172. P. 150–157. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.01.055
- 173. Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Маслов В.А., Сорокин Н.И., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Пыненков А.А., Усламина М.А., Нищев К.Н. Фазовая диаграмма системы NaF-CaF₂ и электропроводность твердого раствора на основе CaF₂ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1529–1536.
- 174. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Maslov V.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Pynenkov A.A., Uslamina M.A., Nishchev K.N. The Solubility of Sodium and Potassium Fluorides in the Strontium Fluoride // Nanosyst.: Phys., Chem., Math. 2017. V. 8. № 6. P. 830–834.
- 175. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. P. 521.
- 176. *Федоров П.П., Раппо А.В.* Фазовая диаграмма системы NaF-CaF₂-YbF₃ // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 7. С. 1210–1213.
- 177. Александров А.А., Маякова М.Н., Воронов В.В., Поминова Д.В., Кузнецов С.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Лысакова Е.И., Фёдоров П.П. Синтез апконверсионных люминофоров на основе фторида кальция // Конденс. среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 1. С. 3–10.
- 178. Родный П.А., Гаин С.Д., Миронов И.А., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Селиверстов Д.М., Гусев Ю.И., Федоров П.П., Кузнецов С.В. Спектрально-кинетические характеристики кристаллов и нанокерамик на основе BaF₂ и BaF₂:Се // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 9. С. 1780–1784.
- 179. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Смирнов А.Н., Гарибин Е.А., Гусев П.Е., Крутов М.А., Черненко К.А., Ханин В.М. Микроструктура и сцинтилляционные характеристики керамики BaF₂ // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 7. С. 794-800.
- Batygov S.Kh., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. X-Ray Luminescence of BaF₂:Ce³⁺ Powders // Nanosyst.: Phys., Chem. Math. 2014. V. 5. № 6. P. 752–756.
- 181. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A.* Synthesis of Inorganic Fluorides in Molten Salt Fluxes and Ionic Liquid Me-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6

diums // J. Fluor. Chem. 2019. V. 227. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374

- 182. Синюкова И.А., Степанов И.В. Синтез особо чистых солей фтористого кальция и фтористого бария для выращивания оптических монокристаллов // Рост кристаллов. Т. 2. М.: Наука, 1959. С. 115–119.
- 183. Маслов В.А., Федоров П.П., Воронов В.В., Щербаков В.В., Чернова Е.В., Осико В.В. Фторидные микропорошки для лазерной керамики // Перспективные материалы. 2011. № 4. С. 25–31.
- 184. Куприянова А.К., Васильев В.К., Бацанова Л.Р. Изучение взаимодействия между нитратами редкоземельных элементов с фторидами калия и аммония в расплавах // Изв. СО АН СССР. Химия. 1968. Вып. 1. № 2. С. 45–49.
- 185. Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., Voronov V., Kuznetsov S., Baranchikov A., Ivanov V. The Melt of Sodium Nitrate as a Medium for the Synthesis of Fluorides // Inorganics. 2018. V. 6. 38. P. 17. https://doi.org/10.3390/inorganics6020038
- 186. Liu J., Liu P., Wang J., Xu X., Li D., Zhang J., Nie X. Fabrication and Sintering Behavior of Er:SrF₂ Transparent Ceramics Using Chemically Derived Powder // Materials. 2018. V. 11. № 4. 475. https://doi.org/10.3390/ma11040475
- 187. Aballea P., Suganuma A., Druon F., Hostalrich J., Georges P., Gredin P., Mortier M. Laser Performance of Diode-pumped Yb:CaF₂ Optical Ceramics Synthesized Using an Energy-Efficient Process // Optica. 2015. V. 2. № 4. P. 288–291. https://doi.org/10.1364/OPTICA.2.000288
- 188. Федоров П.П., Рожнова Ю.А., Лугинина А.А., Кузнецов С.В., Чернова Е.В., Осико В.В. Способ получения порошка фторида стронция, активированного фторидом неодима. для лазерной керамики: Патент RU 2574264 (30.12.2015).
- 189. Singh S.G., Sen S., Patra G.D., Gadkari S.C. Luminescence Properties of CaF₂:Mn Optically Transparent Ceramic // J. Lumin. 2015. V. 166. P. 222–226. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.014
- 190. Ghosh M., Sen S., Pitale S.S., Goutam U.K., Shinde S., Patra G.D., Gadkari S.C. Growth and Optical Properties of Partially Transparent Eu Doped CaF₂ Ceramic // AIP Conf. Proc. 2014. V. 1591 P. 592–594. https://doi.org/10.1063/1.4872685
- 191. Лугинина А.А., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В., Гарибин Е.А. Способ получения порошка фторида бария, активированного фторидом церия, для сцинтилляционной керамики: Патент № RU 2545304. Опубликовано: 10.01.2015. Бюлл. № 1. Приоритет от 27.06.2013.
- 192. Зверев В.А., Кривопустова Е.В., Точилина Т.В. Оптические материалы. Ч. 2. Уч. пособие для конструкторов оптических систем и приборов. СПб: СПб НИУ ИТМО, 2013. С. 248.
- 193. Lin W.-Y., Hon M.-H. Effect of Grain Growth on Hotpressed Optical Magnesium Fluoride Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 3. P. 136–137. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05034.x
- 194. Зверев Н.Д., Литвиненко Ю.Г., Перунина Л.М., Семиноженко В.П. Механическая прочность опти-

2021

ческой керамики из фторида магния при статических нагрузках // Изв. АН СССР.Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 12. С. 2670–2672.

- 195. Maslov V.P., Sarsembaeva A.Z., Sizov F.F. Ellipsometric Control of Quality of Polished MgF₂ Optical Ceramics. Semiconductor Physics // Quantum Electron. Optoelectron. 2004. V. 7. № 2. P. 199–201.
- 196. Каплунов И.А., Рогалин В.Е., Ценина И.С. О фундаментальном поглощении фторидов кальция, магния, лития в области 8–12 мкм // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 4. С. 590–592.
- 197. Икрами Д.Д., Ольховая Л.А., Лугинина А.А. Синтез фторида магния для оптической керамики // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13. № 7. С. 1238–1241.
- 198. Hieu N.T., Do V.T., Thai N.D., Long T.D., Minh P.V. Enhancing the Quality of the Characteristic Transmittance Curve in the Infrared Region of Range 2.5–7μm of the Optical Magnesium Fluoride (MgF₂) Ceramic Using the Hot-Pressing Technique in a Vacuum Environment // Adv. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 2020. 7258431.

https://doi.org/10.1155/2020/7258431

- 199. Басиев Т.Т., Осико В.В., Конюшкин В.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Дорошенко М.Е. Керамический лазерный микроструктурированный материал с двойниковой наноструктурой и способ его изготовления: Патент RU2358045 (10.06.2009).
- 200. Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Смирнов А.Н., Миронов И.А., Дукельский К.В., Гарибин Е.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т., Гайнутдинов Р.В. Измерение оптического поглощения образцов нанокерамики CaF₂// Квант. электроника. 2009. Т. 39. № 10. С. 943–947.
- 201. Палашов О.В., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Миронов И.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. Сравнение оптических характеристик монокристалла и оптической керамики CaF₂ // Квант. электроника. 2007. Т. 37. № 1. С. 27–28.
- 202. Щеулин А.С., Рыскин А.И., Ангервакс А.Е., Федоров П.П., Осико В.В., Демиденко А.А., Гарибин Е.А., Смирнов А.Н., Дукельский К.В., Миронов И.А. Аддитивное окрашивание оптической керамики CaF₂//Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110. № 4. С. 645–650.
- 203. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyshkin V.A., Kouznetsov S.V., Voronov V.V., Osiko V.V. Preparation and Laser Oscillation of Optical Ceramics
 Based on LiF:F₂⁻ Color Center Crystals and CaF₂-SrF₂-YbF₃ Crystals // Advanced Solid-State Photonics. Nara. 2008. MC 14.
- 204. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kouznetsov S.V., Nakladov A.N., Osiko V.V. Abstracts, 5th Laser Ceramics Symp.: Int. Symp. on Transparent Ceramics for Photonic Applications, Bilbao, 2009.
- 205. Doroshenko M.E., Basiev T.T., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Jelinkova H., Sulc J. 15th Int. Conf. Laser Optics. St. Petersburg, 2012. P. FrR1-42.
- 206. Sulc J., Nemec M., Doroshenko M., Jelinkova H., Basiev T.T., Konyuskhin V.A., Osiko V.V. 5th EP-

SQEOD Europhoton Conf. on Solid-State, Fibre, and Waveguide Coherent Light Sources. Stockholm, 2012. WeP.12, 38.

- 207. Sulc J., Nemec M., Svejkar R., Jelinkova H., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Osik V.V. Diode-pumped Er:CaF₂ Ceramic 2.7 µm Tunable Laser // Opt. Lett. 2013. V. 38. № 17. P. 3406–3409. https://doi.org/10.1364/OL.38.003406
- 208. Ryabochkina P.A., Lyapin A.A., Osiko V.V., Fedorov P.P., Ushakov S.N., Kruglova M.V., Sakharov N.V., Garibin E.A., Gusev P.E., Krutov M.A. Structural, Spectral-Luminescent, and Lasing Properties of Nanostructured Tm:CaF₂ Ceramics // Quantum Electron. 2012. V. 42. № 9. P. 853–857. https://doi.org/10.1070/OE2012v042n09ABEH014919
- 209. Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konuyshkin V.A., Kouznetsov S.V., Nakladov A.N., Osiko V.V., Shlyakhova O.V. 15th Int. Conf. on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter. Lyon. 2008. P. 147.
- 210. Sulc J., Doroshenko M.E., Jelinkova H., Basiev T.T., Konyushkin V.A., Osiko V.V. Tunability of Laser Based on Yb-Doped Hot-Pressed CaF₂ Ceramics // SPIE Photonics Europe, Brussels, 2012. V. 8433. P. 84331P.
- 211. Basiev T.T., Konyushkin V.A., Konyushkin D.V., Doroshenko M.E., Huber G., Reichert F., Hansen N.-O., Fechner M. First Ceramic Laser in the Visible Spectral Range // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1. № 8. P. 1511–1514. https://doi.org/10.1364/OME.1.001511
- 212. Basiev T.T., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Osiko V.V. SrF₂:Nd³⁺ Laser Fluoride Ceramics // Opt. Lett. 2010. V. 35. № 23. P. 4009–4011. https://doi.org/10.1364/OL.35.004009
- 213. Sulc J., Nemec M., Doroshenko M., Jelinkova H., Basiev T.T., Konyuskhin V.A., Osiko V.V. 5th EP-SQEOD Europhoton Conference on Solid-State, Fibre, and Waveguide Coherent Light Sources. Stockholm, 2012. WeP.20, 38.
- 214. Lyapin A.A., Ryabochkina P.A., Ushakov S.N., Fedorov P.P. Visualiser of Two-micron Laser Radiation Based on Ho:CaF₂ Crystals // Quantum Electron. 2014. V. 44. № 6. P. 602–605. https://doi.org/10.1070/QE2014v044n06ABEH015423
- 215. Sulc J., Nemec M., Jelínková H., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Osiko V.V. Diode-Pumped Tunable Lasers Based on Tm:CaF₂ and Tm:Ho:CaF₂ Ceramics // Proc. SPIE (Solid State Lasers XXIII: Technology and Devices) San Francisco. 2014. V. 8959. P. 895925.
- 216. Doroshenko M.E., Papashvili A.G., Martynova K.A., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. Spectroscopic Properties of Long-Lifetime Tm³⁺ Optical Centers in Ca–Sr–Ba Fluorides in the Form of Single Crystals and Ceramics at the ¹G₄–³H₅ Magnetic Dipole Allowed Transition // Laser Phys. Lett. 2016. V. 14. № 2. 025701. https://doi.org/10.1088/1612-202X/aa4fcc
- 217. Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора Ca_{1 - x}Yb_xF_{2 + x} // Докл. РАН. 2008. Т. 419. № 5. C. 615-617.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

- Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора Ва_{1 – x}Yb_xF_{2 + x} // Докл. АН. 2008. Т. 421. № 2. С. 183–185.
- 219. Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора $Sr_{1-x}Yb_xF_{2+x}//$ Докл. АН. 2008. Т. 421. № 5. С. 614—616.
- 220. Warf J.C., Cline W.C., Tevebaugh R.D. Pyrohydrolysis in Determination of Fluoride and Other Halides // Anal. Chem. 1954. V. 26. № 2. P. 342–346. https://doi.org/10.1021/ac60086a019
- 221. Banks C.V., Burke K.E., O'Laughlin J.W. The Determination of Fluorine in Rare-Earth Fluorides by High Temperature Hydrolysis // Anal. Chim. Acta. 1958. V. 19. P. 230–243. https://doi.org/10.1016/S0002.2670(00)88140.0

https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88149-0

- 222. Gorbulev V.A., Fedorov P.P., Sobolev B.P. Interaction of Oxyfluorides of Rare Earth Elements with Fluorides Having the Fluorite Structure // J. Less-Common Met. 1980. V. 76. № 1/2. P. 55–62. https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90009-0
- 223. Батыгов С.Х., Болясникова Л.С., Гарибин Е.А., Демиденко В.А., Дорошенко М.Е., Дукельский К.В., Лугинина А.А., Миронов И.А., Осико В.В., Федоров П.П. Сцинтилляционная керамика BaF₂:Ce³⁺ // Докл. РАН. 2008. Т. 422. № 2. С. 323–325.
- 224. Olkhovaya L.A., Fedorov P.P., Ikrami D.D., Sobolev B.P. Phase Diagrams of MgF₂ – (Y,Ln)F₃ Systems // J. Therm. Anal. 1979. V. 15. P. 355–360. https://doi.org/10.1007/BF01903660
- 225. Lisitsyn V.M., Musakhanov D.A., Vaganov V.A., Tulegenova A.T., Golkovskii M.G., Lisitsyna L.A., Dauletbekova A.K., Karipbayev Z.T. MgF₂-Based Luminescing Ceramics // Russ. Phys. J. 2019. V. 61. № 10. P. 1908–1919. https://doi.org/10.1007/s11182-019-01617-v
- 226. Икрами Д.Д., Федоров П.П., Лугинина А.А., Ольховая Л.А. Системы MgF₂-MnF₂, CaF₂-MnF₂, SrF₂-MnF₂ // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 5. С. 1261-1265.
- 227. Батенков О.И., Юревич В.И., Гарибин Е.А., Рейтеров В.М., Гусев П.Е., Крутов М.А., Федоров П.П., Вещиков А.С. Изучение отклика сцинтилляционного детектора на основе ВаF₂ кристаллов и нанокерамик // Письма в журнал Физика элементарных частиц и атомного ядра (Письма в ЭЧАЯ). 2016. Т. 13. № 1. С. 168–179.
- 228. Shahbazi H., Tataei M., Enayati M.H., Shafeiey A., Malekabadi M.A. Structure-Transmittance Relationship in Transparent Ceramics // J. Alloys Compd. 2019. V. 785. P. 260–285. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.124
- 229. Kuroda Y., Morimoto T. Interaction of Water with the Surface of SrF₂. 1. Strongly Adsorbed Water on Strontium Fluoride // Langmuir. 1988. V. 4. № 2. P. 425–429.

https://doi.org/10.1021/la00080a029

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

- 230. *Kuroda Y., Morimoto T.* Interaction of Water with the Surface of SrF₂. 2. Physisorption of Water on Water Strongly Adsorbed on Strontium Fluoride // Langmuir. 1988. V. 4. № 2. P. 430–432. https://doi.org/10.1021/la00080a030
- 231. Kuroda Y., Yoshikawa Y., Yokota Y., Morimoto T. Effect of Changing Exposed Surfaces of Strontium Fluoride Crystal on the Two-Dimensional Condensation of Water and Krypton // Langmuir. 1990. V. 6. № 10. P. 1544–1548. https://doi.org/10.1021/la00100a003
- Nikova M.S., Tarala V.A., Malyavin F.F., Vakalov D.S., Lapin V.A., Kuleshov D.S., Kravtsov A.A., Chikulina I.S., Tarala L.V., Evtushenko E.A., Medyanik E.V., Krandievsky S.O., Bogach A.V., Kuznetsov S.V. The Scandium Impact on the Sintering of YSAG:Yb Ceramics with High Optical Transmittance // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 1772–1784. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.003
- 233. Федоров. П.П., Соболев Б.П. Концентрационная зависимость параметров элементарных ячеек фаз М_{1-x}R_xF_{2+x} со структурой флюорита // Кристаллография. 1992. Т.37. № 5. С. 1210–1219.
- 234. Bloembergen N. Solid State Infrared Quantum Counters // Phys. Rev. Lett. 1959. V. 2. № 3. P. 84–85. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.84
- 235. Ovsyankin V.V., Feofilov P.P. Mechanism of Summation of Electronic Excitation in Activated Crystals // JETP Lett. 1966. V. 3. P. 494–497.
- 236. Auzel F. Upconversion and Anti-stokes Process with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–174. https://doi.org/10.1021/cr020357g
- 237. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A. Up-conversion Quantum Yields of SrF₂:Yb³⁺, Er³⁺ Submicron Particles Prepared by Precipitation from Aqueous Solution // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598–604. https://doi.org/10.1039/C7TC04913G
- 238. Reig D.S., Grauel B., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Resch-Genger U., Kuznetsov S., Turshatov A., Wurth C. Upconversion Properties of SrF₂:Yb³⁺, Er³⁺ Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 12. P. 4093–4101. https://doi.org/10.1039/c9tc06591a
- 239. Brites D.S., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Carlos L.D. Simultaneous Measurement of the Emission Quantum Yield and Local Temperature: the Illustrative Example of SrF₂:Yb³⁺/Er³⁺ Single Crystals // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V. 2020. № 17. P. 1555–1561. https://doi.org/10.1002/ejic.202000113
- 240. *Brites C.D.S., Balabhadra S., Carlos L.D.* Lanthanidebased Thermometers: at the Cutting-edge of Luminescence Thermometry // Adv. Opt. Mater. 2019. V. 7. № 5. 1801239. https://doi.org/10.1002/adom.201801239
- 241. *Jaque D., Vetrone F.* Luminescence Nanothermometry // Nanoscale. 2012. V. 4. № 15. P. 4301–4326. https://doi.org/10.1039/C2NR30764B

УДК 666.3

СИНТЕЗ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ LaB₆ И NbB₂ КАРБОБОРОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ

© 2021 г. И. В. Шаталкина¹, С. В. Вихман¹, Д. Д. Несмелов^{1, *}, Е. С. Новоселов¹, С. С. Орданьян¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

> *e-mail: ceramic-department@yandex.ru Поступила в редакцию 06.03.2020 г. После доработки 25.12.2020 г. Принята к публикации 29.12.2020 г.

Проведен синтез порошка эвтектического состава в системе LaB_6-NbB_2 карбоборотермическим восстановлением смеси $La(OH)_3$ и $NbO_{0.5-2}(OH)_{4-1}$ в вакууме при температуре изотермической выдержки 1650°С. Смесь гидроксидов получали обратным осаждением в суспензии аморфных бора и углерода из водных растворов нитрата лантана, фторида и оксифторида ниобия. Исследовано влияние соотношения бора и углерода на фазовый и элементный составы смеси боридов. Средний диаметр частиц синтезированных боридов составил 200–250 нм. Порошки спекали при 1700°С до относительной плотности 87% и переплавляли в электрической дуге. Полученные эвтектические структуры стержневого типа характеризовались диаметром стержней NbB₂ около 600 нм. С использованием методов РЭМ, МРСА и РФА исследована структура закристаллизованных образцов и уточнена эвтектическая концентрация компонентов (58 мол. % LaB₆).

Ключевые слова: совместное осаждение, порошок, дисперсность, карбоборотермическое восстановление, эвтектика, гексаборид лантана, диборид ниобия

DOI: 10.31857/S0002337X21060099

введение

Гексаборид лантана как основа передовых функциональных материалов является одним из наиболее востребованных среди тугоплавких соединений. Монокристаллические и спеченные катоды из LaB₆ благодаря низкой работе выхода электронов и высокой плотности эмиссионного тока широко применяются в термоэмиссионной технике от катодов-компенсаторов стационарных плазменных двигателей до микрокатодов растровых электронных микроскопов [1-8]. Благодаря проявлению локализованного поверхностного плазмонного резонанса наноразмерные гексабориды РЗМ обладают выраженным эффектом смешения максимума поглошения в ближнюю ИКобласть спектра [9-13]. Однако постоянное повышение уровня требований к функциональным материалам вынуждает усложнять их химический и фазовый составы. Эвтектические композиты в квазибинарных системах LnB₆-MB₂ (Ln – лантаноиды, М – переходные металлы IV–VI групп) обладают высоким уровнем термоэмиссионных [1-8] и физико-механических свойств [6, 14-19].

Квазибинарные системы LnB₆-MB₂ [20-27] и близкие к ним системы LnB₆-M₂B₅ [28, 29] описываются диаграммами состояния эвтектического типа с небольшими (до 2-3%) областями существования твердых растворов (рис. 1). Снижение температуры появления жидкой фазы по отношению к температуре плавления диборида достигает ~800°С в системах LaB_6 -HfB₂ и LaB_6 -ZrB₂, а в системе LaB₆-NbB₂ составляет 570°С. Столь существенное снижение температуры появления жидкой фазы позволяет не только активировать уплотнение при горячем прессовании [19, 30, 31] или электроимпульсном спекании (SPS) [32–35], но и реализовывать метод свободного спекания без приложения внешнего давления [36, 37], а также получать направленно закристаллизованные эвтектики [1-3, 14-18, 38-42].

Однако для получения высокоплотных керамических материалов со структурой "модели эвтектики" на основе систем LnB₆—MB₂ с равномерным распределением частиц фаз диборида и гексаборида необходимо использовать нано- и субмикрокристаллические порошковые смеси с высокой степенью гомогенизации в объеме [43]. Попытки обеспечить необходимую степень го-



Рис. 1. Диаграмма состояния системы LaB₆-NbB₂, построенная по данным [20].

могенизации традиционными для керамической технологии (порошковой металлургии) способами механического перемешивания высокотвердых компонентов приводят к неизбежному возникновению локальных отклонений от заданной концентрации. В результате этого формируются агломераты, состоящие из частиц одной фазы. Наличие последних может служить причиной нежелательного роста крупных зерен в структуре композиционного материала за счет вторичной рекристаллизации в процессе спекания.

Следовательно, необходимо искать альтернативные способы гомогенизации многокомпонентных смесей. Один из перспективных способов – совместное осаждение катионов La^{3+} и M^{4+} из водных растворов в виде гидроксидов, карбонатов или иных нерастворимых форм с последующим восстановлением до соответствующих боридов бором или смесью бора с углеродом. Этот способ обеспечивает гомогенизацию смеси гидроксидов в осадке за счет равномерного распределения катионов La^{3+} и M^{4+} в водном растворе, а также, при условии верного подбора условий осаждения, позволяет получать наноразмерные порошки оксидов [44–46]. Однако и в этом случае перемешивание полученного осадка с бором осуществляется механически, что может негативно влиять на распределение компонентов в объеме.

Целью работы было экспериментальное получение высокодисперсной смеси боридов лантана и ниобия, высокая степень гомогенизации которой позволит с помощью электродуговой плавки получить закристаллизованные сплавы LaB₆-NbB₂ с равномерным взаимным распределением фаз в структуре эвтектики. Для этого предложена схема совместного осаждения гидроксидов дантана и ниобия непосредственно на высокодисперсные частицы элементарного бора и углерода в водной суспензии. Этот способ полностью исключает необходимость механического смешения продуктов осаждения с бором и углеродом. Представляет интерес также исследование влияния условий получения осадка в суспензии бора и температуры термообработки реакционной смеси на полноту синтеза LaB_6 и NbB₂, чистоту и дисперсность синтезируемого продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки Nb_2O_5 (99.9 мас. %) и $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ квалификации "х. ч." с содержанием кристаллогидрата 99.0 мас. %. В качестве источников бора и углерода использовали аморфный бор марки Б-99В (99% В) и углерод технический марки П-803. Осадителем служил водный 25%-ный раствор аммиака.

Схема получения порошковой смеси в системе LaB_6-NbB_2 , соответствующей составу эвтектики (57 мол. % LaB_6), показана на рис. 2.

На первой стадии готовили 10%-ный раствор соли лантана в воде и растворяли оксид ниобия Nb_2O_5 в 45%-ном растворе плавиковой кислоты при температуре 50–60°С, в результате чего получали раствор фторида и оксифторида ниобия по реакции

$$Nb_2O_5 + 12HF \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2[NbF_7] + H_2[NbOF_5] + 4H_2O.$$
(1)

Нитрат лантана растворяли в дистиллированной воде, поддерживая pH 3 добавлением азотной кислоты. Обратное осаждение проводили следующим образом: водные растворы солей охлажда-



Рис. 2. Схема получения смеси $LaB_6 + ZrB_2$.

Компонент	Кол-во относительно расчетного по уравнению (2), мас. %				
	1	2	3	4	
С	100	70	70	85	
В	100	140	130	115	
C + B	100	105	100	100	

Таблица 1. Соотношение исходных компонентов в четырех сериях эксперимента

ли и смешивали в пластиковой таре, после чего постепенно приливали полученный раствор к суспензии углерода и бора в водном растворе аммиака. При этом pH получаемой суспензии поддерживали равным 9–10.

После осаждения раствор отстаивали 72 ч, затем промывали на вакуумном фильтре дистиллированной водой с целью удаления азот- и фторсодержащих соединений и высушивали при температуре 110°С. Для контроля полноты осаждения гидроксидов лантана и ниобия в отфильтрованный маточный раствор добавляли азотную кислоту до значения pH 4, а затем проводили нейтрализацию водным раствором аммиака до pH 10, что не приводило к помутнению раствора. Выпаривание с последующей прокалкой показало практическое отсутствие в растворе продуктов гидролиза соединений лантана и ниобия.

Далее из полученного порошка полусухим одноосным прессованием в цилиндрической прессформе получали заготовки для синтеза. Давление прессования подбирали исходя из необходимого значения относительной плотности прессовок: $\rho_{\text{отн}} = 40-50\%$. Это связано с тем, что при значениях $\rho_{\text{отн}} < 40\%$ слишком малая площадь соприкосновения частиц в брикете может ограничивать скорость твердофазной реакции при синтезе, тогда как при $\rho_{\text{отн}} > 50\%$ недостаточная газопроницаемость поровой системы брикета также может ограничивать скорость прямой реакции за счет трудности удаления газообразного СО.

Для оценки влияния соотношения количества углерода и бора в суспензии с количеством гидроксидов на чистоту конечного продукта были проведены четыре серии эксперимента (табл. 1).

Высокотемпературный синтез смеси боридов проводили карбоборотермическим восстановлением оксидов по условной реакции

$$La(OH)_{3} + NbO_{0.5-2}(OH)_{4-1} + B + C \rightarrow$$

$$\rightarrow LaB_{6} + NbB_{2} + H_{2}O\uparrow + CO\uparrow.$$
(2)

Термообработку смеси гидроксидов и бора проводили в вакуумной печи сопротивления СШВЛ 1.2.5/25 с изотермической выдержкой в течение 1.5 ч при давлении остаточных газов не более 10^{-2} Па при $t = 1650^{\circ}$ С.

Полученные порошки боридов компактировали полусухим прессованием аналогично заготовкам для синтеза и затем спекали в вакуумной печи с изотермической выдержкой в течение 1 ч при давлении остаточных газов не более 10^{-2} Па при t = 1700°C. Полученные спеченные образцы подвергали плавлению в электрической дуге в защитной среде аргона. Быструю кристаллизацию с фиксированием структуры эвтектики обеспечивали интенсивной продувкой образца аргоном. Закристаллизованные объекты полировали для последующего анализа структуры и состава.

Рентгенофазовый анализ полученных в результате синтеза порошков проводили на многофункциональном порошковом дифрактометре Rigaku SmartLab 3 в диапазоне углов 20 20°–80° (Си K_{α} -излучение, Ni-фильтр, шаг 0.01°). Анализ дисперсности и морфологии порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Теscan Vega 3SBH; микрорентгеноспектральный анализ химического состава осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора Aztec X-Act (Oxford Instruments).

Объемную концентрацию компонентов в эвтектике определяли с помощью статистической обработки СЭМ-снимков эвтектических областей закристаллизованных образцов. Площадь фазовых составляющих измеряли с помощью программного комплекса анализа изображений Thixomet Lite.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате всех четырех серий эксперимента были получены высокодисперсные порошки характерного фиолетово-серого оттенка, содержавшие фазы кубического LaB_6 и гексагонального NbB₂ (рис. 3). Профиль всех дифракционных максимумов боридов свидетельствует о высокой степени кристалличности и практическом отсутствии уширения, связанного с дефектностью или аморфизацией их кристаллической структуры.

При стехиометрическом отношении массы углерода и бора к массе гидроксидов в исходной смеси (состав I) в спектрах присутствуют интенсивные рефлексы тетрагональной фазы борокарбида лантана LaB₂C₂. Менее заметные дифракционные максимумы LaB₂C₂ присутствуют и в спек-



Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции порошковых смесей LaB₆ + NbB₂.

трах порошков 3 и 4, в которых масса бора в суспензии была увеличена на 30 мас. % (состав 3) и 15 мас. % (состав 4), а масса углерода снижена на аналогичную величину. В спектре порошка 2, где масса углерода была снижена на 30 мас. %, а масса бора увеличена на 40 мас. %, пики фазы LaB_2C_2 не фиксируются, что свидетельствует о полном связывании углерода в СО и его удалении через газовую фазу. Слабые рефлексы обедненно-го бором борокарбида LaB_2C_4 присутствуют только в спектрах порошка *1*. Борокарбидные фазы характеризуются высокой реакционной способ-



Рис. 4. СЭМ-изображение порошка LaB_6-NbB_2 состава 2.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

ностью к влаге воздуха, в связи с чем их присутствие в составе продуктов реакции нежелательно.

Слабые пики боратов лантана $LaBO_3$ и La_3BO_6 присутствуют в спектрах всех порошков. Наименьшая интенсивность пиков боратов наблюдается в спектре порошка 2, содержавшего в исходной смеси максимальное количество бора (40% сверх стехиометрического).

Также зафиксированы слабые рефлексы фазы карбида ниобия в порошке 4, что, вероятно, связано с локальной расшихтовкой, поскольку в порошке 1, где содержание углерода выше, появление карбида ниобия не отмечено.

Морфология и дисперсность синтезированных порошков не зависела от соотношения бора и углерода в исходной смеси. На рис. 4 приведен СЭМ-снимок смеси боридов в порошке 2. Порошок представлен изометричными частицами со слабо выраженной огранкой. Средний диаметр частиц составляет 200—250 нм, однако некоторые агломераты, состоящие из частиц менее 100 нм, достигают диаметра около 1—2 мкм.

По данным микрорентгеноспектрального анализа, весовое соотношение La/Nb в синтезированных смесях в пересчете на бориды составляло 57.5 мол. % LaB₆ и 42.5 мол. % NbB₂. Наименьшая концентрация примеси кислорода (2.1 мас. %) зафиксирована в порошке 2, что коррелирует с данными рентгеновской дифрактометрии. На основании этих данных для спекания керамических образцов использован порошок 2.

После спекания синтезированной порошковой смеси были получены двухфазные образцы керамики LaB_6-NbB_2 с относительной плотностью 87%. Существенного увеличения размера зерен в структуре керамики не отмечено (средний



Рис. 5. СЭМ-изображения образца LaB₆-NbB₂ после плавления в электрической дуге.

