СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 3, 2021

Mexанизмы атомно-молекулярных процессов кристаллизации нитевидных нанокристаллов Si и GaAs	
В. А. Небольсин, Н. Свайкат, В. В. Корнеева	235
Термодинамические свойства халькогенидных фаз в системе Bi–Te–S	
Э. Дж. Ахмедов, Д. М. Бабанлы, С. З. Имамалиева, Д. Б. Тагиев, М. Б. Бабанлы	243
Гидрирование эвтектического сплава системы Mg–Al	
В. Н. Фокин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов	250
Проявление изоморфизма при формировании алюминидов в сплавах Al с двумя переходными металлами	
Э. А. Попова, П. В. Котенков, И. О. Гилев	257
Изменение свойств порошка бронзы после механической и термической обработок	
А. Е. Чесноков, В. Ф. Косарев, С. В. Клинков, А. В. Смирнов, Т. М. Видюк	265
Влияние морфологии прекурсора Та ₂ O ₅ на характеристики магниетермических танталовых порошков	
В. М. Орлов, Т. Ю. Прохорова, А. Т. Беляевский	271
Сравнение электродных свойств оксидов графена, восстановленных химически, термически или микроволновым излучением	
С. А. Баскаков, Ю. В. Баскакова, Д. С. Калмыкова, Б. А. Комаров, С. С. Красникова, Ю. М. Шульга	278
Получение покрытий диоксида циркония на карбидокремниевом волокне методом MOCVD	
В. Э. Прокип, В. В. Лозанов, Д. А. Банных, Н. Б. Морозова, Н. И. Бакланова	286
Примесный состав образцов оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты	
О. П. Лазукина, К. К. Малышев, Е. Н. Волкова, М. Ф. Чурбанов	293
Удельный коэффициент поглощения ионов кобальта(II) в молибденсодержащем теллуритно-цинкатном стекле	
О. А. Замятин, О. А. Ломтева, М. Ф. Чурбанов	306
Формирование кристаллической фазы при механо-химической обработке поверхности кварцевого стекла	
Б. С. Лунин	313
Молекулярная структура олигомерных цирконийкарбосиланов	
Г. И. Щербакова, А. П. Маполис, П. А. Стороженко, А. Д. Кирилин, Л. О. Белова, М. Х. Блохина	320
Карбосиликотермический синтез керамических композитов Ti ₃ SiC ₂ —TiB ₂ —SiC из лейкоксенового концентрата	
П. В. Истомин, И. М. Беляев, Е. И. Истомина, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс	327

Термомеханические и электрические свойства \Pr_{1-x} Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O₃ с x = 0.3, 0.4 и композитов на их основе

А. В. Никонов, Н. Б. Павздерин, В. Р. Хрустов, И. В. Семенова,	
К. А. Кутербеков, К. Ж. Бекмырза	335

343

Получение композита Al–Ti–Mg методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

П. А. Лазарев, А. Е. Сычёв, Н. А. Кочетов, Н. В. Сачкова

УДК 548.52

МЕХАНИЗМЫ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ Si И GaAs

© 2021 г. В. А. Небольсин^{1,} *, Н. Свайкат¹, В. В. Корнеева¹

¹Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, Воронеж, 394026 Россия *e-mail: vcmsao13@mail.ru

> Поступила в редакцию 26.03.2020 г. После доработки 25.09.2020 г. Принята к публикации 01.11.2020 г.

Проанализированы атомно-молекулярные процессы кристаллизации нитевидных нанокристаллов (HHK) Si и GaAs. Показано, что атомная структура фазовой границы кристалл/жидкость приводит к худшей смачиваемости каплями металла-катализатора граней (111) Si и $(\overline{111})B$ GaAs, росту HHK Si и GaAs в направлениях (111) и $\langle \overline{111} \rangle B$, образованию арсенидных кристаллов с кубической и гексагональной решетками.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, катализатор, рост, атомная структура, грань, трехфазная граница

DOI: 10.31857/S0002337X21030106

введение

В работах [1-3] впервые показано, что в стационарных условиях роста нитевидных нанокристаллов (**HHK**) Si и других полупроводников по механизму пар \rightarrow жидкая капля \rightarrow кристалл (ПЖК) нуклеация осуществляется на тройной границе раздела фаз. Недавно *in situ* в формате видеосъемки продемонстрировано, что при росте ННК GaAs по методу ПЖК источником моноатомных ступеней выступает трехфазная линия (ТЛ) по периметру смачивания капли [4]. Зарождением новых слоев на ТЛ обусловлены не только особая морфология образующихся ННК [1], но и наблюдаемые изменения кристаллической структуры (например, переход от кубической структуры (*CUB*) типа цинковой обманки (*ZB*) к гексагональной (*HEX*) вюртцитной (*WZ*) для кристаллов GaAs [2] и др.). Однако в литературе [1–6] рост ННК описан лишь с макроскопических позиций и практически не рассматриваются атомно-молекулярные процессы кристаллизации, без которых невозможно правильное понимание механизма квазиодномерного роста, поскольку сам рост кристаллов представляет собой пример проявления атомной природы вещества. Цель настоящей работы – анализ механизмов атомно-молекулярных процессов кристаллизации ННК Si и GaAs, протекающих вблизи ТЛ и обеспечивающих присоединение частиц к энергетически выгодным позициям на торцевой грани кристалла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Выращивание ННК Si осуществляли в системе SiCl₄ + H_2 с участием каталитических частиц Au, Pt, Cu, Ni с размерами 50–250 нм по методике [1]. Молярное соотношение [SiCl₄]/[H₂] задавалось в интервале от 0.05 до 0.10. Температура роста варьировалась от 1270 до 1370 К.

Морфология и структура выращенных кристаллов изучалась методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Структурные характеристики ННК GaAs анализировались по литературным источникам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ННК Si и GaAs, находящиеся в контакте с насыщенными растворами жидких капель металла (**M**)-катализатора (Au, Pt, Ni, Cu, Ga и др.), обладают гладкими поверхностями раздела кристалл/жидкость, чаще всего представленными поперечной гранью семейства {111} [1, 5, 6]. При этом характерной особенностью роста ННК является стремление сохранить сингулярность фронта кристаллизации [5, 6]. Например, ННК Si со структурой алмазной кубической решетки обычно имеют ориентацию оси роста $\langle 111 \rangle$ (рис. 1a, 1б). Наиболее часто наблюдаемым направлением роста нанопроволок GaAs с CUB-структурой является направление $\langle \overline{111} \rangle B$, а фронт кристаллизации представлен в основном плоскими гранями



Рис. 1. Изображения шлифов срединной (а), вершинной [6] (б) частей ННК Si со структурой алмаза и вершин ННК GaAs со структурами сфалерита (в) и вюртцита (г) [7].

 $(\overline{1}\overline{1}\overline{1})B$ (рис. 1в) и редко гранями (111)*A* с ориентацией оси роста (111)*A* [3–5]. ННК GaAs с *WZ*структурой преимущественно имеют поперечную плотноупакованную грань (000 $\overline{1}$) и ориентацию оси кристалла (000 $\overline{1}$) (рис. 1г) [5, 6].

Другой важной особенностью ННК Si и GaAs является ярко выраженный послойный характер их роста, причем кристаллы вырастают совершенными по структуре и морфологии (рис. 2a) [1, 5, 6]. Однако если граница раздела фаз не сингулярная, то ННК растут в других направлениях. В этом случае вырастают ННК, имеющие боковую огранку (рис. 26, 2г), изгибы и ответвления (рис. 2в) [1, 5, 6].

Рост ННК GaAs *ZB*-структуры с полярными торцевыми гранями (111)*A* и ($\overline{111}$)*B* дает яркий пример влияния атомного строения поверхности раздела кристалл/жидкость на ее морфологию. Когда ННК GaAs вырастают вдоль направления $\langle \overline{111} \rangle B$, то имеют поверхность фронта кристаллизации, образуемую атомами мышьяка. При росте "мышьяковой гранью" ($\overline{111}$)*B* ННК получаются более совершенными, чем при росте "галлиевой гранью" (111)А. Рост ННК в направлении (111) с торцевой гранью (111)А, образуемой атомами Ga, реализуется гораздо реже. Рост галлиевой поверхности часто дает двойники (рис. 2д), приводит к ветвлению ННК и росту паразитных кристаллов на боковой поверхности основного [3, 5].

Удивительным также является тот факт, что у ННК со структурой алмаза и сфалерита быстро развивающиеся вершинные грани $\{111\}$ — гладкие, следовательно, нуждающиеся в образовании двумерных зародышей и медленнорастущие, в то время как боковые грани $\{211\}$, $\{100\}$ или $\{110\}$, наоборот, ступенчатые, образующиеся цепочечным механизмом, а поэтому быстрорастущие, — заметно не разрастаются [1, 5, 6]. Причем в случае ННК Si быстрее растут (и поэтому выклиниваются) боковые грани $\{110\}$ и $\{100\}$, а у кристаллов GaAs грани $\{110\}$ в сравнении с $\{211\}$ более устойчивы [5, 6].

Повышение температуры роста с 1273 до 1473 К для ННК Si и с 773 до 1223 К для ННК GaAs приводит либо к образованию коротких тупоконечных кристаллов, либо к нарастанию по всей под-



Рис. 2. СЗМ-изображения (сканирующая зондовая микроскопия) центральной части боковой поверхности ННК Si (неограненного (а), ограненного (б)), а также РЭМ-изображения ветвистого ННК Si (в), ограненного (г) и двойникового (д) ННК GaAs [8, 9].

ложке толстой эпитаксиальной пленки и отсутствию кристаллов [1, 5].

Рассмотрим каплю жидкости, находящуюся в равновесии со своим паром на вершине ННК Si при температуре роста (рис. 3а, 3б). В квазихимическом приближении примем, что энергия перехода твердой фазы в жидкую (или наоборот), приходящаяся на один атом, пропорциональна числу оборванных (или образованных) кристаллических связей (**КС**). При растворении КС заменяются более слабыми связями в капле жидкости, а при кристаллизации, наоборот, в ННК появляются сильные связи.

На внешней оболочке атомов Si имеются 4 электрона $(3s^23p^2)$. Для формирования устойчивой 8-электронной конфигурации им недостает 4 электронов. Этот недостаток атомы пополняют путем обмена электронами с 4 ближайшими соседями, устанавливая с ними прочную ковалентную связь. Образующиеся химические sp^3 -связи — ги-

ирования устойчиции им недостает 4 атомы пополняют ближайшими сосечную ковалентную кие *sp*³-связи — ги-ХЛЫ том 57 № 3 2021

бридные тетраэдрические (рис. 3в). Ковалентные

связи ориентированы вдоль направления (111). Поэтому каждый атом в ННК Si имеет по 4 связи

с ближайшими соседями, каждая из которых при-

надлежит двум атомам. Таким образом, число

связей превышает число атомов в два раза (без

учета поверхностных атомов). Следовательно,

приходящаяся на каждый атом избыточная энер-

гия, равная скрытой теплоте растворения, экви-

валентна работе, которую надо совершить при

разрыве двух связей, т.е. равна энергии двух свя-

зей. Но при растворении Si в жидкой капле связи

разрушаются не полностью и требуется лишь

часть общего количества энергии. Процесс рас-

творения можно разбить на два: плавление и сме-



Рис. 3. Схема процесса образования (а) и роста (б) двумерного зародыша, примыкающего к ТЛ, и схема образования sp^3 -гибридных химических связей в кристаллах Si (в) (R – радиус капли катализатора, r – радиус ННК, ϕ – угол между касательной к поверхности капли в точке на периметре смачивания [2] и осью ННК, H – высота мениска, α_{GL} и α_{GS} – удельная свободная поверхностная энергия жидкой и твердой фаз, α_{LS} – удельная свободная межфазная энергия границы кристалл/жидкость).

ния числа КС на два, а теплота, необходимая для расплавления кристалла, эквивалентна энергии двух связей, приходящихся на каждый атом.

Рассмотрим атомы на идеальной торцевой грани {111} Si на вершине ННК (рис. 4a). Атом на Si-поверхности имеет 3 соседних атома в твердой фазе и образует три связи типа твердое-твердое (Т-Т) и одну связь твердое-жидкость (Т-Ж). Энергия атома Si на поверхности больше энергии атома в объеме (внутри решетки) на 1/4 величины скрытой теплоты плавления. Чтобы удалить такой атом с поверхности надо разорвать 3 связи Т-Т, т.е. сообщить 3/4 скрытой теплоты плавления. Это уменьшает число ближайших соседних атомов у каждого из 3 примыкающих к нему атомов Si на единицу, т.е. на долю каждого из них приходится по 1/4 скрытой теплоты плавления (3/4 : 3 = 1/4). Таким образом, 3/4 скрытой теплоты плавления распределяется поровну между соседними атомами, остающимися на поверхности после удаления атома с поверхности, а общий расход энергии составит 3/4 L (L - атомная удельнаятеплота плавления), и энергия поверхностидолжна увеличиться на <math>1/2 L.

В процессе кристаллизации, наоборот, каждый атом Si, выделяющийся из раствора, образует химические связи с 3 поверхностными атомами плотноупакованной атомно-гладкой грани {111}. Следовательно, свободная энергия на каждый атом в этом случае уменьшается на 1/2 удельной теплоты плавления, в результате чего выделяется энергия кристаллизации.

Если рассмотреть грань {100} ННК Si, то на ней каждый атом верхнего слоя связан двумя гибридизированными связями с атомами второго слоя и имеет 2 свободные (оборванные или слабонасыщенные) связи (рис. 4б), а следовательно,



Рис. 4. Схема химических связей атома Si, расположенного на структурной границе раздела кристалл/жидкость HHK: (111) (а) и (100) (б).

приходящаяся на атом энергия составляет 1/2 скрытой теплоты. Однако в этом случае число атомов Si, приходящихся на единичную площадь, меньше по сравнению с гранью {111}, соотношение составляет 1 : 1.154 [10]. Отсюда следует, что отношение удельных поверхностных энергий граней {100} и {111} составляет (1.154 × 1/4) : $(1 × 1/2) \approx 1$: 0.58, т.е. удельная свободная энергия грани {111} Si меньше, чем свободная энергия грани {110}. Таким образом, каждый атом на торцевой грани {111} ННК Si, обладающий тремя связями T–T и одной связью T–Ж, будет иметь меньшую величину избыточной энергии, чем атом, расположенный на грани {100}.

С другой стороны, атом Si, находящийся в капле раствора и в контакте с торцевой гранью {111} HHK, может образовать только одну связь T—Ж в направлении нормали к грани {111} и его избыточная энергия (относительно энергии атомов в объеме капли) будет больше той же величины для грани {100} Si, где атом расплава может замкнуть две свободные связи, компенсируя тем самым большую часть избыточной энергии [10].

Следовательно, твердая поверхность {111} Si будет более стабильна в контакте с раствором Мкатализатора по сравнению с гранью {100} [10]. Жидкий же слой Si в растворе М-катализатора, прилегающий к грани {111} ННК, менее устойчив, чем у грани {100}, и будет легче выделяться из капли [10]. Поэтому можно считать, что граница раздела кристалл/жидкость с гранью {111} Si со стороны твердой фазы должна быть резкой. тогда как граница раздела кристалл/жидкость у грани {100} должна быть более размытой в сторону твердой фазы. Поэтому отделить каплю катализатора от грани {111} ННК путем отрыва легче, чем от грани {100} [10]. Поскольку "прилипание" (связь) капли к грани {111} ННК слабее [10], чем к другим граням, следует ожидать как преимущественного роста кристаллов Si в направлении (111), так и худшей смачиваемости грани (111) каплями М-катализатора по сравнению с другими гранями [11]. Плохая смачиваемость торцевой грани (111) ННК каплями М-катализатора обуславливает высокие энергетические барьеры для нуклеации.

Таким образом, повышенные энергетические барьеры зародышеобразования на торцевой грани {111} ННК Si, обусловленные слабой адгезией капли катализатора к этой грани, приводят к нуклеации на ТЛ и преимущественному росту ННК наиболее плотноупакованной гранью {111}. С повышением температуры выращивания смачиваемость граней ННК каплями М-катализатора улучшается, что приводит к потере устойчивости роста.

Для выяснения механизмов преимущественного роста ННК GaAs с *ZB*-структурой в направлении $\langle \overline{1} \overline{1} \overline{1} \rangle B$ рассмотрим атомно-молекулярные процессы в предположении, что поверхностные связи на грани ($\overline{1} \overline{1} \overline{1}$)*В* близки к *sp*³-гибридным, а на грани (111)*A* – к *sp*²-гибридным (рис. 3).

Данное предположение можно обосновать следующими соображениями. Если граница кристалл/жидкость представлена плоскостью (111)A GaAs, то атомы As образуют одну ковалентную связь с одним соседним атомом в твердой фазе и три связи Т—Ж. Такая конфигурация энергетически нестабильна. Если же граница представлена плоскостью ($\overline{111}$)B GaAs, то атомы As, наоборот, образуют три связи с тремя соседними атомами в твердой фазе и одну связь Т—Ж. Поэтому отделить каплю катализатора от грани ($\overline{111}$)B легче, чем от грани (111)A. Следовательно, должна наблюдаться худшая смачиваемость грани ($\overline{111}$)B жидкостью и преимущественный рост ННК GaAs в направлении $\langle \overline{111} \rangle B$.

Известно, что в ННК GaAs наряду с ковалентной химической связью присутствует некоторая



Рис. 5. Схема роста ННК кубического GaAs в полярных направлениях: $\langle \overline{1} \, \overline{1} \, \overline{1} \rangle B$ (а), $\langle 111 \rangle A$ (б) (стрелками показаны направления роста кристалла).

доля ионной составляющей связи. Возникновение ионной связи в GaAs обусловлено разностью электроотрицательностей атомов Ga и As [9]. Торцевая грань $(\overline{111})B$ HHK GaAs с ZB-структурой образована более крупными анионами мышьяка (радиус иона As⁻ равен ~0.167 нм). Расположенные на грани $(\overline{111})B$ анионы As⁻ и катионы Ga⁺, имеющие меньший размер, смещаются в глубь двойной кристаллической фазы. Благодаря различию размеров и поляризуемости ионов As⁻ и Ga⁺ их смещение неодинаково. Поляризуемость катиона Ga⁺ меньше поляризуемости аниона As⁻. Это в сочетании с большими размерами As⁻ приводит к меньшему смещению иона As⁻ под воздействием поля кристалла.

Поскольку ионы Ga⁺ поверхностного слоя ННК претерпевают большее смещение в направлении, перпендикулярном поверхности, на грани (111)*A* структура "уплотняется" по сравнению с объемом, а на грани $(\overline{111})B$ – разрыхляется [12]. При этом на грани (111)*A* ионы Ga⁺ немного опускаются, занимая промежуточное положение между *sp*³- и *sp*²-конфигурациями связей, т.е. поверхностный атом будет проявлять тенденцию к *sp*²-гибридизации [12]. Установлено, что уплотнение на грани (111)*A* составляет ~16%, а на грани $(\overline{111})B$ "разрыхление" составляет ~3%, причем смещение атомов на грани $(\overline{111})B$ в 1.5–2.5 раза больше, чем

на грани (111)A [12]. Регибридизация sp^3 -связей на грани (111)A приводит к различиям в электронной структуре полярных граней (111)A и ($\overline{111}$)B ННК GaAs. Следовательно, работа выхода электронов и сродство к электрону на этих гранях должны быть различны.

Из схемы рис. 5а видно, что поверхностные связи на торцевой грани $(\overline{111})B$ ННК готовы к присоединению двухатомного комплекса, поэтому их активация и присоединение пары Ga–As осуществляются легко. При росте грани (111)A поверхностные связи не подготовлены к присоединению комплекса, поэтому при приближении пары Ga–As к месту присоединения происходит активация связей ($sp^2 \rightarrow sp^3$), а затем присоединение двухатомного комплекса к грани, причем это осуществляется за счет валентных электронов комплекса (рис. 56). Оба указанных акта требуют преодоления бо́льших энергетических барьеров, чем в случае роста ННК в направлении $\langle \overline{111} \rangle B$.

Итак, ступени роста на противоположных гранях ННК GaAs совершенно различны. На галлиевой стороне ступеньки зазубрены, а на мышьяковой они прямые и имеют гораздо более правильную форму. Зазубренные ступеньки Gaстороны наклонены таким образом, что они фактически образуют мышьяковые грани. Поэтому атомы As стабилизируют границу кристалл/жидкость и рост ННК. При этом скорость роста ННК



Рис. 6. Схема образования sp^3 -гибридных химических связей в процессе роста ННК GaAs.

GaAs с поперечной гранью $(\overline{1}\,\overline{1}\,\overline{1})B$ выше, чем с гранью (111)A.

Образование sp^3 -гибридных связей при кристаллизации ННК GaAs может быть представлено формальной схемой (рис. 6), которая иллюстрирует механизм возникновения эффективных зарядов Ga⁻ и As⁺.

Ковалентная связь в GaAs, в отличие от Si, не является "чистой", т. к. здесь присутствует ионная составляющая. Следовательно, величина энергетических барьеров в случае роста ННК в направлении (111)A, связанного с sp^3 -гибридизацией атомных орбиталей, очевидно, должна возрастать с увеличением доли ионной составляющей связи в кристаллах. И, наоборот, возрастание доли ионной связи может приводить не только к преимущественному росту ННК с кристаллографической ориентацией ($\overline{111}B[2]$, но и к возникновению WZ-структуры ННК GaAs [2] (рис. 7).



Рис. 7. Схема присоединения двухатомных комплексов Ga—As в процессе роста гексагонального HHK GaAs в направлении $\langle 000 \overline{1} \rangle$.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021

Наличие доли ионной связи в кристаллах GaAs с ZB-структурой приводит к возникновению кулоновских сил притяжения между соседними плоскостями {111} [2], построенными из атомов разного сорта, и отталкивания между гранями {110}, построенными из равного количества атомов Ga и As [2].

Поэтому вблизи ТЛ за счет дополнительного кулоновского взаимодействия могут начаться образование комплексов с *sp*³-гибридными связями и перестройка атомной решетки ZB-кристалла GaAs в двойниковую WZ-решетку [2]. Двойниковая WZ-структура ННК стабилизируется электростатическими силами, поскольку в такой структуре, в отличие от СИВ. анионы и катионы симметрично располагаются относительно плоскости двойникования [2]. При этом у ННК GaAs с WZ-структурой в перпендикулярном к плоскости роста направлении (обычно (0001)A или (000 $\overline{1}$)B) понижается свободная поверхностная энергия α_{GS} в сравнении с ZB-кристаллом [2]. При этом полярные плоскости $\{111\}A$ и $\{\overline{1}\,\overline{1}\,\overline{1}\,\}B$ в *ZB*-структуре адекватны плоскостям $\{0001\}A$ и $\{000\overline{1}\}B$ WZструктуры.

Таким образом, энергетические затруднения для роста ННК GaAs в направлении $\langle 111 \rangle A$, связанные с перестройкой $sp^2 \rightarrow sp^3$ атомных орбиталей, должны возрастать с увеличением доли ионной связи. Большая доля ионной связи в ННК GaAs приводит как к их преимущественному росту в направлении $\langle \overline{111} \rangle B$, так и к возникновению WZ-структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что атомная структура границы раздела кристалл/жидкость влияет на рост и морфологию ННК Si и GaAs. Рост ННК Si с большими скоростями плотноупакованной гранью {111} можно объяснить слабой адгезией М-катализатора к граням {111} кристалла и, как следствие, пониженными энергетическими барьерами нуклеации на ТЛ. Рост ННК GaAs *CUB*-структуры гранью ($\overline{111}$)*B* связан с облегчением присоединения комплексов Ga—As к торцевой поверхности ННК за счет уже имеющихся на грани *sp*³-гибридных химических связей, в то время как для грани (111) A требуется затрата энергии для активации связей ($sp^2 \rightarrow sp^3$). Установлено, что возрастание доли ионной связи в ННК GaAs может приводить к возникновению WZ-структуры.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90219 с использованием оборудования ЦКП "НЭНТП" ВГТУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Небольсин В.А., Щетинин А.А.* Рост нитевидных кристаллов. Воронеж: ВГУ, 2003. 620 с.
- 2. *Небольсин В.А., Щетинин А.А.* Развитие представлений о квазиодномерном росте нитевидных кристаллов // Альтерн. энерг. и экол. 2015. № 3. С. 62–78.
- 3. *Glas F., Harmand J.C., Patriarche G.* Why does Wurtzite form in Nanowires of III-V ZB Semiconductors? // Phys. Rev. Lett. 2007. № 14. P. 146101–146106.
- Harmand J.-C., Patriarche G., Glas F., Panciera F., Florea I., Maurice J.-L., Travers L., Ollivier Y. Atomic Step Flow on a Nanofacet // Phys. Rev. Lett. 2018. № 16. P. 166101–166109.