диаметр 400-600 нм), что обусловлено относительно невысокой температурой спекания (1700°С). Спеченные образцы были переплавлены в электрической дуге. СЭМ-снимки полированных поперечных сечений закристаллизованных образцов показаны на рис. 5. В заданных условиях охлаждения структура эвтектических областей относится к стержневому типу. В монокристаллической матрице LaB₆ равномерно распределены параллельные друг другу стержни (нитевидные монокристаллы) NbB₂ со средним диаметром около 600 нм. Размер эвтектических колоний достигает нескольких десятков микрометров в диаметре. Преимущественной ориентации эвтектических колоний в объеме материала не наблюдается, поскольку градиент температуры в разных частях капли расплава в процессе кристаллизации имел различное направление. Согласно статистической оценке площади фаз, концентрация LaB₆ в эвтектике $LaB_6 + NbB_2$ составляет 79 об. %, или 58 мол. %, что хорошо согласуется с данными [20].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При температуре изотермической выдержки 1650°С методом карбо-боротермического восстановления смеси гидроксидов La(OH)₃ и NbO_{0.5-2}(OH)₄₋₁ в вакууме 10^{-2} Па получены смеси боридов LaB₆ + NbB₂ в соотношении, близком к эвтектическому (~57 мас. % LaB₆). Гидроксиды получали методом совместного обратного осаждения из водных растворов соответствующих нитратов гидроксидом аммония непосредственно в суспензии бора и углерода. Состав смесей LaB₆ + NbB₂ представлен основными фазами

LaB₆ и NbB₂; в смесях, синтезированных в соответствии с расчетом по уравнению реакций, присутствует фаза LaB₂C₂. Наименьшее количество примесей содержит порошок, полученный из смеси с недостатком углерода 30 мас. % и избытком бора 40 мас. %.

Из синтезированных смесей спеканием без приложения давления получен двухфазный керамический образец LaB₆–NbB₂ с относительной плотностью 87% и размером зерен 400–600 нм.

Плавлением керамических образцов в электрической дуге и последующей быстрой кристаллизацией получены типичные стержневые эвтектические структуры, содержание LaB₆, по данным анализа изображений, составило 58 мол. %.

Использование совместно осажденных гидроксидов для синтеза смеси боридов позволяет получать гетерофазные порошки с высокой степенью гомогенизации, что облегчает формирование эвтектической структуры с равномерным распределением нитевидных кристаллов NbB_2 диаметром ~600 нм в матрице LaB_6 при кристаллизации из расплава за счет отсутствия концентрационных флуктуаций и агломерации компонентов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 18-33-20221 мол_а_вед.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Taran A., Voronovich D., Oranskaya D. et al. Thermionic Emission of LaB₆-ZrB₂ Quasi Binary Eutectic Alloy with Different ZrB₂ Fibers Orientation // Funct. Mater. 2013. V. 20. № 4. P. 485–488. https://doi.org/10.15407/fm20.04.485

- Paderno Y.B., Taran A.A., Voronovich D.A. et al. Thermionic PRoperties of LaB₆-(Ti_{0.6}Zr_{0.4})B₂ MAterial // Funct. Mater. 2008. V. 15. № 1. P. 63.
- 3. Berger M.H., Back T.C., Soukiassian P. et al. Local Investigation of the Emissive Properties of LaB₆−ZrB₂ EUtectics // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. № 10. P. 5537–5543.

https://doi.org/10.1007/s10853-017-0816-0

- Storms E.K. Thermionic Emission and Vaporization Behavior of the Ternary Systems of Lanthanum Hexaboride Containing Molybdenum Boride, Molybdenum Diboride, Zirconium Diboride, Gadolinium Hexaboride, and Neodymium Hexaboride // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. № 2. P. 1076–1081. https://doi.org/10.1063/1.332114
- Back T.C., Schmid A.K., Fairchild S.B. et al. Work Function Characterization of Directionally Solidified LaB₆-VB₂ Eutectic // Ultramicroscopy. 2017. V. 183. P. 67-71.

https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.05.006

- Yang X., Wang P., Wang Z. et al. Microstructure, Mechanical and Thermionic Emission Properties of a Directionally Solidified LaB₆–VB₂ Eutectic Composite // Mater. Design. 2017. V. 133. P. 299–306. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.069
- Hasan M.M., Cuskelly D., Sugo H. et al. Low Temperature Synthesis of Low Thermionic Work Function (La_xBa_{1-x})B₆// J. Alloys Comp. 2015. V. 636. P. 67–72. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.105
- 8. Voronovich D.A., Taran A.A., Shitsevalova N.Y. et al. Thermionic Properties of Lutetium Borides Single Crystals // Funct. Mater. 2014. V. 3. P. 266–273. https://doi.org/10.15407/fm21.03.266
- Xiao L., Su Y., Zhou X. et al. Origins of High Visible Light Transparency and Solar Heat-Shielding Performance in LaB₆ // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. № 4. P. 041913. https://doi.org/10.1063/1.4733386
- Yoshio S., Maki K., Adachi K. Optical Properties of Group-3 Metal Hexaboride Nanoparticles by First-Principles Calculations // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. № 23. P. 234702. https://doi.org/10.1063/1.4953849
- Mattox T.M., Coffman D., Roh I. et al. Moving the Plasmon of LaB₆ from IR to Near-IR via Eu-Doping // Materials. 2018. V. 11. № 2. P. 226. https://doi.org/10.3390/ma11020226
- Qi X., Bao L., Chao L. et al. Experimental and Theoretical Investigation on Tunable Optical Property of Nanocrystalline Ca-Doped CeB₆ // Phys. B: Condens. Matter. 2018. V. 530. P. 312–316. https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.12.003
- Sani E., Mercatelli L., Meucci M. et al. Lanthanum Hexaboride for Solar Energy Applications // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 718. https://doi.org/10.1038/s41598-017-00749-w
- Deng H., Dickey E.C., Paderno Y. et al. Crystallographic Characterization and Indentation Mechanical Properties of LaB₆–ZrB₂ Directionally Solidified Eutectics //

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 19. P. 5987–5994. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041695.40772.56

 Bogomol I., Nishimura T., Vasylkiv O. et al. High-Temperature Strength of Directionally Reinforced LaB₆-TiB₂ Composite // J. Alloys Comp. 2010. V. 505. № 1. P. 130–134.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.05.003

- Volkova H., Filipov V., Podrezov Y. The Influence of Ti Addition on Fracture Toughness and Failure of Directionally Solidified LaB₆-ZrB₂ Eutectic Composite with Monocrystalline Matrix // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 14. P. 3399-3405. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.018
- 17. *Bogomol I., Nishimura T., Nesterenko Y. et al.* The Bending Strength Temperature Dependence of the Directionally Solidified Eutectic LaB₆–ZrB₂ Composite // J. Alloys Comp. 2011. V. 509. № 20. P. 6123–6129. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.176
- Paderno Y.B. A New Class of "In-Situ" Fiber Reinforced Boride Composite Ceramic Materials //Advanced Multilayered and Fibre-Reinforced Composites. Netherlands: Springer, 1998. P. 353–369. https://doi.org/10.1007/978-94-007-0868-6_23
- Min G.H., Gao R., Yu H.S. Mechanical Properties of LaB₆-ZrB₂ Composites // Key Eng. Mater. 2005. V. 297. P. 1630-1638. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.297-300.1630
- Орданьян С.С. О закономерностях взаимодействия в системах LaB₆-M^{IV-VI}B₂ // Неорган. материалы. 1988. Т. 24. № 2. С. 235-238.
- 21. *Kondrashov A.I.* Reactions of Lanthanum Hexaboride with Carbides and Borides of Refractory Metals // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1974. T. 13. № 11. C. 911–913. https://doi.org/10.1007/BF00803196
- Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I.K. et al. Interaction in the LaB₆-ZrB₂ System // Powder Metall. Met. Ceram. 1983. V. 22. № 11. P. 946–948.
- Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Khoroshilova I.K. et al. Interaction in the LaB₆-HfB₂ System // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1984. V. 23. № 2. P. 157–159. https://doi.org/10.1007/BF00792275
- Ordan'yan S.S., Paderno Y.B., Nikolaeva E.E. et al. Interaction in the LaB₆-CrB₂ System // Powder Metall. Met. Ceram. 1984. T. 23. № 5. P. 387–389.
- 25. Лобода П.И., Кислая Г.П., Богомол Ю.И. и др. Взаимодействие в системе LaB₆-MoB₂ // Неорган. материалы. 2009 Т. 45. № 3. С. 288-291.
- Kysla G., Loboda P. Ceramic Materials of the Quasi-Binary LaB₆-MoB₂ System // Proc. Appl. Ceram. 2007. V. 1. № 1-2. P. 19-22. https://doi.org/10.2298/PAC0702019K
- 27. *Kysla G.P., Loboda P.I., Geshmati L.* Structure of the Eutectic in the LaB₆–ScB₂ System // Powder Metall. Met. Ceram. 2014. V. 53. № 7–8. P. 479–484. https://doi.org/10.1007/s11106-014-9640-0
- 28. Лобода П.І., Кисла Г.П., Сисоєв М.О. и др. Евтектичні сплави систем LaB₆-Me₂B₅ // Металознавство та обробка металів. 2010. № 3. С. 29.
- 29. *Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Вихман С.В.* Взаимодействие в системе LaB₆–W₂B₅ // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 7. С. 1–4.

- 30. *Gao R., Min G., Yu H. et al.* Fabrication and Oxidation Behavior of LaB₆–ZrB₂ Composites // Ceram. Int. 2005. V. 31. № 1. P. 15–19. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.02.006
- Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C. et al. Microstructure, Mechanical Performance and Oxidation Mechanism of Boride in situ Composites // Compos. Sci. Technol. 2001. V. 61. № 7. P. 971–975. https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00187-1
- 32. *Wang X., Zhang J.X., Yang X.Y. et al.* Spark Plasma Sintering of LaB₆-(Ti,Zr)B₂ Composites // Adv. Appl. Ceram. 2017. V. 116. № 3. P. 132–137. https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1264139
- 33. Yang X., Wang X., Wang P. et al. Spark Plasma Sintering of SiC-LaB₆ Composite // J. Alloys Comp. 2017. V. 704. P. 329–335. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.033
- 34. Demirskyi D., Sakka Y. Fabrication, Microstructure and Properties of in situ Synthesized B₄C-NbB₂ Eutectic Composites by Spark Plasma Sintering // J. Ceram. Soc. Jpn. 2015. V. 123. № 1433. P. 33-37. https://doi.org/10.2109/jcersj2.123.33
- Demirskyi D., Vasylkiv O. Mechanical Properties of SiC-NbB₂ Eutectic Composites by in situ Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 16. P. 19372-19385.
 - https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.110
- Ordanyan S.S., Vikhman S.V., Nesmelov D.D. et al. Nonoxide High-Melting Point Compounds as Materials for Extreme Conditions // Adv. Sci. Technol. 2014. V. 89. P. 47–56.

https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.89.47

- 37. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д. Рост зерен при свободном спекании керамик на основе тугоплавких боридов LaB₆, TiB₂ и W₂B₅ // Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 3. С. 24–31.
- Chen C.M., Zhang L.T., Zhou W.C. Characterization of LaB₆-ZrB₂ Eutectic Composite Grown by the Floating Zone Method // J. Cryst. Growth. 1998. V. 191.

№ 4. P. 873-878.

https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)00358-3

- Chen W.T., White R.M., Goto T. et al. Directionally Solidified Boride and Carbide Eutectic Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 6. P. 1837–1851. https://doi.org/10.1111/jace.14287
- 40. Падерно Ю.Б., Падерно В.Н., Филлипов В.Б. Направленно-закристаллизованные керамические волокнисто-упрочненные боридные композиты // Огнеупоры и техническая керамика. 2000. № 11. С. 2–7.
- Bogomol I., Loboda P. Directionally Solidified Ceramic Eutectics for High-Temperature Applications // MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments. 2013. P. 303. https://doi.org/10.4018/978-1-4666-4066-5.ch010
- Deng H., Dickey E.C., Paderno Y. et al. Interface Crystallography and Structure in LaB₆–ZrB₂ Directionally Solidified Eutectics // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 8. P. 2603–2609. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01812.x
- 43. Орданьян С.С., Румянцев В.И., Несмелов Д.Д., Кораблев Д.В. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации // Новые огнеупоры. 2012. № 3. С. 153–157.
- 44. *Thangadurai P., Bose A.C., Ramasamy S.* Phase Stabilization and Structural Studies of Nanocrystalline La₂O₃-ZrO₂ // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 15. P. 3963-3968. https://doi.org/10.1007/s10853-005-2831-9
- 45. Gonell F, Portehault D., Julián-López B. et al. One Step Microwave-Assisted Synthesis of Nanocrystalline WO_x-ZrO₂ acid catalysts // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 23. P. 8257–8267. https://doi.org/10.1039/C6CY01082B
- Aghaeenejad N., Bahari A., Riazian M. et al. Fabrication and Nano Structural Study on La₂O₃-Co₃O₄-ZrO₂ Composite // Int. J. Nano Dimension. 2015. V. 6. P. 39-44.

УДК 546

ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ЛИТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС В СИСТЕМЕ Mn–Cr–Al–C

© 2021 г. В. А. Горшков^{1,} *, Н. Ю. Хоменко¹, Н. В. Сачкова¹

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

*e-mail: gorsh@ism.ac.ru Поступила в редакцию 30.11.2020 г. После доработки 18.12.2020 г. Принята к публикации 21.12.2020 г.

Исследован процесс самопроизвольного диспергирования литых материалов, состоящих из МАХфазы Cr_2AlC , допированной Mn, а также карбидов и алюминидов хрома, марганца и алюминия. Образцы получены в виде слитков методом CBC в реакторе объемом 3 л под давлением аргона p = 5 МПа. В качестве шихт использовали смеси порошков оксидов марганца(IV) и хрома(III) с алюминием (ACД-I) и углеродом. Обнаружено, что присутствие в литом материале карбида алюминия (Al₄C₃) приводит к самопроизвольному диспергированию (без механического или химического воздействия) литого материала в порошки с размером кристаллических частиц менее 100 мкм. Показано, что диспергирование происходит в результате взаимодействия карбида алюминия с влагой воздуха. Полученные продукты охарактеризованы методами рентгенографического и локального рентгеноспектрального анализов. Изучены структурно-фазовые состояния частиц целевых продуктов, полученных в результате самодиспергирования литого CBC-материала.

Ключевые слова: диспергирование, литой материал, СВС, МАХ-фаза, карбиды, алюминиды, фазовый состав, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X21060026

введение

Бинарные и тройные соединения марганца, хрома, алюминия и углерода относятся к тугоплавким материалам, которые обладают полезными практическими свойствами. Сплавы с большим содержанием Mn и Al имеют высокую удельную прочность и могут быть использованы в литейном и деформационном производстве как жаропрочные и износостойкие, а также в других отраслях промышленности. Они давно известны и хорошо изучены [1-3]. В последнее время возник большой интерес к композиционным материалам, состоящим из МАХ-фаз, карбидов и интерметаллидов переходных металлов, поскольку МАХ-фазы имеют уникальное сочетание особенностей как металлов, так и керамики и обладают отличными механическими, химическими, тепловыми и электрическими свойствами [4].

В настоящее время MAX-фаза Cr_2AlC является третьим широко изученным соединением после Ti_3SiC_2 и Ti_3AlC_2 среди семейства MAX-фаз. Имеется предположение, что при комнатной температуре Cr_2AlC может вести себя как парамагнетик [5–7]. Для повышения магнитосопротивления в Cr_2AlC вводят марганец, получая твердый раствор ($Cr_{1-x}Mn_x$)₂AlC. Для этого смеси необходимых элементов в стехиометрических отношениях сплавлялись методом дуговой плавки в атмосфере Ar с температурой дуги более 1000°C [8, 9].

Для получения материалов на основе МАХфазы Cr₂AlC наиболее часто используют методы горячего прессования; плазменно-искрового спекания; двухстадийного спекания, включающего реакцию жидкого алюминия с карбидами хрома [10, 11]. Перспективным способом получения таких материалов является одностадийный метод - самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Он практически не требует затрат электроэнергии, обладает высокой производительностью и экологической чистотой [12]. Одним из технологических направлений этого метода является СВС-металлургия, позволяющая получать литые материалы за счет полного плавления компонентов в волне горения. В результате продукт в волне горения формируется в жидкофазном состоянии. Из-за различного удельного веса под действием гравитации происходит сепарация тяжелой металлоподобной и легкой оксидной фаз в образовавшихся продуктах [13, 14]. Большинство из вышеперечисленных процессов проводят при повышенных температурах (>1200°С), в результате чего конечные продукты представляют собой

Рис. 1. Кварцевый тигель с шихтой (а), внешний вид конечных продуктов (б): 1 -оксид (Al₂O₃), 2 -целевой продукт (Cr–Mn–Al–C).

спеченные блоки ("спеки") или слитки. Для дальнейшего использования проводят их передел (измельчение) в порошки определенных фракций.

Наиболее распространенными способами диспергирования являются механические и химические методы. При механическом измельчении твердых материалов частицы размером менее 60 мкм образуют конгломераты, а на поверхности зерен образуются микротрещины, что обуславливает загрязнение продукта материалом истирающих частей мельниц [15]. При химическом диспергировании [16-18] процессы проводят в агрессивных (кислотных или щелочных) средах, часто при повышенной температуре, что крайне нежелательно с экологической точки зрения. Под воздействием агрессивной среды происходит также частичное растворение целевого продукта. В работах [19–21] отмечено, что присутствие в составе композитов фазы Al₄C₃ приводит к разрушению материала под действием влаги воздуха вследствие гидролиза. В работе [21] обнаружено, что карбид алюминия гидролизуется со скоростью 1%/ч. Было установлено, что Al_4C_3 нестабилен на воздухе, поглощает воду из окружающей среды с образованием $Al(OH)_3$.

Целью данной работы является исследование процесса "самопроизвольного" диспергирования литого материала Cr–Mn–Al–C и получение мелкодисперсных порошков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали порошки оксидов марганца(IV) квалификации "ч." и хрома(III) "ч.", алюминия (АСД-I) и углерода (графит марки ПГ). Составы исходных смесей выбирали из условий их термической стабильности и возможности реализовать высокую температуру горения (синтеза). Соотношения компонентов рассчитывали из следующих реакций и их сочетаний:

$$6MnO_2 + 11Al + 3C = 3Mn_2AlC + 4Al_2O_3, \quad (I)$$

$$Cr_2O_3 + 3Al + C = Cr_2AlC + Al_2O_3.$$
 (II)

Исходные смеси готовили вручную в фарфоровой ступке. Готовые шихты помещали в прозрачные кварцевые тигли диаметром 20, высотой 50 мм. Масса смеси во всех экспериментах составляла 20 г (рис. 1а). Синтез проводили в СВС-реакторе объемом 3 л при начальном избыточном давлении аргона 5 МПа. Воспламенение смеси инициировали спиралью из молибденовой проволоки диаметром 0.5 мм.

Эксперименты со стехиометрической смесью II показали, что эта реакция слабоэкзотермическая. После воспламенения образцов фронт горения распространяется на 5-10 мм, после чего происходит его остановка. Поэтому в дальнейших экспериментах опыты проводили на составах I и I/II = = 0.5/0.5. Температуры горения (синтеза) таких смесей превышают температуры плавления исходных реагентов и конечных продуктов, получаемых в волне горения в жидкофазном состоянии. Конечные продукты состоят из двух фаз: целевой металлоподобной (Cr-Mn-Al-C) и оксидной (Al₂O₃). Из-за различных удельных весов происходит их сепарация – более тяжелая фаза оседает и формирует нижний слиток, а, более легкая формируется сверху (рис. 1б).

В экспериментах для оценки параметров синтеза использовали следующие величины: $u_{\rm r} = H_{\rm cm}/\tau_{\rm r}$ – средняя линейная скорость горения, $\eta_1 = M_{\rm cn}/M_{\rm cm} \times 100\%$ – выход продукта в слиток, $\eta_2 = (M_{\rm cm} - M_{\rm k})/M_{\rm cm} \times 100\%$ – потеря массы за счет разлета компонентов при горении, где $H_{\rm cm}$ – высота образца, $\tau_{\rm r}$ – время сгорания всей шихты, $M_{\rm cn}$ – масса слитка, $M_{\rm cm}$ – масса исходной смеси, $M_{\rm k}$ – общая масса продукта после горения.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на вторичном пучке (излучение Cu K_{α}). Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 12^{\circ}-100^{\circ}$ с шагом



Образец	Смесь	Расчетный состав слитка	<i>и</i> _г , см/с	η ₁ , мас. %	η ₂ , мас. %
1	Ι	Mn ₂ AlC	0.85	42	8.3
2	0.5I + 0.5II	(Cr _{0.5} Mn _{0.5}) ₂ AlC	0.76	38	8.0




Рис. 2. Внешний вид порошков конечных продуктов после самодиспергирования: а – образец 1 (Mn–Al–C), б – образец 2 (Cr–Mn–Al–C).

 0.02° и экспозицией 4 с. Микроструктуру и элементный состав образцов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55, Германия (Zeiss Ultra plus Field Emission Scanning Electron Microscope).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Визуальные наблюдения за процессом горения показали, что образцы 1 и 2 (табл. 1), составы которых рассчитывали из реакций (I) и (II), горят в нестационарных режимах с небольшим дымовыделением и потерей массы. Конечные продукты формируются в волне горения в жидкофазном состоянии и после сепарации и охлаждения получаются в виде двух слитков: вверху (более легкий) — Al₂O₃, внизу (более тяжелый) — целевой продукт Mn/Cr/Al/C. Составы исходных смесей и параметры синтеза приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что значения параметров синтеза (u_r , η_1 и η_2) для образца 2, рассчитанного на конечный продукт ($Cr_{0.5}Mn_{0.5}$)₂AlC, несколько

ниже, чем для образца 1, рассчитанного на конечный продукт Mn_2AlC . Это связано, по-видимому, с тем, что при добавлении в высокоэкзотермическую смесь I, низкоэкзотермической II снижается температура горения шихты, что приводит к уменьшению этих параметров. По данным РФА, конечные продукты в обоих случаях являются многофазными и состоят из карбидов и алюминидов хрома и марганца. Отмечено, что после хранения слитков на открытом воздухе они самодиспергировались в порошки с размером частиц менее 100 мкм (рис. 2).

Для образца 1 первоначально (до диспергирования слитка в порошок) РФА показал присутствие следующих основных фаз: Mn_3AlC , MnAl, $Al_{0.42}Mn_{0.545}C_{0.035}$, $AlCr_2$, Al_4C_3 и углерод (рис. 3).

После нахождения на открытом воздухе в течение 100 ч на дифрактограмме образованного порошка исчезли рефлексы Al_4C_3 и появились рефлексы Al_2O_3 (рис. 4). По-видимому, в данном случае фаза Al_4C_3 разлагается на воздухе за счет поглощения и реакции с влагой или кислородом воздуха.



Рис. 3. Дифрактограмма материала (слиток), полученного при горении смеси I ($MnO_2/Al/C \rightarrow Mn_2AlC + Al_2O_3$).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021



Рис. 4. Дифрактограмма порошка Mn–Al–C, полученного после нахождения на воздухе.



Рис. 5. Дифрактограмма материала (слиток), полученного при горении смеси I + II ($MnO_2/Cr_2O_3/Al/C \rightarrow Mn_2AlC/Cr_2AlC + Al_2O_3$).

Для образца 2 (табл 1), конечный продукт, полученный в виде слитка, также является многофазным. Основные фазы — Mn_3AlC , $(Cr_xMn_{1-x})_2AlC$ и интерметаллид $AlCr_2$ (рис. 5). Рефлексы MAX-фазы смещены относительно положения рефлексов Cr_2AlC (ICDD PDF2 # 65-3492), что, вероятно, связано с замещением части атомов хрома атомами марганца. В результате формулу MAX-фазы можно представить как $(Cr_xMn_{1-x})_2AlC$. На дифрактограмме также наблюдаются слабые рефлексы Al_4C_3 , Cr_5Al_8 , C, $Mn_{0.545}Al_{0.42}C_{0.035}$. Локальный рентгеноспектральный анализ (рис. 6, табл. 2) показал наличие зерен тройного карбида Mn_3AlC (1–4), MAX-фазы (Cr_xMn_{1-x})₂AlC (5, 6) и алюминида хрома $AlCr_2$ (7, 8).

После хранения на воздухе синтезированный продукт также "деградировал" из слитка в порошок. РФА показал присутствие в материале тех же основных фаз: Mn_3AlC , $(Cr_xMn_{1-x})_2AlC$, $AlCr_2$. При этом на дифрактограмме исчезли рефлексы Al_4C_3 и появились рефлексы фазы AlO(OH) и C (рис. 7). По-видимому, фаза Al_4C_3 также разлагается (гидролиз) на воздухе за счет поглощения влаги. В пользу такого механизма диспергирования слитка в порошок свидетельствуют характерный вид (рис. 8) и состав (табл. 3) частиц материала и оксигидроксида алюминия (рис. 9, табл. 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работах [19–21] отмечено, что присутствие в составе композитов фазы Al_4C_3 приводит к разрушению материала под действием влаги воздуха



Рис. 6. Микроструктура поверхности излома литого (слитка) композиционного материала, полученного при горении смеси I + II ($MnO_2/Cr_2O_3/Al/C \rightarrow Mn_2AlC/Cr_2AlC + Al_2O_3$).

вследствие гидролиза, т.к. Al_4C_3 , поглощая воду из окружающей среды, реагирует с ней с образованием CH_4 и $Al(OH)_3$. При этом обнаружено [21], что карбид алюминия гидролизуется со скоростью ~1%/ч. Было высказано предположение,

Таблица 2. Элементный состав поверхности излома литого (слитка) композиционного материала, полученного при горении смеси I + II ($MnO_2/Cr_2O_3/Al/C \rightarrow Mn_2AlC/Cr_2AlC + Al_2O_3$)

N⁰	С	Al	Mn	Cr	Фаза*
1	5.9	13.3	80.7	0.1	Mn ₃ AlC
2	5.7	13.6	80.3	0.4	Mn ₃ AlC
3	5.5	13.2	80.5	0.8	Mn ₃ AlC
4	5.3	13.5	80.8	0.4	Mn ₃ AlC
5	8.4	18.80	15.3	57.5	$(Cr_xMn_{1-x})_2AlC$
6	8.2	18.5	15.4	57.9	$(Cr_xMn_{1-x})_2AlC$
7	0.5	20.4	0.2	78.9	AlCr ₂
8	0.6	20.7	0.1	78.6	AlCr ₂

* Состав фаз рассчитывали по данным рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов.

Таблица 3. Элементный и фазовый составы частиц порошка системы Mn-Cr-Al-C

№	С	0	Al	Cr	Mn	Фаза*
1	8.2	0.5	18.4	35.4	37.5	(Cr _{0.5} Mn _{0.5}) ₂ AlC
2	0.2	53.3	45.6	0.4	0.5	AlO(OH)

* Состав фаз рассчитывали по данным рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов.



Рис. 7. Дифрактограмма порошка Mn–Cr–Al–C, полученного после нахождения на воздухе.

что взаимодействие карбида алюминия с влагой воздуха происходит по следующим реакциям:

 $Al_4C_3 + 18H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CO_2 + 12H_2$, (1)

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4.$$
 (2)

При CBC литых материалов конечные продукты (слитки) состоят, как правило, из зерен основных фаз: алюминидов и карбидов марганца и хрома, а фаза карбида алюминия располагается по границам этих зерен. Из анализа литературных данных [20, 21] и результатов проведенных экспериментов можно предположить следующие химические стадии механизма диспергирования литых материалов в системе Cr–Mn–Al–C:

$$\mathrm{Al}_4\mathrm{C}_3 + \mathrm{O}/\mathrm{H}_2\mathrm{O} \to \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 + \mathrm{CO}_2/\mathrm{C}_2\mathrm{H}_2\uparrow, \qquad (3)$$

$$Al_4C_3 + H_2O \rightarrow AlO(OH) + C_2H_2\uparrow$$
. (4)

В результате этих реакций происходит выделение ацетилена, о чем свидетельствует характерный запах, а зерна Al_4C_3 , расположенные между зернами основных фаз (карбидов и алюминидов марганца и хрома), превращаются в частицы Al₂O₃ или AlO(OH), что приводит к разрушению компактности литых материалов и диспергированию в порошки. Реакция (3) соответствует механизму диспергирования литых материалов в системе Mn–Al–C, а реакция (4) – механизму диспергирования литых материалов в системе Cr-Mn-Al-С. Следует отметить относительную корреляцию полученных результатов с литературными данными. Некоторые отличия (наличие в продуктах диспергирования Al_2O_3 , AlO(OH) и C_2H_2) можно объяснить различными объектами исследования.



Рис. 8. Характерный вид частиц порошка системы Mn-Cr-Al-C.



Рис. 9. Характерный вид частиц оксигидроксида алюминия.

Таблица 4. Элементный и фазовый составы частиц оксигидроксида алюминия

N⁰	С	0	Al	Cr	Mn	Фаза*
1	0.5	53.5	45.2	0.3	0.5	AlO(OH)
2	0.3	53.2	45.6	0.2	0.7	AlO(OH)
3	0.2	53.3	45.7	0.4	0.4	AlO(OH)

* Состав фаз рассчитывали по данным рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения мелкодисперсных порошков при самопроизвольном диспергировании (без механического или химического воздействия агрессивных сред) литых материалов в системе Mn–Cr–Al–C.

Изучено влияние содержания карбида алюминия в слитках на их деградацию в порошкообразное состояние.

На основании результатов проведенных исследований и анализа литературных данных предло-

2021

жены химические стадии механизма диспергирования.

Изучены структурно-фазовые состояния целевых продуктов, полученных в системах Mn-Al-C и Cr-Mn-Al-C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Guilemagy J.M., Espallargas N., Suegama P.H., Benedetti A.V. Comparative Study of Cr₃C₂-NiCr Coating // Corros. Sci. 2006. V. 48. № 10. P. 2998-3013. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.016
- 2. Бурханов Г.С., Миляев И.М., Юсупов В.С. Современное состояние и тенденции развития магнитотвердых материалов // Перспективные материалы. 2011. № 11. C. 208-215.
- 3. Алымов М.И., Миляев И.М., Нурисламов А.Х., Юсупов В.С. Магнитотвердые сплавы на основе системы Мп-А1 // Цв. металлы. 2015. № 1. С. 91-96.
- 4. Barsoum M.W. The MAX Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. P. 201-281. https://doi.org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6
- 5. Tian W.B., Wang P.L., Zhang G., Kan Y., Li Y., Yan D. Synthesis and Thermal and Electrical Properties of Bulk Cr₂AlC // Scr. Mater. 2006. V. 54. P. 841–846. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.009
- 6. Lin Z., Zhou Y., Li M. Synthesis, Microstructure, and Property of Cr₂AlC // J. Mater. Sci. Technol. 2007. V. 23. № 6. P. 721–746.
- 7. Schneider J.M., Sun Z., Mertens R., Uestel F., Ahuja R. Ab-Initio Calculations and Experimental Determination of the Structure of Cr₂AlC // Solid State Commun. 2004. V. 130. № 7. P. 445-449. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.02.047
- 8. Lin S., Huang Y., Zu L., Kan X., Lin J., Song W., Tong P., Zhu X., Sun Y. Alloying Effects on Structural, Magnetic and Electric/Thermal Transport Properties in MAX phase $Cr_{2-x}M_xGeC$ (M = Ti, V, Mn, Fe and Mo) // J. Alloys Compd. 2016. V. 680. P. 452-461. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.197
- 9. Hamm C.M., Bocarsly J.D., Seward G., Kramm U.I., Birke C.S. Non-Conventional Synthesis and Magnetic Properties of MAX Phases (Cr/Mn)₂AlC and (Cr/Fe)₂AlC // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 23. P. 5700-5708. https://doi.org/10.1039/C7TC00112F

10. Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels J., Biest O. Synthesis and characterization of Cr₂AlC ceramics prepared by spark plasma sintering // Mater. Lett. 2007. V. 61. P. 4442-4445.