- 5. *Dubrovskii V.G.* Nucleation Theory and Growth Nanostructures. Berlin, Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2014. 601 p.
- 6. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89–95.
- 7. *Panciera F. et al.* Phase Selection in Self-Catalysed GaAs Nanowires // Nano Lett. 2020. V. 20. № 3. P. 1669–1675.
- Gas K. et al. Structural and Optical Properties of selfcatalytic GaAs:Mn Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy on Silicon Substrates // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 7410–7418.
- 9. Burgess T. et al. Twinning Superlattice Formation in GaAs Nanowires // ACS Nano. 2013. V. 7. № 9. P. 8105–8114.
- Nebol'sin V.A., Dolgachev A.A., Spiridonov B.A., Zotova E.V. Effect of Interfacial Free Energy Anisotropy on Silicon Whisker Growth // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 8. P. 757–762.
- Nebol'sin V.A., Vorob'ev A.Yu., Swaikat N. A New Understanding of the Vapor–Liquid–Solid Mechanism of Nanowire Growth // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 4. P. 346–352.
- Блиев А.П., Наконечников А.В. Электронная структура полярных граней арсенида галлия // Изв. вузов., Сев.-Кав. регион. 2005. № 5. С. 27–35.

УДК 546.87'22'24

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Bi-Te-S

© 2021 г. Э. Дж. Ахмедов^{1, *}, Д. М. Бабанлы^{1, 2}, С. З. Имамалиева¹, Д. Б. Тагиев¹, М. Б. Бабанлы¹

¹Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 113, Баку, AZ1143 Азербайджан

² Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Французско-азербайджанский университет, пр. Азадлыг, 6/21, Баку, AZ-1101 Азербайджан

> *e-mail: elvin.ehmedov.2014@mail.ru Поступила в редакцию 19.06.2020 г. После доработки 23.10.2020 г. Принята к публикации 26.10.2020 г.

Методом электродвижущих сил изучена система Bi–S–Tе в области составов Bi₂S₃–Bi₂Te₃–Te–S в интервале температур 300–450 К. Рассчитаны относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах, на основании которых получены взаимосогласованные комплексы значений стандартных свободной энергии Гиббса и энтальпии, а также стандартных энтропий для соединений Bi₂S₃, Bi₂Te₃, Bi₂Te₂S и твердого раствора состава Bi₂Te_{1.8}S_{1.2} на основе последнего. Проведен сравнительный анализ полученных данных для Bi₂S₃ и Bi₂Te₃ с литературными. Для фаз Bi₂Te₂S и Bi₂Te_{1.8}S_{1.2} термодинамические функции определены впервые.

Ключевые слова: сульфид висмута, теллурид висмута, Bi₂Te₂S, тетрадимит, метод ЭДС, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X21030015

введение

Минерал тетрадимит и его структурные аналоги представляют большой интерес в связи с уникальными функциональными свойствами. Эти соединения, твердые растворы и допированные фазы интенсивно изучаются с середины прошлого столетия как термоэлектрические и оптические материалы [1–3]. В последнее десятилетие установлено, что указанные фазы являются топологическими изоляторами [4-8] и чрезвычайно перспективны для разнообразных приложений, начиная от спинтроники и кончая медициной и системами безопасности [9, 10]. Кроме того, нанокристаллы Bi₂S₃ благодаря уникальным оптическим свойствам перспективны для использования в широкополосных фотодетекторах и оптических транзисторах [11, 12].

Термодинамические функции соединений являются их фундаментальными характеристиками и в совокупности с фазовыми диаграммами составляют основу для выращивания кристаллов, а также для оптимизации условий разработки новых материалов на их основе [10, 13]. Термодинамические свойства бинарных соединений Bi_2S_3 и Bi_2Te_3 исследованы в многочисленных работах, результаты которых обобщены в фундаментальных справочниках и электронных базах данных [14–16]. Однако нами не обнаружены данные по термодинамическим функциям тетрадимита и твердых растворов на его основе.

Целью настоящей работы явилось исследование твердофазных равновесий в системе Bi-S-Teв области составов $Bi_2S_3-Bi_2Te_3-Te-S$ и термодинамических свойств образующихся в ней халькогенидных фаз методом ЭДС.

Указанный метод широко применяется для исследования бинарных и сложных халькогенидов металлов. При этом измерения ЭДС целесообразно проводить в температурном интервале ниже солидуса фазовой диаграммы соответствующей системы. Глицериновые растворы солей щелочных металлов оказались наиболее подходящими электролитами для подобных низкотемпературных измерений [17–21]. Как показано в [22, 23], при изучении подобных систем в качестве электролита могут быть использованы также ионные жидкости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для планирования экспериментов по термодинамическому исследованию системы Bi–S–Te нами с использованием литературных данных по-



Рис. 1. Диаграмма твердофазных равновесий системы Bi–Te–S в области составов Bi₂S₃–Bi₂Te₃–Te–S при 300 К: цифры в трехфазных областях – значения ЭДС (мВ) цепей типа (1); *А* – сплав, порошковая дифрактограмма которого приведена на рис. 2.

строена ее диаграмма твердофазных равновесий в области составов Bi_2S_3 — Bi_2Te_3 —Te—S. Согласно изотермическому сечению фазовой диаграммы системы Bi—S—Te при 673 K, приведенному в [24], в вышеуказанной области соединение Bi_2S_3 и γ -фаза переменного состава на основе тетрадимита связаны конодами с элементарным теллуром. Эти данные показывают, что ниже точки плавления серы фазовая диаграмма подсистемы Bi_2S_3 —

Ві₂Те₃—Те-S должна выглядеть, как показано на рис. 1. Она состоит из трехфазных областей: $Bi_2S_3 + Te + S$, $Bi_2S_3 + Te + \gamma u Bi_2Te_3 + Te + \gamma (\gamma - твер$ $дые растворы на основе <math>Bi_2Te_2S$). Последние две области разграничены двухфазной областью $\gamma + Te$.

Для термодинамического исследования системы Bi—S—Te методом ЭДС были составлены концентрационные цепи типа

В качестве левого электрода использовали элементарный висмут, а в качестве правых электродов — равновесные сплавы из трехфазных областей $Bi_2S_3 + Te + S, Bi_2S_3 + Te + \gamma, Bi_2Te_3 + Te + \gamma,$

а также из области гомогенности γ-фазы с добавлением 0.5 мол. % избытка теллура. Сплавы готовили из предварительно синтезированных и идентифицированных бинарных соединений, а также



Рис. 2. Порошковая дифрактограмма сплава А на рис. 1.

элементарных серы и теллура высокой степени чистоты в вакуумированных (~10⁻² Па) кварцевых ампулах. После сплавления при 1000 К образцы охлаждали до 700 К и выдерживали в течение 500 ч, а затем дополнительно при 380 К 100 ч.

Соответствие фазовых составов полученных образцов диаграмме состояния (рис. 1) контролировали методом РФА. Порошковые дифрактограммы снимали на дифрактометре Bruker D8 (Си K_{α} -излучение). На рис. 2 представлена дифрактограмма сплава состава (ат. %): 32Bi + 32Te + 36S (рис. 1, точка *A*). Как видно, дифракционная картина этого сплава состоит из совокупности рефлексов Te, Bi₂S₃ и тетрадимита, что соответствует трехфазной области Bi₂S₃ + Te + γ на фазовой диаграмме.

В цепях типа (1) в качестве электролита использовали ионную жидкость (формиат морфолина) с добавлением BiCl₃. Для получения ионной жидкости использовали морфолин, муравьиную кислоту и безводный BiCl₃ (Alfa Aesar). Ионную жидкость получали по методике [23]: морфолин вливали в трехгорлую круглодонную колбу, которую погружали в ледяную баню, оснащенную обратным холодильником, капельной воронкой для добавления кислоты и термометром для контроля температуры. Муравьиную кислоту добавляли по каплям в течение 1 ч при интенсивном перемешивании. Учитывая экзотермичность этой реакции, температуру смеси поддерживали ниже 25°С. Перемешивание продолжали в течение 4 ч. Остаточный амин или кислоту выпаривали при пониженном давлении (1-5 мм рт. ст.), а оставшуюся жидкость дополнительно сушили при 80° С при тех же условиях.

Методики сборки электрохимических цепей типа (1) и проведения измерений ЭДС подробно описаны в [18, 23].

Первые равновесные значения ЭДС были получены после выдерживания ячейки при ~350 К в течение 40–60 ч, последующие – через каждые 3– 4 ч после установления определенной температуры. Равновесными считали значения ЭДС, которые не отличались друг от друга при неоднократном измерении при данной температуре более чем на 0.2 мВ, независимо от направления изменения температуры.

Для сплавов из трехфазной области $Bi_2S_3 + S + Te$ измерения ЭДС проводили в интервале температур 300–380 К, для остальных сплавов — в интервале 300–450 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения показали, что в пределах каждой их трехфазных областей $Bi_2S_3 + Te + S$, $Bi_2S_3 + Te + \gamma$, $Bi_2Te_3 + Te + \gamma$ ЭДС имеет постоянные значения независимо от валового состава электрод-сплава (рис. 1), а в двухфазной области $Te + \gamma$ изменяется с изменением состава γ -фазы. При этом для всех изученных сплавов температурные зависимости ЭДС оказались линейными (рис. 3). Учитывая



Рис. 3. Температурные зависимости ЭДС цепей типа (1) в системе Bi–S–Te; фазовые области: $1 - Bi_2S_3 + Te + S$; $2 - Bi_2S_3 + Bi_2Te_{1.8}Se_{1.2}(\gamma) + Te$; $3 - Bi_2Te_2Se(\gamma) + Te$; $4 - Bi_2Te_3 + Bi_2Te_2Se(\gamma) + Te$.

это, экспериментальные значения пар E и T обработали с помощью компьютерной программы Microsoft Office Excel 2003 методом наименьших квадратов и получили линейные уравнения типа E = a + bT. Ход расчетов для трехфазной области Bi₂S₃ + Bi₂Te₁₈Se_{1.2}(γ) + Te приведен в табл. 1.

Полученные линейные уравнения представлены в табл. 2 в рекомендованном в [17] виде

$$E = a + bT \pm t \left[\frac{\delta_E^2}{n} + \delta_b^2 (T - \bar{T})^2 \right]^{1/2},$$
 (2)

где *а* и *b* – коэффициенты; *n* – число пар значений *E* и *T*; \overline{T}_{-} средняя температура, K; *t* – критерий Стьюдента; δ_{E}^{2} и δ_{b}^{2} – дисперсии отдельных значений ЭДС и постоянной *b*. Учитывая, что количество экспериментальных точек *n* = 30, при доверительном уровене 95% критерий Стьюдента *t* ≤ 2.

Из данных табл. 2 по соотношениям

$$\overline{\Delta G}_{\rm Bi} = -zFE,\tag{3}$$

$$\overline{\Delta S}_{\rm Bi} = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = zFb, \tag{4}$$

$$\overline{\Delta H}_{\rm Bi} = -zF \left[E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right] = -zFa \tag{5}$$

были рассчитаны относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах (табл. 3).

Согласно фазовой диаграмме (рис. 1), парциальные молярные функции висмута в трехфазных областях $Bi_2S_3 + S + Te$ и $Bi_2Te_3 + \gamma + Te$ являются термодинамическими функциями следующих потенциалобразующих реакций:

$$Bi + 1.5S = 0.5Bi_2S_3,$$
 (6)

$$Bi + 1.5Te = 0.5Bi_2Te_3.$$
 (7)

Также нетрудно показать, что данные табл. 3 для трехфазной области $Bi_2S_3 + Bi_2Te_{1.8}S_{1.2}(\gamma) + Te$ отвечают потенциалобразующей реакции

$$Bi + Bi_2S_3 + 1.5Te = Bi_2Te_{1.8}S_{1.2}.$$
 (8)

В соответствии с уравнениями реакций (6)–(8) стандартные интегральные термодинамические функции образования и стандартные энтропии Bi_2S_3 , Bi_2Te_3 и γ -фазы с максимальным содержанием серы ($Bi_2Te_{1.8}S_{1.2}$) вычислены по следующим соотношениям:

$$\Delta_f Z^0(\mathrm{Bi}_2 \mathrm{S}_3) = 2\Delta \overline{Z}_{\mathrm{Bi}},\tag{9}$$

$$\Delta_f Z^0(\mathrm{Bi}_2\mathrm{Te}_3) = 2\overline{Z}_{\mathrm{Bi}},\tag{10}$$

$$\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2}) = 1.2\overline{Z}_{\text{Bi}} + 0.4\Delta_f Z^0(\text{Bi}_2\text{S}_3), \quad (11)$$

$$S^{0}(Bi_{2}S_{3}) = 2\Delta \overline{S}_{Bi} + 2S^{0}(Bi) + 3S^{0}(S),$$
 (12)

$$S^{0}(Bi_{2}Te_{3}) = 2\Delta \overline{S}_{Bi} + 2S^{0}(Bi) + 3S^{0}(Te),$$
 (13)

$$S^{0}(\text{Bi}_{2}\text{Te}_{1.8}\text{S}_{1.2}) = 1.2\Delta \overline{S}_{\text{Bi}} + 1.2S^{0}(\text{Bi}) + 0.4S^{0}(\text{Bi}_{2}\text{S}_{3}) + 1.8S^{0}(\text{Te}).$$
(14)

В выражениях (9)–(11) $Z \equiv G(H)$.

Интегральные термодинамические функции для γ -фазы стехиометрического состава Bi₂Te₂S рассчитали графическим интегрированием уравнения Гиббса–Дюгема по лучевому разрезу от Biвершины концентрационного треугольника в интервале составов I-2 (рис. 1).

Полученные результаты представлены в табл. 4. Погрешности находили методом накопления ошибок. При расчетах интегральных термодинамических функций помимо данных табл. 3 были использованы значения стандартных энтропий висмута (56.7 \pm 0.5 Дж/(моль K), серы (31.9 \pm 0.2 Дж/(моль K) и теллура (49.5 \pm \pm 0.2 Дж/(моль K) [16].

В табл. 4 также приведены литературные данные по термодинамическим функциям Bi_2S_3 и Bi_2Te_3 .

Значения свободной энергии Гиббса и энтальпии образования соединения Bi_2S_3 , приведенные в справочниках [14–16], сильно различаются. Наши результаты практически совпадают с данными, рекомендованными в [15]. Для Bi_2Te_3 наши и полученные в [25, 27, 28] различными экспериментальными методами результаты, а также рекомендованные в справочниках [14–16] величины хорошо согласуются между собой (табл. 4). Данные [26], полученные методом ЭДС, несколько завышены. Термодинамические функции тетра-

<i>T_i</i> , K	<i>Е</i> _{<i>i</i>} , мВ	$T_i - \overline{T}$	$E_i(T_i-\overline{T})$	$\left(T_i - \overline{T}\right)^2$	$ ilde{E}$	$E_i - \tilde{E}$	$\left(E_i-\tilde{E}\right)^2$
298.7	340.12	-42.85	-14574.14	1836.12	340.49	-0.37	0.14
302.1	340.96	-39.45	-13450.87	1556.30	340.27	0.69	0.48
305.5	339.84	-36.05	-12251.23	1299.60	340.05	-0.21	0.05
308.3	339.21	-33.25	-11278.73	1105.56	339.87	-0.66	0.44
310.4	340.08	-31.15	-10593.49	970.32	339.74	0.34	0.12
317.2	339.03	-24.35	-8255.38	592.92	339.31	-0.28	0.08
319.4	339.27	-22.15	-7514.83	490.62	339.16	0.11	0.01
322.6	338.65	-18.95	-6417.42	359.10	338.96	-0.31	0.10
324.8	340.11	-16.75	-5696.84	280.56	338.82	1.29	1.67
328	338.25	-13.55	-4583.29	183.60	338.62	-0.37	0.13
330.3	337.91	-11.25	-3801.49	126.56	338.47	-0.56	0.31
333.1	338.62	-8.45	-2861.34	71.40	338.29	0.33	0.11
335.5	338.13	-6.05	-2045.69	36.60	338.14	-0.01	0.00
336.9	337.16	-4.65	-1567.79	21.62	338.05	-0.89	0.79
340.2	338.51	-1.35	-456.99	1.82	337.84	0.67	0.46
342.9	337.82	1.35	456.06	1.82	337.66	0.16	0.02
346.6	337.14	5.05	1702.56	25.50	337.43	-0.29	0.08
350.8	337.66	9.25	3123.36	85.56	337.16	0.50	0.25
352.7	336.97	11.15	3757.22	124.32	337.04	-0.07	0.00
355.1	336.24	13.55	4556.05	183.60	336.88	-0.64	0.41
358.3	337.22	16.75	5648.44	280.56	336.68	0.54	0.29
360.4	336.53	18.85	6343.59	355.32	336.54	-0.01	0.00
362.2	336.95	20.65	6958.02	426.42	336.43	0.52	0.27
364.6	336.32	23.05	7752.18	531.30	336.28	0.04	0.00
366.9	336.07	25.35	8519.37	642.62	336.13	-0.06	0.00
370.1	336.41	28.55	9604.51	815.10	335.92	0.49	0.24
371.9	335.95	30.35	10196.08	921.12	335.81	0.14	0.02
374.2	334.98	32.65	10937.10	1066.02	335.66	-0.68	0.47
377	335.72	35.45	11901.27	1256.70	335.48	0.24	0.06
379.8	334.64	38.25	12799.98	1463.06	335.30	-0.66	0.44
$\bar{T} = 341.55$	$\overline{E} = 337.75$						

Таблица 1. Результаты компьютерной обработки результатов измерений ЭДС для образца из области $Bi_2S_3 + Bi_2Te_{1.8}Se_{1.2}(\gamma) + Te$ системы $Bi_2S_3 - Bi_2Te_3$

Таблица 2. Уравнения температурных зависимостей ЭДС цепей типа (1) в некоторых фазовых областях системы Bi₂S₃-Bi₂Te₃-Te-S

N⁰	Фазовая область	$E, \mathbf{MB} = a + bT \pm t\delta_E(T)$
1	$Bi_2S_3 + S + Te$	$359.58 - 0.0639T \pm 2 \left[\frac{0.25}{30} + 1.4 \times 10^{-5} (T - 341.55)^2 \right]^{1/2}$
2	$Bi_2S_3 + Bi_2Te_{1.8}S_{1.2}(\gamma) + Te$	$230.53 - 0.0347T \pm 2\left[\frac{0.21}{30} + 3.5 \times 10^{-6}(T - 375.5)^2\right]^{1/2}$
3	$Bi_2Te_2S(\gamma) + Te$	$223.34 - 0.0489T \pm 2\left[\frac{0.22}{30} + 3.6 \times 10^{-6}(T - 375.5)^2\right]^{1/2}$
4	$Bi_2Te_3 + \gamma + Te$	$142.18 - 0.0266T \pm 2 \left[\frac{0.20}{30} + 3.3 \times 10^{-6} (T - 375.5)^2 \right]^{1/2}$

АХМЕДОВ и др.

Фазовая область	$-\Delta \overline{G}_{Bi}$	$-\Delta \overline{G}_{Bi}$ $-\Delta \overline{H}_{Bi}$	
	кДж/м		
$Bi_2S_3 + S + Te$	98.568 ± 0.073	104.08 ± 0.50	-18.50 ± 1.47
$Bi_2S_3 + Bi_2Te_{1.8}S_{1.2}(\gamma) + Te$	63.736 ± 0.064	66.73 ± 0.27	-10.04 ± 0.72
$Bi_2Te_2S(\gamma) + Te$	60.428 ± 0.066	64.65 ± 0.28	-14.16 ± 0.73
$Bi_2Te_3 + \gamma + Te$	38.855 ± 0.063	41.15 ± 0.26	-7.71 ± 0.70

Таблица 3. Парциальные молярные функции висмута в сплавах системы Bi₂S₃-Bi₂Te₃-Te-S при 298 К

Таблица 4. Стандартные интегральные термодинамические функции фаз системы Bi-S-Te

Фазовая область	$-\Delta_f G^0$ (298 K)	$-\Delta_f H^0$ (298 K)	<i>S</i> ⁰ (298 K)	Источник, метод
	кДж	/моль	Дж/(моль К)	
Bi ₂ S ₃	$197.1 \pm 0.2 \qquad 208.2 \pm 1.1$		172.2 ± 4.7	НР, ЭДС
	198.9 ± 7.5	201.7 ± 4.2	200.4 ± 8.6	[15]
	143.1	140.4	200.4	[14]
	152.9	155.6	200.4 ± 8.4	[16]
$Bi_{2}Te_{1.8}S_{1.2}$	155.3 ± 0.2	163.4 ± 0.8	214.0 ± 2.9	НР, ЭДС
Bi ₂ Te ₂ S	151.5 ± 0.3	159.7 ± 0.9	217.3 ± 2.8	НР, ЭДС
Bi ₂ Te ₃	77.7 ± 0.2	82.3 ± 0.6	246.5 ± 3.1	НР, ЭДС
	77.9 ± 0.6	80.0 ± 4.4		[25], ЭДС
	89.5 ± 0.9	99.5 ± 9.5		[26], ЭДС
		84.1 ± 3.2		[27], калориметрия
80.5 ± 5.0		80.5 ± 5.0		[28], давление пара
	77.1	77.4	260.9	[14]
78.7 ± 2.1		78.7 ± 2.1	261.1 ± 8.4	[15]
	75.3 ± 1.7	78.6 ± 0.2	251.0 ± 8.4	[16]

димита и твердого раствора состава $Bi_2Te_{1.8}S_{1.2}$ на его основе определены нами впервые.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Система Bi-S-Te изучена методом ЭДС в области составов $Bi_2S_3-Bi_2Te_3-Te-S$ и интервале температур 300–450 К. Из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные молярные функции висмута в сплавах. На основании диаграммы твердофазных равновесий подсистемы $Bi_2S_3-Bi_2Te_3-Te-S$ определены потенциалобразующие реакции, с использованием которых получены новые взаимосогласованные комплексы значений стандартных свободной энергии Гиббса и этальпии, а также стандартных энтропий для соединений Bi_2S_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Te_2S и твердого раствора состава $Bi_2Te_{1.8}S_{1.2}$. Полученные результаты для Bi_2S_3 и Bi_2Te_3 дополняют и уточняют имеющиеся в литературе термодинамические данные, а термо-

динамические функции тройных фаз определены впервые.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках научной программы международной лаборатории "Перспективные материалы для спинтроники и квантовых вычислений", созданной на базе Института катализа и неорганической химии НАНА (Азербайджан) и Международного физического центра Доностиа (Испания), и при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики – грант EİF-BGM-4-RFTF-1/2017-21/11/4-М-12.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 1. С. 3–21.

- Joo S.J., Ryu B., Son J.H. et al. Highly Anisotropic Thermoelectric Transport Properties Responsible for Enhanced Thermoelectric Performance in the Hot-Deformed Tetradymite Bi₂Te₂S // J. Alloys Compd. 2019. V. 783. P. 448–454. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.340
- 3. *Liu W., Kevin C.L., Kenneth McEnaney et al.* Studies on the Bi₂Te₃−Bi₂Se₃−Bi₂S₃ System for Mid-Temperature Thermoelectric Energy Conversion // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. № 2. P. 552–560. https://doi.org/10.1039/c2ee23549h
- Kanagaraj M., Pawbake A., Sarma S.C. et al. Structural, Magnetotransport and Hall Coefficient Studies In Ternary Bi₂Te₂Se, Sb₂Te₂Se and Bi₂Te₂S Tetradymite Topological Insulating compounds // J. Alloys Compd. 2019. V. 794. P. 195–202. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.226
- Annese E., Okuda T., Schwier E.F. et al. Electronic and Spin Structure of the Wide-Band-Gap Topological Insulator: Nearly Stoichiometric Bi₂Te₂S // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 205113–205118. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.205113
- Hogan C., Holtgrewe K., Ronci F. et al. Temperature Driven Phase Transition at the Antimonene/Bi₂Se₃ van der Waals Heterostructure // ACS Nano. 2019. V. 13. № 9. P. 10481–10489. https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04377
- 7. Mamedov N.T., Alizade E.H., Jahangirli Z.A. et al. In-
- 7. Mamedov N. I., Alizade E.H., Janangirit Z.A. et al. Infrared Spectroscopic Ellipsometry and Optical Spectroscopy of Plasmons in Classic 3D Topological Insulators // J. Vac. Sci. Technol. B. 2019. V. 37. P. 062602–062607. https://doi.org/10.1116/1.5122776

8. Estyunin D.A., Klimovskikh I.I., Shikin A.M. et al. Sig-

- natures of Temperature Driven Antiferromagnetic Transition in the Electronic Structure of Topological Insulator MnBi₂Te₄ // APL Mater. 2020. V. 8. P. 021105-7. https://doi.org/10.1063/1.5142846
- Viti L., Coquillat D., Politano A. et al. Plasma-Wave Terahertz Detection Mediated by Topological Insulators Surface States // Nano Lett. 2016. V. 16. P. 80–87. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02901
- 10. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al. Phase Diagrams in Materials Science of Topological Insulators Based on Metal Chalkogenides // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703–1729. https://doi.org/10.1134/S0036023617130034
- Liang F.X., Ge C.W., Zhang T.F. et al. Plasmonic Hollow Gold Nanoparticles Induced High-Performance Bi₂S₃ Nanoribbon Photodetector // Nanophonotics. 2017. V. 6. № 2. P. 1–8. https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0024
- 12. Shan Y., Li Z., Ruan B. et al. Two-Dimensional Bi₂S₃-Based All-Optical Photonic Devices with Strong Nonlinearity due to Spatial Self-Phase Modulation // Nanophonotics. 2019. V. 8. № 12. P. 2225–2234. https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0231
- 13. Babanly M.B., Mashadiyeva L.F., Babanly D.M. et al. Some Issues of Complex Investigation of the Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the Ternary Chalcogenide Systems by the EMF Method // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. № 13. P. 1649–1671. https://doi.org/10.1134/S0036023619130035

- 14. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances, Third Edition // United States: Wiley, 2008. 1936 p.
- Kubaschewski O., Alcock C.B., Spenser P.J. Materials Thermochemistry // United Kingdom: Pergamon Press, 1993. 512 p.
- 16. База данных термических констант веществ. 2006. Электронная версия / Под ред. Юнгмана В.С. http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html
- Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем ИЦК. М.: Академкнига Москва, 2003. 334 с.
- Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Электрохимические методы в термодинамике неорганических систем. Баку: ЭЛМ, 2011. 306 с.
- Имамалиева С.З., Мехдиева И.Ф., Бабанлы Д.М. и др. Твердофазные равновесия в системе Tl₂Te– Tl₂Te₃–TlErTe₂ и термодинамические свойства соединений Tl₉ErTe₆ и TlErTe₂ // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 11. С. 1550–1557.
- Имамалиева С.З., Бабанлы Д.М., Гасанлы Т.М. и др. Термодинамические свойства Tl₉GdTe₆ and TlGd-Te₂ // Журн. физ.химии. 2018. Т. 92. № 11. С. 1684– 1690.
- 21. Бабанлы Д.М., Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б. Уточнение фазовой диаграммы системы Tl–I и изучение термодинамических свойств иодидов таллия // Неорган.материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 524–529.
- Aliev Z.S., Musayeva S.S., Imamaliyeva S.Z., Babanly M.B. Thermodynamic Study of Antimony Chalcoiodides by EMF Method with an Ionic Liquid // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. № 2. P. 1115– 1120.

https://doi.org/10.1007/s10973-017-6812-4

- Imamaliyeva S.Z., Musayeva S.S., Babanly D.M. et al. Determination of the Thermodynamic Functions of Bismuth Chalcoiodides by EMF Method with Morpholinium Formate as Electrolyte // Thermochim. Acta. 2019. V. 679. P. 178319–178325. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178319
- *Kitakaze A.* Phase Relation of Some Sulfide Systems-(3) // Mem. Fac. Eng. Yamaguchi Univ. 2017. V. 68. № 1. P. 1–31. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.21198.15685
- Герасимов Я.И., Никольская А.В. Термодинамические свойства теллурида висмута (Bi₂Te₃) и теллурида сурьмы (Sb₂Te₃) // Металлургия и физика полупроводников. М., 1961. С. 30–33.
- Sidorko V.R., Goncharuk L.V., Antonenko R.V. Thermodynamic Properties of Bismuth Sesquiselenide and Sesquitelluride and Their Solid Solutions // Powder Metall. Met. Ceram. 2008. V. 47. P. 234–241. https://doi.org/10.1007/s11106-008-9009-3
- 27. Vecher A.A., Mechkovski L.A., Skoropanov A.S. Formation Heats of Some Tellurides // Neorg. Mater. Izv. AN SSSR. 1974. V. 10. № 12. P. 2140–2143.
- Boncheva-Mladenova Z., Pashinkin A.S., Novoselova A.V. Pressure of Saturated Steam of Solid Bismuth Telluride // Neorg. Mater. Izv. AN SSSR. 1968. V. 4. № 2. P. 291–292.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021

УДК 546.3-19'46'621'11'171.1

ГИДРИРОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-AI

© 2021 г. В. Н. Фокин^{1,} *, П. В. Фурсиков¹, Э. Э. Фокина¹, Б. П. Тарасов¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

**e-mail: fvn@icp.ac.ru* Поступила в редакцию 10.07.2020 г. После доработки 21.10.2020 г. Принята к публикации 22.10.2020 г.

Для определения оптимальных условий гидрирования микрокристаллического эвтектического сплава состава $Mg_{69}Al_{31}$ (смесь магния с интерметаллическим соединением γ - $Mg_{17}Al_{12}$) исследовано взаимодействие 200-микронного порошка сплава с водородом и аммиаком в интервале температур 100–500°С. Установлен состав продуктов реакций и показано, что использование водорода позволяет получить дигидрид магния при температуре 420°С, а гидрирование эвтектического сплава аммиаком в качестве гидрирующего агента происходит с образованием MgH_2 и твердого раствора водорода в интерметаллиде $Mg_{17}Al_{12}$ при 250°С. Водородоемкость продуктов гидрирования водородом составляет 4.4 мас. %.

Ключевые слова: эвтектика, магний, алюминий, водород, аммиак, фазовые превращения **DOI:** 10.31857/S0002337X21030040

введение

Неослабевающий интерес к соединениям и сплавам системы Mg–Al, подтвержденный рядом новых публикаций [1, 2], обусловлен необходимостью и возможностью решения реальных проблем, мешающих практическому использованию магния и его сплавов как рабочих веществ в металлогидридных аккумуляторах [3–7].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Установленное в ряде работ [8-10] эффективное влияние алюминия в сплавах Mg–Al на скорость гидрирования магния при взаимодействии сплавов с водородом или при дегидрировании MgH₂ объясняют наличием интерметаллического соединения Mg₁₇Al₁₂ (т. н. γ -фазы) на поверхности магния [8] или его образованием в процессе сплавления компонентов. Таким же эффектом обладает и гидридная фаза интерметаллида, получающаяся при гидрировании композитов системы Mg–Al. Повышение скорости гидрирования Mg объясняют синергетическим эффектом каталитической активности интерметаллида и наличия дефектов на поверхности магния, образующихся при приготовлении композита в шаровой мельнице [10].

На основании данных по исследованию методов и способов улучшения водородсорбционных характеристик магния и его сплавов, приведенных в различных обзорных публикациях [1–3, 11—13], можно сделать вывод о наибольшей перспективности метода, связанного с уменьшением размера зерна магния до субмикронного и наноразмерного диапазонов [3, 6, 13]. Такое состояние достигается, например, в эвтектических сплавах, которые обладают преимущественно высокодисперсной микроструктурой.

В системе Mg–Al эвтектический сплав имеет состав Mg₇₀Al₃₀ (Mg_{69.8}Al_{30.2} по данным [14]) и представляет собой, согласно РФА, смесь двух фаз: α -Mg с гексагональной структурой (a = 3.2091 Å, c = 5.2102 Å) и γ -Mg₁₇Al₁₂ с кубической структурой (a = 10.5711 Å) [15].

Эвтектический сплав $Mg_{69}Al_{31}$, полученный методом быстрого затвердевания, упорядочивающим микроструктуру и, тем самым, улучшающим условия абсорбции—десорбции водорода, состоял из кубической фазы γ - $Mg_{17}Al_{12}$ и гексагональной фазы твердого раствора $Mg\langle Al \rangle$ [16]. Такой сплав в атмосфере водорода под давлением 3 МПа и при 400°С поглощает (по данным десорбции) 3 мас. % водорода, а в продуктах этой реакции установлено присутствие, наряду с исходной фазой γ - $Mg_{17}Al_{12}$, MgH_2 и β - Mg_2Al_3 . Отмечают бо́льшую водородоемкость сплава (3 мас. %), приготовленного методом быстрого затвердевания, по сравнению со сплавом, полученным методом плавки (1.2 мас. %) [16].

В работе [17] по исследованию условий гидрирования 200-микронного порошка интерметаллида γ-Mg₁₇Al₁₂ показано, что прямое гидрирование происходит при 390°С, но сопровождается его гидрогенолизом с образованием смеси гидрида магния с алюминием, содержащей 4 мас. % водорода. Было сделано предположение о влиянии кристалличности порошка на результаты гидрирования, что в свою очередь давало основание для продолжения оптимизации условий гидрирования сплавов в системе Mg–Al в направлении уменьшения размера зерен интерметаллида. Это возможно при использовании в качестве объектов исследования сплавов эвтектического состава и модифицированных методами пластической деформации.

Ранее [18, 19] показано, что использование аммиака вместо водорода для гидрирования металлов, сплавов и интерметаллидов в ряде случаев позволяет провести процесс образования гидридных фаз в более мягких условиях с сохранением исходной металлической решетки.

Цель данной работы — разработка оптимальных условий гидрирования микрокристаллической эвтектической смеси магния с интерметаллическим соединением γ -Mg₁₇Al₁₂ как водородом, так и аммиаком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения. Образцы эвтектического сплава $Mg_{70}Al_{30}$ готовили сплавлением шихты из металлов чистотой 99.95 (Mg) и 99.99% (Al) в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением очищенного аргона 0.2 МПа.

Для обработки водородом и аммиаком готовили порошок сплава измельчением королька в металлической ступке с последующим отсевом фракции с размером частиц 200 мкм. Удельная поверхность ($S_{y_{11}}$) такого порошка составляла 0.08 м²/г.

Гидрирование интерметаллида проводили высокочистым водородом (99.999%), выделяемым при нагревании металлогидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения LaNi₅.

Хлорид аммония квалификации "х. ч." сушили вакуумированием в течение 9 ч при 150°С. Осушенный металлическим натрием NH₃ имел чистоту 99.99%.

Методика эксперимента. Гидрирование порошка сплава водородом и аммиаком осуществляли в контейнере из нержавеющей стали, помещенном в реактор-автоклав лабораторной установки высокого давления емкостью 60 мл.

Перед гидрированием водородом сплав (масса 2–3 г) подвергали предварительной дегазации в вакууме ~1 Па при ≥390°С в течение 1 ч и при этой же температуре автоклав заполняли водо-

родом под давлением 3.0—4.5 МПа. После окончания гидрирования автоклав с образцом для установления равновесия выдерживали в течение нескольких часов при комнатной температуре.

Взаимодействие порошка сплава с аммиаком исследовали при начальном давлении аммиака 0.6-0.8 МПа при использовании NH₄Cl (10 мас. % от количества интерметаллида) в качестве активатора процесса в контейнере из нержавеющей стали, помещенном в реактор-автоклав установки высокого давления емкостью 60 мл. Навеску приготовленной смеси порошков (0.8-1.0 г) вакуумировали до давления ~0.13 Па в течение 30 мин при комнатной температуре, в реактор подавали аммиак и оставляли на 30 мин. Далее реактор нагревали до заданной температуры, выдерживали в течение 3 ч, охлаждали до ~20°С и снова нагревали. Так как в ходе взаимодействия происходит увеличение давления в системе (до 1.5 МПа), окончание процесса фиксировали по прекращению изменения давления. После проведения нескольких циклов нагревание-охлаждение аммиак сбрасывали в буферную емкость, продукты реакции выгружали в инертной атмосфере и анализировали.

Удаление NH_4Cl из продуктов взаимодействия осуществляли обработкой абсолютным этиловым спиртом при перемешивании смеси в течение 1 ч при комнатной температуре (процедуру повторяли дважды).

Методы анализа. Аттестация микроструктуры сплавов проводилась с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроскопе Tescan Vega TS 5130MM (CanScan MV2300), оснащенном энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 с полупроводниковым Si(Li)-детектором INCA Penra FETx3 фирмы Oxford Instruments. Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошка на дифрактометре АДП-1 (Си K_{α} -излучение). Полнопрофильная аппроксимация рентгенограмм осуществлялась методом ЛеБейла (Le Bail). Погрешность определения параметров кристаллических решеток не превышала 0.005 Å.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхронного ТГ– ДТА/ДСК-анализа STA 409 Luxx фирмы Netzsch.

Удельную поверхность образцов определяли по величине низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих продуктов в вакууме 1.3×10^{-3} Па при 300°С в течение 5 ч и рассчитывали методом Брунауэра—Эммета—Теллера. Погрешность определения ±10%.

Состав образующихся фаз устанавливали методами волюмометрического и химического анализов. Количество водорода и азота определяли на CHNS/O-элементном анализаторе Vario Micro



Рис. 1. Рентгенограмма (черные крестики) порошка сплава $Mg_{69}Al_{31}$ и теоретическая рентгенограмма (красная кривая) смеси кристаллических фаз: ОЦК, отвечающей фазе $Mg_{17}Al_{12}$ со структурным типом α-Mn, с пр. гр. $I\overline{4}3m$ (№ 217) и ГЦК с пр. гр. $P6_3/mmc$ (№ 194), отвечающей фазе Mg (синими и черными вертикальными штрихами показаны положения брэгговских рефлексов фаз $Mg_{17}Al_{12}$ и Mg соответственно с относительной интенсивностью не менее 0.5%, внизу приведен разностный спектр).

cube Elementar GmbH. Анализ на содержание хлора выполняли турбидиметрическим методом.

Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным химического анализа, выплавленный сплав по составу ($Mg_{69}Al_{31}$) близок к эвтектическому ($Mg_{70}Al_{30}$) и, согласно РФА, является двухфазным. На рентгенограмме порошка сплава (рис. 1) присутствуют отражения интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$ (γ -фаза на фазовой диаграмме системы Mg-Al [14]) с периодом кристаллической решетки a = 10.5876 Å и гексагональной фазы магния (a = 3.1926 Å, c = 5.1879 Å). Значение периода решетки интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$ входит в установленный из-за наличия у интерметаллида области гомогенности (55–62.5 ат. % Mg) интервал значений параметра a (a = 10.4691–10.5916 Å) [14, 20]. Согласно данным СЭМ и РСМА, проведенного по точкам и площадям, а также элементному картированию, сплав $Mg_{69}Al_{31}$ имеет преимущественно однородные микроструктуру и элементный состав.

Сплав дегазировали при 390°С в течение 1 ч, а затем гидрировали при этой же температуре в течение 10 ч (5 циклов по 2 ч). В отличие от полученных ранее данных по прямому гидрированию интерметаллида [17], в указанных условиях эвтектический сплав с водородом не взаимодействует.

Повышение температуры дегазации и синтеза до 420°С (2 цикла по 2 ч) приводит к поглощению сплавом водорода без индукционного периода с образованием смеси гидрида магния (a = 4.517 Å, c = 3.021 Å) и интерметаллида Mg₂Al₃ (a = 28.230 Å), содержащей 4.4 мас. % водорода. Можно считать, что в указанных условиях реакция гидрирования проходит полностью, так как дальнейшее увеличение числа циклов гидрирования до 5 (по 2 ч) не изменило не только состав продуктов, но и количество содержащегося в них водорода.

05	Условия	синтеза	Продукты взаимодействия			
Образец	t, °C	<i>р</i> _{NH3} , МПа	фазовый состав	a, Å	<i>c</i> , Å	$S_{ m yg},{ m m}^2/{ m r}$
1	100	0.82	$Mg_{17}Al_{12}H_x$	10.5262	_	27.0
1	100	0.82	Mg	3.2190	5.1879	27.0
			$Mg_{17}Al_{12}H_x$	10.5214	—	
2	150	0.89	$Mg(NH_2)_2$	10.37	20.10	29.0
			Mg	3.2066	5.1780	
			$Mg_{17}Al_{12}H_x$	10.5256	—	
3	200	0.86	$Mg(NH_2)_2$	10.37	20.15	30.8
			α -MgH ₂	4.510	2.9911	
			$Mg_{17}Al_{12}H_x$	10.5571	_	
4	250	0.84	α -MgH ₂	4.499	3.0101	40.0
			$Mg(NH_2)_2^*$			
			$Mg_{17}Al_{12}H_x$	10.5755	_	
5	300	0.86	α -MgH ₂	4.5133	2.9944	11.2
			Mg ₂ Al ₃	28.2235	—	
			α-MgH ₂	4.5230	3.0210	
6	350	0.84	Mg ₂ Al ₃	28.220	_	10.4
			Al	4.0515	_	
			α-MgH ₂	4.5200	3.0190	
7	400	0.82	Mg ₂ Al ₃	28.230	_	9.3
			Al	4.0513	—	
0	450	0.96	Al	4.0505	_	15
0	450	0.80	Mg_3N_2	9.9660	—	4.5
			Al	4.0528	_	
9	500	0.79	Mg_3N_2	9.9635	-	1.6
			AlN	3.130	4.945	

Таблица 1. Условия и результаты взаимодействия сплава Mg₆₉Al₃₁ с аммиаком

* Следовые количества.

В ряде работ, например [21, 22], указывалось, что использование аммиака вместо водорода для гидрирования металлов, сплавов и интерметаллических соединений позволяет провести процесс образования гидридных фаз, как правило, в более мягких условиях.

В табл. 1 приведены условия и результаты обработки сплава $Mg_{69}Al_{31}$ аммиаком. Продолжительность всех синтезов составляла 30 ч. Из приведенных в табл. 1 данных видно сильное влияние температуры на направление реакции и, соответственно, на состав образующихся продуктов.

Обработка сплава аммиаком при 100°С (образец 1) сопровождается образованием твердого раствора водорода в интерметаллиде Mg₁₇Al₁₂H_{0.1}. Металлический магний при этой температуре в реакцию не вступает.

Как и следовало ожидать, реакция сопровождается значительным (до 27 ${\rm M}^2/{\rm \Gamma}$) повышением удельной поверхности смеси порошков, что свидетельствует о мелкодисперсном состоянии продукта. Вероятно, повышение удельной поверхности связано с присутствием в реакционной среде хлорида аммония, для которого характерна обратимая реакция разложения на NH₃ и HCl. Выделяющийся хлористый водород, взаимодействуя с поверхностными атомами металлов или их оксидов, разрушает оксидную пленку, обнажая свежие слои металлической фазы, содержащие микропоры и трещины. Последние и дают прирост величины поверхности. К тому же под действием водорода начинают разрушаться частицы интерметаллида, происходит процесс гидрирования с образованием новой фазы с расширенной решеткой — твердого раствора водорода, обладающего большей поверхностью по сравнению с металлической фазой.

Следует отметить, что при температуре взаимодействия в интервале 100–300°С (образцы 1–5) в продуктах реакции сохраняется присутствие твердого раствора водорода в интерметаллиде с незначительным возрастанием параметра кристаллической решетки.

В продуктах реакции, проведенной при 150° С (образец 2), появляется амид магния Mg(NH₂)₂ вследствие реакции магния с аммиаком. Образование амида, по данным РФА, происходит и при температуре реакции 200°С (образец 3), но при дальнейшем повышении температуры до 250°С (образец 4) на дифрактограмме продуктов отмечаются только самые сильные рефлексы амида, что свидетельствует о следовых количествах амида вследствие его разложения при этой температуре.

Повышение температуры взаимодействия от 100 до 200°С (образец 3) оказывается достаточным для образования гидрида α -MgH₂, который сохраняется в качестве продукта реакции вплоть до 400°С (образец 7). Согласно данным дифференциального термического анализа, температура разложения синтезированного дигидрида магния составляет 440°С.

Для взаимодействия сплава с аммиаком при 300° C (образец 5) характерны не только образование твердого раствора водорода в Mg₁₇Al₁₂, но и его разложение по схеме (1) с появлением в уже значи-

тельных количествах, согласно данным РФА, не взаимодействующего с аммиаком в данных условиях интерметаллида Mg_2Al_3

$$\begin{split} \mathbf{Mg_{17}Al_{12} + NH_3} &\to \mathbf{Mg_{17}Al_{12}H_x} + \\ &+ \mathbf{Mg_2Al_3 + MgH_2.} \end{split}$$
(1)

Образование этого соединения характерно для реакции прямого гидрирования интерметаллида $Mg_{17}Al_{12}$ водородом при 300°С [20]. Существование интерметаллида Mg_2Al_3 отмечено также в продуктах реакций, проведенных при 350 и 400°С (образцы 6 и 7). Но в таких температурных условиях происходит разложение Mg_2Al_3 по схеме (2), как и отмечалось в работе [20], на гидрид магния и металлический алюминий, что и подтверждено данными РФА

$$Mg_2Al_3 + NH_3 \rightarrow MgH_2 + Al.$$
 (2)

Таким образом, взаимодействие сплава с аммиаком при 350-400°C (образцы 6, 7) приводит к образованию смеси из трех продуктов: дигидрида магния, интерметаллида Mg₂Al₃ и алюминия. Повышение температуры до 450-500°C (образцы 8, 9) изменяет направление реакции и, соответственно, состав ее продуктов — гидрид магния преобразуется при разложении в нитрид. К тому же при 500°C (образец 9) образуется нитрид алюминия.

На основании полученных данных о зависимости направления реакций взаимодействия сплава $Mg_{69}Al_{31}$ с аммиаком от температуры и о составе полученных продуктов составлена общая схема гидрирования, дающая более наглядное представление о результатах исследования

$$Mg + Mg_{17}Al_{12} \longrightarrow Mg_{17}Al_{12}H_x + Mg(NH_2)_2 + Mg/MgH_2$$

$$300^{\circ}C \longrightarrow Mg_{17}Al_{12}H_x + Mg_2Al_3 + MgH_2$$

$$350 - 400^{\circ}C \longrightarrow Mg_2Al_3 + MgH_2 + Al$$

$$450 - 500^{\circ}C \longrightarrow Mg_3N_2 + Al/AlN.$$
(3)

Указанная смена состава продуктов реакции при повышении температуры согласуется с изменением удельной поверхности: если при температурах взаимодействия 100–200°С (образцы 1–3) эта величина была практически постоянной и составляла ~30 м²/г, то для продуктов, полученных при температурах 300–400°С (образцы 5–7), S_{ya} сильно уменьшается (практически до ~10 м²/г), а при образовании нитрида магния (образцы 8, 9) – падает до 2–4 м²/г. Вероятно, определенный вклад в уменьшение удельной поверхности могут вносить происходящие при повышенных температурах процессы спекания.

Обращает на себя внимание факт значительного снижения температуры образования гидрида магния в реакции эвтектического сплава с аммиаком по сравнению с реакцией с водородом: 250 и 420°С соответственно. Вероятно, это связано с активационным эффектом хлорида аммония, для которого характерна обратимая реакция разложения на NH₃ и HCl. Выделяющийся хлористый водород, взаимодействуя с поверхностными атомами металлов или их оксидов, облегчает дальнейшее гидрирование металлической фазы. К тому же, как указывалось выше, в реакцию при 100°С (образец 1) вступает в первую очередь интерметаллид, являясь в дальнейшем катализатором гидрирования металла.

Все синтезированные фазы в условиях проведения эксперимента устойчивы и. по данным РФА. присутствуют в продуктах реакции после снятия лавления.

Рассчитанные и представленные в табл. 1 (для продуктов реакций сплава с аммиаком) значения периодов кристаллических решеток всех веществ, полученных в процессах гидрирования как водоролом. так и аммиаком, соответствуют известным из литературных источников [14, 15, 20, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы фазовые превращения при гидрировании эвтектического сплава Mg₆₉Al₃₁ водородом и аммиаком. Показано, что образование MgH₂ при использовании аммиака происходит при значительно более низкой температуре, чем в реакции с водородом – 250 и 420°С соответственно. Взаимодействие второго компонента эвтектического сплава – интерметаллического соединения Mg₁₇Al₁₂ – с аммиаком при нагревании до температуры 300°С сопровождается образованием твердого раствора водорода, а свыше 300°С – его распадом до интерметаллического соединения Mg₂Al₃ и алюминия. В продуктах реакции, полученных при 500°С, содержатся нитриды магния и алюминия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 05.574.21.0209, уникальный идентификатор RFMEFI57418X0209).