- 11. Xiao Li.O., Li S.B., Song G., Sloof W.G. Synthesis and Thermal Stability of Cr₂AlC // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 1497-1502.
- 12. 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. https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291
- 13. Горшков В.А., Милосердов П.А., Лугинина М.А., Сачкова Н.В., Беликова А.Ф. Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием МАХ-фазы Cr₂AlC // Неорган. материалы. 2017. T. 53. № 3. C. 260-266. https://doi.org/10.7868/S0002337X1703006X
- 14. Горшков В.А., Милосердов П.А., Сачкова Н.В., Лугинина М.А., Юхвид В.И. СВС-металлургия литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 2. С. 47-54. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-47-54
- 15. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д. Поверхностные явления в твердых телах в процессах их деформации и разрушения // Успехи физ. наук. 1972. Т. 108. № 1. C. 26-36.
- 16. Gorshkov V.A., Miloserdov P.A., Ignat'eva T.I., Semenova V.N., Kovalev I D. AION Powders by Aluminothermic SHS under Pressure: Synthesis and Characterization // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2017. V. 26. № 4. P. 240–243.
- 17. Игнатьева Т.И., Милосердова О.М., Семенова В.Н., Боровинская И.П. Химическое диспергирование как способ выделения ультра- и нанодисперсных порошков карбида титана // Перспективные материалы. 2009. № 3. С. 82-87.
- 18. Игнатьева Т.И., Баринова Т.В., Семенова В.Н., Баринов В.Ю. Выщелачивание порошков Si₃N₄ из продуктов СВС. Влияние процесса на морфологию и размер частиц // Междунар. журн. прикл. и фундаментальных исследований. 2017. № 11-1. C. 135-139.
- 19. Орданьян С.С., Несмелов Д.Д., Овсиенко А.И. Фазообразование в процессе реакционного спекания композитов B4C-SiC-Si(Al) // Новые огнеупоры. 2017. № 12. C. 42-48. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-12-42-48
- 20. Laipeng Yan, Zhanqiu Tan, Gang Ji, Zhiqiang Li, Genlian Fan, D. Schryvers, Aidang Shan, Di Zhang. A Quantitative Method to Characterize the Al₄C₃-Formed Interfacial Reaction: The Case Study of MWCNT/Al Composites // Mater. Character. V. 112 (2016). P. 213-216. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.12.031
- 21. Hihara L.H. Corrosion of Aluminum-Matrix Composites // Corros. Rev. 1997. V. 15. P. 361-386.

УДК 546.05

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ

© 2021 г. И. В. Козерожец^{1, *}, Г. П. Панасюк¹, Е. А. Семенов¹, М. Н. Данчевская², Ю. Д. Ивакин², Н. С. Цветов³

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

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

³Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева —

обособленное подразделение ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук",

ул. Академгородок, 26а, Мурманская обл., Апатиты, 184209 Россия

**e-mail: irina135714@yandex.ru* Поступила в редакцию 31.10.2020 г. После доработки 09.01.2021 г. Принята к публикации 15.01.2021 г.

Исследован синтез высокодисперсного оксида цинка методом сжигания смеси нитрата или ацетата цинка с глюкозой или целлюлозой при 800°С. Установлено, что при термической обработке реакционной смеси в зависимости от использованных углеводов формируется высокодисперсный оксид цинка различных размера и габитуса.

Ключевые слова: высокодисперсный оксид цинка, термическая обработка **DOI:** 10.31857/S0002337X21060051

введение

Синтезу порошков оксидов металлов с заданными свойствами посвящено большое число работ [1-9], что связано с возросшими требованиями промышленности к исходному сырью. Дисперсность сырья является важной технической характеристикой, так как от размера частиц зависит удельная площадь межфазной поверхности, а следовательно: скорость процессов, протекающих на поверхности порошка, качество композиционных материалов и др. [1-5].

ZnO является распространенным материалом и имеет не только самостоятельное применение, но и широко используется в качестве добавок. Перспективно применение высокодисперсного ZnO в композитах металл/оксид для создания функциональных электроконтактных материалов, например Ag/ZnO. При этом высокая дисперсность порошка ZnO и, как следствие, более однородное распределение Ад в структуре композита положительно сказываются на его эксплуатационных свойствах [5, 6]. Актуально применение высокодисперсного ZnO для создания на его основе высокоэффективных катализаторов фотохимического окисления органических соединений [6]. Добавка ZnO к связующим обеспечивает их защиту от ультрафиолетового излучения на

длинах волн ниже 360 нм [4–6], это свойство ZnO лежит в основе его широкого применения в косметике. Антисептические свойства ZnO используются при различных заражениях кожи [5]. В качестве компонента покрытий ZnO улучшает их гибкость и твердость [10, 11]. ZnO может быть использован в керамической промышленности, при производстве стекла, цемента, клея, антипиренов, как катализатор при производстве метанола [4–6, 10–15].

Метод сжигания для синтеза высокодисперсных и высокогомогенных оксидных материалов (метод Печини или цитратный метод) экономичен и прост в реализации. Сущность его заключается в смешении компонентов в растворе с последующим переводом раствора в полимерный гель и удалением полимерной матрицы путем сжигания [16]. Однако для всех методов сжигания характерен ряд недостатков: загрязнение полученных материалов продуктами сгорания, трудность контроля формы, размера и степени агломерации синтезированных частиц. Проведены исследования по совершенствованию метода сжигания с целью разработки оптимальных условий синтеза различных оксидов [17–19]. Так, в работе [20] представлен оригинальный метод получения наноразмерного порошка ү-Al₂O₃ со средним размером частиц 20-40 нм, заключающийся в обработке при температурах до 800° С насыщенного раствора оксихлорида алюминия и сахарозы. Предложенная в этой работе схема синтеза позволяет получать наноразмерные частицы γ -Al₂O₃, которые, однако, агломерированы в блоки с размером до 10 мкм.

Целью данной работы является определение оптимального состава компонентов реакционной смеси для синтеза высокодисперсного оксида цинка путем сжигания полимерной матрицы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В основе предлагаемого метода синтеза высокодисперсного оксида цинка лежит ранее описанная схема синтеза наноразмерного порошка оксида алюминия [20]. Сущность метода синтеза заключается в смешении соли металла и углевода с последующим термическим разложением до образования оксида металла.

В качестве исходных компонентов использовались цинка "х. ч." нитрат или ацетат и кристаллическая глюкоза "ос. ч." или суспензия микрокристаллической целлюлозы. Синтез высокодисперсного оксида цинка выполнялся по двум вариантам.

1. В кипящий 10%-ный раствор соли цинка при интенсивном перемешивании добавляли кристаллическую глюкозу до образования насыщенного смешанного раствора соли цинка и глюкозы. При последующем упаривании раствора получали вязкую коричневую массу, прогрев которой в печи СНОЛ при 350°С в течение 5 ч приводил к ее интенсивному вспучиванию и образованию переходной формы с высоким содержанием углерода и характерной морфологией, обусловленной образованием тонких разделительных стенок во вспученной массе. При последующем прогреве на воздухе до 800°С в течение 4 ч происходило формирование высокодисперсного порошка оксида цинка.

2. В кипящий 10%-ный раствор ацетата цинка при интенсивном перемешивании вносили микрокристаллическую целлюлозу до полного поглощения ею раствора. Затем полученную массу прогревали в печи СНОЛ при 100°С в течение 24 ч до постоянного веса. Последующий прогрев на воздухе до 800°С в течение 4 ч приводил к формированию высокодисперсного порошка оксида цинка.

Синтезированный оксид цинка исследовали различными методами.

Морфологию и средний размер частиц определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения снимали на микроскопе CAMSCAN-S2 при ускоряющем напряжении 20 кВ, фокусном расстоянии 10 мм в режиме регистрации вторичных электронов. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 (излучение CuK_{α}) в интервале углов $2\theta = 10^{\circ}-60^{\circ}$ с шагом сканирования 0.0133°. Съемка проводилась в кюветах из оргстекла. Для идентификации кристаллической фазы межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах исследуемых образцов сопоставляли с базой данных ICDD PDF-2.

Удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе азота при 150°С в течение 35 мин.

Теплопроводность измеряли на приборе ИТП-МГ4 "Зонд" СКБ Стройприбор.

Насыпную плотность измеряли по ГОСТ 8735-88.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор состава реакционной смеси был обусловлен термической нестабильностью исходных компонентов. Так, нитрат цинка при температуре 300–500°С (в зависимости от скорости нагрева) разлагается с образованием оксида цинка, воды, оксида азота(IV) и кислорода [21]:

$$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \to ZnO + 0.5O_2 + + 2NO_2 + 6H_2O (\sim 300 - 500^{\circ}C).$$
(1)

Ацетат цинка разлагается при термической обработке в несколько стадий [22]:

$$Zn (CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O \rightarrow Zn (CH_3CO_2)_2 + 2H_2O$$

(дегидратация: 50–100°C), (2)

$$\frac{\operatorname{Zn}(\operatorname{CH}_3\operatorname{CO}_2)_2 + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \to \operatorname{ZnO} + 2\operatorname{CH}_3\operatorname{COOH}}{(\text{образование ZnO: 180-300°C})},$$
(3)

$$2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O$$

(разложение уксусной кислоты: 180–400°C). (4)

Термическое разложение глюкозы на воздухе является сложным многостадийным процессом, который в общем виде описывается уравнением [23]

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O.$$
 (5)

Нагрев микрокристаллической целлюлозы при температурах выше 120°С приводит к деполимеризации, а при температурах выше 240°С происходит ее дегидратация с изменением элементарного звена макромолекулы целлюлозы и последующим разрушением при продолжении прогрева с образованием большого числа олигомеров, полимеров и других соединений. Подробно данный процесс описан в работах [24, 25].



Рис. 1. Дифрактограмма высокодисперсного оксида цинка, полученного при использовании в реакционной смеси 10%-ного раствора ацетата цинка и глюкозы с последующим прогревом до 800°С.

Таким образом, использование в качестве исходных компонентов реакционной смеси ацетата или нитрата цинка, глюкозы или микрокристаллической целлюлозы обусловлено их разложением при температурах до 800°С.

Дифрактограммы синтезированных образцов оксида цинка независимо от выбранного состава реакционной смеси идентичны и соответствуют гексагональной кристаллической модификации вюртцита). На рис. 1 представлена дифрактограмма высокодисперсного оксида цинка, полученного при использовании в реакционной смеси 10%-ного раствора ацетата цинка и глюкозы с последующим прогревом до 800°С.

Согласно представленным СЭМ-изображениям (рис. 2), независимо от выбранного состава реакционной смеси во всех случаях наблюдается образование оксида цинка со средним размером частиц от 100 нм. При использовании в реакционной смеси ацетата цинка и глюкозы формируются сферические частицы со средним размером около 100 нм, объединенные в массив стержнеобразных кристаллов (рис. 2а, 2б). Предположительно такая особенность морфологии при данных условиях синтеза может быть связана с влиянием примеси кремнезема, возникающей при выщелачивании стекла водным раствором ацетата цинка на начальных этапах синтеза.

Использование в реакционной смеси нитрата цинка и глюкозы приводит к формированию спекшегося агломерата с хорошо выраженными частицами оксида цинка изометрической формы со средним размером от 100 нм (рис. 2в, 2г). Согласно СЭМ, данный материал не является высокодисперсным порошком, поэтому состав реакционной смеси из 10%-ного раствора нитрата цинка с кристаллической глюкозой не удовлетворяет требованиям к конечному продукту.

Реакционная смесь 10%-ного раствора ацетата цинка и суспензии микрокристаллической целлюлозы после термической обработки до 800°С, согласно результатам СЭМ, позволяет синтезировать высокодисперсный оксид цинка изометрического габитуса. Распределение по размерам частиц [26] найдено по СЭМ-снимку (рис. 2е) и представлено на рис. 3. Экспериментальные точки удовлетворительно аппроксимируются функцией логнормального распределения. Результат расчета дает средний размер частиц 0.54 ± 0.01 мкм по усреднению всех измеренных частиц. Однако



Рис. 2. СЭМ-изображения частиц оксида цинка, полученных после прогрева до 800°С при использовании в реакционной смеси: 10%-ного раствора ацетата цинка и глюкозы (а, б); 10%-ного раствора нитрата цинка и глюкозы (в, г); 10%-ного раствора ацетата цинка и микрокристаллической целлюлозы (д, е).

площадь удельной поверхности синтезированного порошка ZnO, определенная методом БЭТ, равна 0.72 м²/г, что, согласно расчетам [27], указывает на средний размер частиц порядка 1.49 мкм и позволяет утверждать, что усредненная степень агломерации для синтезированного порошка ZnO равна 3. Данный реакционный состав можно считать оптимальным для синтеза высокодисперсного порошка оксида цинка с низкой степенью агломерации. Свойства синтезированного порошка высокодисперного оксида цинка по разработанной методике представлены в табл. 1.

Синтезированный высокодисперсный оксид цинка может найти применение как компонент полупроводниковых приборов, датчиков, УФ-фильтров и др.



Рис. 3. Распределение по размерам частиц порошка ZnO, полученного путем вымачивания микрокристаллической целлюлозы в 10%-ном растворе ацетата цинка с последующим прогревом до 800°C.

Таблица 1. Характеристика высокодисперсного оксида цинка, полученного путем вымачивания микрокристаллической целлюлозы в 10%-ном растворе ацетата цинка с последующим прогревом до 800°С

Средний размер частиц, мкм	0.54 ± 0.01
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	0.06
Площадь удельной поверхности, м ² /г	0.72
Насыпная плотность, г/см ³	0.7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод синтеза высокодисперсных порошков оксида цинка, заключающийся в термической обработке до 800°С насыщенных растворов солей цинка и раствора глюкозы или суспензии микрокристаллической целлюлозы.

Определены оптимальные параметры синтеза высокодисперсного оксида цинка. Установлено, что размер частиц оксида цинка в синтезируемом порошке зависит от компонентов исходной реакционной смеси. Оптимальное соотношение компонентов позволяет получать высокодисперсные порошки оксида цинка со средним размеров частиц 500 нм.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Панасюк Г.П., Азарова Л.А., Белан В.Н., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Ворошилов И.Л., Козерожец И.В., Першиков С.А., Харатян С.Ю. Методы получения оксида алюминия высокой степени чистоты для выращивания кристаллов лейкосапфира (обзор) // Хим. технология. 2017. № 9. С. 393-400.
- Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Азарова Л.А., Белан В.Н. Исследование термодинамики и кинетики превращений γ-Al₂O₃ и AlOOH в гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 975–983.
- Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Данчевская М.Н., Азарова Л.А., Белан В.Н. Механизм фазовых превращений при гидротермальной обработке γ-Al₂O₃, Al(OH)₃ в бемит (AlOOH) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 984–988.
- Park J., Shin M., Yi J.S. Comparative Study of Aluminum and Nickel Contact Electrodes for Indium-Tin-Zinc Oxide thin Film Transistors Using Oxygen Vacancy Diffusion Model // Mater. Sci. Semicond. Process. 2020. V. 120. № 105253. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105253
- Mishra S., Kumar K., Patra A., Chowdhury A., Roy A. Phase Integrity of Zinc Oxide Doped Zirconia under Low Compacting Pressure // J. Alloys Compd. 2020. V. 843. № 155927. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155927
- 6. *Kumar A*. Sol Gel Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and their application as Nano-Composite Electrode Material for Supercapacitor // J. Mol. Struct. 2020. V. 1220. № 128654. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128654
- Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Козерожец И.В., Азарова Л.А., Белан В.Н., Данчевская М.Н., Никифорова Г.Е., Ворошилов И.Л., Першиков С.А. Новый метод получения наноразмерных порошков бемита (AlOOH) с низким содержанием примесей // ДАН. 2018. Т. 483. № 1. С. 55–58.
- Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Ворошилов И.Л., Азарова Л.А., Белан В.Н. Механизм превращения наноразмерного порошка γ-Al₂O₃ в бемит при гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 755–761.
- 9. Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А., Васильев М.Г., Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н. Влияние кислой среды на гидротермальный синтез бемита // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1–6.
- 10. Zhang C., Zhang H.Y., Hao H.Y., Dong J.J., Xing J., Liu H., Shi L., Zhong T.T., Tang K.P., Xu X. Morphology Control of Zinc Oxide Nanorods and its Application as an Electron Transport Layer in Perovskite Solar Cells // Acta Phys. Sin. 2020. V. 69. № 178101. https://doi.org/10.7498/aps.69.20200555
- Wu Y.J., Cai L.P., Mei C.T., Lam S.S., Sonne C., Shi S.Q., Xia CL. Development and Evaluation of zinc Oxide-Blended Kenaf Fiber Biocomposite for Automotive Applications // Mater. Today Commun. 2020. V. 24. № 101008.

https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101008

12. *Wang P., Jiang L., Han R.X.* Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and their Application for Antimicrobial

Treatment of Burn Wound Infections // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. № 9. № 095010. https://doi.org/10.1088/2053-1591/abb150

- 13. Soares A.M.B.F., Goncalves L.M.O., Ferreira R.D.S., de Souza J.M., Fangueiro R., Alves M.M.M., Carvalho F.A.A., Mendes A.N., Cantanhede W. Immobilization of Papain Enzyme on a Hybrid Support Containing Zinc Oxide Nanoparticles and Chitosan for Clinical Applications // Carbohydr. Polym. 2020. V. 243. № 116498. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116498
- 14. *Dharmalingam K., Anandalakshmi R.* Functionalization of Cellulose-Based Nanocomposite Hydrogel Films with Zinc Oxide Complex and Grapefruit Seed Extract for Potential Applications in Treating Chronic Wounds // Polymer. 2020. V. 202. № 122620. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122620
- Cruz D.M., Mostafavi E., Vernet-Crua A., Barabadi H., Shah V., Cholula-Diaz J.L., Guisbiers G., Webster T.J. Green Nanotechnology-Based Zinc Oxide (ZnO) Nanomaterials for Biomedical Applications: a Review // J. Phys. Mater. 2020. V. 3. № 3. № 034005. https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab8186
- Taran O.P., Ayusheev A.B., Ogorodnikova O.L., Prosvirin I.P., Isupova L.A., Parmon V.N. Perovskite-Like Catalysts LaBO₃ (B = Cu, Fe, Mn, Co, Ni) for Wet Peroxide Oxidation of Phenol // Appl. Catal. B. 2016. V. 180. № 1. P. 86–93. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.055
- 17. Du W.P., Xu S., Tang C., Jia A.P., Luo M.F., Lu J.Q. High-performance Cr_xFe_{2-x}O₃ Mixed Oxides for Catalytic Combustion of Dichloromethane // Catal. Commun. 2020. V. 146. № 106126. P. 1529–1534. https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106126
- Sarvestani N.S., Abbaspour-Fard M.H., Tabasizadeh M., Nayebzadeh H., Van T.C., Jafar M., Ristovski Z., Brown R.J. Synthesize of Magnetite Mg–Fe Mixed Metal Oxide Nanocatalyst by Urea-Nitrate Combustion Method with Optimal Fuel Ratio for Reduction of Emissions in Diesel Engines // J. Alloys Compd. 2020. V. 838. № 155627.

https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155627

 Wang Y., Wang G., Deng W., Han J., Qin L.B., Zhao B., Guo L.M., Xing F.T. Study on the Structure-Activity Relationship of Fe–Mn Oxide Catalysts for Chlorobenzene Catalytic Combustion // Chem. Eng. J. 2020. V. 395. № 125172.

https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125172

- Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов Е.А., Азарова Л.А., Белан В.Н., Данчевская М.Н. Новый метод получения наноразмерного порошка γ-Al₂O₃ // Журн. Неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1286–1291.
- Moezzi A., Lee P.S., McDonagh A.M., Cortie M.B. On the Thermal Decomposition of Zinc Hydroxide Nitrate, Zn₅(OH)₈(NO₃)₂ · 2H₂O // J. Solid State Chem. 2020. V. 286. № 121311. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121311
- 22. Ageel T., Greer H.F. Guantum-Sized Zinc Oxide Nanoparticles Synthesised Within Mesoporous Silica (SBA-11) by Humid Thermal Decomposition of Zinc Acetate // Crystals. 2020. V. 10. № 6. P. 549. https://doi.org/10.3390/cryst10060549
- Evans R.J., Wang D.N., Agblevor F.A., Chum H.L., Baldwin S.D. Mass Spectrometric Studies of the Thermal Decomposition of Carbohydrates Using C-13-Labeled Cellulose and Glucose // Carbohydr. Res. 1996. V. 281. № 2. P. 219–235. https://doi.org/10.1016/0008-6215(95)00355-X
- 24. Volkov P.V., Rozhkova A.M., Pravilnikov A.G., Andrianov R.M., Dotsenko G.S., Bekkarevich A.O., Koshelev A.V., Okunev O.N., Zorov I.N., Sinitsin A.P. Production of Enzyme Preparations on the Basis of Penicillum Canescens Recombinant Strains with a High Ability for the Hydrolysis of Plant Materials // Appl. Biochem. Microbiol. 2012. V. 48. № 1. P. 58–64. https://doi.org/10.1134/S000368381201019X
- 25. Merlini A., Claumann C., Zibetti A.W., Coirolo A., Rieg T., Machado R.A.F. Kinetic Study of the Thermal Decomposition of Cellulose Nanocrystals with Different Crystal Structures and Morphologies // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. V. 59. № 30. P. 13428–13439. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01444
- Ivakin Yu.D., Danchevskaya M.N. Analysis of Recrystallization of Fine-Crystalline Corundum in a Supercritical Water Medium Using the Lognormal Particle Size Distribution Function // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. P. 1205–1211. https://doi.org/10.1134/S1990793118080055
- Марикуца А.В. Определение свойств поверхности веществ методами термопрограммируемого анализа. Учебно-методическое пособие. М., 2020. С. 1–36.

УДК 621.793.74

ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА ФОСФАТНЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ И ГИДРОТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

© 2021 г. В. И. Калита^{1,} *, Д. И. Комлев¹, А. А. Радюк¹, В. С. Комлев¹, В. Ф. Шамрай¹, В. П. Сиротинкин¹, А. Ю. Федотов¹

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

Поступила в редакцию 29.09.2020 г. После доработки 25.01.2021 г. Принята к публикации 27.01.2021 г.

Установлено изменение фазового состава в покрытиях относительно фазового состава напыляемых порошков: 100 мас. % гидроксиапатита (ГА), и порошков трикальций фосфата (ТКФ): 100 мас. % α -ТКФ и 100 мас. % β -ТКФ, при плазменном напылении на Ті-подложки при начальной температуре 20, 300, 550°С и последующей гидротермической обработке (ГТО) при 650°С. После напыления ГА-порошком покрытия содержат 87–91 мас. % ГА и 9–13 мас. % СаО, а после ГТО – 89–93 мас. % ГА и 7–11 мас. % СаО. В покрытиях, полученных напылением порошка α -ТКФ при начальной температуре подложек от 20 до 550°С, присутствует только кристаллическая фаза α -ТКФ. В покрытиях, полученных напылением порошка α -ТКФ, причем содержание последней фазы снижается со 100 до 80% при повышении температуры подложки от 20 до 550°С. Независимо от фазового состава исходных ТКФ-порошков в покрытиях после ГТО присутствует 26–28% ГА.

Ключевые слова: плазменное покрытие, гидроксиапатит, трикальцийфосфат, подогрев подложки, гидротермическая обработка

DOI: 10.31857/S0002337X21060038

ВВЕДЕНИЕ

Для прочного соединения титанового имплантата с костной тканью используются плазменные покрытия из Ті и гидроксиапатита (ГА) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ с пористостью до 30% [1-4]. Пористость покрытия формируется слабодеформированными напыляемыми частицами при уменьшении их температуры и скорости. Такие покрытия имеют сдвиговую прочность ниже 40 МПа, что делает их ненадежными для практического использования [1-4]. Напыление ГА-покрытия на Ті-подложку при 20°С формирует рентгеноаморфную неравновесную структуру, в которой, по данным просвечивающей электронной микроскопии при диаметре пучка 5 нм, фиксируются наноразмерные (20 нм) кристаллы. При этом на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при нагреве до 753°С наблюдается тепловой эффект с выделением тепла за счет роста кристаллитов до 125 нм при снижении их удельной поверхности с 25 до 5 м²/г [5-8]. ГА-покрытия с такой структурой быстро растворяются в среде организма.

В работе [9] предложены трехмерные капиллярно-пористые (ТКП) Ті-покрытия с новым типом пористой структуры в виде гребней с высотой, равной толщине покрытия, и впадин. Примененные режимы напыления Ті-покрытия позволили достичь сдвиговой прочности до 110 МПа при общей пористости до 45%, которая сосредоточена преимущественно во впадинах. Удельная площадь впадин ТКП-покрытий составляет 414 мкм²/мкм, что превостходит 71 мкм²/мкм для традиционного порошкового пористого Ті-покрытия на имплантатах [9]. ГА-покрытие на ТКП Ті-подложке получается равновесным плотным, прочным, с повышением алгезии и когезии с 40 до 150 МПа. что может обеспечить длительную эксплуатацию имплантата [10-12]. ГА-покрытия с такими свойствами можно сформировать при напылении на предварительно подогретые до 300-550°С Ті-поверхности, но активность кристаллического ГА в организме будет ниже, чем у аморфного покрытия. Повышения биоактивности покрытия можно достичь напылением на ГА дополнительного слоя α-ТКФ или β-ТКФ [13]. Биоактивность

Образец	t_{Π} , °C	ГТО	С, мас. %		
Образец		110	ГА	CaO	
1	20	_	87	13	
1 <i>t</i>		+	93	7	
2	300	—	91	9	
2 <i>t</i>		+	93	7	
3		—	89	11	
3 <i>t</i>	550	+	89	11	

Таблица 1. Фазовый состав покрытий, напыленных из ГА-порошка

 α -ТКФ более чем в 2 раза выше, чем у β -ТКФ [14]. После 8 недель вживления площадь замещения новой костной тканью материала имплантата, спрессованного из α -ТКФ, достигает 32% из β -ТКФ только 7% [14]. В покрытии, напыленном порошком β -ТКФ на неподогретую подложку, содержатся (мас. %): 2 ГА, 20 β -ТКФ, 78 α -ТКФ; при его термообработке при 700°С состав изменяется: 14 ГА, 81 β -ТКФ, 4 α -ТКФ [15].

Работы по исследованию фазового состава покрытий из ГА- и ТКФ-порошков, напыленных на титановые подложки при температурах 300–550°С, не обнаружены, то же относится и к сведениям о фазовом составе этих покрытий после гидротермической обработки (ГТО), необходимой для компенсации частичной потери ОН[–]-групп при плазменном напылении.

Цель настоящей работы — установить закономерности формирования фазового состава покрытий при плазменном напылении порошков ГА, α -ТКФ и β -ТКФ на титановые подложки с начальной температурой в диапазоне 20-550°С и при последующей ГТО, компенсирующей вакансии групп ОН- в покрытии. Напыление биоактивных покрытий на подогретые Ті-подложки является новым направлением в работах по совершенствованию биоактивных покрытий на внутрикостных имплантатах, его реализация стала возможной на разработанной авторами установке для напыления покрытий двумя плазмотронами в инертной атмосфере. Особенность такого напыления – температура ТКП Ті-покрытия 550°С на момент окончания его напыления, что позволяет исключить дополнительную операцию по подогреву перед началом напыления ГА-покрытия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия напыляли тремя порошками: 100% ГА, 100% α-ТКФ и 100% β-ТКФ с размерами частиц 25–71 мкм на универсальной плазменной установке УПУ-3д плазмотроном ПП-25 с диаметром канала анода 6 мм и вводом порошка внутрь канала на расстоянии 9 мм от выходного торца анода. Покрытия формировали на плоских подложках 12 × 12 мм толшиной 1.5 мм из титанового сплава BT-4-1. Подложки располагали на стальных пластинах толщиной 5 мм для максимального сохранения температуры предварительного подогрева. Подложки перед напылением подвергали абразивной обработке оксидом алюминия со средним размером частиц 750 мкм. Оптимизация режимов плазменного напыления была проведена по величине коэффициента использования материала [16]. Нанесение всех покрытий проводили при одном режиме: расход смеси плазмообразующих газов Ar + N 32.5 л/мин, напряжение на дуге плазмотрона 62 В, ток 375 А (мощность плазмотрона 23.3 кВт), дистанция 95 мм, скорость перемешения подложек относительно плазмотрона 300 мм/с.

В используемом режиме большая часть напыляемых частиц при соударении с подложкой находится в жидком состоянии. В этом случае формируются плотные покрытия, состоящие из дискообразных частиц, затвердевших на подложке при высоких скоростях охлаждения – 10⁸ K/c.

Толщина покрытий варьировалась от 200 до 300 мкм. Начальная температура подложек: 20, 300 и 550°С (табл. 1). Нагрев подложек перед напылением проводился в муфельной печи (на воздухе) в течение 20 мин. Нагретые образцы помещали под плазмотрон в течение 1 с и напыляли. После напыления образцы возвращались в печь и охлаждались вместе в ней. Часть образцов подвергали ГТО при 650°С при подаче водяного пара в лабораторной установке, аналогичной предложенной в работе [17].

Фазовый состав измельченных покрытий и исходных порошков устанавливали с использованием рентгеновского дифрактометра UltimaIV Rigaku (Япония) (Си K_{α} -излучение, метод Брэгга—Брентано, интервал по 20 9°—125°, шаг съемки 0.02°, экспозиция на точку съемки 2 с). Для анализа микроструктуры поперечного сечения ГАпокрытия оптической микроскопией были изготовлены шлифы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В ГА- и ТКФ-покрытиях, нанесенных плазменным напылением, фиксируется типичная для плазменных покрытий макроструктура, состоящая из дискообразных напыленных частиц со средней толщиной 2 мкм и порового пространства между ними (рис. 1). В покрытиях, напыленных из ГА, наблюдаются кристаллические фазы ГА и СаО. Фазовый состав покрытий мало зависит от начальной температуры подложки (87–91 мас. % ГА и 9–13 мас. % СаО) и незначительно изменяется в сторону повышения содержания ГА после ГТО (89–93 мас. % ГА и 7–11 мас. % СаО) (табл. 1).

При напылении порошка α-ТКФ в покрытии независимо от температуры подложки фиксируется 100% α-ТКФ (табл. 2). После ГТО покрытий сохраняется 33–36% α-ТКФ, при этом формируется 38–40% β-ТКФ и 27–28% ГА.

При напылении порошка β -ТКФ при начальной температуре подложки 20°С в покрытии фиксируется 100% α -ТКФ, но с повышением температуры подложки до 300 и 550°С, кроме 79–81% α -ТКФ, фиксируется 19–21% β -ТКФ (табл. 3). После ГТО в двухфазных покрытях содержание α -ТКФ снижается до 35–39%, β -ТКФ увеличивается до 33–37%, а содержание ГА составляет 26–28%, примерно как в покрытиях, полученных из порошков α -ТКФ после ГТО. Более высокое содержание фазы β -ТКФ, 74%, фиксируется после ГТО покрытий, напыленных при начальной температуре подложки 20°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фазовый состав покрытий из ГА-порошка. Содержание фазы ГА в покрытиях, напыленных из ГА-порошка, соответствует результатам, полученным ранее [16]. Высокое содержание ГА в покрытии после ГТО предполагает, что его содержание после напыления в меньшей степени определяется изменением отношения Са/Р и в большей степени разложением при напылении вследствие высокой температуры частиц [1]. В настоящем исследовании после ГТО получили меньшее содержание ГА-фазы (93 мас. %), по сравнению с [16] (98 мас. %). Такой результат, видимо, определяется сравнительно медленным и равномерным охлаждением с печью напыленных покрытий. В этом случае концентрация закалочных структурных дефектов (вакансий) снижается и последующая ГТО менее эффективна для повышения содержания ГА-фазы. Закалочные дефекты уменьшают энергию формирования ГА-фазы из продуктов разложения при ГТО. Известно, что структурные дефекты (вакансии) формируются на месте потери гидроксильных групп при напылении, а при ГТО снова замещаются гидроксильными группами [18].

Фаза CaO присутствует в плазменных покрытиях из порошка ГА при режимах напыления с полным расплавлением частиц [18, 19]. Содержание этой фазы можно снижать, уменьшая размер напыляемых порошков до 38—45 мкм, поскольку частицы меньшего размера нагреваются до более высоких температур и в большей степени разлагаются [20].

Фазовый состав покрытий из ТКФ-порошков. При начальной температуре подложки 20°С в покрытиях фиксируется 100% высокотемператур-



Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения ГА-покрытия, напыленного на Ті-подложку при начальной температуре 550°С.

ной фазы α-ТКФ. Сохранение исходного фазового состава порошка характерно для плазменного напыления материалов с составом, близким к эвтектическому, вследствие закалки напыляемых частиц из жидкого состояния со скоростью охлаждения 10⁸ K/c [1]. Эти покрытия имеют размеры кристаллитов 20 нм и закалочные вакансии [1]. После ГТО в покрытиях из порошков α-ТКФ и β-ТКФ независимо от температуры предварительного подогрева подложки фиксируется 26-28% ГА-фазы, содержание которой, видимо, определяется режимом ГТО (650°С, 2 ч) и способом подачи паровой фазы к образцам. Содержание фаз (34-37% α-ТКФ, 35-39% β-ТКФ) после ГТО покрытий, напыленных при температурах предварительного подогрева подложек 300 и 550°С, также не зависит от состава исходного порошка, а определяется режимом ГТО.

Есть и различия в формировании фазового состава в покрытиях из порошков α -ТКФ и β -ТКФ. При предварительном подогреве подложки до 300 и 550°С покрытие из порошка α -ТКФ состоит из 100% α -ТКФ, а в покрытии из порошка β -ТКФ фиксируются 79–81% α -ТКФ и 19–21% β -ТКФ.

Таблица 2. Фазовый состав покрытий, напыленных из α-ТКФ-порошка

Ofmanau	t °C	FTO	С, мас. %		
Образец	l_{Π}, C	110	α-ΤΚΦ	β-ΤΚΦ	ГА
4	20	_	100	_	_
4 <i>t</i>	20	+	33	40	28
5	200	_	100	_	_
5 <i>t</i>	300	+	36	38	27
6	550	_	100	-	-
6 <i>t</i>	550	+	33	40	27

2021

Ofpasau	t °C	ГТО	С, мас. %		
Образец	l_{Π}, C	110	α-ΤΚΦ	β-ΤΚΦ	ГА
4	20	_	100	_	_
4 <i>t</i>	20	+	—	74	26
5	200	_	81	19	_
5 <i>t</i>	300	+	39	33	27
6	550	—	79	21	—
6 <i>t</i>	550	+	35	37	28

Таблица 3. Фазовый состав покрытий, напыленных из β-ТКФ-порошка

Таблица 4. Фазовый состав покрытий, напыленных из порошка β -ТКФ, после последующей термообработки [15]

Температура °С	С, мас. %			
Temnepatypa, C	ГА	β-ΤΚΦ	α-ΤΚΦ	
После напыления	2	20	78	
500	3	16	81	
600	16	43	41	
700	14	81	4	
800	17	83	0	
900	9	91	0	
1000	3	97	0	
1050	0	100	0	

В покрытиях, особенно полученных на холодных подложках, имеется рентгеноаморфная нанокристаллическая фаза с решеткой, соответствующей решетке исходного порошка. Предварительный нагрев подложек и ГТО приводят к рекристаллизации нанодисперсной кристаллической фазы, и она фиксируется на дифрактограмме.

Плазменное покрытие формировали на подложке при комнатной температуре из порошка 100 мас. % β-ТКФ [15]. Порошок для напыления после спекания при 1100°С имел размер кристаллитов 32 нм, в покрытии он снижался до 22 нм. В покрытии сохранилось 20 мас. % фазы β-ТКФ от ее содержания в напыляемом порошке (табл. 4).

Наши экспериментальные результаты по фазовому составу покрытий, напыленных из порошка β -ТКФ на подложку при 300°С, хорошо соответствуют результатам работы [15] (табл. 4), особенно если учесть используемую в этой работе мощность плазмотрона 42 кВт вместо 23.3 кВт в нашем исследовании. При большей мощности плазмотрона на момент окончания процесса напыления температура поверхности ГА-покрытия достигает 450°С [20]. В этом случае фазовый состав покрытия, напыленного из β -ТКФ (3% ГА,

16% β-ТКФ, 81% α-ТКФ), соответствует данным настоящей работы для покрытия, напыленного на подложку при температуре 300°С (19% β-ТКФ, 81% α-ТКФ) (табл. 3). Следует отметить хорошее соответствие фазового состава нашего покрытия, напыленного на подложку при 300°С после ГТО (27% ΓΑ, 33% β-ΤΚΦ, 39% α-ΤΚΦ), фазовому составу покрытия в работе [15] после термообработки при 600°С (16% ГА, 43% β-ТКФ, 41% α-ТКФ) с учетом подачи водяного пара в нашем исследовании. Активность покрытия, состоящего из фазы α -ТК Φ , в исследованиях *in vitro* в 2 раза выше активности покрытия из β-ТКФ после термообработки [15]. Влияние фазового состава исходного ТКФ-порошка на фазовый состав покрытия следует учитывать при напылении композиционных покрытий ТКП Ті-ГА-ТКФ с максимальной биоактивностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Содержание ГА-фазы 87—91% в покрытиях, напыленных ГА-порошком, мало зависит от начальной температуры подложки и незначительно повышается после ГТО до 89—93%.

При напылении порошков α -ТКФ и β -ТКФ при начальной температуре подложки 20°С в покрытиях фиксируется 100% высокотемпературного α -ТКФ. После ГТО в этих покрытиях образуется 26–28% ГА. После ГТО покрытия, напыленные порошками ТКФ на подложки при температурах 300 и 550°С, независимо от фазы исходного порошка состоят из 34–37% α -ТКФ и 35–39% β -ТКФ.

Для покрытий из порошка α -ТКФ, нанесенных на подогретые до 300 и 550°С подложки, фиксируется 100% α -ТКФ, а в покрытиях из порошка β -ТКФ – 79–81% α -ТКФ и 19–21% β -ТКФ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 20-19-00671.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Berndt C.C., Hasan F., Tietz U. et al. A Review of Hydroxyapatite Coatings Manufactured by Thermal Spray // Advances in Calcium Phosphate Biomaterials. Berlin: Springer, 2014. P. 267–329. https://doi.org/10.1007/978-3-642-53980-0 9
- 2. *Robert B. Heimann*. Plasma-Sprayed Bioactive Ceramic Coatings with High Resorption Resistance Based on Transition Metal-Substituted Calcium Hexaorthophosphates // Materials. 2019. V. 12. № 13. P. 2059. https://doi.org/10.3390/ma12132059
- 3. *Dorozhkin S.V.* Calcium Orthophosphate Deposits: Preparation, Properties and Biomedical Applications // Mater. Sci. Eng., C. 2015. V. 55. P. 272–326. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.05.033

- Bart A.J.A. van Oirschot, Rhandy M. Eman, Pamela Habibovic et al. Osteophilic Properties of Bone Implant Surface Modifications in a Cassette Model on a Decorticated Goat Spinal Transverse Process // Acta Biomater. 2016. V. 37. P. 195–205. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.03.037
- Eanes D., Termine J.D., Nylen M.U. An Electron Microscopic Study of the Formation of Amorphous Calcium Phosphate and Its Transformation to Crystalline Apatite // Calcified Tissue Res. 1973. V. 12. № 1. P. 143–158.
- Suvorova E.I., Buffat P.A. Electron Diffraction from Micro- and Nanoparticles of Hydroxyapatite // J. Microsc. 1999. V. 196. P. 46–58.
- Haberko K., Bućko M.M., Brzezińska-Miecznik J. et al. Natural Hydroxyapatite—Its Behaviour During Heat Treatment // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. № 4–5. P. 537–542.
 - https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.07.033
- Tong W., Yang Z., Zhang X. et al. Studies on Diffusion Maximum in X-Ray Diffraction Patterns of Plasmasprayed Hydroxyapatite Coatings // J. Biomed. Mater. Res. 1998. V. 40. № 3. P. 407–413.
- Kalita V.I., Komlev D.I., Komlev V.S. et al. The Shear Strength of Three-Dimensional Capillary-Porous Titanium Coatings for Intraosseous Implants // Mater. Sci. Eng., C. 2016. V. 60. P. 255–259. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.033
- 10. Калита В.И., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Радюк А.А., Комлев В.С., Мамонов В.И., Севастьянов М.А., Баикин А.С. Сдвиговая прочность композиционных покрытий титан-гидроксиапатит для внутрикостных имплантатов // Перспективные материалы. 2016. № 10. С. 37–47.
- 11. Комлев Д.И., Калита В.И., Радюк А.А., Иванников А.Ю., Баикин А.С. Адгезия плазменных покрытий гидроксиапатита // Перспективные материалы. 2020. № 11. С. 26–33.
 - https://doi.org/10.30791/1028-978X-2020-11-26-33
- 12. Калита В.И., Радюк А.А., Комлев Д.И., Иванников А.Ю., Комлев В.С., Демин К.Ю. Граница разде-

ла покрытия гидроксиапатита с титановой подложкой // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 5. С. 27–35.

- Wang Y., Khor K.A., Cheang P. Thermal Spraying of Functionally Graded Calcium Phosphate Coatings for Biomedical Implants // J. Therm. Spray Technol. 1998. V. 7. № 1. P. 50–57.
- 14. Yamada M., Shiota M., Yamashita Y. et al. Histological and Histomorphometrical Comparative Study of the Degradation and Osteoconductive Characteristics of α-and β-tricalcium Phosphate in Block Grafts // J. Biomed. Mater. Res. Part B. 2007. V. 82. № 1. P. 139–148.
 - https://doi.org/10.1002/jbm.b.30715
- Pillai R.S., Frasnelli M., Sglavo V.M. HA/β-TCP Plasma Sprayed Coatings on Ti Substrate for Biomedical Applications // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 2. P. 1328–1333.
 https://doi.org/10.1016/j.corgmint.2017.08.112

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.113

- Калита В.И., Комлев Д.И., Комлев В.С., Федотов А.Ю., Радюк А.А. Покрытия на основе гидроксиапатита для внутрикостных имплантатов // Материаловедение. 2015. № 10. С. 42–48.
- 17. Lugscheider E., Knepper M., Heimberg B. et al. Cytotoxicity Investigations of Plasma Sprayed Calcium Phosphate Coatings // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1994. V. 5. № 6-7. P. 371-375.
- McPherson R., Gane N., Bastow T.J. Structural Characterization of Plasma-Sprayed Hydroxylapatite Coatings // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 1995. V. 6. № 6. P. 327–334.
- Weng J., Liu X., Zhang X., de Groot K. Integrity and Thermal Decomposition of Apatite in Coatings Influenced by Underlying Titanium during Plasma Spraying and Post-Heat-Treatment // J. Biomed. Mater. Res. 1996. V. 30. № 1. P. 5–11. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199601)30:1<5:: AID-JBM2>3.0.CO;2-W
- Liu X.M., He D.Y., Zhou Z. et al. Atmospheric Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings with (002) Texture // J. Therm. Spray Technol. 2018. V. 27. № 8. P. 1291–1301. https://doi.org/10.1007/s11666-018-0768-1

УДК 661.183.4-911.48

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПРЕКУРСОРОВ ИТТРИЙСИЛИКАТНОЙ И ИТТРИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМ

© 2021 г. В. А. Воронов^{1, *}, Ю. Е. Лебедева¹, О. Ю. Сорокин¹, М. Л. Ваганова¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, ул. Радио, 17, Москва, 105005 Россия *e-mail: voronovvs89@gmail.com Поступила в редакцию 24.10.2020 г. После доработки 03.02.2021 г.

Принята к публикации 04.02.2021 г.

Исследованы фазовые и структурные превращения прекурсоров высокотемпературного покрытия на основе иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем. Установлены закономерности влияния окислительной среды на жаростойкость покрытия, нанесенного шликерно-обжиговым методом и атмосферно-плазменным напылением на карбидокремниевый композиционный материал, при температуре до 1500°C.

Ключевые слова: керамические композиционные материалы, силикаты редкоземельных металлов, иттрийсиликатная система, иттрийалюмосиликатная система, защитные (антиокислительные) по-крытия, атмосферное плазменное напыление

DOI: 10.31857/S0002337X21060117

введение

Повышение технических параметров наиболее теплонагруженных узлов и деталей авиационной техники осуществляется благодаря внедрению материалов нового поколения, в наибольшей степени отвечающих комплексу требований, предъявляемых к конструкциям современной и перспективной техники [1–3].

Для повышения эффективности авиационных газотурбинных двигателей необходимо увеличить рабочую температуру в камере сгорания и турбине высокого давления. Для данных областей применения наиболее подходящими кандидатами являются керамические композиционные материалы (**ККМ**) на основе карбида кремния (SiC) [4]. Наиболее крупные производители авиационной техники планируют постепенно внедрять ККМ на основе SiC в теплонагруженные компоненты газотурбинного двигателя, такие как сегменты камеры сгорания, надроторные вставки, лопатки турбин низкого и высокого давления. При этом одним из основных препятствий для их внедрения является отсутствие стойкости ККМ в условиях горения топлива [3]. Водяной пар (до 15 мас. %), продукт разложения топлива, взаимодействует с образующимся на ККМ защитным слоем диоксида кремния в виде вспененной сложной формы, что приводит к получению газообразных продуктов, таких как Si(OH)₄ и др. Более того, в условиях высокого давления и высокой скорости сгорания газа эта реакция приводит к быстрой деструкции ККМ на основе SiC. Поэтому применение ККМ на основе SiC в условиях окислительной среды ограничено температурами 1300°C, при этом изменение массы в течение 100 ч составляет ~5 мг/см², изменение толщины покрытия ~0.35 мкм²/ч [3–6].

С целью повышения эксплуатационного ресурса ККМ на основе SiC в условиях воздействия продуктов разложения топлива целесообразно применение защитных покрытий, которые должны выполнять следующие функции:

 увеличивать долговечность и надежность эксплуатации ККМ и деталей на их основе, стойкость к длительному окислению и циклическому термическому удару, снижать воздействие химических процессов окисления;

 обеспечивать стабильность механических свойств SiC-подложки в условиях воздействия градиента температур;

 снижать уровень воздействия процессов эрозии, вибрации и истирания [3–6].

При разработке изделий на основе ККМ необходимо точно знать их эксплуатационные условия, чтобы изготовить материалы с заданным уровнем свойств. При этом для успешной эксплуатации в условиях горения топлива к SiC-подложке предъявляются следующие требования: кажущаяся пористость не должна превышать 3%; температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) должен быть близким к ТКЛР нижнего слоя покрытия (~(4-6) × 10^{-6} K⁻¹ в интервале температур 200-1600°С) для снижения термических напряжений на границе раздела ККМ/покрытие; химическая инертность во всем рабочем диапазоне температур.

Для достижения необходимых эксплуатационных характеристик защитных покрытий целесообразно применение концепции многослойных покрытий, где определенный слой выполняет свою функцию. Результаты мировых исследований показывают, что ряд основных проблем, связанных с выбором исходных материалов покрытия (оксид циркония, стабилизированный оксидом редкоземельных металлов; оксиды тугоплавких металлов; муллит; кордиерит; алюмосиликаты стронция и бария; силикаты редкоземельных металлов), оптимизацией и разработкой новых методов их получения и нанесения, до сих пор полностью не решен [5-26]. В основном, при термических испытаниях защитных покрытий это приводит к возникновению различных дефектов и термических напряжений как внутри покрытия, так и на границе раздела подложка/покрытие, а следовательно, к образованию трещин, расслоению и полному разрушению покрытия в процессе эксплуатации.

Разрабатываемые в 1990-х годах защитные покрытия состояли из трех слоев: нижнего (связующего) на основе кремния, промежуточного на основе муллита и верхнего на основе алюмосиликата бариястронция ((1 - x)BaO · xSrO · Al₂O₃ · 2SiO₂, $0 \le x \le 1$). Компания Solar Turbines успешно провела испытания сегментов камеры сгорания с защитным покрытием первого поколения в промышленном газотурбинном двигателе в течение ~14000 ч при температуре 1100°С, при этом были получены результаты, в 3 раза превышающие аналогичные с использованием керамических материалов без покрытия [7]. Однако в настоящее время требования к эксплуатационным свойствам покрытий значительно возросли. Разрабатываемые покрытия нового поколения должны обладать свойствами, необходимыми для термобарьерных покрытий и для антиокислительных покрытий: стабильность в условиях окислительной среды в течение длительного времени (более 20000 ч) при температуре до 1500°С, при этом изменение массы не должно превышать 0.009-0.04 мг/(см² ч), изменение толщины покрытия — ~0.0011—0.030 мкм²/ч [4—6].

Прекурсоры иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем акцентируют на себе внимание благодаря их основным фазам: силикатам иттрия $Y_2SiO_5(X_1 \mu X_2), Y_2Si_2O_7(\alpha, \delta, \beta, \gamma \mu др.),$ муллиту $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и иттрийалюминиевому гранату

2021

Y₃Al₅O₁₂, которые обладают необходимыми свойствами [5-10, 16-26].

Целью данной работы является разработка высокотемпературного покрытия на основе прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем и исследование процесса его формирования на карбидокремниевом материале для дальнейшего изучения защитных свойств покрытия при воздействии окислительной среды при температуре до 1500°С.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 14.1: Конструкционные керамические композиционные материалы ("Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года") [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения прекурсоров иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем с различным химическим составом (Y₂O₃ -11-50 мол. %; SiO₂ – 50–75 мол. %; Al₂O₃ – 15.9–30 мол. % (для иттрийалюмосиликатной системы)) использовали модифицированный твердофазный метод.

При классическом методе получения данных прекурсоров, высокотемпературным спеканием индивидуальных оксидов негативной стороной является высокое содержание исходных фаз, что приводит к нарушению стехиометрического состава итогового материала. В данной работе применяли метод, в котором для высокоэнергетического измельчения и смешивания исходных порошков (оксид иттрия ("х. ч.", $D_{50} = 26.43$ мкм), оксид кремния ("х. ч.", $D_{50} = 18.26$ мкм) и оксид алюминия ("х. ч.", $D_{50} = 61.71$ мкм)) в необходимом соотношении использовали высокоскоростную шаровую мельницу (Retsch, Германия) с реализацией мокрого и "полумокрого" помола с применением дополнительных хелатирующих агентов в реакционной смеси. Затем осуществляли термическую обработку прекурсоров до 24 ч при температуре до 1400°С.

Для нанесения покрытий применяли шликерно-обжиговый метод, наиболее универсальный. Для его осуществления использовали шликер, состоящий из частиц размером до 5 мкм, который стабилизировали в различных растворителях и наносили на подложку ККМ на основе SiC в специальной покрасочной камере. Подложку с нанесенным покрытием подвергали обжигу в электрической печи в среде воздуха или в защитной атмосфере при температуре до 1500°С.

Также нанесение покрытий осуществляли атмосферным плазменным напылением (АМТ MP200, Швейцария) — высокоэнергетическим процессом с температурой плазмы ~10000 К и скоростью подачи частиц порошка до 450 м/с.

Для этого использовали порошок преимущественно сферической формы с размером частиц $D_{50} = 58.3$ мкм.

Фазовый состав, морфологию и физико-химические свойства прекурсоров на основе иттрийалюмосиликатной системы изучали в центре коллективного пользования ФГУП ВИАМ с помощью рентгенофазового анализа (Empyrean PANalytical (Нидерланды), Си K_{α} -излучение), электронной микроскопии (Verios 460 XHR (Нидерланды) с приставками для рентгеноспектрального микроанализа и анализа дифракции отраженных электронов), дилатометрии и термогравиметрического анализа (Netzsch, Германия), а также лазерного анализатора размера частиц (Fritsch, Германия).

Исследование жаростойкости высокотемпературных покрытий в диапазоне температур 20– 1500°С проводили в высокотемпературных камерных печах СНОЛ. При исследовании контролировали изменение массы (($\Delta m/m_0$) × 100%, $\Delta m = m_1 - m_0$, где m_0 – масса исходного образца, m_1 – масса образца после испытания в высокотемпературной печи).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выбирая оптимальные составы защитных покрытий, позволяющие снизить негативное воздействие окислительной атмосферы и паров воды, в частности, на подложке из ККМ на основе SiC, необходимо учитывать несколько основных характеристик: 1) ТКЛР покрытия должен быть приближен к значению ТКЛР подложки и/или нижнего слоя (ТКЛР ~ $(4-7) \times 10^{-6} \, \mathrm{K}^{-1}$), что необходимо для снижения вероятности растрескивания или расслоения покрытия при нагреве и охлаждении с высокой скоростью в широком температурном диапазоне; 2) прекурсоры покрытия должны быть стабильными и химически совместимыми во всем рабочем диапазоне температур, чтобы между слоями покрытия и подложкой не образовывались побочные продукты; 3) толщина защитного покрытия должна составлять 100-250 мкм; 4) скорость деструкции защитного слоя должна быть не более 1.1-14 мкм в течение 1000 ч [3, 16].

Диаграмма состояния системы Y_2O_3 -SiO₂ показана на рис. 1 [22]. В данной системе известны три двойных соединения: $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ – оксиортосиликат, $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ – ортосиликат и $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – пиросиликат иттрия. Основными фазами данной системы являются Y_2SiO_5 (плавится конгруэнтно при 1980°С) и δ - $Y_2Si_2O_7$ (плавится инконгруэнтно при ~1790°С). Соединение $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ устойчиво в температурной области 1350–1650°С. При 1650°С оно распадается на два соединения: $Y_2O_3 \cdot SiO_2$ и

Таблица 1. Объемные изменения, связанные с фазовыми переходами между полиморфными модификациями дисиликата иттрия Y₂Si₂O₇ при нагревании [22]

Фазовый переход	Температура, °С	Изменение объема, %
$\alpha \rightarrow \beta$	1225	+6.233
$\beta \rightarrow \gamma$	1445	-0.198
$\gamma \rightarrow \delta$	1535	-1.733
$\beta \rightarrow \delta$	_	-1.984

 $Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$, причем указанный процесс является обратимым [23].

Силикат иттрия (Y_2SiO_5) встречается в виде двух модификаций (X_1 и X_2). Высокотемпературная фаза (X_2) обладает рядом преимуществ: хорошим сопротивлением эрозии и пониженной кислородной проходимостью при высоких температурах, что позволяет использовать Y_2SiO_5 в антиокислительных защитных покрытиях для ККМ SiC. Однако ТКЛР у Y_2SiO_5 выше, чем у карбида кремния, поэтому высока вероятность возникновения микротрещин вдоль границ раздела фаз. В связи с этим необходимо высокое содержание $Y_2Si_2O_7$ в покрытиях для максимального приближения к ТКЛР SiC и обеспечения стабильности при термическом воздействии.

 $Y_2Si_2O_7$ имеет шесть различных модификаций (у, α , β , γ , δ и *z*). В табл. 1 указаны объемные изменения, связанные с фазовыми переходами между полиморфными модификациями дисиликата иттрия при нагревании [22–26].

Силикат иттрия является тугоплавким соединением, устойчивым в окислительной атмосфере. Из шести полиморфных модификаций γ -Y₂Si₂O₇ является высокотемпературной фазой, устойчивой в области температур 1445—1535°С, имеет низкий ТКЛР (3.9 × 10⁻⁶ K⁻¹ в интервале температур 200—1300°С) и низкую теплопроводность (<3.0 Вт/(м K) при *t* > 300°С) [20].

Высокая температура плавления, низкая кислородная проницаемость, ТКЛР, близкий по значению к ТКЛР карбида кремния — все это делает силикаты иттрия превосходными компонентами для защиты материалов на основе карбида кремния от воздействия высоких температур в окислительной атмосфере [13–26].

Диаграмма состояния системы $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ (рис. 2) состоит из 11 полей устойчивости следующих фаз: I – область двух стекол; II – кристобалит; III – диорто- (пиро-) силикат иттрия ($Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$); IV – ортосиликат ($2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$); V – оксиортосиликат ($Y_2O_3 \cdot SiO_2$); VI – оксид иттрия (Y_2O_3); VII – алюминат иттрия ($2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$); VII – соединение типа перовскита ($Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$); IX –



Рис. 1. Диаграмма состояния иттрийсиликатной системы (Y2O3-SiO2) [22].

соединение типа граната $(3Y_2O_3 \cdot 5A1_2O_3); X - ко$ $рунд; XI – муллит <math>(3A1_2O_3 \cdot 2SiO_2)$. Тройных соединений в данной системе пока не обнаружено, эвтектическая температура составляет 1370– 1387°C [22]. На диаграмме состояния иттрийалюмосиликатной системы установлены восемь тройных точек, две из которых являются эвтектическими и шесть – реакционными.

Модифицированным твердофазным методом получен ряд составов иттрийалюмосиликатной и иттрийсиликатной систем (табл. 2).

Таблица 2. Исследуемые составы иттрийалюмосиликатной и иттрийсиликатной систем

Ofeenwayaa	С, мол. %				
Ооозначение	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
Y-33	33	_	67		
Y-50	50	_	50		
YAS-15	11.1	15.92	72.98		
YAS-30	20	30	50		

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

Процессы фазообразования и поведение прекурсоров при термической обработке в диапазоне 900–1400°С изучали с помощью рентгенофазового анализа (**РФА**) и термического анализа.

ДТА-кривые прекурсоров YAS-15 и YAS-30 представлены на рис. 3. Для состава YAS-15 наблюдается экзоэффект при температуре 1056°С, связанный с образованием α -модификации (α -Y₂Si₂O₇), которая при 1211°С переходит в β -модификацию (β -Y₂Si₂O₇). При температуре 1257°С кристаллизация высокотемпературной модификации оксиортосиликата иттрия X_2 -Y₂SiO₅ сопровождается значительным поглощением тепла. При температуре 1331°С образуется фаза муллита. При 1257°С β -Y₂Si₂O₇ полностью переходит в δ -Y₂Si₂O₇, что подтверждено наличием экзотермического эффекта, а при 1387°С образуется эвтектика. При температуре 1418°С остаточная стеклофаза размягчается и в ней растворяются кристаллические фазы.

Для состава YAS-30, содержащего 20 мол. % Y_2O_3 , пик, характерный для α -модификации дисиликата иттрия (α - $Y_2Si_2O_7$), зафиксирован при температуре 1085°С, т.е. сдвигался в сторону более высоких температур. При 1260°С начиналось



Рис. 2. Диаграмма состояния иттрийалюмосиликатной системы (Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂) [22].



Рис. 3. ДТА-кривые прекурсоров YAS-15 и YAS-30.



Рис. 4. Результаты термического анализа прекурсоров Y-33 и Y-50.

образование высокотемпературной модификации оксиортосиликата иттрия X_2 -Y₂SiO₅, а при температуре 1356°C образовывалась фаза иттрийалюминиевого граната. Температура 1418°C являлась температурой инвариантной точки, при которой твердые растворы силикатов иттрия полностью переходили в кристаллические фазы высокотемпературных модификаций: X_2 -Y₂SiO₅ и δ -Y₂Si₂O₇, образовывалась стеклофаза. Данный состав находится на диаграмме состояния вблизи инвариантной точки и в области кристаллизации силикатов иттрия и иттрийалюминиевого граната. При 1500 и 1507°C происходило растворение в образовавшейся стеклофазе всех кристаллических фаз.

Для прекурсоров Y-33 и Y-50 фазовые превращения проявлялись в диапазоне температур от 840.1 до 1320°С (рис. 4). Начало кристаллизации отмечено при 863.7 и 840.1°С для Y-33 и Y-50 соответственно. При температурах 1539.5 и 1621.9°С (для Y-33 и Y-50 соответственно) происходило растворение всех кристаллических фаз в образовавшейся стеклофазе.

Идентификацию образующихся кристаллических фаз проводили посредством РФА. Процесс кристаллизации начинается при температуре 900° С в образцах Y-33 и Y-50, отвечающих стехиометрическим составам Y₂Si₂O₇ и Y₂SiO₅ соответственно. После термообработки прекурсоров при 900° С в течение 5 ч структура остальных образцов в основном рентгеноаморфна, кристаллическая фаза присутствовала в незначительном количестве. При увеличении температуры термообра-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

ботки до 1000°С содержание аморфной фазы в большинстве образцов резко снижалось, что подтверждалось значительным сокращением на дифрактограммах диффузной области, появлением четких интенсивных линий соответствующих кристаллических фаз. В табл. 3 приведены обобщенные данные по кристаллизации исследованных иттрийсиликатных составов в интервале температур 900–1400°С.

После термообработки при 1400°С в течение 5 ч образец, содержащий 33 мол. % Y_2O_3 , стехиометрический состав дисиликата иттрия, становился однофазным и состоял из δ - $Y_2Si_2O_7$ (ASTM № 45-0043). При этом в интервале температур от 900 до 1400°С проходил переход α - $Y_2Si_2O_7 \rightarrow \delta$ - $Y_2Si_2O_7$.

При максимальном содержании $Y_2O_3 - 50$ мол. % (стехиометрический состав оксиортосиликата иттрия) – в области температур выше 900°С образовывалась низкотемпературная модификация $Y_2SiO_5(X_1, ASTM \mathbb{N} \ 21-1456)$, которая в интервале 1300–1400°С переходила в доминирующую высокотемпературную модификацию $Y_2SiO_5(X_2, ASTM \mathbb{N} \ 21-1458)$.

Одним из недостатков применяемого твердофазного метода являлось то, что в полученных продуктах после термообработки при 1400°С в течение 5 ч присутствовала фаза исходного оксида иттрия (менее 0.73 мас. % (по методу Ритвельда)), даже в образцах, содержащих 50 мол. % SiO₂. Для нивелирования данного недостатка предложено увеличить время термообработки прекурсоров до 24 ч при 1400°С. Однако значительного положи-

Температура	Состав					
термообработки, °С	Y-33	Y-50	YAS-15	YAS-30		
900	α-Y ₂ Si ₂ O ₇ , аморфная фаза	<i>X</i> ₁ -Y ₂ SiO ₅ , аморфная фаза	Аморфная фаза	Аморфная фаза		
1000	α-Y ₂ Si ₂ O ₇ , аморфная фаза	<i>X</i> ₁ -Y ₂ SiO ₅ , аморфная фаза	α-Y ₂ Si ₂ O _{7,} аморфная фаза	<i>X</i> ₁ -Y ₂ SiO ₅ , аморфная фаза		
1100	α-Y ₂ Si ₂ O ₇ , β-Y ₂ Si ₂ O ₇ , аморфная фаза	<i>X</i> ₁ -Y ₂ SiO ₅ , аморфная фаза	α-Y ₂ Si ₂ O ₇ , <i>X</i> ₁ -Y ₂ SiO ₅ , аморфная фаза	α -Y ₂ Si ₂ O _{7,} X_1 -Y ₂ SiO ₅ , аморфная фаза		
1200	α -Y ₂ Si ₂ O ₇ , β -Y ₂ Si ₂ O ₇ , аморфная фаза	<i>X</i> ₁ -Y ₂ SiO ₅ , аморфная фаза	lpha-Y ₂ Si ₂ O ₇ , eta-Y ₂ Si ₂ O ₇ , X_1 -Y ₂ SiO ₅ , аморфная фаза	lpha-Y ₂ Si ₂ O ₇ , eta-Y ₂ Si ₂ O ₇ , X_1 -Y ₂ SiO ₅ , аморфная фаза		
1300	$\begin{array}{l} \beta \text{-} Y_2 Si_2 O_7,\\ \delta \text{-} Y_2 Si_2 O_7 \end{array}$	$X_1 - Y_2 SiO_5, X_2 - Y_2 SiO_5$	$\beta - Y_2 Si_2 O_7,$ $\delta - Y_2 Si_2 O_{7,}$ $X_2 - Y_2 SiO_5$	$\beta - Y_2 Si_2 O_7,$ $\delta - Y_2 Si_2 O_7,$ $X_2 - Y_2 Si O_5$		
1400	δ -Y ₂ Si ₂ O ₇	X_2 -Y ₂ SiO ₅	Муллит, δ-Y ₂ Si ₂ O ₇ , X ₂ -Y ₂ SiO ₅ (1350°С)	$ \frac{\delta - Y_2 Si_2 O_{7,}}{Y_3 Al_5 O_{12,}} \\ X_2 - Y_2 Si O_5 \\ (1350^{\circ}C) $		

Таблица 3. Кристаллизация в системах Y_2O_3 – Al_2O_3 – SiO_2 и Y_2O_3 – SiO_2 при термообработке в интервале температур 900–1400 (1350)°C

тельного эффекта не обнаружили (содержание фазы оксида иттрия ~0.53 мас. % (по методу Ритвельда)) в связи с низкой скоростью диффузии, при этом зафиксирован рост кристаллитов.