Исследования методами СЭМ и РФА выполнены с использованием оборудования Аналитических центров коллективного пользования ИПХФ и НЦЧ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun Y., Shen C., Lai Q., Liu W., Wang D.-W., Aguey-Zinsou K.-F. Tailoring Magnesium Based Materials for Hydrogen Storage through Synthesis: Current State of the Art // Energy Storage Mater. 2018. V. 10. P. 168-198.

https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.010

2. Yartys V.A., Lototskyy M.V., Akiba E., Albert R., Antonov V.E., Ares J.R., Baricco M., Bourgeois N., Buckley C.E., Bellosta von Colbe J.M., Crivello J.-C., Cuevas F., Denys R.V., Dornheim M., Felderhoff M., Grant D.M., Hauback B.C., Humphries T.D., Jacob I., Jensen T.R., de Jongh P.E., Joubert J.-M., Kuzovnikov M.A., Latroche M., Paskevicius M., Pasquini L., Popilevsky L., Skripnyuk V.M.,

Rabkin E., Sofianos M.V., Stuart A., Walker G., Wang Hui, Webb C.J., Zhu Min. Magnesium Based Materials for Hydrogen Based Energy Storage: Past, Present and Future // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 7809-7859

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212

- 3. Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Водородсорбирующие магниевые сплавы и композиты // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 2. С. 193-199.
- 4. Sadhasivam T., Kim H.-T., Jung S., Roh S.-H., Park J.-H., Jung H.-Y. Dimensional Effects of Nanostructured Mg/MgH₂ for Hydrogen Storage Applications: A Review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2017. V. 72. P. 523-534.

https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107

5. El-Eskandarany M.S., Al-Ajmi F., Banyan M., Al-Duweesh A. Synergetic Effect of Reactive Ball Milling and Cold Pressing on Enhancing the Hydrogen Storage Behavior of Nanocomposite MgH₂/10 wt. % TiMn₂ Binary System // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 26428-26443.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.093

- 6. Tarasov B.P., Arbuzov A.A., Mozhzhuhin S.A., Volodin A.A., Fursikov P.V., Lototskyy M.V., Yartys V.A. Hydrogen Storage Behavior of Magnesium Catalyzed by Nickel-Graphene Nanocomposites // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 55. P. 29212–29223. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033
- 7. Арбузов А.А., Можжухин С.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения: Патент RU № 2675882 по заявке № 2016150246 от 21.12.2016 г. с приоритетем от 21.12.2016 г. Дата регистрации 25.12.2018 г. Б.И. № 36.
- 8. Zhu Y., Luo S., Lin H., Liu Y., Zhu Y., Zhang Y., Li L. Enhanced Hydriding Kinetics of Mg-10 At. % Al Composite by Forming Al₁₂Mg₁₇ during Hydriding Combustion Synthesis // J. Alloys Compd. 2017. V. 712. P. 44-49. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.049
- 9. Ismail M. The Hydrogen Storage Properties of Destabilized MgH₂–AlH₃ (2:1) System // Mater. Today: Proc. 2016. V. 3S. P. S80-S87. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.011
- 10. Wang X.L., Tu J.P., Zhang P.L., Zhang X.B., Chen C.P., Zhao X.B. Hydrogenation Properties of Ball-Milled MgH_2-10 wt. % $Mg_{17}Al_{12}$ Composite // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 3406–3410. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.03.003
- 11. Abd.Khalim Khafidz N.Z., Yaakob Z., Lim K.L., Timmiati S.N. The Kinetics of Lightweight Solid-State Hvdrogen Storage Materials: A Review // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 13131-13151. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.169
- 12. Pang Y., Li O. A Review on Kinetic Models and Corresponding Analysis Methods for Hydrogen Storage Materials // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 18072–18087. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.018

13. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W., Mathe M., Liao S. Current Research Trends and Perspectives on Materials-Based Hydrogen Storage Solutions: A Critical Review // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 289-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ Nº 3 2021 том 57

311.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195

- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. акад. Лякишева Н.П. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. 992 с.
- El-Amoush A.S. An X-Ray Investigation of Hydrogenated Mg-30Al Magnesium Alloy // J. Alloys Compd. 2007. V. 441. P. 278–283. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.09.109
- Urgnani J., Di Chio M., Palumbo M., Feuerbacher M., Fernandez J.F., Leardini F., Baricco M. Hydrogen Absorption and Desorption in Rapidly Solidified Mg-Al Alloys // J. Phys.: Conf. Ser. 2009. V. 144. 012016 (4 pages).

https://doi.org/10.1088/1742-6596/144/1/012016

- Фокин В.Н., Фурсиков П.В., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Фаттахова А.М., Тарасов Б.П. Гидрирование интерметаллического соединения Mg₁₇Al₁₂ // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 909–915. https://doi.org/10.1134/S0044457X19090125
- 18. Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Коробов И.И., Тарасов Б.П. Гидрирование интерметаллического соединения

Ti₂Ni // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1308–1311.

- https://doi.org/10.7868/S0044457X14100079
- 19. Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Фокин В.Н. Диспергирование и фазовые превращения интерметаллических соединений и сплавов Ті, Zr и Y с железом и никелем при взаимодействии с аммиаком // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1887–1892.
- Crivello J.-C., Nobuki T., Kuji T. Limits of the Mg–Al γ-Phase Range by Ball-Milling // Intermetallics. 2007. V. 15. P. 1432–1437. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2007.05.001
- 21. *Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Фокин В.Н.* Химические методы диспергирования металлических фаз // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 7. С. 1228–1236.
- 22. Тарасов Б.П., Фокина Э.Э., Фокин В.Н. Синтез гидридов интерметаллических соединений // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. № 2. С. 199–203.
- 23. *Клямкин С.Н.* Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулирования водорода // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 6. С. 49–55.

256

УДК 669.715

ПРОЯВЛЕНИЕ ИЗОМОРФИЗМА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ АЛЮМИНИДОВ В СПЛАВАХ АІ С ДВУМЯ ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2021 г. Э. А. Попова¹, П. В. Котенков^{1, *}, И. О. Гилев¹

¹Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия *e-mail: p.kotenkoff@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.03.2020 г. После доработки 10.09.2020 г. Принята к публикации 01.10.2020 г.

Проведена оценка полярности и интенсивности изоморфизма в метастабильных алюминидах структурного типа $L1_2$, образующихся при кристаллизации перегретых расплавов алюминия с двумя переходными металлами: Al–Sc–Ti (Zr, Hf), Al–Ti–Zr (Hf), Al–Nb–Ti (Zr). Показана зависимость интенсивности изоморфизма от близости размерных и энергетических характеристик переходных металлов, образующих алюминиды, от наличия между ними диагональных и вертикальных рядов изоморфизма и от температуры перегрева расплавов Δt .

Ключевые слова: метастабильные алюминиды, переходные металлы, перегретые расплавы, полярность и интенсивность изоморфизма

DOI: 10.31857/S0002337X21030131

введение

Двести лет назад, в 1819 г., Эйльхардом Мичерлихом было анонсировано открытие явления изоморфизма [1]. Термин "изоморфизм" был введен в 1822 г. [1]. Сегодня основные положения изоморфизма широко используются при разработке различных биоматериалов [2], при создании аккумуляторных батарей [3], материалов с магнитокалорическим эффектом [4], а также для авиа- и машиностроения [5–8].

В данной работе проведена оценка направленности и интенсивности изоморфизма в метастабильных алюминидах, полученных при неравновесных условиях кристаллизации. Триалюминиды переходных металлов (ПМ) как упрочняющие фазы в низколегированных термически стойких алюминиевых сплавах имеют привлекательные характеристики: низкую плотность, высокую удельную прочность, термическую стойкость и высокое сопротивление окислению [9–13]. Условия формирования стабильных и/или метастабильных первичных триалюминидов структурного типа L1₂ при кристаллизации перегретых расплавов алюминия с двумя ПМ 3-, 4- и 5-й групп Периодической системы изучаются авторами в течение нескольких последних лет [13–16]. При определенном для каждой пары ПМ перегреве в кристаллизующихся сплавах формируются триалюминиды структурного типа $L1_2$ или их твердые растворы, в которых один ПМ замещает другой в эквивалентных позициях кристаллической решетки.

Все триалюминиды ПМ структурного типа $L1_2$ принадлежат к пр. гр. Pm3m и имеют одинаковую кристаллохимическую формулу. Энергия взаимодействия атомов в триалюминиде определяется, согласно основному закону кристаллохимии, его атомной конфигурацией: количеством структурных единиц, их размерами и электронным строением валентных оболочек. Из множества способов распределения атомов в пространстве (230 пространственных групп симметрии) каждое образующееся соединение отвечает минимуму энергии взаимодействия атомов при данных температуре и давлении [17–19].

В паре элементов, способных образовывать изоморфные смеси, всегда один значительно легче растворяется в другом, что объясняется полярностью изоморфизма. Одним из обязательных условий проявления изоморфизма при образовании соединения с двумя ПМ является близость размеров их структурных единиц, характера химической связи и электроотрицательности ионов [17-19]. Вхождение второго элемента в кристаллическую структуру соединения сопровождается композиционными деформациями структуры. Чем меньше различия радиусов и электронных характеристик ПМ, замещающих друг друга в соединении, тем меньше силы, искажающие его кристаллическую структуру, выше возможность изоморфных замещений и ниже температура их начала. При близких размерных параметрах двух ПМ замешающим будет элемент, обладающий бо́льшим зарядом иона. При одинаковых зарядах замещающим будет элемент с большей энергией связи, поскольку ее увеличение приводит к большей прочности, устойчивости решетки с более сильными ионами. Прочность межатомных связей характеризуют энергия и энтальпия образования соединений.

В Периодической системе, как известно [17– 19], существуют диагональные (Sc \leftarrow Zr, Ti \leftarrow Nb) и вертикальные (Zr‡Hf и Nb‡Ta) ряды изоморфизма. Кроме того, чрезвычайная близость радиусов Zr и Hf, Nb и Ta, называемых кристаллохимическими "близнецами", обеспечивает проявление изоморфизма в парах Sc \leftarrow Hf, Ti \leftarrow Ta.

Проанализируем проявление полярности и интенсивности изоморфизма в алюминидах, образующихся при быстрой кристаллизации перегретых расплавов алюминия с двумя ПМ (Sc, Ti, Zr, Hf и Nb).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы систем Al-Sc-Ti (Zr. Hf). Al-Ti-Zr (Hf), Al-Nb-Ti (Zr) (табл. 1) выплавляли в печи сопротивления в графитовых тиглях в атмосфере аргона. При синтезе тройных сплавов использовали алюминий А97 и ранее приготовленные бинарные лигатуры с ПМ: Ті, Zr, Sc, Nb, Hf (чистотой не ниже 99.7%). Для измерения температуры использована вольфрам-рениевая термопара. Слитки массой ~200 г с линейными размерами 100 × 80 × 10 мм получали разливкой расплавов в бронзовую изложницу, скорость кристаллизации в которой составляет ~200°C/с. Перегрев расплавов варьировался от 100 до 400°С. Для его оценки, по результатам химического анализа полученных сплавов и соответствующих диаграмм состояния [20-24], аддитивным методом определены температуры ликвидуса соответствующих тройных сплавов. Зная температуру выплавки сплавов, оценивали примерную степень перегрева расплава над температурой ликвидуса. Металлографический анализ образцов выполняли с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40. Для определения химического состава алюминидов ПМ использовали приставку для рентгеновского спектрального микроанализа (PCMA) INCA X-Act фирмы Oxford Instruments. РСМА проводили при напряжении на катоде 20 кВ и силе тока на зонде 700 пА. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен с помощью дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu. Химический состав сплавов определяли атомно-эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой SpectroBlue.

Данные шестнадцати плавок приведены в табл. 1: составы сплавов в ат. %¹ (дополнительно в скобках приведен состав в мас. %); степени пере-

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимые для оценки полярности изоморфизма основные размерные, электронные и энергетические характеристики ПМ, участвующих в формировании алюминидов, параметры решеток метастабильных алюминидов структурного типа $L1_2$, расчетные значения энтальпии и энергии образования алюминидов из атомов приведены в табл. 2.

Полученные сплавы разных систем рассматриваются далее в следующей последовательности. Сплавы систем Al–Sc–Zr (Hf, Ti), в которых скандий – элемент 3-й группы Периодической системы – замещается элементами 4-й группы; сплавы систем Al–Ti–Zr и Al–Hf–Ti, в которых взаимозамещаются элементы 4-й группы; и сплавы систем Al–Zr(Ti)–Nb, в которых элементы 4-й группы замещаются элементами 5-й группы.

Изоморфизм в сплавах систем Al–Sc–Zr (Hf, Ti). Для пары скандий–цирконий, образующей диагональный ряд изоморфизма Sc ← Zr, соблюдаются все правила полярности изоморфизма, определяющие его замещение в триалюминидах цирконием: больший заряд иона Zr, меньшие его размерные характеристики, большие значения энтальпии образования алюминидов циркония.

Был выплавлен один сплав Al-0.67% Sc-0.33% Zr заэвтектического по скандию состава (состав эвтектики – 0.31 ат. % Sc) [13]. Как видно из табл.1, при кристаллизации перегретого на 110°C расплава, содержащего в два раза меньше Zr, чем Sc, величина отношения Zr к Sc в алюминидах превышает таковую в сплаве почти в полтора раза. Цирконий замещает до 42% Sc в триалюминидах, демонстрируя высокую интенсивность изоморфизма при минимальной температуре перегрева расплава.

В системе Al–Sc–Hf выплавлены три сплава [15], в которых при близких содержаниях Sc, от 0.25 до 0.29%, содержание гафния увеличивается

гревов Δt над расчетными температурами ликвидуса сплавов; составы полученных алюминидов; отношения ат. % ПМ2 (замещающего) к ПМ1 (замещаемого) в сплавах и в алюминидах и как показатель интенсивности изоморфизма ПМ2 сопоставление этих отношений. Отметим, что основной структурной составляющей рассматриваемых сплавов (с эвтектикой и перитектикой), кристаллизующихся в неравновесных условиях, является твердый раствор на основе алюминия, пересыщенный этими ПМ, — фаза $Al_n(\Pi M l_{1-x} \Pi M 2_x)$. Чем выше температура выплавки сплава и, соответственно, величина перегрева расплава над температурой ликвидуса, тем выше значение n (от 3 до 19). При этом атомное отношение двух ПМ в алюминидах сохраняется неизменным.

¹ Здесь и далее составы даны в ат. %.

Состав сплавов		ПМ2/ПМ1				
Al-IIM1-IIM2, ат. % (мас. %)	Δt, °C	в сплаве	в алюминиде	Состав алюминидов L12	Интенсивность изоморфизма ПМ2	
Al-0.67Sc-0.33Zr (Al-1.10Sc-1.10Zr)	110 ± 10	0.49	0.72	$Al_3(Sc_{0.58}Zr_{0.42})$	1.47	
Al=0.26Sc=0.52Hf (Al=0.42Sc=3.35Hf)	240 ± 10	2.00	2.45	$Al_n(Sc_{0.29}Hf_{0.71})$	1.22	
Al-0.29Sc-0.26Hf (Al-0.47Sc-1.70Hf)	260 ± 10	0.90	1.38	$\mathrm{Al}_n(\mathrm{Sc}_{0.42}\mathrm{Hf}_{0.58})$	1.53	
Al-0.25Sc-0.11Hf (Al-0.42Sc-0.75Hf)	370 ± 10	0.44	0.85	$Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46})$	1.93	
Al-0.60Sc-0.07Ti (Al-0.99Sc -0.12Ti)	200 ± 10	0.12	0.14	$Al_4(Sc_{0.88}Ti_{0.12})$	1.17	
Al-0.56Sc-0.22Ti (Al-0.93Sc-0.38Ti)	200 ± 10	0.39	0.56	$Al_4(Sc_{0.64}Ti_{0.36})$	1.44	
Al-0.46Sc-0.39Ti (Al-0.76Sc-0.68Ti)	240 ± 10	0.85	0.89	$Al_4(Sc_{0.53}Ti_{0.47})$	1.05	
Al-0.47Ti-0.27Zr (Al-0.83Ti-0.89Zr)	210 ± 10	0.57	0.69	$Al_4(Ti_{0.59}Zr_{0.41})$	1.21	
Al-0.33Ti-0.20Zr (Al-0.58Ti-0.68Zr)	250 ± 10	0.61	0.85	$Al_4(Ti_{0.54}Zr_{0.46})$	1.39	
Al–0.11Ti–0.29Zr (Al–0.19Ti–0.98Zr)	320 ± 10	2.64	4.56	$Al_n(Ti_{0.18}Zr_{0.82})$	1.73	
Al–0.32Hf–0.16Ti (Al–2.10Hf–0.27Ti)	100-150	0.50	0.51	$Al_n(Hf_{0.66}Ti_{0.34})$	1.02	
Al–0.26Hf–0.26Ti (Al–1.69Hf–0.46Ti)	150-200	1.00	1.13	$Al_n(Hf_{0.47}Ti_{0.53})$	1.13	
Al-0.14Hf-0.24Ti (Al-0.92Hf-0.42Ti)	200-250	1.71	2.23	$Al_n(Hf_{0.31}Ti_{0.69})$	1.30	
Al-0.25Ti-0.10Nb (Al-0.45Ti-0.33Nb)	340 ± 10	0.40	0.43	Al _n (Ti _{0.70} Nb _{0.30})	1.08	
Al-0.23Zr-0.21Nb* (Al-0.77Zr-0.72Nb)	365 ± 10	0.91	0.96	$Al_n(Zr_{0.51}Nb_{0.49}) (D0_{22})$	1.05	
Al-0.25Zr-0.06Nb (Al-0.82Zr-0.21Nb)	390 ± 10	0.24	0.30	$\mathrm{Al}_{n}\mathrm{Zr},\mathrm{Al}_{n}(\mathrm{Zr}_{0.77}\mathrm{Nb}_{0.23})$	1.25	

Таблица 1. Составы изученных сплавов и образующихся метастабильных алюминидов структурного типа L12

* В сплаве образовались стабильные алюминиды и небольшая доля метастабильных.

почти в пять раз: с 0.11 до 0.52%. Поскольку Zr и Нf являются кристаллохимическими "близнецами", в этой системе имеет место диагональный ряд изоморфизма Sc \leftarrow Hf. Полярность изоморфизма от Hf к Sc определяется бо́льшим зарядом иона гафния и меньшими его размерными характеристиками. В полученных нами сплавах Al– Sc–Hf отношение содержаний Hf/Sc в алюминидах Al_n(Sc_{1-x}Hf_x) превышает таковое в сплавах. Даже при малом содержании (0.11 ат. %) Hf в сплаве он замещает в алюминидах 46% Sc. Кроме того, в данной системе хорошо проявляется влия-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021

ние температуры как внешнего фактора, способствующего усилению изоморфизма. С повышением перегрева расплавов с 240 до 370°С отношение Нf к Sc в алюминидах по сравнению с таковым в сплавах возрастает с 1.22 до 1.93. Отметим, что увеличение отношения Hf/Sc в алюминидах могло быть значительно выше, если бы не возрастающая с перегревом растворимость гафния в твердом растворе алюминия [15].

В сплавах системы Al–Sc–Ti [13] при содержании скандия 0.46–0.60% содержание титана из-

Переходный элемент	Sc	Ti	Zr	Hf	Nb
Заряд иона	3+	4+	4+	4+	5+
Электроотрицательность	1.3	1.6	1.5	1.5	1.8
Атомный радиус	1.60	1.40	1.55	1.55	1.45
Кристаллический и ионный радиусы при к.ч. = 8, Å [25]	1.01 0.87	0.88 0.74	0.98 0.84	0.97 0.83	0.88 0.74
Расчетный параметр кр. решетки алюми- нида, нм	0.4103 [26] 0.4125 [28]	0.3978 [27] 0.3998 [28]	0.4097 [27] 0.4122 [28]	0.4081 [27]	0.4019 [28]
Расчетная энтальпия образования алю- минидов, кДж/моль [16]	-182.7	-157.6	-191.6	-141.7 [29]	-113.8
Расчетная энтальпия Δ _f H образования алюминидов, эВ [29, 30]	-0.451	-0.375	-0.465	-0.368	-0.295 [16]

Таблица 2. Характеристики ПМ и их алюминидов структурного типа L1₂ (размерные, электронные и энергетические)

меняется более чем в пять раз, с 0.07 до 0.39%. Титан не образует со скандием рядов изоморфизма, но вхождение в решетку Al_3Sc иона титана, имеющего больший заряд и меньшие размеры (см. табл. 2), дает энергетический выигрыш, в результате имеет место полярность изоморфизма от Ті к Sc. Титан замещает до 12% скандия в алюминидах $Al_4(Sc_{1-x}Ti_x)$, даже когда его содержание в сплаве составляет только 0.07% (при содержании скандия 0.60%).

Однако с увеличением температуры перегрева расплава над ликвидусом до 240°С титан все в меньшей степени замещает Sc. Это можно объяснить различным влиянием температуры на параметры решеток алюминидов Al₃Sc и Al₃Ti. Расчеты зависимости критического размера частиц алюминидов Al₃Sc и Al₃Ti структурного типа $L1_2$ от температуры [28] свидетельствуют о противоположном влиянии температуры. Так, если критический размер частиц Al₃Sc, при котором происходит потеря когерентности, с ростом температуры до 700 К возрастает с 20 до 50 нм, то для частиц Al₃Ti он уменьшается с 20 до 12 нм. С увеличением перегрева расплавов возрастает размерное несоответствие решеток Al_3Sc и Al_3Ti и затрудняется протекание процесса изоморфизма.

Сравнение условий формирования алюминидов Al₃(Sc_{0.58}Zr_{0.42}), Al₄(Sc_{0.53}Ti_{0.47}), Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46}), в которых Zr, Ti и Hf замещают почти половину скандия, показывает, что для их образования потребовались весьма различающиеся перегревы расплавов над температурами их ликвидусов: на 110, 240 и 370°С соответственно.

Характер распределения близких по составу алюминидов $Al_3(Sc_{0.58}Zr_{0.42})$, $Al_4(Sc_{0.53}Ti_{0.47})$, $Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46})$ и формы их роста в сплавах Al-0.67% S-0.33% Zr, Al-0.46% Sc-0.39% Ti, Al-0.25% Sc-0.11% Hf показаны на рис. 1.

Алюминиды $Al_3(Sc_{0.58}Zr_{0.42})$ и $Al_4(Sc_{0.53}Ti_{0.47})$ имеют почти одинаковые размеры и дендритные формы роста. Алюминиды $Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46})$, образовавшиеся при значительно большем перегреве, имеют полиэдрическую форму роста (преимущественно кубоидную) и находятся в центре зерен. При размерах зерен от 10 до 15 мкм размеры алю-



Рис. 1. Распределение алюминидов в сплавах систем Al–Sc–Zr (Ti, Hf) при перегревах 110, 240 и 370°C соответственно: $a - Al_3(Sc_{0.58}Zr_{0.42}), 6 - Al_4(Sc_{0.53}Ti_{0.47}), 8 - Al_n(Sc_{0.54}Hf_{0.46}).$

минидов не превышают 5 мкм. Высокий перегрев определяет также и повышенную растворимость Hf в дендритных ячейках α -Al: по данным PCMA, содержание Hf в них превышает объемное содержание в 3.3 раза [15].

Сравнивая составы сплавов Al-0.67% Sc-0.33% Zr, Al-0.25% Sc-0.11% Hf, Al-0.46% Sc-0.39% Ti и сформировавшихся в них алюминидов, можно видеть, что замещение в алюминидах почти половины скандия цирконием или гафнием происходит при их содержаниях в сплавах, в два и более раза меньших содержания Sc. Такое же замещение скандия титаном в алюминидах происходит уже при его содержании в сплаве, близком к содержанию Sc. Это показывает, что интенсивность изоморфизма одного ПМ другим определяется в основном близостью их размерных и энергетических характеристик, а также наличием диагональных рядов изоморфизма.

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами расчетов энергии связи $\Delta_f H$ атомов в решетках алюминидов (структурного типа $L1_2$) скандия с Zr, Hf и Ti, проведенными в работе [29, 30]. Расчеты показывают, что при равноценном замещении скандия этими ПМ прочность связей атомов в решетке уменьшается при переходе от циркония к гафнию и титану. Так, значения энергии связей $\Delta_f H$ составляют для алюминидов Al₃(Sc_{0.50}Zr_{0.50}) от -0.4688 до -0.4679 эB/ат., для Al₃(Sc_{0.50}Hf_{0.50}) от -0.4264 до -0.4255 эB/ат. [31]. Данные свидетельствуют о большей стабильности структуры алюминидов скандия с цирконием и гафнием, чем с титаном.

Изоморфизм в сплавах систем Al-Ti-Zr, Al-Hf-Ti. Система Al-Ti-Zr [14] представлена тремя сплавами, в которых при небольшом изменении содержания циркония 0.20-0.29% содержание титана изменяется более чем в четыре раза, с 0.11 до 0.47%. При одинаковых зарядах и даже несколько больших размерных характеристиках Zr по сравнению с Ті полярность изоморфизма проявляется от Zr к Ti. Она определяется значительно большими энергетическими характеристиками циркония — энтальпией образования алюминидов, определяющих прочность его связей в решетке. Полярность изоморфизма возрастает с увеличением перегрева расплавов над температурой ликвидуса с 210 до 320°С: отношение Zr к Ti в алюминидах по сравнению с таковым в сплавах возрастает с 1.21 до 1.73.

В трех сплавах системы Al–Hf–Ti [16] содержание Hf изменялось более чем в два раза – с 0.32 до 0.14, а Ti – с 0.16 до 0.26%. В этих сплавах полярность изоморфизма имеет место от Ti к Hf. При одинаковых зарядах полярность определяется меньшими размерными и бо́льшими энергетическими характеристиками титана по сравнению с гафнием. В сплаве Al-0.26% Hf-0.26% Ti с равными атомными содержаниями Ti и Hf образовались алюминиды, в которых содержание титана в 1.17 раза больше, чем гафния. И это без учета увеличения растворимости в дендритных ячейках α -Al как титана, так и гафния с повышением температуры перегрева [16]. Причем растворимость титана в α -Al превышает его объемное содержание в большей степени по сравнению с гафнием.

Сравнение условий формирования алюминидов в сплавах систем Al–Ti–Zr и Al–Hf–Ti показывает, что для формирования метастабильных алюминидов Al₄(Ti_{1 – x}Zr_x) потребовались почти на 100°С бо́льшие перегревы, чем для формирования метастабильных алюминидов Al_n(Hf_{1 – x}Ti_x).

распределения Характер алюминидов Al₄(Ti_{0.59}Zr_{0.41}) и Al_n(Hf_{0.66}Ti_{0.34}) в сплавах Al-0.47% Ti-0.27% Zr и Al-0.32% Hf-0.16% Ti с высоким атомным содержанием суммы ПМ можно видеть на рис. 2. Наблюдаемое проявление дендритных форм роста алюминидов в сплаве Al-0.47% Ti-0.27% Zr определяется большим перегревом расплава над температурой ликвидуса, при котором происходит смена форм роста метастабильных алюминидов с кубоидной на дендритную. В сплаве Al-0.32% Hf-0.16% Ті, полученном при меньшем перегреве, метастабильные алюминиды L1₂ имеют в основном кубоидные формы роста и размер частиц, не превышающий 10 мкм.