Для определения ТКЛР образцов систем Y_2O_3 -SiO₂ и Y_2O_3 -Al₂O₃-SiO₂ порошки, полученные модифицированным твердофазным методом, измельчали в высокоскоростной шаровой мельнице до среднего размера частиц $D_{50} = 1.34$ мкм (рис. 5). Далее из них формовали образцы в виде штабиков с сечением 40 × 6 мм на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа. В качестве пластификатора использовали поливиниловый спирт в количестве 0.1 мас. %. После прессования образцы, полученные модифицированным твердофазным методом, сушили до постоянной массы, затем термообрабатывали при $t = 1400^{\circ}$ С (1350°С для YAS-15 и YAS-30) в течение 1 ч.

Значение ТКЛР подложки на основе SiC ККМ – 50.4×10^{-7} К⁻¹ (табл. 4). Значения ТКЛР образцов иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем находились в диапазоне (49.6–58.3) ×10⁻⁷ К⁻¹, что дает возможность создавать высокотемпературные покрытия на карбидокремниевом материале с высоким эксплуатационным ресурсом.

На основании результатов исследования физико-химических и теплофизических свойств порошков предложены составы защитных покрытий (табл. 5). Чтобы предотвратить растрескивание покрытия в процессе термического циклирования, состав слоев подбирали из расчета $\pm 10\%$ ТКЛР относительно значения ТКЛР нижнего слоя или подложки на основе SiC KKM.

Шликерно-обжиговым методом и атмосферно-плазменным напылением нанесены слои из материалов в соответствии с составами, представленными в табл. 5, и проведен их обжиг при тем-



Рис. 5. Гранулометрический состав измельченного порошка, полученного модифицированным твердофазным методом.

Образец	Кристаллические фазы	ТКЛР × 10 ⁷ , К ⁻¹ (200–1400°С)
KKM SiC	SiC	50.4
Y-33	δ -Y ₂ Si ₂ O ₇	49.6
Y-50	X_2 - Y_2 SiO ₅	58.3
YAS-15	Муллит, δ-Y ₂ Si ₂ O ₇ , <i>X</i> ₂ -Y ₂ SiO ₅	52.3 (1350°C)
YAS-30	δ -Y ₂ Si ₂ O _{7,} Y ₃ Al ₅ O ₁₂ , X ₂ -Y ₂ SiO ₅	55.7 (1350°C)

Таблица 4. Фазовый состав и значения ТКЛР образцов, спеченных при $t = 1400^{\circ}$ С

Таблица 5. Составы покрытий

Покрытие	Y-33	YAS-15	YAS-30	Y-50
1	1-й слой (25-35 мкм)	_	2 слой (35-45 мкм)	3-й слой (80-90 мкм)
2	1-й слой (25-35 мкм)	2-й слой (35-45 мкм)	-	3-й слой (80-90 мкм)
3	1-й слой (15-20 мкм)	2 слой (30-40 мкм)	3-й слой (15-25 мкм)	4-й слой (65-70 мкм)

пературе 1550°С в течение 1 ч с целью достижения равномерного однородного покрытия.

Типичная топография поверхности покрытия показана на рис. 6. Установлено, что для всех представленных составов характерна сплошная поверхность и однородная морфология покрытия, размер агломератов составлял 6–18 мкм. На поверхности наблюдались небольшие дефекты: трещины и поры с размерами 8–12 мкм.

В результате исследования микроструктуры сформированных образцов установлено, что в объеме покрытий 1 и 2 отчетливо наблюдались поры и трещины (рис. 7а, 7б). Вероятно, в покрытии 1 образование трещин и расслоение в объеме происходили из-за локальных напряжений, вызванных наличием фазы алюмоиттриевого граната, обладающей повышенным ТКЛР (82 × 10⁻⁷ K⁻¹). Во втором слое покрытия 2 также наблюдали поры (~2 мкм) и трещины между зернами дисиликата иттрия. Покрытие 3 обладало наиболее бездефектной структурой (рис. 7в), однако там присутствовали поры (размером 1–3 мкм), локализованные вблизи границ каждого слоя. Благодаря оптимально выбранным фазовому составу, т.е. согласованию значений ТКЛР каждого слоя многослойного покрытия, и толщине каждого слоя оно будет отличной защитой материала против воздействия окислительной среды.

Избыточная фаза дисиликата иттрия в YAS-15 и YAS-30, которая имеет тенденцию к трещинообразованию при работе и во время термического циклирования, склонна к выщелачиванию SiO₂ и разрушению поверхности посредством химических взаимодействий с окислительной средой. Такое выщелачивание создает микропористую структуру в покрытии, и изначально плотное покрытие



Рис. 6. Типичная морфология поверхности покрытия при разном увеличении.



Рис. 7. Микрофотографии покрытий после формирования на ККМ SiC: а – переходная зона от 2-го к 3-му слою, покрытие 1; 6 – переходная зона от 2-го к 3-му слою, покрытие 2; в – покрытие 3.

преобразуется в пористый слой раньше требуемого срока его службы.

Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) удалось установить химический состав каждого слоя покрытия 3. Основой нижнего слоя (толщина ≈45 мкм) являлся дисиликат иттрия Y₂Si₂O₇ с небольшими примесями иттрия, алюминия и кремния (до 5 ат. %). Размеры продолговатых зерен дисиликата иттрия не превышали 40 мкм. Также покрытие содержит мелкие светлые включения в зернах дисиликата иттрия, которые являлись зародышами моносиликата иттрия Y₂SiO₅. Нижняя часть среднего слоя (толщина ≈20 мкм) представляла собой плотно расположенные зерна муллита (примерный состав Al₆Si₂O₁₃), а в прослойках между ними находились области дисиликата иттрия Y₂Si₂O₇. Верхняя часть среднего слоя (толщина ≈20 мкм) обогащена зернами алюмоиттриевого граната, при этом в прослойках между ними находились области Y₂Si₂O₇. Верхний слой (толщина ≈60 мкм) характеризовался двумя основными фазами: дисиликатом иттрия Y₂Si₂O₇ и моносиликатом иттрия Y_2SiO_5 , размер зерен которых не превышал 10 мкм. Помимо этого, в слое присутствовали тонкие трещины, проходившие через обе фазы. Доля зерен моносиликата иттрия превышала 90 мас. %.

На рис. 8 представлены микрофотографии шлифов покрытий 2 и 3 после термической обработки при 1500°С в течение 100 ч. На снимках с общим видом покрытий отчетливо различаются три слоя: верхний, средний и нижний пористый слой, граничащий с керамической подложкой.

На микрофотографии покрытия 2 после термической обработки при 1500°С в течение 100 ч в окислительной среде наблюдали расслоение в области границы нижний слой/подложка (рис. 8в). Вследствие разницы (~10%) между значениями ТКЛР нижнего и верхних слоев покрытия в процессе термической обработки происходило трещинообразование в слоях, что приводило к активному окислению компонентов как покрытия, так и подложки. На границе нижний слой/подложка наблюдали зерна оксида кремния размером до 70 мкм.

Методом РСМА установили химический состав каждого слоя покрытия 3 (рис. 8б). Основой нижнего слоя (толщина \approx 40 мкм) являлся дисиликат иттрия Y₂Si₂O₇, в межзереном пространстве которого находилась фаза муллита При этом наблюдалось образование оксида кремния, размер зерен которого достигал 20 мкм, данные зерна преимущественно локализовались на границе подложка/нижний слой покрытия. Также, в связи с разложением дисиликата иттрия, наблюдали



500 мкм

Рис. 8. Микроструктура образцов после термообработки при 1500°С, 100 ч: а – с покрытием 3, б – результаты РСМА нижнего слоя покрытия 3, в – с покрытием 2.

дендритообразные участки, относившиеся к фазе оксида иттрия (рис. 8а). Средний слой толщиной \approx 35 мкм представлен плотно расположенными зернами муллита и алюмоиттриевого граната. Однако в образовавшихся пустотах и прослойках между зернами муллита находились области, обогащенные фазой дисиликата иттрия Y₂Si₂O₇. При этом в данной области происходило частичное разложение дисиликата иттрия с образованием



Время воздействия окислительной среды при 1500°С, ч

Рис. 9. Результаты исследования жаростойкости покрытия 3 при 1500°С в окислительной среде.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

оксида иттрия, а также мелких зерен моносиликата иттрия размером до 1.5 мкм. Верхний слой (толщина \approx 65 мкм) характеризовался двумя основными фазами: дисиликатом иттрия $Y_2Si_2O_7$ и моносиликатом иттрия Y_2SiO_5 . Однако размер областей, обогащенных дисиликатом иттрия, значительно увеличился и достигал 30 мкм. Это привело к образованию пор и трещин в верхнем слое покрытия. Доля зерен моносиликата иттрия снизилась до 83 мас. %.

При термической обработке при температуре 1500°С в окислительной среде наблюдали постепенную потерю массы образца с покрытием 3, после 100 ч воздействия при данных условиях потеря массы составила ~0.66% (рис. 9). При этом резкое изменение массы образца в ходе испытания наблюдалось в интервале от 60 до 70 ч температурного воздействия, потеря массы составила 0.15% относительно исходного значения. Это, вероятно, связано с агломерацией микротрещин и других дефектов структуры, образовавшихся в ходе термической обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения высокотемпературного покрытия на основе иттрийсиликатной и иттрийалюмосиликатной систем на карбидокремниевых подложках. Разработанное покрытие 3 является наиболее сплошным с минимальным количеством структурных дефектов, а также обладает повышенной жаростойкостью, потеря массы образца с покрытием 3 после термической обработки в течение 100 ч при 1500°C в окислительной среде составила 0.66%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Каблов Е.Н. Инновационные разработки ВИАМ ГНЦ РФ по реализации "Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года" // Авиац. материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3–33. https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33
- Naslain R., Christin F. SiC Matrix Composite Materials for Advanced Jet Engines // MRS Bull. 2003. V. 28. P. 654–658.
- Schmidt S., Beyer S., Knabe H. et al. Advanced ceramic Matrix Composite Materials for Current and Future Propulsion Technology Applications // Acta Astr. 2004. V. 55. P. 409–420.
- Dong J., Yang J., Kim H. et al. Oxidation Behavior of Silicon Carbide at 1200°C in Both Air and Water–Vapor-Rich Environments // Corros. Sci. 2014. V. 88. P. 416–422.
- Lee K. Current Status of Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics // Surf. Coat. Technol. 2000. V. 133–134. P. 1–7.
- Lu Y., Wang Y. Formation and Growth of Silica Layer Beneath Environmental Barrier Coatings under Water-Vapor Environment // J. Alloys. Compd. 2018. V. 739. P. 817–826.
- Eaton H., Linsey G. Accelerated Oxidation of SiC CMC's by Water Vapor and Protection Via Environmental Barrier Coating Approach // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2741–2747.
- 8. *Giampaolo T.* Gas Turbine Handbook: Principles and Practices. Lilburn: Fairmont, 2006. P. 437.
- Lee K., Fox D., Bansal N. Rare Earth Silicate Environmental Barrier Coatings for SiC/SiC Composites and Si₃N₄ Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 1705–1715.
- Jacobson N., Fox D., Smialek J. et al. Performance of Ceramics in Severe Environments. Cleveland: NASA Glenn Research Center, 2005. P. 1–14.
- Lee K., Fox D., Eldridge J. et al. Upper Temperature Limit of Environmental Barrier Coatings Based on Mullite and BSAS // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. P. 1299–1306.

- 12. *Hazel B.Th., Spitsberg I.* Thermal/Environmental Barrier Coating System for Silicon-Based Materials: Patent 7357994 US. 2005. P. 7.
- Fernandez-Carrion A., Allix M., Becerro A. Thermal Expansion of Rare-Earth Pyrosilicates // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 2298–2305.
- Nasiri N., Patra N., Horlait D. et al. Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. P. 589–596.
- Liddell K., Thompson D. X-ray Diffraction Data for Yttrium Silicates // Br. Ceram. Trans. J. 1986. V. 85. P. 17–22.
- 16. *Kolitsch U., Seifert H., Ludwig T. et al.* Phase Equilibria and Crystal Chemistry in the Y₂O₃−Al₂O₃−SiO₂ System // J. Mat. Res. 1999. V. 14. № 2. P. 447–455.
- Fukuda K., Matsubara H. Thermal Expansion of δ-Yttrium Disilicate // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 1. P. 89–92.
- Саркисов П.Д., Попович Н.В., Орлова Л.А. и др. Фазообразование в системе Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ и высокотемпературное применение силикатов иттрия // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2011. № 6. С. 2–8.
- Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А. и др. Влияние модифицирующих добавок на свойства системы Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1036-1042.
- Lebedeva Yu.E., Popovich N.V., Orlova L.A. et al. Sol-Gel Synthesis of Functionally Different Materials in the System Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ // Glass. Ceram. 2015. V. 71. № 11-12. P. 400-404. https://doi.org/10.1007/s10717-015-9697-3
- Aparicio M., Durán A. Yttrium Silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon–Silicon Carbide Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 1351– 1355.
- 22. Торопов И.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, Л.: Наука, 1965. С. 258.
- Courcot E., Rebillat F., Teyssandier F. Thermochemical Stability of the Y₂O₃-SiO₂ System // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 905–910.
- 24. *Рабухин А.И., Савельев В.Г.* Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений. М.: ИНФРА-М, 2004. С. 302.
- Sun Z., Li M., Zhou Y. Kinetics and Mechanism of Hot Corrosion of γ-Y₂Si₂O₇ in Thin-Film Na₂SO₄ Molten Salt // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 7. P. 2236– 2242.
- Webster J., Westwood M., Hayes F. Oxidation Protection Coatings for C/SiC Based on Yttrium Silicate // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 2345–2350.

УДК 546.776

АП-КОНВЕРСИОННЫЙ ЛЮМИНОФОР КВаҮ(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ В СИСТЕМЕ К₂MoO₄-BaMoO₄-Y₂(MoO₄)₃, ЛЕГИРОВАННЫЙ ЭРБИЕМ И ИТТЕРБИЕМ

© 2021 г. Н. М. Кожевникова*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия *e-mail nicas@binm.ru Поступила в редакцию 03.12.2020 г. После доработки 09.12.2020 г. Принята к публикации 29.12.2020 г.

Изучены фазовые отношения в субсолидусной области системы K_2MoO_4 – $BaMoO_4$ – $Y_2(MoO_4)_3$ по разрезам методами рентгенографического и дифференциального термического анализов, проведена триангуляция системы. Синтезирован тройной молибдат KBaY(MoO_4)₃, который кристаллизуется в моноклинной шеелитоподобной структуре (пр. гр. $P2_1/n$). При легировании ионами Er^{3+}/Yb^{3+} KBaY(MoO₄)₃ получен ап-конверсионный люминофор, обладающий антистоксовой люминесценцией в области 400–700 нм при возбуждении ИК-излучением ($\lambda_{возб} = 977$ нм). Синтезированный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа и колебательной спектроскопии.

Ключевые слова: фазовые равновесия, тройной молибдат, ап-конверсионная люминесценция, эрбий, иттербий

DOI: 10.31857/S0002337X21060063

введение

Молибдаты и вольфраматы, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы, структуры которых производны от шеелита, обладая низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, находят широкое применение в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, люминофоры, лазерные устройства, ап-конверсионные материалы, преобразующие излучение с низкой энергией в излучение с более высокой энергией [1–4].

Поиск перспективных соединений и создание на их основе полифункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ- и антистоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении, является актуальной задачей для материаловедения. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является легирование их ионами Er^{3+} , Yb³⁺, способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [5–18].

Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелочноземельных элементов катионами различных природы и размеров, которые заселяют кристаллографические позиции каркаса структуры и ее полости. Широкий изоморфизм катионов различной природы приводит к дисбалансу зарядов в структуре шеелита вследствие геометрических особенностей расположения ближайших полиэдров, возникновения локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать оптические свойства фаз. Такие особенности строения шеелитоподобных молибдатов определяют перспективы их использования в качестве люминесцентных и лазерных материалов, химических сенсоров, ап-конверсионных материалов, что определяет интенсивные теоретические и экспериментальные исследования этой группы неорганических соединений [1-4, 14-16].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, стронциевых соединений $M(Ca)SrLn(MoO_4)_3$ (M = K, Rb, Cs; Ln = Nd, Sm, Eu, Gd) [6, 15]. Возможность других комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы — изучение фазовых равновесий в субсолидусной области системы



Рис. 1. Фазовые отношения в системе K_2MoO_4 -Ва MoO_4 - $Y_2(MoO_4)_3$ при 800°С.

 K_2MoO_4 —BaMoO₄— $Y_2(MoO_4)_3$, синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного молибдата KBaY(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ с шеелитоподобной структурой и изучение его люминесцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе K_2MoO_4 –BaMoO₄– $Y_2(MoO_4)_3$ служили предварительно синтезированные твердофазным способом K_2MoO_4 , BaMoO₄ и $Y_2(MoO_4)_3$ из K_2CO_3 , BaCO₃, Y_2O_3 и MoO₃ в интервале температур 400–650°C с многократными промежуточными перетираниями через каждые 20–30 ч. Время прокаливания при каждой температуре составляло 100–120 ч. После обжига образцы медленно охлаждали вместе с печью. Неравновесные образцы отжигали дополнительно; равновесие считали достигнутым, если фазовый состав образцов оставался неизменным при двух последовательных отжигах.

Продукты синтеза идентифицировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Cu K_{α} -излучение). Расчет рентгенограмм проводили с использованием программ "Рентген". Колебательные спектры поликристаллических образцов KBaY(MoO₄)₃ зарегистрированы на спектрометрах Bruker FT-IR и Specord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области 1.06 мкм (геометрия обратного рассеяния, разрешение 3–5 см⁻¹). Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с KBr. Для приготовления изотопозамещенных по молибдену образцов использовали оксиды ${}^{92}MoO_3$ и ${}^{100}MoO_3$ с содержанием основного изотопа не менее 95%.

Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ (скорость подъема температуры 10°С/мин, навеска 0.3–0.4 г).

Для введения различных концентраций ионаактиватора оксид иттрия в KBaY(MoO₄)₃ эквимолярно заменялся на оксиды эрбия и иттербия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1–6 мол. % Er_2O_3 и 1–9 мол. % Yb_2O_3 .

Спектры люминесценции образцов люминофора с различной концентрацией ионов эрбия и иттербия – KBaY_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}(MoO₄)₃, KBaY_{0.95}Er_{0.01}Yb_{0.04}(MoO₄)₃ KBaY_{0.90}Er_{0.01}Yb_{0.09}(MoO₄)₃ – измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод ($\lambda_{возб} = = 977$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе $K_2MoO-BaMoO_4-Y_2(MoO_4)_3$ изучено методом перекрещивающихся разрезов в области 450–800°С. Исследование системы $K_2MoO_4-BaMoO_4-Y_2(MoO_4)_3$ проведено в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограняющих двойных системах. На второй стадии изучали выявленные квазибинарные до 800°С разрезы, что позволило провести триангуляцию системы. На рис. 1 представлены фазовые отношения в системе $K_2MoO_4-BaMoO_4-Y_2(MoO_4)_3$.

В ограняющей двойной системе K_2MoO_4 — $Y_2(MoO_4)_3$ установлено образование молибдатов состава 1 : 1, 5 : 1, кристаллизующихся в различных структурных типах [1, 6, 14]. При взаимодействии K_2MoO_4 с Ва MoO_4 зафиксировано образование двойного молибдата $K_2Ba(MoO_4)_2$, обладающего структурой пальмиерита. В системе $BaMoO_4$ — $Y_2(MoO_4)_3$ синтезирован молибдат $BaY_2(MoO_4)_4$, принадлежащий слоистой шеелитоподобной структуре с моноклинным искажением (пр. гр. C2/c) [2].

Наиболее подробно (через 1–2 мол. %) изучено взаимодействие на разрезе $BaMoO_4$ – $KY(MoO_4)_2$, где установлено образование тройного молибдата $KBaY(MoO_4)_3$ при 650–750°С. Для достижения равновесия необходимо прокаливание реакционных смесей в течение 150–170 ч с промежуточной гомогенизацией.

Для системы K_2MoO_4 —Ba MoO_4 — $Y_2(MoO_4)_3$ квазибинарными разрезами являются: $KY(MoO_4)_2$ — $KBaY(MoO_4)_3$, $K_2Ba(MoO_4)_2$ — $KBaY(MoO_4)_3$, $K_2Ba(MoO_4)_2$ — $KY(MoO_4)_2$, Ba MoO_4 — $KBaY(MoO_4)_3$, Ba $Y_2(MoO_4)_4$ — $KBaY(MoO_4)_3$, Ba $Y_2(MoO_4)_4$ — $KY(MoO_4)_2$.



Puc. 2. Рентгенограммы α-KSm $(MoO_4)_2$ (*1*), KBaSm $(MoO_4)_3$ (*2*), KBaY $(MoO_4)_3$ (*3*).

Методом РФА установлено, что в тройном молибдате KBaY(MoO₄)₃ растворяется 4 мол. % BaMoO₄, растворимость тройного молибдата в BaMoO₄ составляет 13 мол. %. Системы K₂Ba(MoO₄)₂-KBaY(MoO₄)₃ и BaY₂(MoO₄)₄-KBaY(MoO₄)₃ характеризуются двухфазными областями, они эвтектические с областью гомогенности тройной фазы до 3 мол. %. Растворимость КУ(МоО₄)₂ в KBaY(MoO₄)₃ составляет 4.0 мол. %, в KY(MoO₄)₂ растворяется не более 1.5 мол. % KBaY(MoO₄)₃. Разрез $K_2Ba(MoO_4)_2 - K_5Y(MoO_4)_4$ не является квазибинарным из-за термической неустойчивости фазы К₅Y(MoO₄)₄, которая плавится инконгруэнтно при 715°С. Разрез К₂Ва(MoO₄)₂-КҮ(MoO₄)₂ является простым эвтектическим без заметной растворимости компонентов.

Рентгенографическое исследование показало, что тройной молибдат KBaY(MoO₄)₃ имеет шеелитоподобную структуру с моноклинным искажением и проявляет большое сходство в расположении наиболее интенсивных линий на рентгенограмме с α -KSm(MoO₄)₂, что свидетельствует об общности структурных мотивов тройного и двойного молибдатов. Для сравнения на рис. 2 приведены рентгенограммы α-KSm(MoO₄)₂ и KBaSm(MoO₄)₃. Рентгенограммы KBaSm(MoO₄)₃ и KBaY(MoO₄)₃ проиндицированы в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n$, Z = 9). Соединения изоструктурны между собой, а также двойному молибдату α -KSm(MoO₄)₂ и принадлежат к структурному типу моноклинно искаженного шеелита. Структуру KBaY(MoO₄)₃ можно рассматривать как результат гетеровалентного замещения щелочноземельного элемента в структуре шеелита по схеме: $2Ba = K^+ + Y^{3+}$. Параметры кристаллической решетки КВаҮ(МоО₄)₃ равны: a = 12.169(3) Å, b = 11.807(2) Å, c = 16.933(3) Å, $\beta =$ = 94.90(3)°, V = 2419.1 Å³. Плавится KBaY(MoO₄)₃



Рис. 3. Результаты термического анализа KBaY(MoO₄)₃.

инконгруэнтно при 985°С, не претерпевая полиморфных превращений (рис. 3).

Измеренные значения колебательных частот ИК- и КР-спектров KBaY(MoO₄)₃, KBaSm(MoO₄)₃, α -KSm(MoO₄)₂ приведены в табл. 1. Здесь же даны частоты колебаний BaMoO₄ и их отнесение к внутренним колебаниям групп MoO₄ и колебаниям кристаллической решетки (либрационным колебаниям MoO₄-групп (*R*) и трансляционным колебаний различных подрешеток кристалла (*T*)) [6, 19].

Представленные данные свидетельствуют о близости колебательных спектров BaMoO₄ и KBaY(MoO₄)₃, KBaSm(MoO₄)₃, α -KSm(MoO₄)₂, позволяющей дать удовлетворительную интерпретацию. Имеющиеся различия обусловлены изменениями в межатомных расстояниях и, как следствие, в энергиях связей Мо-О при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях. Так, границы области частот валентных колебаний групп МоО₄ заметно расширяются как в высокочастотную, так и в низкочастотную стороны, а число измеренных в этой области частот втрое больше, чем в спектре ВаМоО₄. Увеличение числа полос связано с понижением симметрии групп МоО₄, полным снятием вырождения трижды вырожденных колебаний и проявлением резонансного взаимодействия колебаний трансляционно-неэквивалентных групп МоО₄.

В измеренных спектрах увеличивается число либрационных колебаний MoO₄-групп, активных в ИК-спектрах. Их частоты практически не меняются по ряду исследованных соединений и близки соответствующим частотам BaMoO₄. Число наблюдаемых полос трансляционных колебаний отвечает предполагаемому теорией.

КОЖЕВНИКОВА

	ν, cm ⁻¹							
KBaY(MoO ₄) ₃		KBaSm(MoO ₄) ₃		α -KSm(MoO ₄) ₂		BaMoO ₄		Отнесение
КР	ИК	KP	ИК	KP	ИК	KP	ИК	
935	934	934		944	925	891		
920	916	919	915	929				ν_1
896		895		888				
868	855	867						
				869	845			
839		838	840	840		838	830	
816		815		815				
802	800		800	803		792		
772	758	774	760	795	795			ν ₃
747		746		767				
		737		746	760			
	680		682		682			
	474				455			
			417		417			
	385		386		386	360	371	
386	353	385	352	383	352	346		ν_2
362		364		332				
	326		327		327			
	316		300		300	325	324	
				320				ν_4
320	284	322	286		286		292	
								v ₂
			210		210			
227		229						R
					187			
						189		
				176			154	Т
				154	157			
				100	139	143		R
					125	136		R
								R
							105	
						107		Т
						76		
						79		Т

Таблица 1. Частоты колебаний в КР- и ИК-спектрах KBaYLn(MoO₄)₃, BaMoO₄

Соответствующие частоты в ряде случаев претерпевают закономерные изменения в ходе замещения катионов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в трансляционных колебаниях KBaY(MoO₄)₃, KBaSm(MoO₄)₃, α -KSm(MoO₄)₂ в равной степени участвуют все катионы (рис. 4). Имеющее место понижение симметрии кристаллической решетки при гетеровалентном замещении катионов в структуре шеелита связано с искажениями молибден-кислородных тетраэдров.

Образцы люминофора $KBaY_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}(MoO_4)_3$ (1), $KBaY_{0.95}Er_{0.01}Yb_{0.04}(MoO_4)_3$ (2), $KBaY_{0.90}Er_{0.01}Yb_{0.09}(MoO_4)_3$ (3) обладают эффек-





тивной ап-конверсионной люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением (рис. 5). Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния иона эрбия-акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции KBaY(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ [7–13, 17, 18].

Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{возб} = 977$ нм) в спектрах ап-конверсионной люминесценции можно объяснить следующим образом. После двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er^{3+} до уровня ${}^{4}F_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней ${}^{2}H_{11/2}$, ${}^{4}S_{3/2}, {}^{4}F_{9/2}, {}^{4}I_{9/2},$ что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 400-700 нм [7-13]. Спектр люминесценции обладает сильной полосой излучения при 525 нм, полосой средней интенсивности при 550 нм в зеленой области и двумя слабыми полосами излучения при 655 нм в красной области спектра. Полосы излучения при 525 и 550 нм в зеленой области спектра соответствуют переходам ${}^{2}H_{11/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ и ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$ в ионах Ег³⁺, а излучение при 655 нм в красной области спектра связано с переходом ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Полоса при 490 нм соответствует переходу ${}^{4}F_{7/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$. Полоса излучения при 410 нм обусловлена переходом ${}^{2}H_{9/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$.



Рис. 5. Спектры люминесценции образцов люминофора KBaY(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ с разной концентрацией ионов-активаторов: KBaY_{0.97}Er_{0.01}Yb_{0.02}(MoO₄)₃ (*1*), KBaY_{0.95}Er_{0.01}Yb_{0.04}(MoO₄)₃ (*2*), KBaY_{0.90}Er_{0.01}Yb_{0.09}(MoO₄)₃ (*3*) ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм).

Ионы-активаторы Er³⁺ являются центрами люминесценции люминофора, а сенсибилизируюшее действие ионов Yb³⁺ увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb³⁺ к Er³⁺ и более высокому коэффициенту поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Механизмом возбуждения ${}^{2}H_{9/2}$ -уровня может быть перенос энергии от возбужденного состояния Yb³⁺ на уровень ${}^{4}F_{9/2}$ иона ${\rm Er}^{3+}$, поскольку разность энергий между уровням
и ${}^4F_{9/2}$ и ${}^2H_{9/2}$ близка к энергии возбужденного иона иттербия [8–11]. Вследствие низкой населенности уровня ${}^{4}F_{9/2}$ наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного ${}^{4}S_{3/2}$ -уровня через перенос энергии от иона Yb³⁺ с последующим распадом этих высоко лежащих уровней в ${}^{2}H_{9/2}$ [8–13]. При переходе с высоко лежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция.

Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов Yb³⁺: Er³⁺, равным 9 : 1 (рис. 5, спектр 3), другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия являются неоптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствует повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на штарковскую структуру основного и возбужденного уровней ионов-активаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы K_2MoO_4 —Ba MoO_4 —Y₂(MoO₄)₃ по разрезам в интервале температур 450—800°С. Синтезирован тройной молбдат KBaY(MoO₄)₃, кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/n, Z=9$). Проведена триангуляция системы при 800°С.

Получен ап-конверсионный люминофор на основе тройного молибдата, активированного ионами эрбия и иттербия KBaY(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ при различном соотношении концентраций ионов активаторов. Оптимизировано соотношение концентраций ионов эрбия и иттербия, высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов Yb³⁺: Er³⁺, равным 9 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия являются неоптимальными. Изучены его люминесцентные свойства. Люминофор KBaY(MoO₄)₃:Er³⁺/Yb³⁺ может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-излучения в видимое, в цветных дисплеях, в биомедицинской диагностике, в приборах оптической связи.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0339-2016-007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А.* Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
- Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V. et al. Na_{2/7}Gd_{4/7}MoO₄: a Modulated Scheelite-Type Structure and Condactivity Properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313–5324. https://doi.org/10.1021/ic300221m
- 3. *Раскина М.В., Морозов В.А., Павленко А.В. и др.* Структура и люминесцентные свойства твердых растворов Sm_{2-x}Eu_x(MoO₄)₃ // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 89–97. https://doi.org/10.7868/S0044457X15010122
- Золотова Е.С., Рахманова М.И., Соколов В.В., Усков Е.М. Влияние висмута и кальция на интенсивность люминесцеции люминофора NaY_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ // Неорган. материалы. 2011. T. 47. № 11. С. 1368–1371.
- Каминсий А.А. Спектроскопия кристаллов. М.: Наука, 1975. 255 с.

- Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
- Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излучений в области 0.8–1.3 мкм // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
- Овсянкин В.В., Феофилов П.П. Кооперативная сенсибилизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
- Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V. et al. Up-conversion Quantum Yields of SrF₂:Yb³⁺,Er³⁺Sub-micron Particles Prepared by Precipitation in Water Solution // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598–604.
- 10. Озель Ф.Е. Материалы и устройства, использующие антистоксовые люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
- Auzel F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
- Lyapin A.A., Ermakov A.S., Kuznetsov S.V. et al. Upconversion Luminescence of CaF₂-SrF₂-ErF₃ Single Crystals Upon 1.5 μm Laser Excitation // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1410. 012086. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012086
- Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4–65.
- Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
- Kozhevnikova N.M., Korsun V.P., Mursakhanova I.I., Mokhosoev M.V. Luminescence Materials Based on Re Molybdates // J. Rare Earth. 1991. V. 2. P. 845–849.
- Jiang Y., Liu Y., Liu G., Dong X., Wang J., Yu W., Dong Q. Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis of Octahedral Structured NaGd(MoO₄)₂:Eu³⁺/Tb³⁺ and Tunable Photoluminescent Properties // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 1865–1870. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.03.043
- Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартту К., Беналлул П. Инфракрасная люминесция соединений Y₂O₂S:Er³⁺ и Y₂O₃:Er³⁺ // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
- Грузинцев А.Н. Антистоксовая люминесценция Y₂O₃:Er³⁺// Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. C. 64–69. https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084
- Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичев В.В. Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.

УДК 546.72+546.185+546.26+541.13+544.6.076.324.4

КОМПОЗИТЫ LiFePO₄ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ ДЛЯ КАТОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ВЫСОКОЙ МОЩНОСТИ

© 2021 г. И. А. Стенина^{1, *}, П. В. Минакова^{1, 2}, Т. Л. Кулова³, А. В. Десятов⁴, А. Б. Ярославцев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

 2 Школа на Юго-Востоке им. Маршала В.И. Чуйкова, Таможенный проезд, 4, Москва, 111033 Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,

Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

⁴Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: irina_stenina@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2020 г. После доработки 26.01.2021 г. Принята к публикации 27.01.2021 г.

С помощью простого и технологичного подхода получены композиты на основе фосфата лития-железа со структурой оливина с углеродным покрытием, включающим 5-10% углеродных нанотрубок или наночешуек. Полученные с использованием механохимической активации материалы характеризуются несколько меньшим размером частиц. При этом их электропроводность возрастает на несколько порядков, достигая для лучших образцов 8.7×10^{-2} См/см. Кроме того, полученные материалы характериалы характеризуются существенным повышением электрохимической емкости при обратимой деинтеркаляции лития, что особенно ярко проявляется при высоких скоростях заряда и разряда аккумулятора. Лучшими характеристиками отличаются композиты с углеродными нанотрубками. Так, при плотностях тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г разрядная емкость LFP/C/10УHT-500 составляет 120, 97, 78 и 57 мАч/г соответственно, тогда как для исходного LFP/C эти значения составляли 70, 63, 43 и 30 мАч/г. Причиной такого эффекта является уменьшение размера частиц и формирование сетки высокопроводящих контактов между частицами катодного материала. При этом не наблюдается четкой корреляции электрохимической емкости композитов с удельной площадью поверхности или электрохимической.

Ключевые слова: катодные материалы, литий-ионные аккумуляторы, фосфат лития-железа, углеродное покрытие, углеродные нанотрубки, электрохимическая емкость, механохимическая активация

DOI: 10.31857/S0002337X21060105

введение

Энергия является одним из самых старых и в то же время самых востребованных продуктов, потребление которого до недавнего времени удваивалось за 30 лет. В последние годы наблюдается интенсивное продвижение возобновляемых источников энергии, таких как солнечные батареи, ветрогенераторы [1-3]. Для обеспечения бесперебойного энергоснабжения необходимо также использовать накопители энергии, наиболее значимыми среди которых являются металл-ионные аккумуляторы, редокс-батареи и водородный цикл [4, 5]. В отличие от интенсивно развивающихся двух последних технологий литий-ионные аккумуляторы уже прочно вошли в нашу жизнь. В состав металл-ионных аккумуляторов входят электродные материалы и электролит [6–8]. Наряду с жидкими и гелиевыми электролитами, содержащими соль лития и апротонный растворитель [9], интенсивно разрабатываются твердые [10, 11] и полимерные электролиты [12, 13]. В то же время существенно большее внимание уделяется разработке катодных и анодных материалов, определяющих энергоемкость аккумуляторов [14, 15]. Катодные материалы обычно отличаются меньшей электрохимической емкостью, поэтому их вклад в емкость аккумулятора чаще всего является доминирующим [16].

Одними из наиболее перспективных катодных материалов являются фосфаты и силикаты лития с переходными металлами (LiMXO₄, где X = P, Si,

a M = Fe, Mn, Co, Ni), среди которых наиболееизвестен фосфат лития-железа состава LiFePO₄, далее обозначенный как LFP [16]. Среди его преимуществ можно отметить низкую стоимость, стабильность, экологическую безопасность, а также малое изменение объема при циклировании (4.5%). Его теоретическая емкость составляет 170 мАч/г [17, 18]. Основным недостатком LFP является низкая электронная и, особенно, ионная проводимость [19]. Это препятствует достижению высокой, близкой к теоретической, электрохимической емкости. Решить эту проблему позволяют гетеровалентное замещение части ионов железа [20-22], получение наноразмерных [16, 23-25] и композиционных материалов с углеродом [26-28].

Углеродные покрытия часто формируют пиролизом различных органических соединений в ходе синтеза [29-32]. Это обеспечивает стабилизацию наночастиц электродных материалов [33, 34]. В то же время значительный интерес исследователей в последние годы привлекают композиты LFP с графеном [35, 36] и, особенно, с углеродными нанотрубками [37-43]. Однако получение однофазного LFP одновременно с углеродными нанотрубками или графеном затруднено, поскольку для этого требуются разные условия. Кроме того, в металл-ионных аккумуляторах часто используются и агломераты графитоподобных материалов с высокими пористостью и площадью поверхности, характеризующиеся неупорядоченным расположением слоев. Такие материалы часто называют твердым углеродом [44]. Как правило, углеродные материалы вводятся в реакционную смесь для синтеза LFP. Представляется целесообразным получение таких композитов с использованием более простого и технологичного подхода – механохимической активации. Последняя может привести к некоторому уменьшению размера частиц LFP, более равномерному покрытию и лучшему связыванию частиц катодного материала с наноразмерными модификациями углерода.

Механохимическую обработку обычно используют для активации прекурсоров при синтезе композитов углерода и LFP или его аналогов с последующим термолизом [45–49]. Есть сведения о том, что использование такого подхода приводит к улучшению электронной проводимости и циклируемости полученных композитов [50, 51]. Отметим также, что в случае натриевого аналога со структурой маричита механохимическая активация позволяет получить частично аморфизированный продукт, проявляющий высокую электрохимическую емкость [52]. При этом исследователи не проводили механохимический синтез композитов с одно- или двумерными углеродными материалами. Целью данной работы являлся синтез катодных материалов на основе LFP с графитоподобным углеродным покрытием и углеродных нанотрубок или наночешуек с использованием механохимической активации, а также исследование их электрохимических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углеродные нанотрубки (УНТ) и наночешуйки (УНЧ) получали методом химического осаждения из паровой фазы в проточном реакторе на фиксированном слое катализатора (MgO и Со/МдО для синтеза УНЧ и УНТ соответственно) при 750-850°С. В качестве реакционного газа использовали смесь СН₄ + Н₂. Шихту промывали раствором соляной кислоты для удаления катализатора, затем тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при 90-100°С до постоянной массы [53]. Сходным образом получали аналоги УНТ и УНЧ, допированные азотом (N-УНТ и N-УНЧ), используя в качестве реакционного газа ацетонитрил. По сути, частицы УНЧ представляют собой агломераты неупорядоченно упакованных слоев графена, которые могут разрушаться при механохимической активации материала, формируя графеноподобные включения в покрытии катодного материала.

Фосфат лития-железа синтезировали из нитрата железа(III) (Sigma-Aldrich, >98%), нитрата лития (Sigma-Aldrich, >99%) и дигидрофосфата аммония (Sigma-Aldrich, >98%), стехиометрические количества которых растворяли в минимальном количестве воды. Полученный раствор выдерживали при 70°С при постоянном перемешивании до образования гомогенной суспензии, которую далее нагревали при 300°С в течение 6 ч. Для нанесения углеродного покрытия на фосфат лития-железа (LFP/C) полученный прекурсор LFP перетирали с сахарозой (25 мас. %) и отжигали при 600°С в течение 10 ч в инертной атмосфере (Ar).

Композиционные материалы на основе LFP/С и различных углеродных наноматериалов получали путем их непосредственного механического смешения. Количество углеродного наноматериала составляло 5 и 10 мас. % по отношению к LFP/С. Далее полученные композиты подвергали механической обработке в планетарной мельнице Fritch Pulverisette 7 classic line с использованием агатовых размольных стаканов и шаров в этаноле. На основании данных [54] о влиянии интенсивности помола на электрохимические характеристики фосфата лития-железа помол проводили в течение 8 ч при скорости 500 об./мин в режиме: вращение – 3 мин, пауза – 2 мин. В обозначении образца указаны углеродный материал, его количество (в мас. %), интенсивность помола (об./мин), например: LFP/C/5УНТ-500.

Образец	Размер частиц, нм	Электронная проводимость, См/см
LFP/C	49	4.6×10^{-7}
LFP/C/5YHT-500	33	5.0×10^{-4}
LFP/C/10YHT-500	37	5.9×10^{-3}
LFP/C/5N-YHT-500	33	1.7×10^{-5}
LFP/C/10N-YHT-500	36	6.7×10^{-3}
LFP/C/5УHЧ-500	42	6.9×10^{-3}
LFP/C/10УHЧ-500	45	8.7×10^{-2}
LFP/C/5N-УНЧ-500	43	6.8×10^{-5}
LFP/C/10N-YH4-500	46	4.4×10^{-3}

Таблица 1. Размер частиц (ОКР) и электронная проводимость композитов LFP/C с УНТ/УНЧ

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2200 (излучение Cu K_{α}) с использованием пакета программ Rigaku Application Data Processing. Размер частиц (область когерентного рассеяния (**ОКР**)) оценивали по уширению линий рентгенограмм по формуле Шеррера, используя в качестве стандарта LaB₆.

Содержание углерода, определенное на элементном анализаторе EuroVektor EA3000, для полученных композитов LFP/C составляет $5.5 \pm 0.1\%$.

Морфологию полученных материалов изучали на сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) Carl Zeiss NVision 40.

Электронную проводимость измеряли на постоянном токе с помощью импедансметра Z500 PRO (Элинс, Россия) при 25°С на цилиндрических таблетках с серебряными электродами.

Электрохимическое тестирование полученных композитов проводили в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов от 2.5 до 4.1 В при плотностях тока 20-3200 мА/г с использованием зарядно-разрядного стенда ЗРУ 50 мА-10 В в герметичных трехэлектродных ячейках. Последние собирали в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона, используя в качестве сепаратора нетканый полипропилен. Электролитом служил 1M раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1:1:1). Электродную пасту готовили смешением композита на основе LFP/С (88%) и сажи (10%), используя в качестве связующего поливинилиденфторид (2%), предварительно растворенный в N-метилпирролидоне. Полученную массу наносили на сетку из нержавеющей стали (толщина слоя 10-15 мг/см²) и прессовали под давлением 0.1 ГПа, затем сушили при 120°С в вакууме в течение 10 ч. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали металлический литий. Электрохимические емкости приведены в расчете на фосфат лития-железа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы некоторых полученных композитов LFP/С и используемых углеродных наноматериалов представлены на рис. 1. Все линии на рентгенограммах принадлежат орторомбической модификации фосфата лития-железа (PDF-2, № 40-1499). Широкая и слабая линия с максимумом в области 20 ~ 24°-26°, соответствующая кристаллографической плоскости (002) графена [55] или УНТ [56] и присутствующая на рентгенограммах углеродных наноматериалов, по всей видимости, маскируется интенсивным рефлексом 111 фосфата лития-железа. Уменьшение размера частиц всех образцов, подвергавшихся механической обработке, отражается в некотором уширении линий на рентгенограммах. Рассчитанные на основании этих данных значения ОКР приведены в табл. 1. Следует отметить, что с уменьшением содержания наноразмерных форм углерода сокрашается размер частиц. Можно полагать, что более пластичные углеродные материалы в данном случае выступают в роли буфера, демпфирующего удары шаров. Кроме того, увеличению размера частиц способствует и замена УНТ на УНЧ (табл. 1).

Авторы [51] отметили, что удельная поверхность, связанная с объемной пористостью, оказывает наибольшее влияние на электрохимические свойства композитов состава LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄/C. С этой точки зрения определенными преимуществами должны обладать композиты, в состав которых входят УНЧ, удельная площадь поверхности которых составляет 1198 и 1028 м²/г для УНЧ и N-УНЧ соответственно, тогда как для УНТ и N-УНТ соответствующие значения были заметно ниже: 598 и 287 м²/г. Причиной этого эффекта является высокая внутренняя пористость УНЧ. В результате этого удельная площадь поверхности композитов, содержащих 5% УНЧ, составила 95-97 м²/г, а с 10% УНЧ – 127–132 м²/г, тогда как для материалов, содержащих 5 и 10% УНТ, она составила 60-



Рис. 1. Рентгенограммы композитов на основе фосфата лития-железа и углеродных наноматериалов: LFP/C (1), LFP/C/5VHT-500 (2), LFP/C/5N-УHT-500 (3), LFP/C/5VHY-500 (4), LFP/C/5N-УHY-500 (5).

62 и 73-75 м²/г соответственно. Для исходного фосфата лития-железа с углеродным покрытием это значение составило 53 м²/г.

Данные электронной микроскопии также подтверждают сделанный вывод об уменьшении среднего размера частиц LFP, хотя после помола все еще сохраняются и отдельные их сростки (рис. 2). При этом на полученных микрофотографиях на поверхности LFP/C УНТ не видны (рис. 2а, 2б). Стоит отметить, что для композитов на основе титаната лития. не содержаших углеродного покрытия, они наблюдались отчетливо [57]. По всей видимости, в данном случае наличие углеродного покрытия на частицах фосфата лития-железа маскирует УНТ за счет их внедрения в углеродную оболочку. В композитах LFP/C с УНЧ и их гетерозамещенными аналогами на фоне измельченных частиц фосфата лития-железа наблюдаются крупные (до 2 мкм) агломераты УНЧ (на микрофотографиях, полученных в режиме отраженных электронов, им соответствуют более темные области (рис. 2г)).

Известно, что для достижения высокой электрохимической емкости катодный материал должен отличаться высокой скоростью процессов интекаляции/деинтеркаляции лития, которые осуществляются за счет одновременного переноса ионов лития и электронов в частицах катодного материала [16]. Задачей углеродного покрытия, наносимого на частицы LFP, является обеспечение быстрой диффузия лития по межзеренным границам. Поэтому одним из ключевых факторов для достижения работоспособности катодных материалов, особенно при высокой плотности тока, является высокая электронная проводимость, которая в определенной мере должна отражать формирование непрерывной проводящей сетки, обеспечивающей перколяцию в данном материале [28]. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что помол с углеродными наноматериалами приводит к отчетливо выраженному повышению электронной проводимости полученных композитов на несколько порядков. Максимальные значения проводимости наблюдались для образца LFP/C/10УНЧ-500, для которого проводимость возрастала почти в 1.9 × 10⁵ раз (табл. 1). Стоит отметить, что вопреки тому, что допирование УНТ и УНЧ азотом обычно приводит к повышению электропроводности углеродных наноматериалов, в нашем случае для полученных композитов эффект оказывается обратным. В то же время можно полагать, что при этом должно наблюдаться более плотное сцепление частиц LFP с углеродными наноматериалами за счет присутствия на поверхности последних полярных фрагментов [57].

Данные по циклированию некоторых композитов LFP/C с УНТ и УНЧ представлены на рис. 3. Зарядно-разрядные кривые весьма типичны для материалов на основе фосфата лития-железа и характеризуются отчетливо выраженным плато с потенциалом 3.4 В относительно литиевого элек-


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов LFP/C/10УНТ-500 (а), LFP/C/10N-УНТ-500 (б), LFP/C/5УНЧ-500 (в, г) во вторичных (а–в) и отраженных электронах (г).

трода. Формирование нанокомпозитов позволяет заметно повысить электрохимическую емкость при плотности тока 20 мА/г. Для исходного композита LFP/C она составляет 132 мАч/г, а для материалов, подвергавшихся совместному помолу с УНТ, достигает 141–146 мАч/г. В то же время емкость материала LFP/C/5УНЧ-500 при первом циклировании составила 164 мАч/г, что достаточно близко к теоретической емкости. Немного уступает ему LFP/C/5N-УНЧ-500. Из представленных данных также отчетливо видно, что для исходного композита LFP/C деградация материала при циклировании выражена более ярко.

Наибольший интерес представляет циклирование исследуемых композиционных материалов при высоких плотностях тока. Именно этот параметр характеризует возможность получения на их основе аккумулятора с высокой мощностью, способного быстро заряжаться. С повышением плотности тока области, соответствующие плато, характеризуются все большим наклоном, что обусловлено ростом омического вклада (*IR*) в потенциал заряда (разряда), который повышается с ростом плотности тока и толщины слоя формирующейся на поверхности материала фазы (FePO₄ в процессе заряда аккумулятора и LiFePO₄ в процессе его разряда). При этом емкость исходного композита LFP/С все больше уступает емкости композитов, полученных при помоле с наноразмерными углеродными материалами (рис. 3). Отметим что этот эффект обусловлен в первую очередь тем, что с ростом внутреннего сопротивления катодного материала омический вклад в потенциал заряда и разряда резко возрастает и система достигает предельного потенциала, при котором процесс заряда останавливается, когда электрохимические превращения успевают пройти лишь в тонком приповерхностном слое частиц LFP/C. Именно этот фактор приводит к падению электрохимической емкости аккумулятора при высоких плотностях тока циклирования.

Изменение емкости полученных катодных материалов при циклировании с последовательно увеличивающейся плотностью тока приведены на рис. 4. После циклирования при плотности то-





Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые LFP/C-500 (а), LFP/C/10УНТ-500 (б) и LFP/C/5УНЧ-500 (в) (плотности тока (мА/г) указаны на рисунке); 20' обозначает возврат к 20 мА/г после циклирования на высоких токах.

ка 3200 мА/г ее снова уменьшали до 20 мА/г. Следует заметить, что в композитах с УНТ уменьшение емкости LFP при увеличении плотности тока связано в основном с кинетическими факторами, поскольку при возвращении к плотности тока 20 мА/г электрохимическая емкость восстанавливается практически до исходной величины (деградация материала не превышает 3–4%). В то же время для композитов LFP/C с УНЧ деградация выражена более явно.

Кроме того, композиты с УНТ демонстрируют более высокую емкость во всем диапазоне скоростей заряда/разряда по сравнению с материалами, содержащими УНЧ (рис. 4). Наблюдаемый результат можно объяснить меньшим размером частиц и более равномерным распределением углеродного материала на поверхности частиц LFP/C, что подтверждается данными электронной микроскопии. Кроме того, можно полагать, что наличие УНТ в данной системе обеспечивает образование более надежной сетки высокопроводящих контактов межлу частицами катодного материала. При использовании для создания композитов УНТ более высокие значения емкости получены для материалов с 10 мас. % УНТ и N-УНТ (рис. 4a), что связано с их высокой электропроводностью (табл. 1). Так, при плотностях тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г разрядная емкость LFP/C/10УНТ-500 составляет 120, 97, 78 и 57 мАч/г соответственно. Среди композитов с УНЧ лучшие характеристики при быстром заряде/разряде показал материал LFP/C/5УНЧ-500 (рис. 4б). Его разрядная емкость составила 106, 81, 70 и 55 мАч/г при плотности тока 200, 800, 1600 и 3200 мА/г соответственно. При этом стоит заметить, что максимальной электронной проводимостью характеризовался материал состава LFP/C/10УНЧ-500, имеющий существенно более низкую емкость при повышенной плотности



Рис. 4. Изменение разрядной емкости при циклировании композитов на основе LFP/C и УНТ (а)/УНЧ (б); плотности тока (мА/г) приведены на рисунке.

тока (рис. 46). Кроме того, можно отметить, что наши исследования не подтверждают вывода авторов [51] о существенном влиянии на электрохимические свойства композитов удельной поверхности, связанной с объемной пористостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен простой и технологичный способ получения композитов на основе фосфата литияжелеза со структурой оливина с углеродным покрытием, включающим 5–10% УНТ или УНЧ. Механохимическая активация смеси LFP с углеродным графитоподобным покрытием с УНТ или УНЧ приводит к некоторому снижению размера частиц LFP с одновременным ростом электропроводности композитов.

Полученные материалы также характеризуются ростом электрохимической емкости обратимой интеркаляции лития при высоких скоростях заряда и разряда аккумулятора за счет формирования сетки высокопроводящих контактов между частицами катодного материала.

Полученные результаты позволяют рассматривать такой подход в качестве перспективного для формирования композиционных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов с высокой мощностью и высокой скоростью заряда.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00769) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Widén J., Carpman N., Castellucci V., Lingfors D., Olauson J., Remouit F., Bergkvist M., Grabbe M., Waters R. Variability Assessment and Forecasting of Renewables: A review For Solar, Wind, Wave and Tidal Resources // Renew. Sustain. Energy Rev. 2015. V. 44. P. 356–375.
- Pearre N., Adye K., Swan L. Proportioning Wind, Solar, and in-Stream Tidal Electricity Generating Capacity to co-Optimize Multiple Grid Integration Metrics // Appl. Energy. 2019. V. 242. P. 69–77.
- 3. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V.* Membrane Materials for Energy Production and Storage // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. № 7. P. 1147–1157.
- 4. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries and Hydrogen Energy // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 8. P. 1185–1194.
- Dehghani-Sanij A.R., Tharumalingam E., Dusseault M.B., Fraser R. Study of Energy Storage Systems and Environmental Challenges of Batterie // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V. 104. P. 192–208.
- Sbordone D.A., Di Pietra B., Bocci E. Energy Analysis of a Real Grid Connected Lithium Battery Energy Storage System // Energy Procedia. 2015. V. 75. P. 1881– 1887.
- Lain M.J., Brandon J., Kendrick E. Design Strategies for High Power vs. High Energy Lithium Ion Cells // Batteries. 2019. V. 5. № 4. P. 64.
- Ge S., Leng Y., Liu T., Longchamps R.S., Yang X.-G., Gao D., Wang D., Wang C.-Y. A New Approach to Both High Safety and High Performance of Lithium-Ion Batteries // Science Advances 2020. V. 6. № 9. P. 7633.
- 9. Ue M., Uosaki K. Recent Progress in Liquid Electrolytes for Lithium Metal Batteries // Current Opinion Electrochem. 2019. V. 17. № 1. P. 106–113.
- 10. Bachman J.C., Muy S., Grimaud A., Chang H.-H., Pour N., Lux S.F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P.,

Giordano L., Shao-Horn Y. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 1. P. 140–162.

- Wu X., Pan K., Jia M., Ren Y., He H., Zhang L., Zhang S. Electrolyte for Lithium Protection: from Liquid to Solid // Green Energy & Environment. 2019. V. 4. № 4. P. 360–374.
- Choudhury S., Stalin S., Vu D., Warren A., Deng Y., Biswal P., Archer L.A. Solid-State Polymer Electrolytes for High-Performance Lithium Metal Batteries // Nat. Commun. 2019. V. 10. P. 4398.
- Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Полимерные электролиты для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132–1155.
- Roy P., Srivastava S.K. Nanostructured Anode Materials for Lithium Ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 6. P. 2454–2484.
- Manthiram A. A Reflection on Lithium-Ion Battery Cathode Chemistry // Nat. Commun. 2020. V. 11. P. 1550.
- 16. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 8. С. 826-852.
- Gong C., Xue Z., Wen S., Ye Y., Xie X. Advanced Carbon Materials/Olivine LiFePO₄ Composites Cathode for Lithium Ion Batteries // J. Power Sources. 2016. V. 318. P. 93–112.
- Spingler F.B., Naumann M., Jossen A. Capacity Recovery Effect in Commercial LiFePO₄ // Graphite Cells. J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 040526.
- Whittingham M.S. Ultimate Limits to Intercalation Reactions for Lithium Batteries // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11414–11443.
- Perea A., Sougrati M.T., Ionica-Bousquet C.M., Fraisse B., Tessier C., Aldon L., Jumas J.-C. Operando ⁵⁷Fe Mössbauer and XRD investigation of Li_xMn_yFe_{1 - y}PO₄/C Composites (y = 0.50; 0.75) // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 9517–9524.
- Novikova S., Yaroslavtsev A., Yaroslavtsev S., Rusakov V., Kulova T., Skundin A. LiFe_{1-x}M^{II}_xPO₄/C (M^{II} = Co, Ni, Mg) as Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2014. V. 122. P. 180–186.
- Yaroslavtsev S.A., Vostrov N.I., Novikova S.A., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B., Rusakov V.S. Study of Delithiation Process Features in Li_xFe_{0.8}M_{0.2}PO₄ (M = Mg, Mn, Co, Ni) by Mössbauer Spectroscopy // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 24. P. 13026–13035.
- Yang C., Lee D.J., Kim H., Kim K., Joo J., Kim W.B., Song Y. B., Jung Y. S., Park J. Synthesis of Nano-Sized Urchin-Shaped LiFePO₄ for Lithium Ion Batteries // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 13714–13721.
- 24. Zhao Y., Peng L., Liu B., Yu G. Single-Crystalline LiFePO₄ Nanosheets for High-Rate Li-Ion Batteries // Nano Lett. 2014. V. 14. № 5. P. 2849–2853.
- Ahsan Z., Ding B., Cai Z., Wen C., Yang W., Ma Y., Zhang S., Song G., Javed M.S. Recent Progress in Capacity Enhancement of LiFePO₄ Cathode For Li-Ion

Batteries // J. Electrochem. Energy Conversion Storage. 2020. V. 18. № 1. P. 1–54.

- Bi Z., Zhang X., He W., Min D., Zhang W. Recent Advances in LiFePO₄ Nanoparticles with Different Morphology for High-Performance Lithium-Ion Batteries // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 19744–19751.
- Wang X., Feng Z., Hou X., Liu L., He M., He X., Huang J., Wen Z. Fluorine Doped Carbon Coating of LiFePO₄ as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // Chem. Eng. J. 2020. V. 379. P. 122371.
- Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. Carbon Coating of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // Surface Innovations. 2021. V. 9. № 2–3. P. 92–110. https://doi.org/10.1680/jsuin.20.00044
- Wang G., Ma Z., Shao G., Kong L., Gao W. Synthesis of LiFePO₄ α Carbon Nanotube Core-Shell Nanowires with a High-Energy Efficient Method for Superior Lithium Ion Battery Cathodes // J. Power Sources. 2015. V. 291. P. 209–214.
- Eftekhari A. LiFePO₄/C Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries // J. Power Sources. 2017. V. 3431. P. 395–411.
- Zuo D., Tian G., Li X., Chen D., Shu K. Recent Progress in Surface Coating of Cathode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries // J. Alloys Compd. 2017. V. 706. P. 24–40.
- Li P., Zhang K., Park J.H. Dual or Multi Carbonaceous Coating Strategies for Next-Generation Batteries // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 1900–1914.
- Rong C.-B., Poudyal N., Chaubey G.S., Nandwana V., Liu Y., Wu Y.Q., Kramer M.J., Kozlov M.E., Baughman R.H., Liu J.P. High Thermal Stability of Carbon-Coated L10-FePtL10-FePt Nanoparticles Prepared by Salt-Matrix Annealing // J. Appl. Phys. V. 103. 07E131.
- Iarchuk A.R., Nikitina V.A., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G., Antipov E.V., Stevenson K.J., Abakumov A.M. Influence of Carbon Coating on Intercalation Kinetics and Transport Properties of LiFePO₄ // ChemElectro-Chem. 2019. V. 6. № 19. P. 5090–5100.
- Hu Y., Ma X., Guo P., Jaeger F., Wang Z. 3D Graphene-Encapsulated Li₃V₂(PO₄)₃ Microspheres as a High-Performance Cathode Material for Energy Storage // J. Alloys Compd. 2017. V. 723. P. 873–879.
- Wang B., Jin F., Xie Y., Luo H., Wang F., Ruan T., Wang D., Zhou Y., Dou S. Holey Graphene Modified LiFePO₄ Hollow Microsphere as an Efficient Binary Sulfur Host for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries // Energy Storage Mater. 2020. V. 26. P. 433–442.
- Wang G., Ma Z., Shao G., Kong L., Gao W. Synthesis of LiFePO₄@carbon Nanotube Core-Shell Nanowires with a High-Energy Efficient Method for Superior Lithium Ion Battery Cathodes // J. Power Sources. 2015. V. 291. P. 209–214.
- Varzi A., Ramirez-Castro C., Balducci A., Passerini S. Performance and Kinetics of LiFePO₄-Carbon bi-Material Electrodes for Hybrid Devices: A Comparative Study Between Activated Carbon and Multi-Walled Carbon Nanotubes // J. Power Sources. 2015. V. 273. P. 1016–1022.
- Tu X., Zhou Y., Tian X., Song Y., Deng C., Zhu H. Monodisperse LiFePO₄ Microspheres Embedded with Well-Dispersed Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as High-

Performance Positive Electrode Material for Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2016. V. 222. P. 64–73.

- Qiao Y.Q., Feng W.L., Li J., Shen T.D. Ultralong Cycling Stability of Carbon-Nanotube/LiFePO₄ Nanocomposites as Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochim. Acta. 2017. V. 232. P. 323–331.
- Tu X., Zhou Y., Song Y. Freeze-Drying Synthesis of Three-Dimensional Porous LiFePO₄ Modified with Well-Dispersed Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for High-Performance Lithium-Ion Batteries // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 400. P. 329–338.
- Wang Z., Lu Y. Amorphous FePO₄/Carbon Nanotube Cathode Preparation via in Situ Nanoprecipitation and Coagulation in a Microreactor // ACS Omega. 2019.
 V. 4. № 12. P. 14790–14799.
- 43. Li W., Garg A., Le M.L.P., Ruhatiya C., Gao L., Tran V.M. Electrochemical Performance Investigation of LiFe- $PO_4/C_{0.15-x}$ (x = 0.05, 0.1, 0.15 CNTs) Electrodes at Various Calcination Temperatures: Experimental and Intelligent Modelling Approach // Electrochim. Acta. 2020. V. 330. P. 135314.
- 44. Xiao L., Cao Y., Henderson W.A., Sushko M.L., Shao Y., Xiao J., Wang W., Engelhard M.H., Nie Z., Liu J. Hard Carbon Nanoparticles as High-Capacity, High-Stability Anodic Materials for Na-Ion Batteries // Nano Energy. 2016. V. 19. P. 279.
- 45. Bian D., Sun Y., Sheng Li., Tian Y., Yang Z., Fan X., Zhang W. A Novel Process to Recycle Spent LiFePO₄ for synthesizing LiFePO₄/C Hierarchical Microflowers // Electrochim. Acta. 2016. V. 190. P. 134–140.
- 46. Yang Y.X., Zheng X.H., Cao H.B., Zhao C.L., Lin X., Ning P.G., Zhang Y., Jin W., Sun Z. A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation // ACS Substainable Chem. Eng. 2017. V. 5. № 11. P. 9972–9980.
- 47. Meng Q., Duan J.G., Zhang Y.J., Dong P. Novel Efficient and Environmentally Friendly Recovering of High Performance Nano-LiMnPO₄/C Cathode Powders from Spent LiMn₂O₄ Batteries // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 80. P. 633–639.
- Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A., Dixit A. LiFePO₄-Based Composite Electrode Material: Synthetic Approaches, Peculiarities of the Structure, and Regulari-

ties of Ionic Transport Processes // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 8. P. 719–737.

- 49. Xu B., Dong P., Duan J.G., Wang D., Huang X.S., Zhang Y.J. Regenerating the used LiFePO₄ to High Performance Cathode via Mechanochemical Activation Assisted V⁵⁺ Doping // Ceramics Int. 2019. V. 45. № 9. P. 11792– 11801.
- Kosova N.V., Podgornova O.A., Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E. Optimization of the Cathode Porosity via Mechanochemical Synthesis with Carbon Black // J. Solid State Electrochem. 2021. https://doi.org/10.1007/s10008-020-04877-8
- Bograchev D.A., Volfkovich Y.M., Sosenkin V.E., Podgornova O.A., Kosova N.V. The Influence of Porous Structure on the Electrochemical Properties of LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ Cathode Material Prepared by Mechanochemically Assisted Solid-State Synthesis // Energies. 2020. V. 13. № 3. P. 542.
- Kapaev R., Chekannikov A., Novikova S., Yaroslavtsev S., Kulova T., Rusakov V., Skundin A., Yaroslavtsev A. Mechanochemical Treatment of Maricite-Type NaFe-PO₄ for Achieving High Electrochemical Performance // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 2373–2380.
- Kolesnikov A., Milyutina A., Desyatov A., Kolesnikov V. Electroflotation Recovery of Highly Dispersed Carbon Materials from Aqueous Solutions of Electrolyte // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 209. P. 73–78.
- 54. Gryzlov D. Yu., Novikova S.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. The Effect of Particle Size on the Processes of Charging and Discharging of the LiFe_{0.97}Ni_{0.03}PO₄/C/Ag Cathode Material // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. P. 442–450.
- Nethravathi C., Rajamathi M. Chemically Modified Graphene Sheets Produced by the Solvothermal Reduction of Colloidal Dispersions of Graphite Oxide // Carbon. 2008. V. 46. P. 1994–1998.
- Zhu Y.-R., Wang P., Yi T.-F., Denga L., Xie Y. Improved High-Rate Performance of Li₄Ti₅O₁₂/Carbon Nanotube Nanocomposite Anode for Lithium-Ion Batteries // Solid State Ionics. 2015. V. 276. P. 84–89.
- 57. Stenina I.A., Shaydullin R.R., Desyatov A.V., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. Effect of Carbon and N-Doped Carbon Nanomaterials on the Electrochemical Performance of Lithium Titanate-Based Composites // Electrochim. Acta. 2020. V. 364. № 137330.