Отметим, что в обеих рассмотренных системах проявляется влияние температуры как внешнего фактора. С повышением температуры перегрева расплавов над температурами ликвидуса полярность изоморфизма ПМ2 возрастает: цирконий активнее замещает титан, а титан гафний.

Изоморфизм в сплавах систем Al–Ti(Zr)–Nb. В сплавах системы Al–Ti–Nb имеет место диагональный ряд изоморфизма Ti \leftarrow Nb, т.е. полярность изоморфизма проявляется от ниобия к титану. Она определяется бо́льшим зарядом Nb при практически равных кристаллических и ионных радиусах Ti и Nb. Метастабильные алюминиды Al_n(Ti_{0.70}Nb_{0.30}) сформировались при кристаллизации сплава Al–0.25Ti–0.10Nb, перегретого над температурой ликвидуса на 340°С. При меньших перегревах в сплавах формируются стабильные алюминиды структурного типа $D0_{22}$. Полярность изоморфизма от Nb к Ti проявляется как в стабильных, так и в метастабильных алюминидах.

В системе Al–Zr–Nb потребовались еще большие перегревы расплавов над температурами ликвидуса (365 и 390°С), чтобы при кристаллизации расплавов в них формировались алюминиды структурного типа $L1_2$. Перегрев 365°С оказался в температурном интервале существования алюминидов двух структурных типов – $D0_{22}$ и $L1_2$. При пе-



Рис. 2. Распределение алюминидов в сплавах Al-0.47% Ti-0.27% Zr и Al-0.32% Hf-0.16% Ti: a - Al₄(Ti_{0.59}Zr_{0.41}), б - Al_n(Hf_{0.66}Ti_{0.34}).



Рис. 3. Распределение алюминидов в сплавах Al-0.25% Ti-0.10% Nb и Al-0.25% Zr-0.06% Nb: a - Al_n(Ti_{0.70}Nb_{0.30}), б - Al_nZr и Al_n(Zr_{0.77}Nb_{0.23}).

регреве 390°С, по данным РФА, в сплаве наблюдались только метастабильные алюминиды *L*1₂.

Низкое содержание ниобия в сплаве Al– 0.25Zr–0.06Nb, близкое к перитектическому (0.047 ат. %), определило наличие большой доли бинарных алюминидов состава Al_nZr, где *n* изменялось от 3 до 11. Из каждых десяти спектров рассмотренных алюминидов только в двух присутствовали цирконий и ниобий. Тем не менее, в полученном сплаве ниобий замещает в алюминидах до 23% циркония. Отношение Nb к Zr в образующихся алюминидах Al_n(Zr_{0.77}Nb_{0.23}) превышает таковое в сплавах в 1.25 раза.

Сравнение условий формирования алюминидов в сплавах Al-0.25% Ti-0.10% Nb и Al-0.25%Zr-0.06% Nb, близких по атомному содержанию ПМ, показывает, что для формирования метастабильных алюминидов Al_n(Ti_{0.70}Nb_{0.30}) потребовался на ~50°С меньший перегрев, чем для формирования метастабильных алюминидов $Al_n(Zr_{0.77}Nb_{0.23})$.

Характер распределения и формы роста метастабильных алюминидов в этих сплавах можно видеть на рис. 3.

В сплаве Al-0.25% Ti-0.10% Nb алюминиды имеют дендритные формы роста с длиной ветвей отдельных алюминидов до 35 мкм, но в основном это полиэдры размерами до 8 мкм. В сплаве Al-0.25% Zr-0.06% Nb можно видеть разнообразные формы роста алюминидов, в сечении образующих квадраты, ромбы, многоугольники и пр., и их морфологию (от сплошных до слоистых).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ полярности и интенсивности изоморфизма одного ПМ другим в алюминидах, формирующихся при затвердевании перегретых расплавов систем Al–Sc–Zr (Hf,

2021

Ti), Al–Ti–Zr, Al–Hf–Ti и Al–Ti (Zr)–Nb, показал соблюдение основных правил изоморфизма.

1. Интенсивность изоморфизма в большей степени определяется наличием диагональных рядов. Так, замещение в алюминидах почти половины скандия цирконием или гафнием (диагональный и вертикальный ряды изоморфизма) происходит при их содержаниях в сплавах, в два и более раза меньших содержания Sc. Такое же замещение скандия титаном происходит при его содержании в сплаве, близком к содержанию Sc.

2. С увеличением температуры перегрева расплавов над температурой ликвидуса процесс изоморфного замещения усиливается.

3. Сравнение условий формирования алюминидов близкого состава, в которых Zr, Ti и Hf замещают почти половину Sc, показывает, что для их получения потребовались значительно различающиеся перегревы расплавов над температурами их ликвидусов: на 110, 240 и 370°C соответственно.

4. Сравнение условий формирования алюминидов ПМ одной группы в сплавах систем Al–Ti– Zr и Al–Hf–Ti показало, что полярность изоморфизма от Zr к Ti определяется значительно бо́льшими энергетическими характеристиками циркония, а от Ti к Hf – меньшими размерными и несколько бо́льшими энергетическими характеристиками титана.

5. Полярность изоморфизма в сплавах системы Al—Ti—Nb определяется наличием диагонального ряда Ti \leftarrow Nb, а в сплавах Al—Zr—Nb полярность от Nb к Zr определяется большим зарядом ниобия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по Госзаданию ИМЕТ УрО РАН.

Результаты получены с использованием оборудования ЦКП "Урал-М".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Melhado E.M.* Mitscherlich's Discovery of Isomorphism // Historical Studies Phys. Sci. 1980. V. 11. № 1. P. 87–123.
 - https://doi.org/10.2307/27757472
- 2. Евдокимов П.В., Путляев В.И., Иванов В.К. и др. Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат-смешанный фосфат кальция и натрия (калия) // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 11. С. 1462–1471.

https://doi.org/10.7868/S0044457X14110087

 Muthuraj D., Mitra S. Reversible Mg Insertion into Chevrel Phase Mo6S8 Cathode: Preparation, Electrochemistry and X-ray Photoelectron Spectroscopy Study // Mater. Res. Bull. 2018. V. 101. P. 167–174. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.031

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021

- Uporov S., Bykov V., Uporova N. Magnetocaloric Effect in Gd₆₀Al₂₅(NiCo)₁₅ Bulk Metallic Glass // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 521. P. 119506. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119506
- 5. Имаев В.М., Имаев Р.М., Оленева Т.И. Современное состояние исследований и перспективы развития технологий интерметаллидных γ-TiAl сплавов // Письма о материалах. 2011. Т. 1. № 1. С. 25–31. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2011-1-25-31
- 6. *Harada Y., Dunand D.C.* Creep Properties of Al₃Sc and Al₃(Sc,X) intermetallics // Acta Mater. 2000. V. 48. № 13. P. 3477–3487. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00142-7
- 7. *Fuller C.B., Seidman D.N., Dunand D.C.* Mechanical Properties of Al(Sc,Zr) Alloys at Ambient and Elevated Temperatures // Acta Mater. 2003. V. 51. № 16. P. 4803–4814.

https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00320-3

- Clouet E., Lae L., Epicier T., Lefebvre W., Nastar M., Deschamps A. Complex Precipitation Pathways in Multicomponent Alloys // Nature Mater. 2006. V. 5. № 6. P. 482–488. https://doi.org/10.1038/nmat1652
- 9. Захаров В.В. О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами // Металловедение и термическая обработка. 2017. № 2(740). С. 3–8. https://doi.org/10.1007/s11041-017-0104-2
- Belov N., Naumova E., Akopyan T. Effect of 0.3% Sc on Microstructure, Phase Composition and Hardening of Al-Ca-Si Eutectic Alloys // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2017. V. 27. № 4. P. 741–746. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60084-0
- Wang W., Pan O., Lin G., Wang X, Sun Y., Wang X., Ye J., Sun Yu., Yu Y., Jiang F., Li J., Li Y. Microstructure and Properties of Novel Al–Ce–Sc, Al–Ce–Y, Al–Ce–Zr and Al–Ce–Sc–Y Alloy Conductors Processed by Die Casting, Hot Extrusion and Cold Drawing // J. Mater. Sci. Technol. 2020. V. 58. P. 155–170. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.073
- Alyaldin L., Elgallad E.M., Samuel A.M., Doty H.W., Valtierra S., Samuel F.H. Effect of Additives and Heat Treatment on the Tensile Properties of 354 Alloy at 25°C and 250°C // Mater. Sci. Eng.: A. 2017. V. 708. P. 77–90.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.082

13. Попова Э.А., Котенков П.В., Пастухов Э.А. Лигатурные сплавы Al-Sc-Zr, Al-Sc-Ti, Al-Ti-Zr, их получение, состав, структура // Расплавы. 2013. № 3. С. 13–19.

https://doi.org/10.1134/S0036029513080132

- 14. Попова Э.А., Шубин А.Б., Котенков П.В., Пастухов Э.А., Бодрова Л.Е., Федорова О.М. Лигатурные сплавы Al-Ti-Zr, особенности их структурообразования // Металлы. 2012. № 3. С. 3-8. https://doi.org/10.1134/S0036029512050126
- Попова Э.А., Котенков П.В., Шубин А.Б., Пастухов Э.А. Особенности структуры лигатурных сплавов Al-Hf-Sc // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2017. № 5. С. 69-74. https://doi.org/10.3103/S1067821217060086
- Попова Э.А., Котенков П.В., Шубин А.Б. Образование метастабильных алюминидов в сплавах систе-

мы Al-Hf-Ti // Цв. металлы. 2017. № 11(899). С. 65-70.

https://doi.org/10.17580/tsm.2017.11.12

- 17. Филатов С.К., Кривовичев С.В., Бубнова Р.С. Общая кристаллохимия: учебник. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2018. 276 с.
- 18. *Урусов В.С.* Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
- Ферсман А.Е. Очерки по минералогии и геохимии. М.: Наука, 1977. 192 с.
- 20. *Murray J.L.* The Al–Sc (Aluminum-Scandium) System // J. Phase Equilib. 1998. V. 19. № 4. P. 380–384.
- Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Nucleation and Precipitation Strengthening in Dilute Al–Ti and Al–Zr Alloys // Metall. Mater. Trans. A. 2007. V. 38. P. 2552–2563. https://doi.org/10.1007/s11661-007-9283-6
- Murray J.L., Peruzzi A., Abriata J.P. The Al-Zr (Aluminum-Zirconium) System // J Phase Equilib. 1992.
 V. 13. № 3. P. 277-291. https://doi.org/10.1007/BF02667556
- Murray J.L., McAlister A.J., Kahan D.J. The Al-Hf (Aluminum-Hafnium) System // J Phase Equilib. 1998. V. 19. № 4. P. 376-379.
- 24. *Okamoto H.* Phase Diagrams for Binary Alloys. Materials Park: ASM International, 2002.
- Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and systematic Stusies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751–767.

- 26. Harada Y., Dunand D.C. Microstructure of Al₃Sc with Ternary Transition-Metal Additions // Mater. Sci. Eng. A. 2002. V. 329–331. P. 686–695. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01608-2
- 27. *Ghosh G., Asta M.* First-Principles Calculation of Structural Energetics of Al–TM (TM = Ti, Zr, Hf) Intermetallics // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 3225–3252. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.03.028
- Saumitra Saha, Todorova T.Z., Zwanziger J.W. Temperature Dependent Lattice Misfit and coherency of Al₃X (X = Sc, Zr, Ti and Nb) Particles in an Al Matrix // Acta Mater. 2015. V. 89. P. 109–115. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.02.004
- Jain A., Hautier G., Moore C., Ong S.P., Fischer C.C., Mueller T., Persson K.A., Ceder G. A High-Throughput Infrastructure for Density Functional Theory Calculations // Comp. Mater. Sci. 2011. V. 50. P. 2295–2310. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.02.023
- Jain A., Hautier G., Ong S.P., Moore C., Fischer C.C., Persson K.A., Ceder G. Accurate Formation Enthalpies by Mixing GGA and GGA + U Calculations // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 045115. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045115
- Ren-Nian Wang, Li Ma, Rong-Kai Pan, Tao-Peng Luo, Si-Chen Zhou, Bi-Yu Tang First-Principles Study of L12-Al₃(Sc_{1-x}TM_x) Alloys Using Special quasirandom Structures // Comp. Mater. Sci. 2013. V. 79. P. 136-142.

https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.06.032

УДК 66.017:66.019

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ПОРОШКА БРОНЗЫ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТОК

© 2021 г. А. Е. Чесноков^{1,} *, В. Ф. Косарев¹, С. В. Клинков¹, А. В. Смирнов¹, Т. М. Видюк¹

¹Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО Российской академии наук, ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090 Россия

> *e-mail: chae@itam.nsc.ru Поступила в редакцию 20.07.2020 г. После доработки 13.10.2020 г. Принята к публикации 16.10.2020 г.

Исследовано влияние высокоэнергетических воздействий на изменение морфологии, структуры, фазового состава и, как следствие, твердости частиц бронзового порошка БрА 10 (DIN $CuAl_{10}Fe_3Mn_2$). Впервые показано, что при введении одинакового количества энергии, независимо от интенсивности ее ввода, при механической обработке порошка частицы характеризуются схожими размером, фазовым составом, внутренней структурой. Механическая обработка материала приводит к изменению формы частиц, очищению и активации их поверхности, изменению их внутренней структуры и его твердости с 248 до 322 $HV_{0.025}$. Термическая обработка материала в отличие от механической обработки приводит к отпуску материала, при этом его твердость изменяется с 248 до 104 $HV_{0.025}$.

Ключевые слова: бронзовый порошок, механический активатор планетарного типа, высокотемпературная вакуумная печь, холодное газодинамическое напыление

DOI: 10.31857/S0002337X21030039

ВВЕДЕНИЕ

Восстановление изношенных поверхностей подшипников скольжения, в которых обычно применяются бронзы [1-4], остается важной актуальной задачей. Одним из методов, пригодных для ее выполнения, является метод холодного газодинамического напыления (ХГН) [5–13], который в настоящее время активно развивается по всему миру. Метод был разработан на основании открытого в 1980-х годах в ИТПМ СО РАН явления закрепления частиц металлов на поверхности тел, обтекаемых сверхзвуковым двухфазным (газ + + нерасплавленные частицы металлов) потоком [5]. Так как при образовании покрытия не происходит плавления частиц и, соответственно, последующей рекристаллизации, которая может приводить к высоким остаточным напряжениям, изменениям фазового и микроструктурного состава и другим как правило негативным последствиям, то применение этого метода дает возможность избежать тех недостатков, которые присущи методам газотермического напыления (с плавлением частиц). Отдельно следует отметить сравнительную простоту реализации метода ХГН и, соответственно, высокий ресурс работы оборудования.

Проведенные ранее исследования [5–13] показали, что образование покрытий сопровождается существенной пластической деформацией частиц (частицы сильно сжимаются в направлении вектора скорости удара и одновременно растягиваются в перпендикулярном направлении, что приводит к специфической дискообразной форме). Поэтому для нанесения покрытий этим методом необходимо обеспечить достаточную пластичность частиц порошка. Как правило, коммерчески доступные порошки изготавливаются методом распыления расплава с последующим быстрым охлаждением (т.н. методом газовой атомизации), что может приводить к закалке, т.е. увеличению твердости материала частиц и, следовательно, ухудшению их пластичности. В этих условиях остро стоит задача модификации частиц коммерческих порошков для использования их в процессе ХГН [14-16]. Наиболее распространенными методами обработки порошковых материалов являются интенсивная механическая обработка в шаровых мельницах и термическая обработка в печах (отжиг).

Целью данной работы является исследование влияния различных режимов механической и термической обработок исходного коммерческого порошка бронзы БрА 10 (DIN CuAl₁₀Fe₃Mn₂) на характеристики частиц. Предполагается, что в дальнейшем обработанные порошки будут использоваться при получении покрытий методом ХГН с сопоставлением их свойств и характеристик самого процесса напыления, таких как, например, коэффициент напыления.

Режим	Введенная энергия, Дж/г	Время обработки, с				
		a = 117g	a = 60g	a = 45g	a = 30g	
1	148	30	85	126	240	
2	591	120	339	503	960	
3	887	180	509	755	1440	
4	1183	240	679	1006	1920	

Таблица 1. Режимы механической обработки порошка бронзы

Примечание. а – ускорение мелющих тел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался порошок бронзы марки БрА 10 (DIN CuAl₁₀Fe₃Mn₂). Для механической обработки порошка применяли планетарную мельницу "Активатор-2SL", которая имеет два барабана объемом 250 мл каждый с внутренним радиусом 42.5 мм, масса загружаемых шаров – 160 г для каждого барабана, ускорение мелющих тел – 117g, масса загрузки обрабатываемого материала – 30 г. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 5 мм. Механическую обработку порошка проводили с интервалом времени отбора контрольных проб 30 с до момента его плавления. При указанных параметрах работы мельницы энергия вводится в материал с высокой интенсивностью, что приводит при обработке пластичных материалов, таких как алюминий, медь, бронза и других, к резкому росту массовой доли крупных агломератов, размер которых не удовлетворяет требованию напыления.

В работе [15] показано, что контролировать введенную энергию можно, варьируя ускорение мелющих тел и относительную массовую загрузку барабанов мельницы. В соответствии с расчетом вводимой в материал энергии, представленным в работах [15, 17], было определено время механической обработки порошка для заданных режимов работы мельницы, при которых наблюдались наиболее значимые изменения формы, структуры и фазового состава частиц (см. табл. 1).

Классификацию частиц порошка по размерам проводили на вибростенде с использованием набора аналитических сит. Гистограммы объемного и счетного распределений частиц получали на оптическом/дифракционном анализаторе размеров частиц LS 13 320 (Beckman Coulter).

Морфологию и микроструктуру частиц определяли с помощью электронного микроскопа Evo MA15 (Carl Zeiss). Рентгенофазовый анализ исходных и обработанных частиц проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker Corporation, США) с использованием монохроматизированного Cu K_8 -излучения.

Твердость материала измеряли методом Виккерса с нагрузкой 0.025 кГс на твердомере DuraScan-50.

Термическую обработку порошка осуществляли в муфельной вакуумной печи ПМ-1700АВ (ООО "Русуниверсалъ", Челябинск, Россия). Предварительно проводили откачку рабочей камеры до давления $p = 10^{-3}$ МПа, затем заполняли камеру аргоном и, поддерживая избыточное давление 0.5 атм, проводили термическую обработку материала в течение 1 ч при температуре 640°С (0.6 $t_{пл}$), 746°С (0.7 $t_{пл}$) и 853°С (0.8 $t_{пл}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошок бронзы был механически обработан в соответствии с предварительно определенными режимами работы мельницы (см. табл. 1). На рис. 1а представлена массовая доля частиц размером меньше 90 мкм и кривые, характеризующие изменения среднего размера частиц и границ основного диапазона $d_{10}-d_{90}$, построенные по результатам исследования дисперсного состава исходных и обработанных частиц (см. рис. 1б).



Рис. 1. Гранулометрические характеристики исходных и механически обработанных частиц; а – массовая доля частиц, фракция меньше 90 мкм; б – изменение дисперсного состава исходных и механически обработанных частиц: 1 - a = 117g, 2 - a = 60g, 3 - a = 45g, 4 - a = 30g.



Рис. 2. Дифрактограммы исходных и механически обработанных частиц бронзы (а), области когерентного рассеяния (б) и микротвердость материала (в) в зависимости от режимов механической обработки порошка: 1 – исходный порошок, 2 - a = 117g, 3 - a = 60g, 4 - a = 45g, 5 - a = 30g.

Из рис. 1 видно, что при введении равного количества энергии в материал, изменяя интенсивность ее ввода, можно увеличить массовую долю частиц, имеющих близкий гранулометрический состав и удовлетворяющих требованиям напыления (т.е. менее 90 мкм, что необходимо для их ускорения до высоких скоростей, при которых формируется покрытие). Механическая обработка порошка сопровождается постоянной объемной деформацией частиц, которая формирует структуру и форму поверхности. В объеме частиц образуются неравномерные дефекты и напряжения кристаллической решетки. В этом случае происходят сдвиг и уширение главного пика в область меньших углов, что объясняется сжатием элементарной ячейки. На

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021



Рис. 3. Дифрактограммы исходных и термически обработанных частиц бронзы (а), области когерентного рассеяния (б) и микротвердость материала (в) в зависимости от режима термической обработки порошка: 1 -исходный порошок, 2 - t = 640°C, 3 - t = 746°C, 4 - t = 853°C.

типичных рентгенограммах (рис. 2a), снятых с поверхности частиц исходного и механически обработанного порошка для четырех режимов с ускорением мелющих тел 117 g, представлена динамика изменения формы и положения главного пика при увеличении введенной механической энергии в обрабатываемый материал. Одновременно с деформацией частиц происходит выделение большого количества тепла. При достижении температуры плавления бронзы в объеме частиц могут происходить химические реакции между отдельными фазами и газовой атмосферой барабанов. На рентгенограммах (рис. 2а) видно, что интенсивность пиков, находящихся рядом с главным пиком, относящихся к интерметаллидной фазе, входящей в состав бронзы, уменьшается, при этом их ширина увеличивается, что говорит об изменении размеров зерна (рис. 26) и, соответственно, твердости материала (рис. 2в).

На рис. За представлены рентгенограммы, снятые с поверхности исходных и термически обработанных частиц. Исходный порошок бронзы получен методом распыления из расплава и находится в закаленном состоянии. Он содержит две фазы: мелкодисперсную α (твердый раствор алюминия в меди) и β (интерметаллид Cu₃Al). Термическая обработка частиц с последующим охлаждением материала в течение 3 ч после высокотемпературной выдержки приводит к распаду β -фазы с образованием γ_2 -фазы (интерметаллид Cu₉Al₄) и α -фазы. При этом наблюдается отпуск материала, характеризующийся увеличением размера кристаллической решетки (рис. 3б) и, соответственно, уменьшением микротвердости (рис. 3в).

На рис. 4 представлены снимки, характеризующие изменение формы и структуры частиц бронзы при механической и термической обработках. В структуре обработанных частиц наиболее выражено распределение интерметаллида Cu₉Al₄ (более темные области) по объему материала (рис. 4д, 4е).

Таким образом, механическая и термическая обработки бронзового порошка приводят к изменению формы частиц, структуры, фазового состава и твердости материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние механической и термической обработок на морфологию поверхности, гранулометрический состав, структуру, фазовый состав и твердость частиц бронзы. Впервые показано, что при механической обработке порошка введение одинакового количества энергии, независимо от интенсивности ее ввода, приводит к схожим характеристикам материала. При увеличении введенной энергии в материал возрастает количество областей с внутренними дефектами и напряжениями кристаллической решетки, что при-


Рис. 4. Микрофотографии частиц бронзы (а–в) и их шлифов (г–е); а, г – исходные частицы; б, д – механически обработанный порошок (режим 4, a = 117g); в, е – термически обработанный порошок при t = 746 °C (0.7 $t_{пл}$).

водит к увеличению твердости материала $HV_{0.025}$ с 248 до 322.

Термическая обработка материала, в отличие от механической обработки, приводит к отпуску материала, при этом его твердость изменяется от 248 до 104.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-19-00335) с ис-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021

пользованием оборудования ЦКП "Механика" (ИТПМ СО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Zekeriya D., Ertuğrul D. Investigation of Frictional Properties of Manufactured by Powder Metallurgy (P/M) the Bronze Bearings Exposed to Magnetic Field // J. Polytech. 2020. V. 23. P. 137–149.
- 2. *Rajakumar N., Subramanian K., Sozhan G., Ramasamy K.* Tribological Studies of the Sintered Bronze–Tungsten

Disulfide Composites // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 086568.

- Purnendu D., Soumitra P., Bandyopadhyay P. Tribological Behaviour of HVOF Sprayed Diamond Reinforced Bronze Coatings // Diam. Relat. Mater. 2019. V. 93. P. 16–25.
- Li F, Chang G., Ji-rong C., Hai-min Z., Guo-sheng A., Wen-sheng L. Preparation and Performance of a Cold Gas Dynamic Sprayed High-Aluminum Bronze Coating // Int. J. Miner. 2018. V. 25. P. 1354.
- Papyrin A., Kosarev V., Klinkov S., Alkhimov A., Fomin V. Cold Spray Technology. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. P. 336.
- Maev R., Leshchynsky V. Introduction to Low Pressure Gas Dynamic Spray: Physics and Technology. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 244.
- Dykhuizen R.C., Smith M.F., Gilmore D.L., Neiser R.A., Jiang X., Sampath S. Impact of High Velocity Cold Spray Particles // J. Therm. Spray Technol. 1999. V. 8. P. 559–564.
- Schmidt T., Gartner F., Assadi H., Kreye H. Development of a Generalized Parameter Window for Cold Spray Deposition // Acta Mater. 2006. V. 54. P. 729– 742.
- Wu J., Fang H., Kim H., Lee Ch. High Speed Impact Behaviors of Al Alloy Particle onto Mild Steel Substrate during Kinetic Deposition // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 417. P. 114–119.
- Wu J., Fang H., Yoon S., Kim H., Lee Ch. The Rebound Phenomenon in Kinetic Spraying Deposition // Scr. Mater. 2006. V. 54. P. 665–669.

- Assadi H., Gartne F., Stoltenhoff T., Kreye H. Bonding Mechanism in Cold Gas Spraying // Acta Mater. 2003. V. 18. P.4379–4394.
- Guetta S., Berger M.H., Borit F., Guipont V., Jeandin M., Boustie M., Ichikawa Y., Sakaguchi K., Ogawa K. Influence of Particle Velocity on Adhesion of Cold-Sprayed Splats // J. Therm. Spray Technol. 2009. P. 331–342.
- Vidyuk T.M., Chesnokov A.E., Smirnov A.V., Shikalov V.S. The Effect of Ball Milling in a Planetary Mill on Aluminium Particles Microstructure and Properties of Cold Sprayed Coatings // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1404. P. 012049.
- Klinkov S.V., Kosarev V.F., Shikalov V.S., Vidyuk T.M., Chesnokov A.E., Smirnov A.V. Influence of Preliminary Heat Treatment and ball Milling of Copper Powder on Cold Spray Process // Mater. Today Proc. 2020. V. 25. P. 360–362.
- Chesnokov A.E., Smirnov A.V., Vidyuk T.M. Impact of the Rate of Input of Specific Energy on the Ball Milling of Aluminium in a Planetary Mill // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1404. P. 012012(1-6).
- Alexandre S., Tanvir H. Inter-Particle Bonding in Cold Spray Deposition of a Gas-Atomised and a Solution Heat-Treated Al 6061 Powder // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 12061–12078.
- Poluboyarov V.A., Korotaeva Z.A., Kisilevich S.N., Pankrat'ev Yu.D., Sysoev V.F., Andryushkova O.V. Influence of Mechanical Treatment of Aspirin on the Kinetics of Its Dissolution in Water // J. Phys. Chem. 1999. V. 73. P. 1094–1099.

УДК 548.3:669.294:621.762.242

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПРЕКУРСОРА Та₂O₅ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ

© 2021 г. В. М. Орлов¹, Т. Ю. Прохорова^{1, *}, А. Т. Беляевский¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук",

Академгородок, 26А, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

**e-mail: t.prokhorova@ksc.ru* Поступила в редакцию 18.03.2020 г. После доработки 15.10.2020 г. Принята к публикации 16.10.2020 г.

Рассмотрено влияние морфологии пентаоксида тантала на свойства танталовых порошков, полученных его восстановлением парами магния. Показана связь морфологии пентаоксида, используемого в качестве прекурсора, с гранулометрическим составом, морфологией полученных порошков и изготовленных из них анодов конденсаторов. Получены магниетермические порошки тантала, обеспечивающие удельный заряд конденсаторов на уровне 120000–150000 мкКл/г.

Ключевые слова: пентаоксид тантала, морфология, магниетермическое восстановление, порошок тантала, удельный заряд

DOI: 10.31857/S0002337X2103012X

введение

Танталовые объемно-пористые конденсаторы являются важнейшим компонентом электронной аппаратуры различного назначения благодаря своей надежности и возможности миниатюризации [1–4]. Параметры и качество конденсаторов зависят от характеристик порошка тантала. Конденсаторные танталовые порошки можно разделить на два типа: порошки с осколочной формой частиц и порошки с развитой формой частиц. Первые получают методом гидрирования-размола-дегидрирования слитков тантала высокой чистоты и используют в производстве конденсаторов высоковольтных номиналов особой надежности [3, 5]. Вторые получают в основном двумя способами: натриетермическим восстановлением гептафторотанталата калия или восстановлением пентаоксида тантала парами магния [5–8]. Последние характеризуются возможностью получения большей удельной поверхности и меньшим содержанием примесей, что позволяет значительно уменьшить габариты конденсаторов, используемых в бытовой радиоэлектронной аппаратуре [9, 10].

Магниетермическое восстановление пентаоксида тантала — процесс гетерофазный. В этом случае характеристики прекурсора существенно влияют на морфологию и характеристики полученного в результате восстановления металлического порошка [5, 11, 12]. В свою очередь морфология порошка оказывает влияние на характеристики изготовленных из него анодов конденсаторов [13].

В послелнее время в литературе появилось значительное количество работ, посвященных синтезу пентаоксида тантала. Но они посвящены получению либо тонких пленок, либо наноразмерного порошка Та₂O₅ в количестве нескольких сотен миллиграммов для исследования его фотокаталитических свойств и возможности применения в литий-ионных источниках тока [14–17]. На практике используют 2 способа получения пентаоксида тантала [18, 19]. Наиболее распространенный – это осаждение Та2О5 из фторидных растворов, полученных в процессе кислотной переработки танталсодержащего сырья. Размер частиц прокаленного пентаоксида составляет около 1 мм, удельная поверхность от 1 до 3 м²/г. Такой пентаоксид служит, в частности, прекурсором при магниетермическом получении порошков тантала зарубежными производителями. Другим промышленным способом является гидролиз пентахлорида тантала, получаемого в процессе переработки методом хлорирования руд типа лопарита. Образовавшийся гидроксид тантала прокаливают. Удельная поверхность полученного Ta_2O_5 менее 1 м²/г, а его морфология существенно отличается от осажденного из фторидных растворов с последуюшей прокалкой [19].

Пентаоксид тантала нескольких сортов, полученный гидролизом пентахлорида, выпускает ОАО "Соликамский магниевый завод" (ОАО СМЗ). По существу это единственный отечественный продукт, который может быть использован в качестве прекурсора для организации промышленного производства магниетермических танталовых конденсаторных порошков. Потенциальным прекурсором для этих целей может служить и пентаоксид тантала, полученный окислением высокочистой танталовой проволоки, обрезки которой являются отходом производства танталовых конденсаторов. В настоящее время эти отходы используют как сырье в производстве слитков тантала.

Цель настоящей работы определить возможность получения качественных порошков тантала с использованием этих видов Ta_2O_5 , а также исследовать влияние морфологии частиц Ta_2O_5 на характеристики порошков и изготовленных на их основе анодов конденсаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 2 вида пентаоксида тантала. Первый, производства Соликамского магниевого завода (СМЗ) (ТУ 1764-027-00545484-2000), получен гидролизом пентахлорида. Удельная поверхность Ta_2O_5 исследованных партий составляла 2.6, 5.4 и 9.5 м²/г. Пентаоксид подвергали восстановлению как в исходном состоянии, так и после дополнительной термообработки при температуре ($t_{\rm T}$) 1100, 1200 и 1300°С с выдержкой в течение 2 ч. Второй вид пентаоксида получен окислением при температуре 800°С в течение 4 ч отходов проволоки, используемой в производстве танталовых конденсаторов.

Восстановление парами магния проводили в течение 5 ч при температуре 830°С и остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа [20]. Для удаления оксида магния продукты реакции дважды по 1.5 ч обрабатывали 15%-ным раствором HNO₃, взятым из расчета 900 мл раствора на 100 г продуктов восстановления. Порошок тантала промывали дистиллированной водой до нейтрального состояния раствора и сушили при температуре 80°С. Образовавшийся после сушки плотный агломерат измельчали до крупности менее 400 мкм.

Величину удельной поверхности порошков (*S*) измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Морфологическую картину поверхности прекурсора и полученного порошка тантала после предварительного напыления золотом изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SEM LEO 420 (CARL ZEISS, Германия). Насыпную плотность порошков (γ) определяли по ГОСТ 19440-94, гранулометрический состав — методом ситового анализа. Гранулометрический состав фракции <50 мкм определяли на фотоседиментометре ФСХ-6.

Технологическое опробование порошков в качестве материала анодов конденсаторов проводили по общепринятой в электронной промышленности методике. Из порошка прессовали аноды массой 0.108 г, диаметром 2.7 мм с плотностью 4 г/см³. Прессованные аноды спекали в вакуумной печи сопротивления в интервале температуры 1250-1350°С при остаточном давлении не более 5×10^{-3} Па, выдержка при максимальной температуре – 20 мин. Анолирование проводили в 0.1%-ном растворе ортофосфорной кислоты в комбинированном режиме: при постоянной плотности тока 150 мА/г до напряжения 16 В, затем в потенциостатическом режиме в течение 5 ч. Электрические параметры измеряли в 38%-ном растворе серной кислоты на приборе для измерения иммитанса Е7-20 (МНИПИ, Беларусь), частота 50 Гц, катод черненая платина. Ток утечки определяли при напряжении 11 В (0.7 от формовочного) (источник питания постоянного тока Б5-50).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии частиц порошков пентаоксида производства СМЗ показало, что она существенно отличается у разных партий продукта. Пентаоксид с удельной поверхностью на уровне $2.6 \text{ м}^2/\text{г}$ был представлен агломератами из чешуйчатых частиц (рис. 1а, 1б). Порошок пентаоксида с удельной поверхностью $9.5 \text{ м}^2/\text{г}$ представлял собой агломераты, состоящие из равноосных частиц размером не более 1 мкм (рис. 1д, 1е). В пентаоксиде с удельной поверхностью $5.4 \text{ м}^2/\text{г}$ имелись частицы обоих типов (рис. 1в, 1г). Поскольку последние более типичны, в дальнейшей работе использовали пентаоксид с удельной поверхностью $5.4 \text{ м}^2/\text{г}$

Изменение морфологии указанного порошка частиц в зависимости от температуры термообработки представлено на рис. 2. Видно, что в процессе термообработки происходит перекристаллизация частиц пентаоксида с изменением их формы и размера, степень которой увеличивается с повышением температуры. После 2 ч термообработки при температуре 1300°С пентаоксид, в отличие от исходного (рис. 1в, 1г), представлен в основном равноосными частицами размером около 1 мкм, собранными в агломераты (рис. 2д, 2е).

Другая морфология у пентаоксида, полученного окислением проволоки (рис. 3). После окисления полностью сохраняется форма прекурсора (рис. 3а). При механическом воздействии продукт распадается на фрагменты, морфология которых сохраняет следы текстуры проката (рис. 36, 3в). Форма первичных частиц соответствует кристаллитам металла (рис. 3г).

Характеристики пентаоксида производства СМЗ после термообработки, а также пентаоксида, полученного окислением проволоки, и соот-



Рис. 1. СЭМ-изображения Та₂O₅ производства ОАО "СМЗ" с удельной поверхностью 2.6 (а, б), 5.4 (в, г), 9.5 м²/г (д, е).

ветствующих им порошков тантала приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание, что изменение параметров пентаоксида в результате термообработки до температуры 1200°С практически не повлияло на удельную поверхность и насыпную плотность полученных порошков тантала (образцы C1–C3, табл. 1). Увеличение температуры термообработки до 1300°С привело к существенному уменьшению удельной поверхности и насыпной плотности порошка тантала. Такая закономерность объясняется гранулометрическим составом порошков. Порошки, полученные с использованием в качестве прекурсора пентаоксида партий C1–C3, отличаются высоким содержанием фракции менее 1 мкм. Аномальное увеличение насыпной плотности с уменьшением размера частиц объясняется увеличением адгезии между влажными частицами порошка. Чем больше в порош-



Рис. 2. СЭМ-изображения Ta₂O₅ производства ОАО "СМЗ" после термообработки при 1100 (а, б), 1200 (в, г), 1300°С (д, е).

ке мелкой фракции, тем больше плотность агломерата, образовавшегося при сушке, и больше насыпная плотность порошка, полученного его измельчением.

СЭМ-изображения порошков тантала, прекурсором для которых служили пентаоксиды разного генезиса, приведены на рис. 4. Частицы порошков тантала, полученных с использованием всех рассматриваемых прекурсоров, представляют собой агломераты первичных частиц, размер которых значительно меньше частиц исходного пентаоксида (рис. 1 и 2). При этом агломераты порошка, прекурсором которого служил пентаоксид типа "O", по своей форме соответствуют агломератам пентаоксида (рис. 3г).

Параметры анодов, изготовленных из полученных порошков, приведены табл. 2, где t_{cn} – температура спекания; ρ и П – плотность и пористость



Рис. 3. Фото (а) и СЭМ-изображения (б-г) Та₂O₅, полученного окислением танталовой проволоки.

спеченных анодов; $\Delta d/d$ и $\Delta V/V$ — радиальная и объемная усадки; I и Q — ток утечки и удельный заряд анодов; ΔQ — потери удельного заряда при увеличении температуры спекания на 50°C.

Из приведенных данных видно, что термообработка Ta_2O_5 производства CM3, влияя на гранулометрический состав танталового порошка, опре-

деляет и характеристики анодов. С ростом температуры термообработки пентаоксида снижается усадка анодов и уменьшается зависимость удельного заряда от температуры спекания. Лучшие характеристики по этим параметрам и току утечки у анодов, изготовленных из порошка, прекурсором которого служил пентаоксид, термообработанный

Прекурсор	$t_{\rm T}$, °C	Образец	S , M^2/Γ	γ, г/см ³	Образец	<i>S</i> , м ² /г	γ, г/см ³	Содержание фракции <1 мкм, %
			Ta ₂ O ₅		порошок тантала			
		C1	5.4	0.81	ПС1	9.3	2.8	82.5
CM3	1100	C2	1.33	1.55	ПС2	9.6	2.5	61.1
CIVIS	1200	C3	0.99	1.65	ПС3	9.5	2.2	53.0
	1300	C4	0.46	1.83	ПС4	5.3	1.3	40.0
Проволока	_	0	0.45	2.13	ПО	4.6	1.7	12.8

Таблица 1. Характеристики Та₂O₅ различного генезиса и полученных порошков тантала



Рис. 4. СЭМ-изображения порошков тантала, полученных с использованием в качестве прекурсора пентаоксида C1 (а), C2 (б), C4 (в), O (г).

при температуре 1300°С. Пористость всех анодов при оптимальной для данного порошка температуре спекания находится на уровне 60%.

Особый интерес представляют характеристики анодов, изготовленных из порошка "ПО", прекур-

сором которого служил пентаоксид, полученный окислением танталовой проволоки. Благодаря особой морфологии пентаоксида аноды из этого порошка отличаются наиболее высокой стабильностью характеристик и сохраняют удельный заряд при более высокой температуре спекания.

Порошок	$t_{\rm cn}$, °C	ρ, г/см ³	П, %	$\Delta d/d, \%$	$\Delta V/V, \%$	<i>I</i> × 10 ³ , A/Кл	<i>Q</i> , мкКл/г	$\Delta Q, \%$	
ПС1	1250	6.5	61.0	10.6	26.6	1.7	135190	01	
	1300	10.5	36.9	24.8	55.1	1.9	25800	01	
ПС2 -	1250	6.7	59.8	9.3	28.8	1.4	148310	72	
	1300	10.4	37.5	24.1	55.1	2.0	40510	15	
ПС4	1250	5.2	68.8	7.8	18.9	0.6	152190	26	
IIC4	1300	5.9	64.6	13.3	29.4	0.6	112450	20	
ПО	1300	6.3	62.2	10.4	24.0	0.5	144100	15	
	1350	6.9	58.6	14.1	31.4	0.6	122320	13	

Таблица 2.	Параметры анодов,	изготовленных из порошков тантала	с использованием Та ₂ С	<i>b</i> ₅ различного генезиса
------------	-------------------	-----------------------------------	------------------------------------	---

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние генезиса пентаоксила тантала на его морфологические особенности, характеристики порошков тантала, полученных магниетермическим восстановлением. и. соответственно, изготовленных из этих порошков анодов конденсаторов. Термообработка порошка пентаоксида тантала, полученного гидролизом пентахлорида при температуре 1300°С, позволяет получить продукт, представленный собранными в агломераты равноосными частицами размером около 1 мкм. Его морфология аналогична морфологии прокаленного при 1300°C гидроксида, полученного осаждением из фторидных растворов [19]. Из порошка тантала, полученного восстановлением пентаоксида производства ОАО "СМЗ", термообработанного при температуре 1300°С, изготовлены аноды конденсаторов с удельным зарядом на уровне 150000 мкКл/г при значительно меньшей усадке в процессе спекания.

Особенности морфологии пентаоксида, полученного окислением танталовой проволоки, позволяют использовать его в качестве прекурсора без дополнительной термообработки и получать порошок тантала, который обеспечивает пористость, усадку и удельный заряд анодов на таком же уровне при более высокой температуре спекания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zednicek T. Tantalum Capacitors Potentials and Trends // https://ebom.com/2019/01/tantalum-capacitors-potentials-and-trends. Дата обращения 20.01.2020 г.
- Freeman Y., Lessner P. Tantalum Capacitors in Space Applications, ESA 2018 // https://passive-components.eu/tantalum-capacitors-in-space-applications/. Дата обращения 11.02.2020 г.
- Hagymási M., Otterstedt R.D., Schnitter Ch. et al. Pushing Tantalum Capacitors to the Limit: A Powder Manufacturers View to 300 V Anodizations and Beyond // https://passive-components.eu/pushing-tantalum-capacitors-to-the-limit-view-to-300-v-anodisationsand-beyond/. Дата обращения 11.02.2020 г.
- Freeman Y. Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications. Springer International Publishing AG; 2018. 120 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2 2
- 5. Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н. Исследования по технологии высокоемких танталовых конденсаторных порошков // Цв. металлы. 2011. № 11. С. 30–35.
- 6. Loffelholz J., Behrens F., Schnitter Ch. Production of Valve Metal Powders: Пат. 8951328 США.
- 7. Loffelholz J., Seyeda H., Wolf R., Reichert K., Schnitter Ch. Valve Metal Powders: Пат. 7485257 США.

- Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т. Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала // Докл. Академии наук. 2014. Т. 457. № 5. С. 555–558. https://doi.org/10.7868/S0869565214230157
- Haas H. Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // CARTS Europe 2004: 18th Annual Passive Components Conference, Nice (October 18–21), 2004. P. 5–8.
- Haas H., Schnitter C., Sato N. et al. Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders // CARTS Symposium Proceedings. Jacksonville (March 30 to April 2), 2009. P. 209–212.
- Гилле Г., Шниттер К., Брумм Х., Хаас Х., Мюллер Р., Бобет М. Наноструктуры, состоящие из вентильных металлов и субоксидов вентильных металлов, и способ их получения: Пат 2493939 РФ. 2013.
- 12. Орлов В.М., Колосов В.Н., Беляевский А.Т. и др. Морфология натриетермических порошков тантала и ниобия в зависимости от способа восстановления // Перспективные материалы. 2013. № 4. С. 13–20.
- 13. Upadhyaya G.S. Powder Metallurgical Processing and Metal Purity: A Case for Capacitor Grade Sintered Tantalum // Bull. Mater. Sci. 2005. V. 28. № 4. P. 305–307. https://doi.org/10.1007/BF02704240
- Hajebi S., Abedeni A. Thermal Decomposition Preparation and Characterization of Ta₂O₅ Nanoparticles with the Aid of Different Acids and Investigation of its Photocatalyst Application // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 2009–2014. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5758-9
- Manukumar K.N., Kishore B., Manjunath K., Nagaraju G. Mesoporous Ta₂O₅ Nanoparticles as an Anode Material for Lithium Ion Battery and an Efficient Photocatalyst for Hydrogen Evolution // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 18125–18135. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.075
- 16. Juxia Li, Weili Dai, Junqing Yan et al. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Tantalum Pentoxide Nanorods // Chin. J. Catal. 2015. V. 36. № 3. P. 432–438. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60215-1
- Manukumar K.N., Kishore B., Viswanatha R., Nagaraju G. Ta₂O₅ Nanoparticles as an Anode Material for Lithium Ion Battery // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. № 4. P. 1067–1074. https://doi.org/10.1007/s10008-020-04593-3
- Bose D.K., Gupta C.K. Extractive Metallurgy of Tantalum // Miner. Proc. Extr. Metall. Rev. 2002. V. 22. № 2. P. 389–412. https://doi.org/10.1080/08827500208547422
- Singh R.P. Processing of Ta₂O₅ Powders for Electronic Applications // J. Electron. Mater. 2001. V. 30. № 12. P. 1584–1594. https://doi.org/10.1007/s11664-001-0177-x
- 20. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.

УДК 544.6.018.2+544.634-039.7+544.032.4

СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ ГРАФЕНА, ВОССТАНОВЛЕННЫХ ХИМИЧЕСКИ, ТЕРМИЧЕСКИ ИЛИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. С. А. Баскаков^{1, 2,} *, Ю. В. Баскакова^{1, 2}, Д. С. Калмыкова³, Б. А. Комаров¹, С. С. Красникова¹, Ю. М. Шульга¹

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия ²ООО "ГРАФЕНОКС", пр. Академика Семенова, 1, корп. 1/6, ком. 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия ³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия *e-mail: sabaskakov@gmail.com

Поступила в редакцию (29.08.2020 г. После доработки 03.11.2020 г. Принята к публикации 05.11.2020 г.

Образцы, полученные путем восстановления оксида графена химическим, термическим методами или микроволновым излучением, аттестованы методами элементного анализа, БЭТ, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии и испытаны в качестве электродного материала в суперконденсаторах (СК). Установлено, что СК с электродами из химически восстановленного оксида графена обладает наиболее высокой удельной емкостью и устойчивостью к длительному циклированию.

Ключевые слова: оксид графена, восстановленный оксид графена, методы восстановления, электроды суперконденсатора

DOI: 10.31857/S0002337X21030027

введение

Для получения проводящего материала с большой удельной поверхностью оксид графена (**ОГ**) обычно подвергают восстановлению, т.е. удалению кислородсодержащих групп, что приводит к частичному воссозданию системы π -связей, разрушенной окислением. Полученный в итоге материал – восстановленный оксид графена (**ВОГ**) – может применяться в качестве электродного материала в химических источниках тока [1, 2], как носитель катализаторов [3, 4], модифицирующая добавка в полимерные материалы [5, 6] и в других приложениях. В настоящее время известны методы получения ВОГ из оксида графена: химическое восстановление, микроволновая эксфолиация, термический нагрев, фотовосстановление и др.

Эксфолиация ОГ при термоударе происходит в силу резкого выделения угарного (CO) и/или углекислого (CO₂) газов и воды в межслоевое пространство [7], что создает огромное давление между уложенными углеродными слоями (от 40 МПа при 300° С до 130 МПа при 1000° С) [8]. Термообработка при повышенной температуре не только способствует эксфолиации, но и многократно снижает содержание функциональных групп в материале. Результатом выброса СО и СО₂ являются, с одной стороны, структурные дефекты и увеличение пористости материала и, с другой стороны, увеличение электропроводности [9–12]. Авторами [12] изучена электропроводность тонких пленок ОГ в зависимости от температуры отжига. Для оксида графена, отожженного при 550, 700, 900 и 1100°С, электропроводность составила 49, 93, 383 и 550 См/см соответственно.

Микроволновый нагрев также широко используется для эксфолиации и восстановления как ОГ, так окисленных графитовых материалов. С помощью микроволновой обработки получение ВОГ может быть осуществлено путем восстановления сухого оксида графита как в виде порошка, так и в виде пленок. Иногда к такому способу прибегают при получении пенографита (терморасширенного графита) из соединений внедрения графита. Восстановление ОГ с использованием микроволнового облучения является быстрым и энергоэффективным способом [13, 14]. Микроволновое облучение способно обеспечить закачку в ОГ энергии с огромной скоростью, что вызывает немедленное повышение температуры и тем самым скачкообразное изменение свойств ОГ. Этот способ может сократить время реакции и повысить ее эффективность.

Синтез ВОГ химическими методами является наиболее перспективным полхолом к крупномасштабному производству. Чаще всего в качестве восстановителя используют растворы гидразина (гидрат гидразина ($\Gamma\Gamma$)), иногда применяют более безопасные восстановители: боргидрид натрия, аскорбиновую кислоту и др. Использование ГГ для восстановления ОГ позволяет существенно снизить температуру процесса восстановления. Так, 1%-ный раствор гидразина в диметилформамиде позволяет перевести диэлектрическую пленку, состоящую из нанолистов ОГ, в проводящую за 24 ч при 80°С [15]. Глубокое химическое восстановление суспензий ОГ приводит к снижению содержания кислорода в ОГ и выпадению ВОГ в осадок. С помощью центрифугирования или метода декантации осадок отделяют от раствора, затем еще сырой осадок замораживают и лиофильно высушивают. После высушивания получают черный порошок с низкой насыпной плотностью.

В данной работе исследованы образцы ВОГ, полученные химическим, термическим методами или микроволновым излучением, для использования в качестве электродного материала суперконденсаторов (**CK**). Выбор этих способов восстановления обусловлен чем, что они являются наиболее перспективными в плане масштабируемости. В работе приводятся также сведения об условиях синтеза сравниваемых образцов, их элементном составе, морфологии, проводимости, удельной поверхности, удельном объеме пор и ИК-спектрах.

Перспективы возможного применения ВОГ не ограничиваются только электродным материалом для СК. Согласно данным [16–19], этот материал в чистом виде или в виде одного из компонентов композита можно использовать также в качестве электрохимических сенсоров; покрытий, повышающих биосовместимость биомедицинских сплавов; катализаторов при очистке сточных вод, образующихся при крашении текстильных изделий. О других перспективных применениях ВОГ можно прочитать в обзоре [20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ОГ. Оксид графита синтезировали модифицированным методом Хаммерса (Hummers) по методике, описанной в работе [21]. Суспензию ОГ получали микромеханической эксфолиацией оксида графита в ультразвуковом поле. Полученную суспензию с концентрацией 25–30 мг/мл выдерживали в сушильном шкафу при температуре не выше 60°С. Полученные пленки измельчали и размалывали до мелкодисперсного порошка с помощью шаровой мельницы Retsch PM100.