УДК 546.161+536.21

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ Sr_{1-x}Ba_xF₂

© 2021 г. П. А. Попов¹, А. А. Круговых¹, В. А. Конюшкин², А. Н. Накладов², С. В. Кузнецов², П. П. Федоров², *

¹Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия ²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

> **e-mail: ppfedorov@yandex.ru* Поступила в редакцию 26.12.2020 г. После доработки 29.01.2021 г. Принята к публикации 01.02.2021 г.

Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале температур 50–300 К измерена теплопроводность к серии монокристаллов твердого раствора $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ флюоритовой структуры. Теплопроводность убывает с повышением температуры. Концентрационные зависимости имеют минимум в средней области составов. Для конгруэнтно плавящегося состава $Sr_{0.34}Ba_{0.66}F_2$, отвечающего точке минимума на кривых ликвидуса, $\kappa = 15.2 \text{ Bt/(M K)}$ при 50 K и 2.95 Bt/(M K) при 300 K.

Ключевые слова: твердый раствор, фторид стронция, фторид бария, выращивание монокристаллов, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0002337X21060087

введение

Фториды стронция и бария кристаллизуются в структуре типа флюорита с параметрами кристаллической решетки 5.800 и 6.200 Å соответственно. Фазовая диаграмма системы SrF_2 – BaF_2 изучена в работе [1]. В системе образуется непрерывный ряд (0 < x < 1) твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ с точкой минимума на кривых плавления при 34 мол. % SrF_2 (x = 0.66), T = 1578 К. Температуры плавления нескольких составов в системе SrF_2 – BaF_2 проверены в работе [2] при изучении фазовых равновесий в тройной системе SrF_2 – BaF_2 – LaF_3 . Наблюдалось хорошее соответствие с данными [1].

Монокристаллы $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ представляют интерес в качестве оптических материалов фотоники [3-6], в том числе как матрицы для легирования редкоземельными ионами. При образовании изовалентного твердого раствора существенно (по сравнению с компонентами) меняются физические свойства кристаллов $Sr_{1-x}Ba_xF_2$, в том числе показатель преломления [3], колебательные спектры [7] и твердость [4]. Механические характеристики твердого раствора в целом улучшаются.

В точке минимума на кривых плавления концентрации расплава и твердого раствора, находящихся в равновесии, равны, и, соответственно, равен единице коэффициент распределения компонентов. Такая ситуация очень благоприятна для получения однородных кристаллов высокого оптического качества методом направленной кристаллизации расплава [8, 9]. Каждый такой конгруэнтно плавящийся состав, если он не распадается при охлаждении, представляет собой новый оптический материал. В качестве примера можно привести твердые растворы галогенидов таллия монокристаллы КРС [10], а также конгруэнтно плавящийся твердый раствор Ca_{0.59}Sr_{0.41}F₂ [11, 12].

Однако в некоторых случаях необходимо выращивать монокристаллы твердого раствора, чей состав отличается от точки минимума, причем высокого оптического качества.

Теплопроводность является фундаментальной характеристикой, определяющей эксплуатационные свойства материала [13, 14]. Ранее теплопроводность твердых растворов $Sr_{1 - x}Ba_xF_2$ измерялась только для кристалла, отвечающего точке минимума на кривых плавкости [9, 13].

Целью данной работы является исследование теплопроводности монокристаллов $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ в диапазоне концентраций $0 \le x \le 1$ в интервале температур от субазотной до комнатной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для роста были использованы реактивы BaF_2 и SrF₂ квалификации "ос. ч.", предварительно проплавленные во фторирующей атмосфере. Монокристаллы выращивали методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджме-



100 200 300 *T*, K

Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов твердого раствора $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ (составы указаны в мол. % BaF_2).

на) в вакуумированной камере в графитовых тиглях с графитовыми тепловыми экранами. Использовалась активная фторирующая атмосфера [6, 15]. При достижении температуры процесса проводили фторирование расплава газообразным CF_4 и выдержку в течение 1 ч для его очистки от кислородсодержащих примесей шихты, гомогенизации и для предотвращения высокотемпературного пирогидролиза. Скорость опускания тигля составляла 7.5 мм/ч. После окончания перемещения тигля из горячей зоны в холодную проводили двухступенчатое охлаждение со скоростью 5 К/мин до 773 К, а затем со скоростью 1.5 К/мин до комнатной температуры.

ς, BT/(M K)

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Экспериментальная аппаратура и методика измерений описаны в [13, 16]. Погрешность определения величины теплопроводности была в пределах ±5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений теплопроводности в виде графиков температурной зависимости к(T) представлены на рис. 1. В численном виде для образцов Sr_{0.34}Ba_{0.66}F₂ и Sr_{0.50}Ba_{0.50}F₂ значения теплопроводности приведены в табл. 1. Для сравнения на рис. 1 приведены ранее полученные экспе-

<i>Т</i> , К	к, Вт/(м К)			к, Вт/(мК)		
	$Sr_{0.34}Ba_{0.66}F_2$	$Sr_{0.50}Ba_{0.50}F_2$	1, К	Sr _{0.34} Ba _{0.66} F ₂	$Sr_{0.50}Ba_{0.50}F_2$	
50	15.2	14.4	180	3.92	3.73	
60	12.0	11.4	190	3.77	3.61	
70	9.9	9.3	200	3.64	3.50	
80	8.4	7.7	210	3.54	3.40	
90	7.3	6.7	220	3.45	3.32	
100	6.6	6.0	230	3.37	3.24	
110	6.0	5.5	240	3.30	3.17	
120	5.47	5.09	250	3.22	3.10	
130	5.06	4.77	260	3.16	3.04	
140	4.74	4.48	270	3.10	2.99	
150	4.47	4.23	280	3.05	2.95	
160	4.25	4.03	290	3.00	2.91	
170	4.07	3.88	300	2.95	2.87	

Таблица 1. Теплопроводность кристаллов $Sr_{0.34}Ba_{0.66}F_2$ и $Sr_{0.50}Ba_{0.50}F_2$

риментальные данные для крайних составов – $SrF_2 (x = 0) [17]$ и $BaF_2 (x = 1) [18]$.

Для всех исследованных образцов имеет место убывающая температурная зависимость тепло-

проводности к(T). Однако для промежуточных составов эта зависимость гораздо слабее, чем для крайних составов: соотношение значений теплопроводности при T = 50 К и T = 300 К для образца



Рис. 2. Концентрационные зависимости теплопроводности твердого раствора $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ для различных температур.



Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности кристаллов твердых растворов $Ca_{0.503}Sr_{0.497}F_2$ (*1*) и $Sr_{0.50}Ba_{0.50}F_2$ (*2*).

с x = 0.5 составляет 5/1, а для SrF₂ и BaF₂ оно превосходит 20/1.

Концентрационные зависимости теплопроводности $\kappa(x)$ для различных температур приведены на рис. 2.

В целом поведение теплопроводности типично для систем с непрерывными твердыми растворами. В частности, похожие зависимости наблюдаются для твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ [11]. Причиной падения теплопроводности в средней части твердого раствора является рассеяние фононов на неоднородностях кристаллической решетки. Значительные неоднородности связаны с различной массой изоморфных катионов стронция и бария. Заметим, что в спектре комбинационного рассеяния света положение активной моды линейно изменяется с изменением состава твердых растворов Ca_{1-x}Sr_xF₂ и Sr_{1-x}Ba_xF₂ без появления дополнительных рефлексов, но ширина пика проходит через максимум в средней области концентраций [7]. При этом данные ЯМР свидетельствуют о наличии локального порядка в расположении катионов в твердом растворе $Sr_{1-x}Ba_xF_2$ [19].

На рис. 3 для сравнения представлены графики к(*T*) твердых растворов Ca_{1-x}Sr_xF₂ (x = 0.497) [11] и Sr_{1-x}Ba_xF₂ (x = 0.50). При сравнении нужно учитывать два разнонаправленных фактора. С одной стороны, в соответствии с увеличением плотности кристаллических матриц теплопроводность убывает в ряду дифторидов $CaF_2-SrF_2-BaF_2$ [13]. С другой — различия по массе между ионами Sr^{2+} и Ca^{2+} в ≈ 1.4 раза больше, чем между ионами Sr^{2+} и Ba^{2+} . Как видно на рис. 3, взаимное расположение кривых к(*T*) близко к симбатному. За исключением самых низких температур различие в величине теплопроводности составляет $\approx 20\%$. Можно заключить, что доминирующим фактором является различие сравниваемых составов по плотности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вертикальной направленной кристаллизации выращены концентрационные серии монокристаллов твердого раствора $Sr_{1-x}Ba_xF_2$. Отмечено закономерное уменьшение теплопроводности при увеличении содержания бария. При T = 300 К в области содержания бария от 35 до 66 мол. % величина изменения теплопроводности находится в пределах экспериментальной ошибки измерения, что обусловлено рассеянием фононов на неоднородностях кристаллической решетки. В указанной области концентраций выявленная теплопроводность на ~20% ниже, чем у более легких кристаллов твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nafziger R.H.* High-Temperature Phase Relations in the System BaF₂–SrF₂ // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. P. 467.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12388.x

- Федоров П.П., Ивановская Н.А., Стасюк В.А., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Изучение фазовых равновесий в системе SrF₂-BaF₂-LaF₃ // Докл. РАН. 1999. Т. 366. № 4. С. 500-502.
- 3. *Черневская Э.Г.* Смешанные двухкомпонентные монокристаллы типа фтористый кальций-фтористый стронций и их оптические свойства // Опт.-мех. пром-ть. 1960. № 5. С. 28–32.
- 4. *Черневская Э.Г.* Твердость смешанных монокристаллов типа CaF₂ // Опт.-мех. пром-ть. 1966. № 7. С. 51–52.
- 5. *Черневская Э.Г., Ананьева Г.В.* О структуре смешанных кристаллов на основе CaF₂, SrF₂, BaF₂ // Физика твердого тела. 1966. Т. 8. № 1. С. 216–219.
- Pastor R.C., Pastor A.C. Solid Solutions of Metal Halides under a Reactive Atmosphere // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 8. P. 1043–1050. https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90183-5
- Chang R.K., Lachina B., Pershan P.S. Raman Scattering from Mixed Crystals // Phys. Rev. Letters. 1966. V. 17. № 14. P. 15–18. https://doi.org/10.1103/physrevlett.17.755
- 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. 1434–1458. (Supplement). https://doi.org/10.1134/S0020168508130037

- Федоров П.П., Бучинская И.И. Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловинного типа в тройных системах // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 1–20.
- Авдиенко К.И., Артюшенко В.Г., Белоусов А.С. и др. Кристаллы галогенидов таллия. Получение, свойства и применение. Новосибирск: Наука, 1989. 152 с.
- Попов П.А., Моисеев Н.В., Каримов Д.Н., Сорокин Н.И., Сульянова Е.А., Соболев Б.П., Конюшкин В.А., Федоров П.П. Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора Са_{1-x}Sr_xF₂ (0 ≤ x ≤ 1) // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 116. https://doi.org/10.7868/S002347611501018X
- Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Сорокин Н.И., Бежанов В.А., Чернов С.П., Попов П.А., Соболев Б.П. Выращивание конгруэнтно плавящихся кристаллов Ca_{0.59}Sr_{0.41}F₂ и исследование их некоторых свойств // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556-563.
- Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов // Брянская. Группа компаний "Десяточка". 2012. 210 с. ISBN 978-5-91877-093-1.
- 14. Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Чернова Е.В., Попов П.А., Пыненков А.А., Нищев К.Н., Федоров П.П. Исследование теплофизических характеристик монокристаллов твердых растворов

 CaF_2 -SrF₂-RF₃ (R = Ho, Pr) с флюоритовой структурой // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 1027–1033.

https://doi.org/10.31857/S0002337X20090110

- Fedorov P.P., Osiko V.V. Crystal Growth of Fluorides // Bulk Crystal Growth of Electronic. Optical and Optoelectronic Materials / Ed. Capper P. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. N.Y.Wiley, 2005. P. 339–356.
- Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetissov I.C., Sorokin N.I., Fedorov P.P. Thermal Conductivity and Expansion of PbF₂ Single Crystals // Ionics. 2017. V. 23. № 1. P. 233–239. https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2
- Попов П.А., Федоров П.П., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора Sr_{1 – x}Yb_xF_{2+x} // Докл. Академии наук. 2008. Т. 421. № 5. С. 614-616
- Попов П.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Осико В.В., Басиев Т.Т. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора Ва_{1-x}Yb_xF_{2+x}// Доклады Академии наук. 2008. Т. 421. № 2. С. 183– 185.
- Лившиц А.И., Иомин Л.М., Иванов Ю.Н. Исследование флюоритоподобных твердых растворов системы BaF₂—SrF₂ методом ЯМР¹⁹F // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 2. С. 298–301.

УДК 544.236.2:[546.244'21+546.776'21+546.656'21]:544.174

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ TeO₂-MoO₃-Pr₂O₃

© 2021 г. М. Ф. Чурбанов^{1, 2}, А. А. Сибиркин^{1, 2, *}, В. М. Горяев¹, Л. В. Булдакова¹

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

²Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603950 Россия

> **e-mail: as641641@yandex.ru* Поступила в редакцию 09.11.2020 г. После доработки 11.12.2020 г. Принята к публикации 16.12.2020 г.

Исследовано стеклообразование в системе TeO₂-MoO₃-Pr₂O₃, установлены границы области стеклообразования. Показана возможность получения стекол, содержащих до 30 мол. % PrO_{1.5}. Рассчитаны оптические характеристики спектров пропускания полученных образцов.

Ключевые слова: теллуритное стекло, область стеклообразования, оптические свойства **DOI:** 10.31857/S0002337X21060014

введение

Интерес к празеодимсодержащим теллуритномолибдатным стеклам обусловлен возможностью их применения в магнитооптике. Для изготовления компактных магнитооптических устройств необходимы вещества с большой величиной постоянной Верде. Это может быть достигнуто ввелением в стекло достаточного количества оксида празеодима. Материалы для изготовления магнитооптических элементов должны быть прозрачными для преобразуемого излучения во избежание их разогрева и, как следствие, разрушения элемента [1, 2]. Этим требованиям удовлетворяют празеодимсодержащие теллуритно-молибдатные стекла, которые прозрачны в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Теллуритно-молибдатные расплавы способны растворять достаточное количество оксидов редкоземельных элементов, что необходимо для получения стекол с высоким содержанием оксида празеодима. Этот компонент обладает наиболее высокой величиной удельного вращения плоскости поляризации электромагнитного излучения [3] среди редкоземельных элементов.

Цель работы — исследование стеклообразования в системе TeO_2 — MoO_3 — Pr_2O_3 , установление границ области стеклообразования, изучение оптических свойств празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза стекол использовали бинарные оксиды теллура, молибдена и празеодима. Диоксид теллура TeO₂ квалификации "ч." (ТУ 6-09-1401-76) использовали без предварительной обработки. Триоксид молибдена МоО3 получали термическим разложением гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ квалификации "ч. д. а." (ГОСТ 3765-78) в результате длительного нагревания на воздухе при температуре 400°C, что позволяло достичь полноты разложения исходного вещества и получить триоксид молибдена с возможно более низким содержанием молибдена в промежуточных состояниях окисления. Оксид празеодима Pr₆O₁₁ получали прокаливанием при 500°C на воздухе нитрата празеодима $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O_5$, полученного действием избытка раствора азотной кислоты (квалификация "х. ч." по ГОСТ 4461-77) на товарный оксид празеодима марки ПрО-1 (ТУ 48-4-183-72). Это обеспечивало нахождение празеодима в заданной химической форме.

Рассчитанные количества бинарных оксидов, отвечающие составу стекла, были взвешены на аналитических весах Shimadzu AUX320 с точностью 0.0001 г и тщательно перемешаны в фарфоровой ступке. Полученную шихту нагревали в глазурованном фарфоровом тигле в муфельной печи ПМ-12 для расплавления при температуре 800–1000°С в зависимости от содержания оксида празеодима в шихте в течение 15–20 мин для гомогенизации. Извлеченный из печи расплав пе-



Рис. 1. Границы области стеклообразования системы PrO_{1.5}-TeO₂-MoO₃.

ремешивали на воздухе в течение 5–10 с и выливали в стальную разборную форму, выдержанную при температуре 300–400°С. Скорость охлаждения расплава, соответствующая условиям формования стекол, оценивается величиной порядка 10 К/с [4]. Полученные образцы стекол в виде пластин толщиной 2.5–5 мм охлаждали в режиме выключенной печи от 300–400 до 30–70°С в течение 10–18 ч.

Стеклообразный характер образцов подтверждали методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (излучение Cu K_{α} , сканирование в диапазоне 20 от 10° до 60° со скоростью 4 град/мин). Плотность образцов стекол определена методом гидростатического взвешивания. Спектры пропускания получены на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 400–2500 нм с шагом сканирования 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Область стеклообразования. На рис. 1 отмечены границы области стеклообразования системы $TeO_2-MoO_3-PrO_{1.5}$. Эта область охватывает интервал содержаний (мол. %): 25–90 TeO_2 , 10–75 MoO_3 , до 30 $PrO_{1.5}$. В отсутствие оксида празеодима интервал стеклообразования подсистемы TeO_2-MoO_3 находится в пределах 10–75 мол. % MoO_3 , что хорошо согласуется со значениями 30–70% [5], 12.5–58.5% [6], 12–62% [7] и приближается к составу 20–50% [8]. Наиболее высокое содержание оксида празеодима в теллуритно-молибдатном стекле, равное 30 мол. % PrO_{1.5}, достигнуто на образце с равным мольным содержанием оксидов теллура и молибдена.

Стеклообразное состояние исследованных образцов подтверждено методом рентгенофазового анализа. Порошковые дифрактограммы не содержат узких интенсивных пиков, характерных для кристаллических веществ.

Плотность и молярный объем стекол. Плотность образцов стекла определяли по методу Архимеда. Молярный объем стекол V_m как функция мольной доли каждого компонента рассчитан по формуле

$$V_m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i}{0}$$

где x_i — мольная доля компонента i, M_i — молярная масса компонента i, ρ — плотность стекла.

Молярный объем атомов кислорода V_0 (объем стекла, содержащий 1 моль атомов кислорода) был рассчитан по формуле

$$V_{\rm O} = \frac{V_m}{\sum_{i=1}^m x_i n_i}$$

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Состав стекла, мол. %			, 3		34	, 2		
TeO ₂	MoO ₃	PrO _{1.5}	$\rho, r/cm^3$ $V_m, cm^3/моль$		<i>V</i> _O , см ³ /моль	η, моль/дм'		
$TeO_2: MoO_3 = 9:1$								
81	9	10	5.47	29.0	14.2	70.4		
$TeO_2: MoO_3 = 4:1$								
76	19	5	5.32	29.5	13.6	73.4		
72	18	10	5.40	29.1	13.7	73.2		
64	16	20	5.46	29.0	14.1	71.1		
	TeO_2 : MoO ₃ = 2 : 1							
62	31	7	5.17	30.0	13.2	75.8		
58	29	13	5.22	29.8	13.4	74.6		
54	27	19	5.27	29.7	13.6	73.3		
50	25	25	5.31	29.6	13.9	71.9		
$TeO_2: MoO_3 = 1:1$								
47	47	6	4.84	31.5	12.9	77.5		
44	44	12	4.98	30.8	12.9	77.3		
41	41	18	5.06	30.5	13.1	76.2		
38	38	24	5.20	29.8	13.2	75.8		
TeO_2 : MoO ₃ = 1 : 2								
31	62	7	4.69	32.1	12.4	80.6		
29	58	13	4.77	31.7	12.6	79.3		
27	54	19	4.86	31.3	12.8	78.2		
25	50	25	4.96	30.9	13.0	76.9		
TeO_2 : $\text{MoO}_3 = 1:4$								
18	72	10	4.56	32.6	12.2	81.9		
17	68	15	4.60	32.6	12.5	80.0		

Таблица 1. Физические параметры празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол

где x_i — мольная доля компонента i, n_i — число атомов кислорода в формульной единице компонента i.

Плотность кислородной упаковки η рассчитана по формуле

$$\eta = 1000\rho \frac{\sum_{i=1}^{m} x_i n_i}{\sum_{i=1}^{m} x_i M_i}.$$

Молярный объем стекла, молярный объем атомов кислорода и плотность кислородной упаковки приведены в табл. 1. При одинаковом отношении содержаний оксидов теллура и молибдена в стеклах повышение концентрации оксида празеодима увеличивает плотность и уменьшает молярный объем стекла. Плотность образцов варьируется в пределах от 4.56 до 5.47 г/см³, причем в рядах с равным отношением содержаний оксидов теллура и молибдена она возрастает с увеличением содержания оксида празеодима. Увеличение содержания триоксида молибдена в стекле приводит к снижению плотности стекла, и это согласуется с результатами измерений плотности двойных теллуритно-молибдатных стекол [7, 9– 14]. Молярный объем принимает значения от 29.0 до 32.6 см³/моль, и его зависимость от состава образцов противоположна таковой для плотности стекол.

Молярный объем атомов кислорода в стекле находится в пределах от 12.2 до 14.2 см³/моль и увеличивается с ростом содержания оксида празеодима при равном молярном соотношении количеств оксидов теллура и молибдена. Увеличение содержания триоксида молибдена в стекле уменьшает молярный объем атомов кислорода. Плотность кислородной упаковки в стекле изменяется от 70.4 до 81.9 моль/дм³. Она уменьшается по мере увеличения содержания оксида празеодима в стекле при равном мольном соотношении количеств оксидов теллура и молибдена. Увели-



Рис. 2. Спектр поглощения стекла (TeO₂)_{0.62}(MoO₃)_{0.31}(PrO_{1.5})_{0.07}.

чение содержания триоксида молибдена в стекле увеличивает плотность кислородной упаковки.

Оптические свойства стекол. На рис. 2 представлен типичный спектр поглощения празеодимсодержащего теллуритно-молибдатного стекла. В этих спектрах наблюдаются характерные для празеодима полосы поглощения, вызванные электронными переходами с основного уровня ${}^{3}H_{4}$ атома празеодима на уровни ${}^{1}D_{2}$, ${}^{1}G_{4}$, ${}^{3}F_{4}$, ${}^{3}F_{3}$, ${}^{3}F_{2}$, ${}^{3}H_{6}$. Соответствующие им полосы поглощения отмечены на рис. 2. Интенсивность полос поглощения увеличивается с ростом содержания оксида празеодима в образце.

Из спектров поглощения рассчитаны оптические характеристики изучаемых стекол, которые систематизированы в табл. 2. Край поглощения многих разупорядоченных материалов в области малого поглощения (коэф-фициент поглощения $\alpha(\nu) < 10^4 \text{ см}^{-1}$) описывает-ся уравнением Урбаха [15]

$$\alpha(\mathbf{v}) = A \exp\left(\frac{h\mathbf{v}}{\Delta E}\right),\,$$

где hv — энергия фотона; ΔE — ширина хвостовой части полосы поглощения, связанная с отсутствием дальнего порядка в стекле; A — некоторая константа. Пример расчета энергии Урбаха ΔE приведен на рис. 3. Во всех рядах изученных стекол энергия Урбаха снижается по мере возрастания содержания оксида празеодима в стекле (табл. 2).

Величиной, характеризующей электронные переходы в стеклах, является ширина запрещен-

Состав стекла, мол. %		$\Delta E \circ \mathbf{D}$	E p D	R_m ,	Å 3			
TeO ₂	MoO ₃	PrO _{1.5}	$\Delta E, \Im B$	<i>L</i> _g , Э Б	см ³ /моль	$\alpha_{0^{2^{-}}}, A^{2}$	Λ	<i>IVI</i>
TeO_2 : MoO ₃ = 4 : 1								
76	19	5	0.121	2.39	19.3	2.94	1.10	0.346
72	18	10	0.098	2.38	19.1	2.94	1.10	0.345
68	17	15	0.078	2.41	19.3	3.03	1.12	0.347
64	16	20	0.051	2.45	18.8	3.00	1.11	0.350
	1	1	TeO	$D_2: MoO_3 = 2$	2:1			
62	31	7	0.115	2.34	19.7	2.95	1.10	0.342
58	29	13	0.101	2.37	19.6	2.98	1.11	0.344
54	27	19	0.083	2.42	19.4	3.01	1.11	0.348
50	25	25	0.052	2.44	19.2	3.05	1.12	0.349
$TeO_2: MoO_3 = 1:1$								
44	44	12	0.099	2.19	20.6	3.04	1.12	0.331
41	41	18	0.094	2.36	20.0	3.01	1.12	0.344
38	38	24	0.061	2.42	19.4	2.98	1.11	0.348
TeO_2 : $\text{MoO}_3 = 1:2$								
25	50	25	0.100	2.35	20.3	3.06	1.12	0.342
23	46	31	0.049	2.46	20.0	3.08	1.13	0.351

Таблица 2. Оптические характеристики празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021



Рис. 3. Расчет энергии Урбаха для стекла (TeO₂)_{0.62}(MoO₃)_{0.31}(PrO_{1.5})_{0.07}.



Рис. 4. Расчет ширины запрещенной зоны для стекла (TeO₂)_{0.62}(MoO₃)_{0.31}(PrO_{1.5})_{0.07}.

ной зоны E_g , которая рассчитывается из оптических спектров. Для аморфных веществ эта величина связана с энергией фотона hv уравнением [16, 17]

$$\alpha(\mathbf{v})h\mathbf{v}=B(h\mathbf{v}-E_g)^2,$$

где *B* — некоторая константа. Эта математическая зависимость соответствует непрямому разрешенному переходу, имеющему место в стеклах. Расчет E_g выполняется из линейной зависимости величины $(\alpha(v)hv)^{1/2}$ от энергии кванта света hv (рис. 4).

Ширина запрещенной зоны используется для расчета молярной рефракции стекол *R_m* по эмпирической зависимости [18]

$$R_m = V_m \left(1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}} \right),$$

где V_m — молярный объем стекла. Найденные по этой формуле значения молярной рефракции приведены в табл. 2.

Поляризуемость иона кислорода $\alpha_{0^{2-}}$ в стекле рассчитывается из соображений аддитивности на основе той же эмпирической зависимости по формуле [18, 19]

$$\alpha_{O^{2-}} = \left(\frac{V_m}{2.52} \left(1 - \sqrt{\frac{E_g}{20}}\right) - \sum_{i=1}^n p_i \alpha_i\right) / \sum_{i=1}^m q_i,$$

где p_i и q_i — число катионов и анионов (соответственно) вида *i* в формульной единице стекла, α_i поляризуемость катиона вида *i*. Необходимые для расчетов значения поляризуемостей ионов Te^{4+} (1.595 Å³) и Mo⁶⁺ (0.169 Å³) взяты из работы [18], поляризуемость иона Pr^{3+} (1.27 Å³) найдена из данных [20].

Результаты расчета поляризуемости иона кислорода в празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стеклах представлены в табл. 2. Поляризуемость иона кислорода в исследованных стеклах находится на уровне 3 Å³ и превышает таковую для бинарных теллуритно-молибдатных стекол (около 2.3 Å³ [14]). Аналогичное явление имеет место и при введении в теллуритное стекло других редкоземельных элементов [21]. Примерное постоянство значений поляризуемости иона кислорода для празеодимсодержащих теллуритно-молиблатных стекол исслелованных составов связано с тем, что во всех случаях имеет место пропорциональное замещение атомов теллура и молибдена на атомы празеодима, который характеризуется промежуточным значением поляризуемости.

Оптическая основность Λ (табл. 2) характеризует электронодонорные свойства атомов кислорода в стекле [22]. Ее расчет выполнен на основании корреляционной зависимости [18, 22]

$$\Lambda = 1.67 \left(1 - \frac{1}{\alpha_{0^{2^{-}}}} \right).$$

В празеодимсодержащих стеклах оптическая основность находится на уровне 1.1, тогда как в бинарных теллуритно-молибдатных стеклах она принимает значения от 0.9 до 1.0 [14]. Это объясняется введением в стекло основного оксида и характерно для других теллуритных стекол, содержащих редкоземельные элементы [21].

Критерий металлизации *М* [14], рассчитываемый по формуле

$$M = 1 - \frac{R_m}{V_m},$$

указывает на неметаллическую природу (M > 0) празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. Для бинарных теллуритно-молибдатных стекол он находится на уровне 0.45 [14] и снижается до значений порядка 0.35 в наших образцах в присутствии оксида редкоземельного элемента. Подобными значениями характеризуются и другие теллуритные стекла, содержащие оксиды редкоземельных элементов [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены празеодимсодержащие теллуритномолибдатные стекла из бинарных оксидов элементов, содержащие (мол. %) 25–90 TeO₂, 10–75 MoO₃, до 30 PrO_{1.5}. Найдены границы области стеклообразования в системе TeO₂–MoO₃–Pr₂O₃. Измерены плотности и рассчитаны молярные объемы празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол. При постоянном молярном отношении оксидов теллура и молибдена с ростом содержания оксида празеодима в стеклах их плотность увеличивается и молярный объем уменьшается.

Зарегистрированы спектры поглощения стекол системы $TeO_2-MoO_3-Pr_2O_3$. В спектрах представлены полосы поглощения атомов празеодима. Из оптических спектров рассчитаны характеристики празеодимсодержащих теллуритно-молибдатных стекол, которые аналогичны таковым для теллуритных стекол с другими редкоземельными элементами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0729-2020-0039) в рамках базовой части государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Borelli N.F.* Faraday Rotation in Glasses // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 11. P. 3289–3293.
- 2. *Айхлер Ю., Айхлер Г.-И*. Лазеры. Исполнение, управление, применение. М.: Техносфера, 2008. 440 с.
- 3. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
- 4. *Фельц А*. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
- Pal M., Tsujigami Y., Yoshikado A., Sakata H. Electrical and Optical Properties of MoO₃–TeO₂ Amorphous Films Prepared by PVD Method // Phys. Status Solidi A. 2000. V. 182. P. 727–736.
- Kozhukharov V., Marinov M., Grigorova G. Glass-Formation Range in Binary Tellurite Systems Containing Transition Metal Oxides // J. Non-Cryst. Solids. 1978. V. 28. P. 429–430.
- Kozhukharov V., Marinov M., Nikolov S., Bliznakov G., Klissurski D. Investigation on the TeO₂-MoO₃-V₂O₅ System. II. Properties of the Obtained Glasses // Z. Anorg. Allg. Chem. 1981. V. 476. P. 179–187.
- Kaur A., Khanna A., González F., Pesquera C., Chen B. Structural, Optical, Dielectric and Thermal Properties of Molybdenum Tellurite and Borotellurite Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 444. P. 1–10.
- Singh R., Chakravarthi J.S. DC Conductivity of Molybdenum Tellurite Glasses // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. № 22. P. 16396–16399.
- Sekiya T., Mochida N., Ogawa Sh. Structural Study of TeO₂-MoO₃ Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1995. V. 185. P. 135-144.
- Neov S., Gerasimova I., Sidzhimov B., Kozhukharov V., Mikula P. Investigation of Short-Range Atomic Order in Glasses from the MoO₃-TeO₂ System // J. Mater. Sci. 1988. V. 23. P. 347-352.
- El-Mallawany R., Sidkey M., Khafagy A., Afifi H. Elastic Constants of Semiconducting Tellurite Glasses // Mater. Chem. Phys. 1994. V. 37. P. 295–298.