Методы восстановления ОГ

Термический нагрев в вакууме и на воздухе. Навеску порошка ОГ помещали в круглодонную колбу из термостойкого стекла и накрывали хлопчатобумажной тканью для улавливания продуктов восстановления. С помощью фена колбу нагревали до окончания образования черного порошка ВОГ. Для проведения реакции в условиях вакуума колбу предварительно откачивали с помощью форвакуумного насоса до давления 0.1 кПа. Образцы, обозначенные как TRGO-1 и TRGO-2, были получены на воздухе и при откачке соответственно.

Микроволновая эксфолиация ОГ в вакууме и на воздухе. Порошок ОГ помещали в круглодонную колбу, на открытую часть которой устанавливали фильтр из хлопчатобумажной ткани, предназначенный для улавливания продуктов восстановления. Затем колбу помещали в СВЧ-печь (2450 МГц, 900 Вт) и проводили облучение до момента взрыва порошка, после чего нагрев прекращали. Аналогичным методом проводили восстановление при предварительном вакуумировании сосуда. В результате были получены образцы, обозначенные как MEGO-1 (воздух) и MEGO-2 (вакуум).

Химическое восстановление водным раствором гидразина. Для проведения химического восстановления использовали пасту ОГ с концентрацией 50 мг ОГ на 1 г пасты. Для приготовления 300 мл суспензии с концентрацией ОГ 5 мг/мл взвешивали необходимое количество пасты. Добавляли дистиллированную воду до необходимого объема и заливали в двугорлую колбу. Колбу помещали на магнитную мешалку с подогревом и добавляли 2 мл ГГ, снабжали обратным холодильником и доводили смесь до кипения. Кипячение продолжали в течение 2 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры центрифугировали полученную суспензию ВОГ. Осадок замораживали и высушивали лиофильно. В результате получали черный порошок ВОГ (ChemRGO).

Методы анализа образцов. Элементный анализ образцов на содержание С, Н, N и O был выполнен на CHNS/O-элементном анализаторе Vario-Microcube Elementar GmbH (Германия).

ИК-спектры в диапазоне 4000–670 см⁻¹ измеряли с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100, оснащенного приставкой НПВО с германиевой призмой.

Для морфологического анализа образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (**CЭМ**) Zeiss Leo Supra 25. Образцы наносились на клейкую проводящую ленту без предварительных манипуляций и механического воздействия.

Величину удельной поверхности измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции молекулярного азота (прибор Quadrosorb SI, США). Перед исследованием образцы были дегазированы в вакууме при 300°С в течение 2 ч.



Рис. 1. Схема ячейки СК (а) и фотография образца СК, готового к тестированию (б) (ПП – полипропилен).

Электрохимические испытания выполнены с помощью потенциостата/гальваностата P-8S (ООО "Элинс", Россия). Циклические вольтамперные (**ЦВА**) кривые были получены при разных скоростях развертки потенциала (20, 50, 100 мВ/с), заряд-разрядые кривые — при различной плотности тока (0.25—1.0 А/г). Расчет удельной емкости (C_{sp}) образцов производили по формуле

$$C_{sp} = \frac{I \tau}{m \Delta V},$$

где I — постоянный ток (A), τ — время разряда (c), m — масса электродного материала на обоих электродах (г), ΔV — окно потенциалов (B).

Таблица 1. Результаты элементного анализа (мас. %) образцов ВОГ

Образец	С	0	Н	Ν	S
MEGO-1	87.55	10.84	1.15	0.08	0.38
MEGO-2	81.93	16.17	1.12	0.08	0.70
TRGO-1	80.09	18.41	1.02	0.07	0.41
TRGO-2	79.71	18.83	0.95	0.05	0.46
ChemRGO	88.28	7.83	0.72	2.97	0.11

Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе при комнатной температуре (25°С) на воздухе. Измерения осуществляли с помощью потенциостата/гальваностата P-30S (ООО "Элинс", Россия).

Приготовление электродов и сборка ячеек. Смесь ВОГ с этанолом (3–5 мг/мл) обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 1 ч. Полученную суспензию наносили с помощью аэрографа на две стеклоуглеродные пластины (СУ-2000) размером 2×2 см из расчета 2–3 мг/см². Полученные таким образом электроды выдерживали на воздухе в сушильном шкафу при 60°С в течение 24 ч.

Сборку опытных ячеек СК, в которых в качестве электролита использовали 1 М водный раствор H_2SO_4 , проводили в мягком корпусе типа "пакет". Это необходимо для исключения коррозионных процессов, которые могут иметь место при сборке в металлических корпусах. Такой СК представляет собой квадратный пакет из фольгированной пленки, внутрь которого помещаются 2 электрода, разделенные сепаратором (нетканый полипропилен толщиной 100 мкм), и выведены 2 контакта из медной фольги. Схема ячейки и образец СК приведены на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ показал, что наиболее высокое содержание углерода в образце ChemRGO (табл. 1). Образец MEGO-1 содержит углерода на 0.7% меньше. Содержание углерода в остальных образцах значительно ниже (на 7–9%). Обращает на себя внимание наличие в образцах азота. Более высокое содержание азота в образце ChemRGO по сравнению с таковым в других образцах связано, по всей видимости, с наличием трудноудаляемых продуктов реакции гидразина с ОГ [22]. Отметим также, что для сравниваемых образцов содержание кислорода в образце ChemRGO является минимальным.

Наиболее электропроводным оказался материал, восстановленный химическим методом, а наименее электропроводными оказались образцы, восстановленные термическим методом (табл. 2). Интересно, что материалы, полученные в вакууме, имели меньшее значение о по сравнению с таковыми, полученными на воздухе. Мы полагаем, что вакуумирование образцов ОГ приводит к частичному удалению молекул воды, находящихся между окисленными графеновыми слоями. Эта вода играет важную роль в процессе восстановления и эксфолиации ОГ. Превращение ОГ в ВОГ сопровождается образованием угарного и углекислого газов. Расщепление ОГ и/или ВОГ на отдельные листы происходит в силу резкого выделения СО, СО₂ и воды в газовую фазу. Частичное удаление воды влияет как на величину давления выделяюшихся газов, так и на глубину восстановления (обратные реакции окисления более эффективны

Образец	σ, См/см	<i>S</i> , м ² /г
ChemRGO	0.77	469
MEGO-1	0.48	703
MEGO-2	0.35	525
TRGO-1	0.19	569
TRGO-2	0.34	557

Таблица 2. Значения удельной электропроводности (б) и удельной поверхности (*S*) для образцов ВОГ

там, где межслоевое расстояние меньше), что в итоге сказывается на электропроводности таких образцов.

Из табл. 2 также видно, что наиболее высокой удельной поверхностью обладает образец MEGO-1 (более 700 м²/г), а наименьшей — образец, полученный химическим восстановлением.

На рис. 2 можно видеть СЭМ-изображения образцов MEGO-1 и ChemRGO при разном увеличении. Микрофотографии образцов MEGO-2, TRGO-1, TRGO-2 не представлены, т. к. они имеют аналогичную морфологию с образцом MEGO-1. Из рис. 2 видно, что сравниваемые образцы состоят из частиц разной формы, MEGO-1 имеет структуру слоеного теста. СЭМ-изображение с большим увеличением (рис. 26) показывает мятые и изогнутые листы MEGO, прозрачные для электронного пучка. В образце ChemRGO также присутствуют прозрачные смятые листы (рис. 2г), но эти листы имеют меньшие размеры и кажутся еще более смятыми. Естественно, что в агрегатах, которые складываются из этих листов, трудно увидеть слоистую структуру (рис. 2в).

В ИК-спектре ОГ (рис. 3) в диапазоне 3700– 3000 см⁻¹ присутствует ряд перекрывающихся полос поглощения (ПП), которые, в соответствии с данными [22–24], можно приписать валентным колебаниям связей О–Н функциональных групп и молекул воды. ПП при 1730 см⁻¹ обусловлена колебаниями связей С=О в карбонильных группах и/или кетонах. ПП при 1617 см⁻¹ соответствует как колебаниям двойных связей С=С [25], так и деформационным колебаниям молекул воды. ПП при 1049 см⁻¹ обусловлена колебаниями связей С–О эпоксидных групп [26].

Восстановление любым из использованных способов приводит к уменьшению интенсивно-



Рис. 2. СЭМ-изображения образцов MEGO-1 (а, б) и ChemRGO (в, г).



Рис. 3. ИК-спектры ОГ (1), ChemRGO (2), TRGO-2 (3), TRGO-1 (4), MEGO-2 (5) и MEGO-1 (6).



Рис. 4. ЦВА-кривые для СК на основе ChemRGO (1), TRGO-1 (2) и MEGO-1 (3) при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

сти ПП, обусловленных кислородсодержащими группами. В ИК-спектрах восстановленных образцов фактически присутствуют только две ПП: при 1557 см⁻¹ и в диапазоне 1230–1000 см⁻¹. Наименьшая интенсивность этих ПП наблюдается у образца ChemRGO.

Для электрохимических испытаний были выбраны 3 образца: ChemRGO, MEGO-1 и TRGO-1. Все ЦВА-кривые для СК с электродами на основе этих образцов имеют форму, близкую к прямоугольной (рис. 4). Данная форма кривых типична для СК с электродами на основе углеродных материалов [27].

На рис. 5 представлены заряд-разрядные кривые, полученные в гальваностатическом режиме. Видно, что наиболее близкую к равностороннему



Рис. 5. Заряд-разрядные кривые для образцов Chem-RGO (a), TRGO-1 (б) и MEGO-1 (в) при разной плотности тока.

треугольнику форму имеют заряд-разрядные кривые ChemRGO. На основании данных, полученных при заряд-разрядном циклировании, были рассчитаны удельные емкости материалов при различ-



Рис. 6. Зависимости удельной емкости СК на основе ChemRGO (1), MEGO-1 (2) и TRGO-1 (3) от плотности тока (а) и от количества циклов заряда-разряда при плотности тока 0.5 А/г (б).

ных плотностях тока (рис. 6а). Видно, что наиболее высокой емкостью обладает образец, полученный химическим восстановлением.

На первый взгляд это кажется странным, поскольку обычно главным фактором, определяюшим удельную емкость СК с электродами на основе углеродных материалов, считают удельную поверхность материала электрода. В нашем случае удельная поверхность образца ChemRGO является минимальной для сравниваемых материалов (табл. 2). Полученные нами данные совпадают с результатами работ [28, 29], которые показали, что линейная зависимость удельной емкости СК от удельной поверхности материала электродов не всегда выполняется. В настоящее время полагают, что одной из причин отклонения от линейной зависимости является присутствие пор в материале электрода [30]. Даже поры с размером менее размера сольватированного иона электролита могут принимать участие в формировании двойного электрического слоя, если происходит частичная десольватация гидратированных ионов.

Из рис. ба также можно видеть, что емкость всех образцов монотонно падает с ростом тока разряда. Наименьшей чувствительностью к разрядному току обладает образец ChemRGO, его емкость при увеличении тока в 8 раз уменьшилась менее чем на 2%. Емкость MEGO-1 и TRGO-1 при тех же условиях теряет 8.5 и 12.0% соответственно.

Было проведено длительное циклирование СК в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.5 А/г. Результаты циклирования приведены на рис. 6б. Видно, что наиболее устойчивыми к циклированию являются СК с электродами на основе ChemRGO и MEGO-1. Потеря емкости

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021

после 1000 циклов составила 11.4, 12.4 и 30.6% для СК на основе ChemRGO, MEGO-1 и TRGO-1 со-ответственно.

Отметим здесь, что поведение емкости сравниваемых образцов СК при различных плотностях тока и при циклировании коррелирует с проводимостью материала электродов (см. табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что восстановление ОГ разными методами позволяет получать ВОГ с различающимися свойствами. При химическом восстановлении можно получить ВОГ с наибольшим содержанием углерода и азота и наименьшим содержанием кислорода. Микроволновой нагрев приводит к получению ВОГ с наиболее высокой удельной поверхностью. Наибольшей проводимостью, как оказалось, обладает ВОГ, восстановленный химическим методом. Интересно, что материалы, полученные путем нагрева в вакууме, имели меньшее значение удельной электропроводности по сравнению с таковыми, полученными на воздухе.

Установлено, что все СК на основе полученных ВОГ при низких плотностях (0.25 А/г) тока обладают близкой удельной емкостью. Однако при высокой плотности тока очевидным лидером становится СК на основе химически восстановленного образца. Высокой устойчивостью к длительному циклированию обладают СК на основе образцов ВОГ, полученных химическим восстановлением и СВЧ-нагревом на воздухе.

Таким образом, для использования в качестве электродного материала в СК, на наш взгляд, наиболее перспективным является ВОГ, полученный восстановлением ОГ гидратом гидразина.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номер гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5, номер темы 0089-2019-0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rowley-Neale S.J., Randviir E.P., Abo Dena A.S., Banks C.E. An Overview of Recent Applications of Reduced Graphene Oxide as a Basis of Electroanalytical Sensing Platforms // Appl. Mater. Today. 2018. V. 10. P. 218–226.
- Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya. Reduced Graphene Oxide: a Promising Electrode Material for Oxygen Electrodes // J. Nanostruct. Chem. 2013. V. 3. P. 1–5.
- Abakumov A.A., Bychko I.B., Selyshchev O.V., Zahn D.R.T., Qi X., Tang J., Strizhak P.E. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide in Acetylene Hydrogenation // Carbon. 2020. V. 157. P. 277–285.
- Grigoriev S.A., Fateev V.N., Pushkarev A.S., Pushkareva I.V., Ivanova N.A., Kalinichenko V.N., Presnyakov M.Y., Wei X. Reduced Graphene Oxide and Its Modifications as Catalyst Supports and Catalyst Layer Modifiers for PEMFC // Materials. 2018. V. 11. № 8. P. 1405.
- Yan D.-X., Pang H., Li B., Vajtai R., Xu L., Ren P.-C., Wang J.-H., Li Z.-M. Structured Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites for Ultra-Efficient Electromagnetic Interference Shielding // Adv. Funct. Mater. 2015. V. 25. P. 559–566.
- Mural P.K.S., Sharma M., Madras G., Bose S. A Critical Review on in situ Reduction of Graphene Oxide during Preparation of Conducting Polymeric Nanocomposites // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 32078–32087.
- McAllister M.J., Li J.-L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., Prud'homme R.K., Aksay I.A. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4396–4404.
- Schniepp H.C., Li J.-L., McAllister M.J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D.H., Prud'homme R.K., Car R., Saville D.A., Aksay I.A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 8535–8539.
- Becerril H.A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R.M., Bao Z., Chen Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors // ACS Nano. 2008. V. 2. P. 463–470.
- Wang X., Zhi L., Mullen K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 323–327.
- Li X., Wang H., Robinson J.T., Sanchez H., Diankov G., Dai H. Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 15939–15944.

- Schwenke A.M., Hoeppener S., Schubert U.S. Microwave Synthesis of Carbon Nanofibers – the Influence of MW Irradiation Power, Time, and the Amount of Catalyst // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 23778– 23787.
- Hassan H.M.A., Abdelsayed V., Khder A.E.R.S., Abou Zeid K.M., Terner J., El-Shall M.S., Al-Resayes S.I., El-Azhary A.A. Microwave Synthesis of Graphene Sheets Supporting Metal Nanocrystals in Aqueous and Organic Media // J. Mater. Chem. 2009. V. 19. P. 3832–3837.
- Khai T.V., Kwak D.S., Kwon Y.J., Cho H.Y., Huan T.N., Chung H., Ham H., Lee C., Dan N.V., Tung N.T., Kim H.W. Direct Production of Highly Conductive Graphene with a Low Oxygen Content by a Microwave-Assisted Solvothermal Method // Chem. Eng. J. 2013. V. 232. P. 346–355.
- Eng A.Y.S., Sofer Z., Šimek P., Kosina J., Pumera M. Highly Hydrogenated Graphene through Microwave Exfoliation of Graphite Oxide in Hydrogen Plasma: Towards Electrochemical Applications // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 15583–15592.
- Ovhal S.D., Rodrigues C.S.D., Madeira L.M. Photocatalytic Wet Peroxide Assisted Degradation of Orange II Dye by Reduced Graphene Oxide and Zeolites // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2020. https://doi.org/10.1002/jctb.6547
- Escudero M.L., Llorente I., Perez-Maceda B.T., San Jose-Pinilla S., Sanchez-Lopez L., Lozano R.M., Aguado-Henche S., Clemente de Arriba C., Alobera-Gracia M.A., Garcia-Alonso M.C. Electrochemically Reduced Graphene Oxide on CoCr Biomedical Alloy: Characterization, Macrophage Biocompatibility and Hemocompatibility in Rats With Graphene and Graphene Oxide // Mater. Sci. Eng.: C. 2020. V. 109. № 110522.
- Bukkitgar S.D., Shetti N.P., Reddy K.R., Saleh T.A., Aminabhavi T.M. Ultrasonication and Electrochemically-Assisted Synthesis of Reduced Graphene Oxide Nanosheets for Electrochemical Sensor Applications // FlatChem. 2020. V. 23. № 100183.
- Das P.S., Park S.H., Baik K.Y., Lee J.W., Park J.Y. Thermally Reduced Graphene Oxide-Nylon Membrane Based Epidermal Sensor Using Vacuum Filtration for Wearable Electrophysiological Signals and Human Motion Monitoring // Carbon. 2020. V. 158. P. 386–393.
- Tarcan R., Todor-Boer O., Petrovai I., Leordean C., Astilean S., Botiz I. Reduced Graphene Oxide Today // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 4. P. 1198–1224.
- Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Volfkovich Y.M., Shulga N.Y., Skryleva E.A., Parkhomenko Y.N., Belay K.G., Gutsev G.L., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Kovalev I.D. Supercapacitors with Graphene Oxide Separators and Reduced Graphite Oxide Electrodes // J. Power Sources. 2015. V. 79. P. 722–730.
- 22. Jeong H.K., Lee Y.P., Jin M.H., Kim E.S., Bae J.J., Lee Y.H. Thermal Stability of Graphite Oxide // Chem. Phys. Lett. 2009. V. 470. P. 255–258.
- 23. Si Y., Samulski E.T. Synthesis of Water Soluble Graphene // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 1679–1682.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021

285

- Cote L.J., Cruz-Silva R., Huang J. Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. P. 11027– 11032.
- Karthika P., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S. Functionalized Exfoliated Graphene Oxide as Supercapacitor Electrodes // Soft Nanosci. Lett. 2012. V. 2. P. 59–66.
- Fu M., Jiao Q., Zhao Y., Li H. Vapor Diffusion Synthesis of CoFe₂O₄ Hollow Sphere/Graphene Composites as Absorbing Materials // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 735–744.
- Yu G., Hu L., Liu N., Wang H., Vosgueritchian M., Yang Y., Cui Y, Bao Z. Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/MnO₂ Nanostructured Electrodes

by Conductive Wrapping // Nano Lett. 2011. V. 11. № 10. P. 4438–4442.

- Qu D., Shi H. Studies of Activated Carbons Used in Double-Layer Capacitors // J. Power Sources. 1998. V. 74. P. 99–107.
- 29. Endo M., Maeda T., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Hara H., Dresselhaus M.S. Capacitance and Pore-Size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. № 8. P. A910–A914.
- Zhang L.L., Zhao X.S. Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes // Chem. Soc. Rev. 2009. V. 38. P. 2520–2531.

УДК 677.523+666.9.017+621.793.16

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА КАРБИДОКРЕМНИЕВОМ ВОЛОКНЕ МЕТОДОМ МОСУD

© 2021 г. В. Э. Прокип^{1, *}, В. В. Лозанов¹, Д. А. Банных¹, Н. Б. Морозова², Н. И. Бакланова¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия ²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия *e-mail: prokipvlad@gmail.com Поступила в редакцию 07.09.2020 г.

Поступила в редакцию 07.09.2020 г. После доработки 15.10.2020 г. Принята к публикации 16.10.2020 г.

Предложен метод получения тонких интерфейсных покрытий диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), на волокнах SiC Tyranno-SAK методом MOCVD. Однородность покрытия была достигнута путем оптимизации параметров осаждения, таких как температура, продолжительность и общий расход газа. Исследования по оптимизации параметров эксперимента показали, что однородные покрытия YSZ с высокой адгезией к SiC-волокну могут быть получены при температуре 600°C в течение короткого периода времени (1 ч) без ухудшения прочности волокон на разрыв.

Ключевые слова: карбид кремния, волокно, прочность, химическое осаждение из газовой фазы, морфология

DOI: 10.31857/S0002337X21030143

введение

Композиты с керамической матрицей (ККМ) обладают большим потенциалом благодаря высокой прочности, ударной вязкости и устойчивости к воздействию окружающей среды при повышенных температурах. Области применения ККМ включают авиационные двигатели и компоненты наземных газовых турбин, теплообменники, фильтры горячего газа и т.д. [1-3]. Волокна из карбида кремния являются ключевыми компонентами ККМ с матрицей из карбида кремния (SiC/SiC_t) и обеспечивают механизмы упрочнения за счет отделения волокна от матрицы, скольжения и вытягивания волокна. Эти механизмы в значительной степени зависят от свойств границы волокно/матрица. Для обеспечения оптимального механического поведения композита как целого необходимо контролировать процессы на границе волокно/матрица. С этой целью на поверхность каждого отдельного волокна диаметром 7-13 мкм наносят тонкие субмикронные покрытия – интерфазу [4–6]. Как правило, стадия нанесения интерфазы предшествует сталии формирования карбилокремниевой матрицы. Установлено, что дизайн межфазной границы играет решающую роль в обеспечении псевдопластического механического поведения ККМ как целого.

Диоксид циркония, особенно стабилизированный оксидом иттрия, считается перспективным материалом для межфазной границы ККМ из-за присущей ему стойкости к окислению, высокой температуры плавления, ударной вязкости и химической стабильности [7, 8]. Способность тетрагонального диоксида циркония претерпевать мартенситное превращение под воздействием напряжения также может вносить вклад в увеличение трещиностойкости композита [7-9]. Однако эта способность во многом зависит от микроструктуры керамики YSZ, которая в свою очередь определяется условиями осаждения. Во многих случаях интерфейсные покрытия из YSZ на SiC-волокнах получают золь-гель-методом [7-12]. Однако полученные этим методом покрытия имеют протяженные дефекты в виде наростов на поверхности волокна, которые возникают при высыхании излишков золя, задерживающегося в промежутке между близкорасположенными отдельными волокнами в жгуте. Как следствие, эти протяженные дефекты являются источником напряжений в SiC-волокне и сильно ухудшают его прочность на разрыв. Кроме того, прочность волокна на разрыв может снижаться из-за коррозионного воздействия выделяющихся газов на стадии приготовления интерфейсного покрытия золь—гель-методом. Так, например, последняя стадия формирования YSZ-интерфейсного покрытия на SiC-волокне из водно-спиртовых золей включает термообработку при 1000°С, что близко к предельной температуре эксплуатации некоторых марок SiC-волокон [7, 8, 10]. Следовательно, существует острая необходимость в разработке альтернативных низкотемпературных методов нанесения межфазных покрытий на жгуты, состоящие из SiC-волокон.

Целью данной работы является разработка подхода, основанного на химическом осаждении из газовой фазы металлоорганических соединений-предшественников (MOCVD), к нанесению YSZ-покрытий на SiC-волокна нового поколения и определение зависимости прочности SiC-волокон от экспериментальных условий формирования YSZ-покрытий. Изучение свойств модифицированных волокон как армирующего компонента особенно важно для понимания общего механического поведения композита SiC/SiC_f. Основным преимуществом использования метода MOCVD является очень низкая температура осаждения тугоплавких соединений, что исключает травление волокна агрессивными газами и способствует глубокой инфильтрации газа в пространство между близко расположенными SiCволокнами внутрь пористых подложек.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве подложки использовалось квазистехиометрическое SiC-волокно марки Tyranno SAK (Ube Industries, Япония). Перед нанесением покрытий жгуты Tyranno SAK промывали в горячей (90°С) воде для снятия аппрета, сушили и нагревали до 900°С в вакууме. Покрытия YSZ наносили MOCVD-методом. В качестве металлоорганических прекурсоров для нанесения тонких покрытий YSZ на волокно SiC использовались летучие тетракис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато) цирконий(IV) (Zr(*thd*)₄) и трис-(2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионато) иттрий(III) ($Y(thd)_3$). Синтез летучих предшественников проводили в соответствии с методикой, описанной в работе [13]. Кислород и аргон использовались в качестве газов-реагентов и газов-носителей. Экспериментальные параметры MOCVD представлены в табл. 1.