- Ghosh A. Electrical Transport Properties of Molybdenum Tellurite Glassy Semiconductors // Philos. Mag. B. 1990. V. 61. № 1. P. 87–96.
- Dimitrov V., Komatsu T. Electronic Polarizability, Optical Basicity and Non-Linear Optical Properties of Oxide Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 249. P. 160–179.
- 15. *Urbach F.* The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids // Phys. Rev. 1953. V. 92. P. 1324.
- Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627–637.
- Davis E.A., Mott N.F. Conduction in Non-Crystalline Systems. V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors // Philos. Mag. 1970. V. 22. P. 903–922.

- Dimitrov V, Sakka S. Electronic Oxide Polarizability and Optical Basicity of Simple Oxides // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. P. 1736–1740.
- Dimitrov V., Komatsu T. Classification of Oxide Glasses: A Polarizability Approach // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 831–846.
- 20. Бацанов С.С. Структурная рефрактометрия. М.: Высш. школа, 1976. 304 с.
- Elkhoshkhany N., Marzouk S.Y., Moataz N., Kandil Sh.H. Structural and Optical Properties of TeO₂-Li₂O-ZnO-Nb₂O₅-Er₂O₃ Glass System // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 500 P. 289-301.
- Duffy J.A. Optical Basicity of Titanium(IV) Oxide and Zirconium(IV) Oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 10. P. 2012–2013.

УДК 539.38548.74620.178.746.22

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТРЕЩИН СКОЛА В ФЕРРИТНО-ПЕРЛИТНОЙ МИКРОСТРУКТУРЕ В ИНТЕРВАЛЕ ВЯЗКО-ХРУПКОГО ПЕРЕХОДА

© 2021 г. М. М. Кантор^{1, *}, В. В. Судьин¹, К. А. Солнцев¹

¹Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия *e-mail: mkantor@imet.ac.ru Поступила в редакцию 17.12.2020 г. После доработки 22.01.2021 г. Принята к публикации 25.01.2021 г.

В работе исследованы деформационные особенности распространения трещин скола в низколегированной малоуглеродистой стали с ферритно-перлитной микроструктурой на примере стали 09Г2С после горячей прокатки. Исследованные трещины скола были получены в испытаниях образцов на ударный изгиб при температурах критического интервала вязко-хрупкого перехода. Исследование проводилось методами просвечивающей электронной микроскопии, просвечивающей Кикучи-дифракции и дифракции отраженных электронов. Показано, что деформация, сопутствующая росту трещины скола в ферритно-перлитной микроструктуре, образуется при разрыве сочленений между трещинами, распространяющимися в параллельных плоскостях. Рост трещины в пределах одной плоскости при этом происходит без регистрируемой деформации. Разрыв сочленений происходит по вязкому механизму по схеме смешанного нагружения отрывом и сдвигом. Степень перекрывания трещин скола определяет соотношение между модой сдвига и модой отрыва при деформации сочленений, что контролирует форму и глубину зон пластической деформации.

Ключевые слова: фасетка скола, хрупкое разрушение, деформация, речной узор **DOI:** 10.31857/S0002337X2106004X

введение

В работах Котрелла [1] теоретически изучены энергетические критерии роста хрупких трещин с позиции накопления дислокаций. Фриделем [2] показано, что напряжение, необходимое для роста трещины в соответствии с дислокационной теорией, зависит от энергии образования свободной поверхности и размера трещины. При этом экспериментальные наблюдения хрупкого разрушения показывают, что соответствующее ему значение энергии поверхности существенно больше теоретического. В работах Райса [3, 4] показано, что в зависимости от модуля сдвига и объемного модуля упругости распространение хрупкой трещины в металле происходит либо с образованием дислокаций, либо без пластической деформации материала. При этом для большинства ОЦК-металлов предполагается распространение трещин скола без образования дислокаций [4]. Хотя такое теоретическое описание представляется убедительным для хрупкого разрушения в идеальных или приближенных к идеальным условиях, например, кристаллах кремния, которые содержат малое количество дислокаций, их применение к реальным конструкционным материалам не всегда может быть обосновано.

Отличие экспериментально наблюдаемой работы роста трещин скола от энергии образования свободной поверхности можно объяснить диссипацией энергии как за счет увлечения ее фронтом дислокаций, образованных при зарождении скола [5], так и за счет затрат на прочие сопутствующие росту трещины процессы в реальном материале, например образование речного узора [6].

Совмещением дифракционной электронной микроскопии и высокоразрешающей микрофрактографии наблюдали как образование пластической зоны под сколом, так и бездислокационные участки [5, 7].

Также ограничено применение теории Райса в условиях скола при испытаниях на ударный изгиб, когда хрупкому разрушению предшествует пластическая деформация образца [5, 8].

Разрушение сколом в α-Fe наиболее часто происходит в плоскостях {100}. Однако в некоторых работах показана возможность распространения трещин и по плоскостям с большими кристаллографическими индексами [9-11]. Распространение трещины скола приводит к образованию поверхности разрушения, содержащей ступеньки различного размера, образующиеся по разным механизмам, например при увлечении дислокаций фронтом трещины [5] или компенсации локальной разориентации внутри кристаллита. В случае прохождения через двойниковые границы такие детали рельефа фасетки выглядят как "язычки" [12]. Компенсация локальной разориентации происходит путем перехода трещины в соседние плоскости распространения, при этом остаются перемычки, последующий разрыв которых приводит к образованию линий речного узора. Направление расхождения линий может быть использовано для определения точки зарождения скола. Разрушение металла на уровне фасетки происходит в плоскости, перпендикулярной максимальному усилию, и описывается как отрыв. Механизм разрушения перемычек металла между трещинами, распространяющимися в различных плоскостях, рассматривается редко. Тем не менее, особенности этого процесса могут представлять интерес для оценки работы распространения реальной трещины. Влияние на работу разрушения аналогичных деталей излома, образующихся при переходе трещины между плоскостями скола в разных зернах, было показано в работах [13, 14].

Прямое исследование деформационных особенностей распространения хрупкого скола осложнено техническими ограничениями. Метод рентгеновской дифракции регистрирует деформацию как связанную с макроскопическим изгибом, так и возникающую при переходе между границами зерен [15]. Более перспективным выглядит применение просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В работе [16] при помощи этого метода изучено распространение хрупких трещин через колонии перлита. Помимо этого, в работе [17] при помощи ПЭМ изучена кристаллографическая ориентация плоскостей скола в фасетках, на ламелях, подготовленных с применением фокусированного ионного пучка. Исследование деформации, возникающей при распространении хрупкой трещины, проведено в работе [18]. Показано увеличение плотности дислокаций под хрупким изломом относительно исходного материала, при этом не сделано выводов о механизме наблюдаемого повышения. На фольгах, полученных в плоскости, параллельной поверхности фасетки, повышенная плотность дислокаций вблизи изло-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021

дение излома в перпендикулярной плоскости позволит идентифицировать деформацию, связанную не с увлечением дислокаций фронтом трещины, а с образованием линий речного узора, что было невозможно на односторонних фольгах ввиду масштаба деталей.
Для уточнения причин нарушения кристалли-

ма зафиксирована при помощи ПЭМ [8]. Наблю-

для уточнения причин нарушения кристаллической структуры ферритных зерен при распространении трещины скола необходимо исследовать распределение деформации в пределах единичной фасетки скола. Подходящим методом является просвечивающая Кикучи-дифракция, успешно применяемая для определения кристаллографической ориентации и деформации с высоким разрешением [19, 20].

Цель настоящей работы — установить микроскопические деформационные особенности распространения трещин скола в низколегированной стали в интервале вязко-хрупкого перехода с помощью современных методов исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использовались образцы низколегированной стали 09Г2С после горячей прокатки, вырезанные перпендикулярно направлению прокатки с *U*-образным надрезом, расположенным перпендикулярно плоскости прокатки. Сталь имеет ферритно-перлитную микроструктуру, доля перлита составляет 34%, средний размер ферритного зерна составляет 16 мкм. Образцы были испытаны на ударный изгиб при температурах –90, –60 и 0°С, находящихся для данной стали в критическом интервале температур хладноломкости.

Для исследования были подготовлены металлографические шлифы с поверхности, перпендикулярной поверхности разрушения, после стандартной полировки, применяемой для анализа методом EBSD [21]. На изготовленных шлифах были получены ориентационные карты вблизи поверхности разрушения. Подготовка шлифов проводилась в сечении на расстоянии 3 мм от края образца (рис. 1). Для сохранения структуры излома при помещении образца в смолу для подготовки металлографического шлифа поверхность разрушения была защищена алюминиевой фольгой.

Для исследования деформации в приповерхностном слое изломов были подготовлены образцы для ПЭМ и просвечивающей Кикучи-дифракции. Для получения тонких фольг, перпендикулярных поверхности разрушения, отшлифованный образец был извлечен из смолы и параллельно поверхности шлифа была вырезана пластина толщиной





Рис. 1. Изломы исследованных образцов при –90 (а), –60 (б), 0°С (в) (красным выделено пересечение плоскости шлифа с поверхностью излома).

500 мкм с использованием станка для прецизионной резки Well Diamond Saw 3241. На краю пластины, выходящем на поверхность излома, был



Рис. 2. Поверхность излома на полудиске для подготовки электронно-прозрачной фольги.

вырезан полудиск диаметром 3 мм с использованием прибора Gatan Model 659 Disc Punch. Поверхность излома на полудиске была покрыта термоклеем Gatan Mounting Wax, которым полудиск крепился к титановому цилиндру. Затем полудиск утонялся на приборе Gatan Disc Grinder до толщины 40 мкм (рис. 2).

Полученный тонкий диск был отделен от цилиндра в ацетоне и помещен на держателе в двулучевой электронный микроскоп CrossBeam 1540 EsB.

С использованием фокусированного ионного пучка на поверхности излома, расположенной на тонком полудиске, были получены электронно-прозрачные фольги, исследованные в дальнейшем методами ПЭМ и просвечивающей Кикучи-дифракции (рис. 3). Для защиты анализируемой поверхности от воздействия ионного пучка на нее осаждали платину из газовой фазы сначала при помощи пучка электронов, а затем при помощи ионов. Травление образца при этом происходило со стороны излома.

Изображения фольг, полученных с различных участков излома представлены на рис. 4.

Исследование методом ПЭМ проводилось с использованием прибора Libra200FE (Carl Zeiss) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Просвечивающая Кикучи-дифракция проводилась в растровом микроскопе CrossBeam 1540EsB (Carl Zeiss) с ускоряющим напряжением 15 кВ и шагом 8–15 нм. Использование просвечивающей Кикучи-дифракции позволяет повысить разрешение съемки с 50–70 нм, достижимых на шлифе, до 5–10 нм за счет снижения размеров области рассеяния пучка электронов в тонком слое материала.

Для исследования деформации, возникающей при межзеренном сколе, при помощи фокусиро-



Рис. 3. Фольга, вырезанная на поверхности хрупкого излома, изображенного на рис. 1.

ванного ионного пучка была подготовлена ламель с межзеренной трещиной, обнаруженной на шлифе методом EBSD. В этом случае ламель вырезалась перпендикулярно поверхности шлифа.

Для визуализации пластической деформации использовались карты локальных средних разориентаций по ядру (ЛР – Kernel Average Misorientation), на которых цветом закодирован средний угол разориентации между точкой и ее ближайшим окружением на расстоянии 2 шага картирования, и более чувствительные к внутренней субструктуре зерна карты разориентации относительно средней ориентации кристаллита (РОС – Grain Reference Orientation Deviation), на которых цветом кодируется направление оси разориентации между точкой и средней ориентацией зерна [22]. Визуализация микроструктуры проводилась с использованием карт в координатах качества картин Кикучи (резкость границ полос – Band Slope) – параметра, коррелирующего с количеством дефектов кристаллической структуры: в случае высокого совершенства структуры граница полосы Кикучи и фона резкая, что соответствует более высоким значениям параметра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Значения ударной вязкости образцов, отобранных для исследования, приведены в табл. 1.

Наличие уширения напротив надреза говорит о том, что при испытаниях на ударный изгиб все образцы подверглись пластической деформации.

Исследование тонких фольг, полученных на образце, испытанном при –60°С, методом ПЭМ показало, что наблюдаемые на поверхности фасеток линии речного узора являются фрагментами разрушенных сочленений трещин скола, распро-



Рис. 4. Фольги для исследования деформации под поверхностью трещины скола и участки хрупкого разрушения, с которых они получены (зелеными линиями соотнесены детали речного узора на фольге и изломе).

страняющихся в параллельных плоскостях в пределах одного кристаллита.

На рис. 5 показаны области двух различных типов характерных линий речного узора. Первый тип образован уступом, формирующимся при отделении перемычки от поверхности образца. Второй тип образован отогнутым фрагментом перемычки.

Наблюдения показывают, что разрыв перемычек сопровождается появлением областей пластической деформации, которые на изображении представляются в виде темных участков на поверх-

Температура испытаний, °С	Ударная вязкость, Дж/см ²	Уширение образца, %	Расстояние от вершины надреза до хрупкого участка, мм
$-90 \\ -60 \\ 0$	25	4.5	0.2
	105	13.7	1.7
	223	24.2	2.7

Таблица 1. Значения ударной вязкости и параметры геометрии излома испытанных образцов

ности уступов и в вершинах трещин, образующихся при отгибе фрагментов перемычек (рис. 5).

Наблюдение металла перемычки методом просвечивающей Кикучи-дифракции показывает, что угол кристаллографической разориентации между отогнутым фрагментом и основной частью кристаллита соответствует углу наклона фрагмента к поверхности фасетки (рис. 6). Разориентация на 52° при этом происходит относительно оси [110]. Соответствие разориентации кристалли-



Рис. 5. Детали речного узора излома: а – отогнутый фрагмент полосы, б – ступенька.



Рис. 6. Отогнутый фрагмент полосы речного узора (а) и ориентационная карта того же участка (б).



Рис. 7. Ориентационная карта участка фольги в координатах ЛР (а); ориентационная карта в координатах РОС с отмеченными участками образования речного узора, для которых была измерена разориентация относительно средней ориентации зерна; ориентационная карта в координатах ОПФ с отмеченными траекториями профилей разориентации (в); профили разориентации относительно начальной точки (г).

ческих решеток углу отгиба детали речного узора говорит о ее образовании путем разворота фрагмента относительно зерна, а не путем пластической деформации фрагмента.

Распространение трещины скола в пределах одной плоскости при -60°С не сопровождается пластической деформацией материала. На рис. 7 приведены карты в координатах ЛР, РОС и координатах обратных полюсных фигур (**ОПФ**, IPF) участка фасетки скола, полученные методом просвечивающей Кикучи-дифракции.

Карта РОС, отражающая внутреннюю субструктуру зерна, показывает наличие областей деформации вблизи пересечения плоскости фольги с деталями речного узора фасетки (рис. 76). Такие области идентифицируются по более резким границам относительно прочих ориентационных градиентов на карте. При этом разориентация в данных областях происходит вокруг одной оси, закодированной цветом на изображении. Так, разориентация между средней ориентацией деформированных областей, обведенных на рис. 76, и средней ориентацией остальной части зерна составляет 0.05° для меньшей области и 0.09° для большей и происходит вокруг оси [110] для обеих областей. Одинаковая ось разориентации решеток, совпадающая при этом с осью разориентации отогнутого фрагмента, может говорить о похожей схеме нагружения деформированных участков.

В областях, примыкающих к излому, не находящихся в непосредственной близости от деталей речного узора, пластическая деформация на карте РОС не регистрируется.

Участки с высокой локальной разориентацией, не связанные с точками пересечения с речным узором, не наблюдаются и на карте ЛР (рис. 7а). Причина отсутствия таких деталей на карте ЛР в



Рис. 8. Ориентационная карта участка фольги, показанного на рис. 3 (а), и изображение фрагмента того же участка в ПЭМ (б).

том, что ориентация внутри зерна изменяется плавно, без образования малоугловых границ.

Профили разориентации от точки к точке по линиям, отмеченным на рис. 7в, показывают одинаковый ориентационный градиент как вдоль поверхности излома на различном расстоянии от нее, так и поперек поверхности излома (рис. 7г), что также указывает на отсутствие пластической деформации, связанной с ростом хрупкой трещины в пределах одной плоскости распространения. Само наличие ориентационного градиента в зерне может быть связано с пластической деформацией образца в испытаниях на ударный изгиб, предшествующей хрупкому разрушению.

В случае прохождения трещины скола через колонию перлита следов пластической деформации, связанной с ее распространением в пределах одной плоскости, также не наблюдается. Пересечение трещиной цементитных ламелей при этом не вызывает значимого отклонения от прямолинейного пути распространения (рис. 8).



Рис. 9. Ориентационная карта участка на рис. 7 в координатах РОС (а); ориентационная карта того же участка в координатах ЛР, стрелками показаны траектории ориентационных профилей (б); профили разориентации относительно начальной точки (в).

Деформация, наблюдаемая под поверхностью излома на картах ЛР (рис. 9б), при этом обусловлена как несовершенством зерен феррита, возникающим в процессе γ-α-превращения, так и пластической деформацией образца в испытаниях на ударный изгиб, предшествующей хрупкому разрушению.

Субструктура зерна, наблюдаемая на картах РОС (рис. 9а), не выявляет областей деформации вблизи поверхности разрушения как в участке роста трещины через перлитую область, так и в соседнем ферритном зерне, превышающих по интенсивности внутренние ориентационные градиенты зерна.

Профили разориентации от точки к точке показывают, что градиент разориентации вдоль поверхности излома выше, чем поперек, что также указывает на отсутствие значимой пластической деформации, связанной с ростом трещины.

На рис. 10а приведены карты ЛР и ОПФ, полученные методом просвечивающей Кикучи-ди-



Рис. 10. Межзеренная трещина на фольге, вырезанной с поверхности шлифа: вверху справа – снимок во вторичных электронах, сверху слева – ориентационная карта в координатах качества картин Кикучи (BS), внизу слева – ориентационная карта в координатах ОПФ, внизу справа – ориентационная карта в координатах ЛР (а); ориентационная карта участка шлифа, из которого была вырезана фольга с межзеренной трещиной (отмечена белым): М – мартенсит, Ф – феррит (б).

фракции на фольге, вырезанной из участка, содержащего межзеренную трещину в образце, испытанном при —90°С. Распространение трещины проходит по границе ферритного зерна и мартенситной области (рис. 10б). Мартенсит на картах качества картин Кикучи (Band Slope) представлен в виде темных областей.

Ориентационные градиенты, наблюдаемые в ферритном зерне вблизи поверхности трещины на карте ЛР, по всей видимости, связаны с процессами, происходящими при формировании мартенсита, поскольку аналогичные области с высокой локальной разориентацией наблюдаются и в других ферритных зернах, граничащих с мартенситом, но не участвующих в росте трещины.

Исследование деформационных особенностей роста вторичных трещин скола под поверхностью разрушения образца, испытанного при 0°С, показывает, что механизмы деформации перемычек, объединяющих участки роста трещин в разных плоскостях, отличаются. В некоторых случаях между краями трещин скола образуются области, развернутые относительно исходного зерна на углы от 20° до 45°, имеющие при этом четко очерченные границы – рейки (рис. 11–13). Разориентация реек относительно исходной ориентации зерна на рис. 12 происходит вокруг осей $[21\overline{2}]$, [501], [012] для участков 1, 2 и 3 соответственно. Область с очерченными границами окружена участком пластической деформации с углами разориентации до 10°, относительно исходной ориентации зерна. Такие деформационные рейки наблюдаются как при переходе трещины через границу зерна (рис. 11, 13), так и в пределах зерна. Другой механизм деформации подразумевает образование областей с разориентацией до 10° между перекрывающимися в параллельных плоскостях трещинами скола (рис. 13, профиль 2 и рис. 14). Исследованные сочленения вторичных трещин скола позволяют предположить, что деформация в таких областях сначала проходит с образованием диффузных ориентационных градиентов, а выделение реек происходит на следующих этапах. Это предположение основано на близости интенсивности ориентационных градиентов, наблюдающихся вокруг реек и в деформированных областях между накладывающимися трещинами (рис. 14).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные результаты показывают, что в испытаниях на ударный изгиб в критическом интервале температур хладноломкости распространение трещины скола в ферритном зерне в пределах одной плоскости не сопровождается повышением степени пластической деформации вдоль ее берегов. Данное наблюдение относится к трещинам, проходящим транскристаллитно через чистый феррит, а также к межзеренным и распространяющимся в перлитных колониях. При распространении трещин скола в соседних плоскостях образуются перемычки, разрыв которых необходим для раскрытия трещины. Разрыв таких перемычек, образующихся в пределах одного зерна, приводит к образованию на поверхности излома речного узора. Такой разрыв протекает по механизму вязкого разрушения и сопровождается пластической деформацией материала. Области пластической деформации при этом имеют размер, близкий к размеру разорванного сочленения.



Рис. 11. Участок сочленения трещин скола на границе зерна: а – карта в координатах качества картин Кикучи (BS) с отмеченной траекторией ориентационного профиля, б – ориентационная карта того же участка в координатах ЛР, в – ориентационная карта того же участка в координатах ОПФ, г – профиль разориентации относительно начальной точки.

Таким образом, работа, затрачиваемая на распространение трещины, включает в себя не только энергию образования новых поверхностей, но также и энергию пластической деформации областей сочленений, что приводит к ее существенному увеличению. Полученный результат не противоречит существованию областей с повышенной плотностью дислокаций вблизи скола в феррите [8, 18], поскольку деформация происходит не за счет взаимодействия имеющихся дислокаций с фронтом трещины, а за счет разрыва перемычек.

Образование более частого речного узора на поверхности фасеток говорит о более высокой пластической деформации в процессе разрушения кристаллита. При этом, поскольку переход



Рис. 12. Участки сочленения трещин скола внутри зерен: а – карта в координатах качества картин Кикучи (BS) с отмеченными траекториями ориентационных профилей, б – ориентационная карта того же участка в координатах ЛР, в – ориентационная карта того же участка в координатах ОПФ, г – профили разориентации относительно начальной точки.



Рис. 13. Участки сочленения трещин скола с малым (1) и большим (2) перекрытием поверхностей трещин: а – карта в координатах качества картин Кикучи (BS), б – ориентационная карта того же участка в координатах ЛР с отмеченными траекториями ориентационных профилей, в – ориентационная карта того же участка в координатах ОПФ, г – профили разориентации относительно начальной точки.



Рис. 14. Участки сочленения трещин скола с большим перекрытием поверхностей трещин: а – карта в координатах качества картин Кикучи (BS) с отмеченной траекторией ориентационного профиля, б – ориентационная карта того же участка в координатах ЛР, в – ориентационная карта того же участка в координатах ОПФ, г – профиль разориентации относительно начальной точки.

трещин из плоскости в плоскость в одном зерне связан с компенсацией локальных ориентационных градиентов, следует ожидать большей сопротивляемости ее росту в деформированных ферритных зернах и в колониях перлита. По всей видимости, энергия, затрачиваемая на рост трещины в поликристаллическом материале, мало зависит от деформации при образовании речного узора, по-



Рис. 15. Схемы образования зон пластической деформации при различных способах нагружения сочленений трещин скола по результатам экспериментальных наблюдений.

скольку деформация, связанная с переходом трещины через границы зерен, существенно выше.

Разрыв сочленений трещин скола происходит по смешанной схеме нагружения отрывом (мода I) и сдвигом (моды II, III). Величина перекрывания трещин в соседних плоскостях определяет доли мод сдвига и отрыва при таком разрыве (рис. 15).

Наблюдаемое образование реек сдвига в случае преобладания мод II и III в разрушении полностью соответствует представлениям о расположении пластической зоны в направлении усилия от вершины трещины [23] (рис. 13, профиль *I*). При этом в случае перекрывания трещин направление наибольшей пластической деформации отклоняется от оси приложения нагрузки (рис. 13, профиль 2), что соответствует увеличению доли моды отрыва в схеме нагружения. Образование более узкой зоны пластической деформации, ограниченной высокоугловыми границами, может объяснять снижение трещиностойкости при переходе от отрыва к сдвигу, наблюдаемое в ходе механических испытаний [24, 25].

Образование речного узора путем отгиба фрагментов сочленений происходит в смешанном режиме нагружения с преимуществом моды отрыва, поскольку сочленение формируется с перекрыванием трещин скола в соседних плоскостях. На это указывают вытянутая форма перемычки, подразумевающая образование трещины скола на обеих ее поверхностях, не соединенных с остальным зерном (рис. 5), а также совпадение ее кристаллографической разориентации относительно зерна с углом наклона длинной стороны относительно поверхности фасетки.

Разориентация в кристалле при образовании реек сдвига происходит вокруг случайных осей. При этом относительно системы координат образца эти оси ориентированы также случайным образом. Данное наблюдение показывает, что выбор плоскости сдвига, по всей видимости, не связан с расположением плоскостей, вдоль которых сдвиг происходит наиболее легко, {110}, а контролируется только ориентацией одной из возможных плоскостей скола.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод получения тонких фольг, расположенных перпендикулярно поверхности изломов образцов, образующихся при ударном изгибе, позволяющий исследовать микроструктуру материала методом ПЭМ и получать ориентационные карты методом просвечивающей Кикучидифракции.

С применением разработанного метода показаны деформационные особенности распространения трещин межзеренного и транскристаллитного скола через зерна феррита и перлита и образования на поверхности хрупких фасеток линий речного узора.

Показано, что при распространении трещины скола в зерне феррита возникает пластическая деформация, связанная с разрывом сочленений, образующихся при переходе трещины между параллельными плоскостями распространения.

Распространение трещины скола в пределах одной плоскости внутри зерна не сопровождается повышением степени пластической деформации вдоль ее берегов.

Переход через цементитные ламели в колонии перлита не является источником пластической деформации в процессе роста трещины транскристаллитного скола.

Нагружение перемычек между трещинами происходит по смешанной схеме отрыва и сдвига. Увеличение доли отрыва происходит при наложении трещин, распространяющихся в параллельных плоскостях, и сопровождается повышением пластической деформации. Разрушение путем сдвига приводит к образованию узких реек с измененной ориентацией, отделенных высокоугловыми границами от исходного зерна.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00947-20-00.

Авторы благодарят профессора НИТУ МИСиС докт. физ.-мат. наук. М.А. Штремеля за детальное обсуждение экспериментальных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Cottrell A.H.* Theory of Brittle Fracture in Steel and Similar Metals // Trans. Met. Soc. AIME. 1958. V. 212.
- 2. Фридель Ж. Дислокации: Пер. с англ. М.: Мир, 1967.
- 3. *Rice J.R., Thomson R.* Ductile Versus Brittle Behaviour of Crystals // 1974. V. 29. №. 1. P. 73–97. https://doi.org/10.1080/14786437408213555
- Rice J.R., Beltz G.E., Sun Y. Peierls Framework for Dislocation Nucleation from a Crack Tip // Topics in Fracture and Fatigue. N.Y. N.Y.: Springer, 1992. P. 1–58. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2934-6 1
- Штремель М.А., Беляков Б.Г., Беломытцев М.Ю. Диссипативная структура скола // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318. № 1. С. 105–111.
- 6. *Qiao Y., Argon A.S.* Cleavage Crack-Growth-Resistance of Grain Boundaries in Polycrystalline Fe-2% Si Alloy: Experiments and Modeling // Mech. Mater. 2003. V. 35. № 1–2. P. 129–154. https://doi.org/10.1016/S0167-6636(02)00194-1
- 7. Беломытцев М.Ю., Беляков Б.Г., Штремель М.А. Влияние температуры на процессы скола молибдена// Изв. АН. Металлы. 1992. № 2. С. 200.
- Беломытцев М.Ю. Структуры и механизмы скола ОЦК-монокристаллов по наблюдениям в ПЭМ // Физика металлов и металловедение. 2005. Т. 100. № 5. С. 85–93.
- Nohava J., Haušild P., Karlık M., Bompard P. Electron Backscattering Diffraction Analysis of Secondary Cleavage Cracks in a Reactor Pressure Vessel Steel // Mater. Character. 2002. V. 49. №. 3. P. 211–217. https://doi.org/10.1016/S1044-5803(02)00360-1
- Naylor J.P., Krahe P.R. Cleavage Planes in Lath Type Bainite and Martensite // Metall. Trans. A. 1975. V. 6. № 3. P. 594.
- Mohseni P., Solberg J.K., Karlsen M., Akselsen O.M., Østby E. Application of Combined EBSD and 3D-SEM Technique on Crystallographic Facet Analysis of Steel at Low Temperature // J. Microscopy. 2013. V. 251. № 1. P. 45–56. https://doi.org/10.1111/jmi.12041
- Pineau A., Benzerga A.A., Pardoen T. Failure of Metals I: Brittle and Ductile Fracture // Acta Mater. 2016. V. 107. P. 424–483. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.12.034

- 13. *Kong X., Qiao Y.* Crack Trapping Effect of Persistent Grain Boundary Islands // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2005. V. 28. № 9. P. 753–758. https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2005.00908.x
- 14. Qiao Y., Argon A.S. Cleavage Cracking Resistance of High Angle Grain Boundaries in Fe-3% Si Alloy // Mech. Mater. 2003. V. 35. № 3-6. P. 313-331. https://doi.org/10.1016/S0167-6636(02)00284-3
- Клевцов Г.В. Пластические зоны и диагностика разрушения металлических материалов. М.: МИСИС, 1999. 112 с.
- 16. *Alexander D.J., Bernstein I.M.* The Cleavage Plane of Pearlite // Metall. Trans. A 1982. V. 13. № 10. P. 1865–1868.
- Imamura S., Muramoto H., Murata Y., Shimada Y., Kayamori Y., Tagawa T. Crystallographic Orientation Analysis of Cleavage Facets Adjacent to a Fracture Trigger in Low Carbon Steel // Int. J. Fracture. 2015. V. 192. № 2. P. 253–257. https://doi.org/10.1007/s10704-015-0014-5
- Karlík M., Haušild P., Prioul C., Stöger-Pollach M. Microstructure of Low Alloyed Steel Close to the Fracture Surface // Mater. Sci. Eng., A 2007. V. 462. № 1–2. P. 183–188. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.149
- Trimby P.W. Orientation Mapping of Nanostructured Materials Using Transmission Kikuchi Diffraction in the Scanning Electron Microscope // Ultramicroscopy. 2012. V. 120. P. 16–24. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2012.06.004
- Liang X.Z., Dodge M.F., Jiang J., Dong H.B. Using Transmission Kikuchi Diffraction in a Scanning Electron Microscope to Quantify Geometrically Necessary Dislocation Density at the Nanoscale // Ultramicroscopy. 2019. V. 197. P. 39–45. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.11.011
- 21. *Кантор М.М., Судьин В.В., Солнцев К.А.* Влияние типа и морфологии границ зерен на коррозионное растрескивание под напряжением в низколегированной малоуглеродистой стали // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. №. 4. С. 442–450.
- 22. Brewer L.N., Field D.P., Merriman C.C. Mapping and Assessing Plastic Deformation Using EBSD // Electron Backscatter Diffraction in Materials Science. Springer, Boston, MA, 2009. P. 251–262. https://doi.org/10.1007/978-0-387-88136-2_18
- Wang Y., Wang W., Zhang B., Li C.Q. A Review on Mixed Mode Fracture of Metals // Eng. Fract. Mech. 2020. P. 107126. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.107126
- 24. *Zhang X.P., Dorn L., Shi Y.W.* Correlation of the Microshear Toughness and Fracture Toughness for Pressure Vessel Steels and Structural Steels // Int. J. Pressure Vessels Piping. 2002. V. 79. № 6. P. 445–450. https://doi.org/10.1016/S0308-0161(02)00032-7
- Novak J. Ductile Fracture of Ferritic Steels: Correlation of KIIc/KIc Ratio and Strain Hardening Curve // ASME Pressure Vessels and Piping Conference. 2002. V. 46547. P. 131–135. https://doi.org/10.1115/PVP2002-1342

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 6 2021