С целью определения диапазона температур осаждения методом высокотемпературной массспектрометрии исследованы особенности термического разложения паров Zr(*thd*)₄ и Y(*thd*)₃ с ре-

Таблица 1. Параметры МОСVD-экспериментов по осаждению YSZ-покрытий на SiC-волокна

№ эксперимента	Время, ч	Температура, °С
1	1	600
2	1	650
3	2	650

гистрацией состава газовой фазы. Согласно массспектрометрическим данным, для Zr(thd)₄ уменьшение интенсивности пиков металлсодержащих ионов происходит в вакууме при температуре 310-320°С, что свидетельствует о начале термического разложения соединения. Изменения в спектре в области частиц, не содержащих металл, указывают на то, что основными продуктами термического разложения являются дипивалоилметан и фрагменты его разложения. При температуре 600°С пик молекулярного иона $[Zr(thd)_4]^+$ практически исчезает. В присутствии кислорода термическое разложение паров происходит до 550°С. Для Y(thd)₃ термическое разложение паров в присутствии кислорода происходит в интервале 95-400°С. Основными газообразными продуктами термического разложения являются диоксид углерода CO_2 (m/z = 44) и монооксид углерода СО (m/z = 28). На основании данных высокотемпературной масс-спектрометрии паров прекурсоров для осаждения YSZ был выбран температуратурный интервал 600-650°C.

Предел прочности на разрыв SiC-филаментов после удаления аппрета и после нанесения YSZ-покрытий на SiC-волокна определяли с помощью механического испытательного комплекса Instron 5944. Подробно процедура описана в [14]. Для каждого типа волокон было испытано не менее ста отдельных филаментов при комнатной температуре. Морфология и элементный состав образцов были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопов S3400N и TM-1000 (оба Hitachi Ltd., Япония), оснащенных приставками для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС, OXFORD INCA Energy 200) и SwiftED – TM (Hitachi Ltd., Япония) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология и элементный состав SiC-волокон без покрытия и с YZS-покрытием. СЭМ-изображения волокна Тугаппо SAK после удаления аппрета представлены на рис. 1а. Видно, что волокна име-



Рис. 1. Электронные микрофотографии волокна марки Тугаппо SAK без и с YSZ-покрытием: а – волокно после снятия аппрета; б–г – морфология поверхности образца *I*, демонстрирующая однородное покрытие на всей поверхности волокон (б, в) и детали микроструктуры (г); снимки д–ж демонстрируют изменение толщины покрытия от параметров MOCVD, з – ЭДС-анализ состава покрытия (хром использован в качестве токопроводящего слоя для СЭМ/ЭДС-исследований).



Рис. 2. Термическое расширение YSZ и SiC-волокна (пунктирная линия – сжатие YSZ-покрытия при охлаждении).

ют довольно однородную поверхность. Волокно состоит из зерен округлой формы (50 нм), собранных в плотные агрегаты размером 200–250 нм. На некоторых поверхностях излома наблюдаются нанопоры. Средний диаметр волокна Тугаппо SAK после удаления аппрета, определенный методом лазерной интерферометрии, составил 7.2 ± 0.9 мкм.

Особенности покрытия YSZ на волокнах SiC представлены на рис. 16–13. Как можно заметить, на СЭМ-снимках покрытие и волокно отчетливо различимы (рис. 1д–1ж). Тшательный анализ серии СЭМ-снимков позволяет сделать вывод, что каждый филамент окружен покрытием. Это подтверждает правильность выбора MOCVD-метода для нанесения покрытий. Действительно, довольно низкая температура осаждения и пониженное давление обеспечивают хорошую инфильтрацию газообразных прекурсоров глубоко внутрь жгута волокна. Диаметр SiC-волокна с YSZ-покрытием $(600^{\circ}C, 1 \text{ ч})$ составил 7.4 ± 0.9 мкм. Таким образом, средняя толщина покрытия составляет около 100 нм. Повышение температуры до 650°С приводит к увеличению толщины покрытия до 400-450 нм (рис. 1е, 1ж). ЭДС-анализ подтвердил наличие YSZ-покрытия на SiC-волокнах. Среднее содержание Y₂O₃ составило ~14 мол. %, что указывает на образование фазы кубического ZrO₂ (рис. 13) [11, 12, 15]. На некоторых волокнах SiC, обработанных при 650°С в течение 2 ч, наблюдались трещины и отслаивание покрытий.

Сравнение СЭМ-снимков SiC-волокон с покрытием YSZ, полученных MOCVD- и золь—гельметодами [8, 10], показывает, что MOCVD-метод обеспечивает формирование более равномерного покрытия. По крайней мере, протяженные неоднородности, которые обычно присутствуют на поверхности волокон при использовании зольгель-метода, не наблюдаются.

На некоторых нитях были обнаружены трещины. Вероятной причиной их появления может быть различие в коэффициентах термического расширения (**KTP**) YSZ и SiC (рис. 2) [16]. Как следует из рис. 2, после нанесения покрытия на SiC-волокно при температуре 600–650°С дальнейшее охлаждение до комнатной температуры приводит к накоплению напряжений растяжения в покрытии YSZ и, как следствие, к его растрескиванию.

Исследование прочности на разрыв SiC-волокон без и с покрытием. Поскольку волокна SiC являются армирующим компонентом KKM, их прочность на разрыв не должна ухудшаться в процессе осаждения. Испытания прочности на разрыв SiCволокон после удаления с них аппрета показали, что распределение значений прочности на разрыв можно удовлетворительно описать одномодальным распределением Вейбулла. Если использовать бимодальное распределение, тогда доля низкопрочной части волокон составит всего лишь ~5%, при этом их характеристическая прочность будет $\sigma = 1.76$ ГПа. Подавляющее большинство волокон (95%) имеют характеристическую прочность, равную 2.83 ГПа (рис. 3а, 36).

После нанесения покрытия при 600°С распределение значений прочности можно корректно описать только бимодальным распределением Вейбулла, указывающим на два типа не взаимодействующих дефектов (рис. 3а). Как следует из рис. 3в, доля низкопрочной ($\sigma = 1.71$ ГПа) части волокон увеличилась до 14%. Характеристическая прочность и модуль Вейбулла высокопрочной части волокон также несколько снизились, что свидетельствует о росте и увеличении числа



Рис. 3. Механические свойства SiC-волокон: а – вероятность разрушения SiC-волокон марки Тугаппо SAK без покрытия и с покрытием, полученным в различных условиях; б – функция плотности вероятности для волокон без покрытия; в–д – функция плотности вероятности для образцов с покрытием: образец 1 (в), 2 (г), 3 (д).

Образец	σ ₁ , ГПа	σ ₂ , ГПа	m_1	<i>m</i> ₂	<i>f</i> , %
Без покрытия	1.76 ± 0.05	2.826 ± 0.001	14 ± 6	13.5 ± 0.1	4.8 ± 0.4
1	1.71 ± 0.08	2.809 ± 0.007	6 ± 1	9.4 ± 0.3	14 ± 2
2	1.42 ± 0.04	2.31 ± 0.07	5.3 ± 0.3	6 ± 1	53 ± 7
3	1.68 ± 0.03	2.46 ± 0.01	6.2 ± 0.3	13 ± 1	50 ± 3

Таблица 2. Характеристическая прочность и модуль Вейбулла функции бимодального распределения Вейбулла для волокон Tyranno SAK без и с YSZ-покрытием

Примечание. Номера образцов соответствуют номерам эксперимента в табл. 1; σ_1 и σ_2 – характеристическая прочность, m_1 и m_2 – модуль Вейбулла, f – доля волокон с низкой прочностью в выборке.

дефектов в волокнах. При повышении температуры до 650°С изменения прочностных характеристик (предел прочности, модуль Вейбулла, доля высокопрочной части) становятся более очевидными (табл. 2, рис. 3а, 3г, 3д). При этом высокопрочная часть волокон имеет характеристическое значение на 13–17% ниже, чем у исходных волокон. Сравнение результатов оценки прочности на разрыв для волокон SiC после удаления аппрета и с YSZ-покрытием, полученным MOCVD-методом, показало, что осаждение при низкой температуре (600°С) позволяет практически полностью сохранить механические свойства волокон (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен MOCVD-метод получения тонких покрытий диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), на волокнах SiC Туranno. Однородность покрытия была достигнута путем оптимизации параметров MOCVD, таких как температура осаждения, длительность и скорость потока газа. Исследования по оптимизации температуры показали, что равномерные, с хорошей адгезией покрытия YSZ могут быть получены при более низких температурах в течение короткого периода времени без ухудшения прочности на разрыв SiC-волокон.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ "мк" № 18-29-17013.

Авторы благодарят А.Т. Титова и А.А. Матвиенко за проведение СЭМ/ЭДС-анализа.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- DiCarlo J.A., Yun H.M., Morscher G.N., Bhatt R.T. SiC/SiC Composites for 1200°C and Above // Handbook of Ceramic Composites / Ed. Bansal N.P. Boston: Springer, 2005. P. 77–98. https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_4
- Kohyama A., Singh M., Lin H.-T., Katoh Y. Advanced SiC/SiC Ceramic Composites: Developments and Applications in Energy Systems. Westerville: The American Ceramic Society, 2002. 377 p. https://doi.org/10.1002/9781118406014
- Ceramic Fibers and Coatings. Advanced Materials For the Twenty-First Century. *National Research Council*. Washington: Nat. Acad. Press, 1998. 95 p. https://doi.org/10.17226/6042
- Naslain R.R. The Design of the Interfacial Zone in Ceramic Matrix Composites // Compos. Part A. 1998. V. 29A. P. 1145–1155. https://doi.org/10.1016/S1359-835X(97)00128-0
- Kerans R.J., Hay R.S., Parthasarathy T.A., Cinibulk M.K. Interface Design for Oxidation-Resistant Ceramic Composites // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 2599–2632.
 https://doi.org/10.1111/j.1151.2016.2002.tb00505.x

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00505.x

 Singh S., Singh V., Kumari S., Udayakumar A., Bhanu Prasad V.V. A Comparative Study of Tensile Strength of C_f/SiC Composites Having Single Layer and Multilayer Interphases // Ceram. Int. 2015. V. 45. P. 21193– 21199.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.099

- Utkin A.V., Matvienko A.A., Titov A.T., Baklanova N.I. Multiple Zirconia Interphase for SiC/SiC_f Composites // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. 2724–2729. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.025
- Baklanova N.I., Matvienko A.A., Titov A.T. The Effect of ZrO₂ Interphase on Interfacial Frictional Stresses in SiC/ZrO₂/SiC_f Composites // Compos. Interface. 2010. V. 17. P. 383–393. https://doi.org/10.1163/0922764410X495306
- 9. Wang Y., Xu F., Gauvin R., Kong M., Khan M., Liu Z., Zeng Y. Growth Modes for Monoclinic Yttria-Stabilized

Zirconia During the Martensitic Transformation // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 4874–4883. https://doi.org/10.1111/jace.15004

- Prokip V., Lozanov V., Morozova N., Baklanova N. The Zirconia-Based Interfacial Coatings on SiC Fibers Obtained by Different Chemical Methods // Mater. Today: Proc. 2019. V. 19. P. 1861–1864. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.028
- Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Получение тонких пленок 8% Y₂O₃-92% ZrO₂ (8YSZ) с применением золь-гель технологии // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. С. 878– 886.

https://doi.org/10.7868/S0044457X15070168

 Морозова Л.В., Калинина М.В., Ковалько Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. С. 462–468.

- Гельфонд Н.В., Бобренок О.Ф., Предтеченский М.Р., Морозова Н.Б., Жерикова К.В., Игуменов И.К. Осаждение из газовой фазы тонких пленок электролитов на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия // Неорган. материалы. 2009. Т. 45. № 6. С. 718–725.
- 14. Прокип В.Э., Лозанов В.В., Банных Д.А., Бакланова Н.И. Влияние термообработки на механическую прочность бескерновых карбидокремниевых волокон // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 3. С. 253–260. https://doi.org/10.31857/S0002337X2003015X
- Asadikiya M., Sabarou H., Chen M., Zhong Y. Phase Diagram for a Nano-Yttria-Stabilized Zirconia System // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 17438–17445. https://doi.org/10.1039/C5RA24330K
- Ushakov S.V., Navrotsky A., Weber R.J.K., Neuefeind J.C. Structure and Thermal Expansion of YSZ and La₂Zr₂O₇ above 1500°C from Neutron Diffraction on Levitated Samples // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 3381–3388. https://doi.org/10.1111/jace.13767

УДК 546

ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ ОКСИДОВ ВЫСТАВКИ-КОЛЛЕКЦИИ ВЕЩЕСТВ ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ

© 2021 г. О. П. Лазукина^{1, *}, К. К. Малышев¹, Е. Н. Волкова¹, М. Ф. Чурбанов¹

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

*e-mail: lazukina@ihps-nnov.ru Поступила в редакцию 02.09.2020 г. После доработки 12.10.2020 г. Принята к публикации 14.10.2020 г.

В статье обсуждается примесный состав высокочистых образцов оксидов Постоянно действующей выставки-коллекции веществ особой чистоты. Получены оценки среднего и суммарного содержания элементов-примесей в наиболее чистых образцах и их массивах. Оценен вклад отдельных классов примесей в суммарное содержание, что позволило более точно охарактеризовать статистические характеристики примесного состава высокочистых оксидов.

Ключевые слова: Выставка-коллекция веществ особой чистоты, примесный состав, высокочистые оксиды

DOI: 10.31857/S0002337X21030088

введение

За последние годы существенно расширены разделы Выставки-коллекции веществ особой чистоты, посвященные высокочистым твердым молекулярным соединениям и материалам на их основе: оксидам, галогенидам [1], стеклам [2], оптической керамике. Интерес к данным веществам обусловлен их востребованностью в оптическом материаловедении для создания новых активных лазерных сред, развития волоконной связи для новых диапазонов длин волн и др.

Целью работы является исследование полного примесного состава образцов оксидов, представленных на Выставке-коллекции: получение интегральных характеристик примесного состава, параметров функции распределения примесных элементов по концентрации, оценка вклада различных классов примесей в суммарное содержание для отдельных образцов и их массивов.

Оксиды представлены на Выставке-коллекции 45 образцами 24 веществ. Характеристика примесного состава образцов оксидов, поступивших на Выставку-коллекцию до 2010 года, дана в работах [3, 4]. В дальнейшем массив Выставки пополнился новыми образцами оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), молибдена, алюминия, цинка, моно- и диоксида кремния. К настоящему времени на Выставке-коллекции представлено 18 образцов 12 оксидов РЗЭ; 8 образцов 5 оксидов тугоплавких металлов, оксиды цинка (4 образца), алюминия (3 образца), фосфора, висмута, теллура; диоксида кремния (8 образцов) и монооксида кремния. Образцы представляют собой микро- и нанопорошки. Поступали из 18 организаций России с 1983 года. Сопоставительный анализ образцов проводился в аналитических центрах ИХВВ РАН, ИПТМ РАН, АО "Гиредмет", ИНХ СО РАН. Применялись атомно-эмиссионный метод, лазерная масс-спектрометрия, искровая масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой, массспектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой.

В статье приведены характеристики примесного элементного состава наиболее чистых выставочных образцов и массивов оксидов, представленных к 2020 году на Выставке-коллекции (за исключением образцов SiO₂), полученные с применением метода разложения примесей на классы аналогично работам [1, 2, 4]. Примесный состав образцов диоксида кремния, представленного на Выставке-коллекции в различных формах (кварцевого стекла, высокочистых порошков, кварцевой крупки, синтетического монокристалла кварца), охарактеризован в статьях [2, 3] и в данной работе не обсуждается.

ОКСИДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Характеристика примесного состава образцов оксидов РЗЭ. Образцы оксидов РЗЭ поступили на Выставку-коллекцию из АО "Гиредмет" (г. Москва),

	N	N	1.0			Основные примеси с установленным	Основные	Содержание примесей в классах
Образец	N _X	NY	$-lgSum_X$	-lgSum	±∆lgSum	содержанием (по убыванию концентрации)	классы примесей	$-\lg \operatorname{Sum}_K \pm \Delta \lg \operatorname{Sum}_K$
Eu ₂ O ₃	33	37	1.04	0.90	0.39	Gd, Si, Cl, Ca, Y	ПМ РЗЭ ГО и легкие	$\begin{array}{c} 1.29 \pm 0.81 \\ 1.44 \pm 0.67 \\ 1.54^{**} \end{array}$
Ho ₂ O ₃	31	39	0.93	0.91	0.06	C, Cl, Er, Gd	ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ РЗЭ	$\begin{array}{c} 0.95^{**} \\ 2.30 \pm 1.27 \\ 2.33 \pm 0.45 \end{array}$
Tm ₂ O ₃	35	37	0.97	0.92	0.11	C, F, Cl, Y, Yb, S, Lu	ГО и легкие РЗЭ ПМ	$\begin{array}{c} 1.06^{**} \\ 1.71 \pm 0.45 \\ 2.02 \pm 0.97 \end{array}$
Pr ₆ O ₁₁ *	31	41	1.11	0.96	0.44	Nd, Cl, Ce, F	ГО и легкие РЗЭ	$\begin{array}{c} 1.13 \pm 0.59 \\ 1.54 \pm 0.74 \end{array}$
Tb ₄ O ₇	9	62	1.16	1.16	0.99	F, Cl, Si, Nd, Dy	ГО и легкие	1.05 ± 1.00
Gd ₂ O ₃	25	47	1.41	1.46	0.14	Y, C, Cl, Si, Ca, Sm, S	ГО и легкие РЗЭ ЩМ и ЩЗМ	$\begin{array}{c} 1.61^{**} \\ 2.27 \pm 0.69 \\ 2.46 \pm 0.88 \end{array}$
Er ₂ O ₃	34	35	1.36	1.48	0.32	Tm, Cl, Y	РЗЭ ГО и легкие	1.69 ± 0.52 1.92**
Sc ₂ O ₃	24	32	1.91	2.04	0.34	Fe, Ti, K, Yb, Na, P	ЩМ и ЩЗМ ПМ ГО и легкие	$\begin{array}{c} 2.44 \pm 0.72 \\ 2.52 \pm 0.41 \\ 2.78 \pm 0,62 \end{array}$
CeO ₂	18	53	2.15	2.09	0.23	P, Ca, Si, S, Cl	ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ ПМ	$\begin{array}{c} 2.27^{**} \\ 2.61 \pm 0.76 \\ 3.52 \pm 0.78 \end{array}$
La ₂ O ₃	6	55	2.41	2.16	0.90	Ca, K, Mg, Nd, Ce, Pr	ЩМ и ЩЗМ РЗЭ	$\begin{array}{c} 2.33 \pm 1.19 \\ 2.66 \pm 1.25 \end{array}$
Nd ₂ O ₃	19	52	2.01	2.22	0.20	Cl, F, Si, S, Al, P, La, Sc	ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ РЗЭ	$\begin{array}{c} 2.43^{**} \\ 2.81 \pm 0.76 \\ 3.10 \pm 0.44 \end{array}$
Y ₂ O ₃	6	34	3.21	3.15	0.40	K, Ca, Fe, Cr	ЩМ и ЩЗМ ПМ	$\begin{array}{c} 3.30 \pm 0.65 \\ 3.87 \pm 0.43 \end{array}$
(–lgSum)				1.62	0.38			

Таблица 1. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов оксидов РЗЭ Выставки-коллекции, мас. %

Примечание. N_X – число примесей с установленной концентрацией; N_Y – число примесей с установленным пределом обнаружения; $-lgSum_{\chi} - (-lg)$ суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией; $-lgSum, \pm \Delta lgSum - оценка (-lg)$ суммарного содержания примесей и ее неопределенность; $-\lg Sum_K \pm \Delta \lg Sum_K - оценка (-lg) суммарного содержания при$ месей в классах и ее неопределенность; $\langle -lgSum \rangle - средняя оценка по образцам.$ $* Ундекаоксид гексапразеодима <math>Pr_6O_{11}$ по строению соответствует смешанному окислу $4PrO_2 \cdot Pr_2O_3$.

** Оценка по величине суммарного содержания примесей данного класса с установленной концентрацией.

ООО "Ланхит" (г. Москва), ИХВВ РАН (г. Нижний Новгород), ООО "ЛИТ" ГК "Скайград" (г. Королев Московской обл.). Большинство образцов получено твердофазным методом, базирующимся на термическом разложении карбонатов, оксалатов и гидроксидов металлов, взятых в качестве исходных веществ [5, 6]. Для оксидов неодима и празеодима применялась экстракционно-адсорбционная технология [7, 8].

В табл. 1 приведены характеристики примесного элементного состава наиболее чистых образцов 12 оксидов РЗЭ, представленных на Выстав-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 Nº 3 2021



Рис. 1. Среднее содержание примесей в образцах оксидов РЗЭ, для которых есть измеренные значения концентрации; оценки приведены с доверительными интервалами; для 13 примесей указано единственное измеренное значение концентрации.

ке-коллекции. Как видно из табл. 1, во всех образцах средние значения логарифма суммарного содержания примесей для измеренных значений $-lgSum_X$ и для теоретической оценки данной величины -lgSum совпадают в пределах неопределенности $\pm \Delta lgSum$, что свидетельствует о соответствии структуры экспериментальных данных применяемой модели расчета [9]. Теоретическая оценка суммарного содержания примесей при усреднении по образцам составляет 2 × 10⁻² мас. %.

Для образцов оксидов РЗЭ выделяются следующие классы примесей [4]:

 – газообразующие (ГО) и легкие *p*-элементы (класс ГО и легкие): H, B, C, N, F, Al, Si, P, S, Cl;

остальные *p*-элементы: 13 стабильных элементов 13–16-й групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (ПС);

 переходные металлы (ПМ): 26 стабильных элементов 4–12-й групп ПС;

- щелочные (ЩМ) и щелочноземельные металлы (ЩЗМ): 10 стабильных элементов 1- и 2-й групп ПС;

– РЗЭ: 16 стабильных элементов.

Обследованность всех образцов оксидов РЗЭ составляет 83% (общая) и 28.5% для примесей с измеренной концентрацией, что позволяет рассчитать интегральные характеристики примесного состава для более чем 50% классов примесей в отдельных образцах. Основной вклад в большинстве образцов оксидов РЗЭ вносят примеси класса ГО и легкие, РЗЭ, ЩМ и ЩЗМ, определяя, как правило, их уровень чистоты. Для ряда образцов в классе ГО и легкие установлена концентрация 7—8 определявшихся примесей из 10. Оценка суммарного содержания примесей данного класса в отдельных образцах в данном случае совпадает с величиной суммарного содержания примесей с измеренной концентрацией.

Характеристики примесного состава массива оксидов РЗЭ. На рис. 1 приведена оценка среднего содержания 52 примесей с измеренной концентрацией для массива образцов оксидов РЗЭ. Средняя концентрация отдельных примесей в массиве находится в интервале $2 \times 10^{-7}-2 \times 10^{-2}$ мас. %; наиболее высокое значение концентрации установлено для примесей углерода и хлора. Для 22 примесей установлены средние пределы обнаружения, составляющие $2 \times 10^{-6}-3 \times 10^{-3}$ мас. %. Таким образом, в образцах определялись фактически все примеси (кроме водорода и примесей инертных газов).

В табл. 2 приведены оценки (-lg) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве оксидов РЗЭ. Уточненная оценка среднего (-lg) суммарной концентрации примесей во всем массиве образцов оксидов РЗЭ, найденная как сумма оценок для всех классов примесей (1.51 ± 0.14), значимо ниже, чем оценка во всем массиве образцов, полученная без разбиения примесей на классы (0.97 ± 0.18) и близка к значению, полученному как среднее по отдельным образцам (1.62 ± 0.38; табл. 1). Близость данных величин иллюстрирует тот факт, что в рас-



Рис. 2. Функции распределения содержания классов примесей в массиве наиболее чистых образцов оксидов РЗЭ (по оси ординат отложено число элементоопределений).

сматриваемом массиве образцов установлено содержание всех основных примесей.

Примеси класса ГО и легкие вносят основной вклад в суммарное содержание примесей в оксидах РЗЭ, равный 2×10^{-2} мас. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей класса РЗЭ (аналогов) составляет 5×10^{-3} мас. %, примесей класса РЛЭ (аналогов) составляет 5×10^{-3} мас. %, примесей класса РЭЭ (аналогов) составляет 5×10^{-3} мас. %, примесей класса p-элементов -2×10^{-3} мас. %, примесей класса p-элементов -2×10^{-5} мас. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в "типичном" образце оксида РЗЭ равна 3×10^{-2} мас. %; это значимо ниже данной величины (7×10^{-2} мас. %) для массива образцов оксидов РЗЭ, поступивших до 2010 года и описанных в статье [4], и свидетельствует о повышении уровня чистоты образцов.

На рис. 2 приведены функции распределения содержания примесей в классах и во всей совокупности примесей в массиве образцов оксидов РЗЭ, а в табл. 3 – численные характеристики этих распределений. Кривая "По сумме классов" представляет собой сумму гауссовых кривых, описывающих отдельные классы, и не является гауссовой. Примеси класса ГО и легкие имеют прогнозируемое среднее содержание в области 10^{-3} — 10^{-5} мас. %. Для примесей из остальных классов эта величина смещена в область более низких концентраций, и вероятность наблюдения примесей металлов в областях концентраций, определяющих степень чистоты массива образцов, ниже, чем для примесей класса ГО и легкие.

Таблица 2. Интегральные характеристики примесного состава массива образцов оксидов РЗЭ. Разложение на классы примесей, (–lg) концентрации, мас. %

Примеси	\overline{X}	S _X	\overline{Y}	S_Y	N _X	N_Y	$-lgSum_X$	$-lgSum_Y$	-lgSum	$\pm \Delta lgSum$
Все примеси массива	3.80	1.00	4.90	0.77	272	524	1.64	2.45	0.97	0.18
(без разбиения на классы)										
ГО и легкие	3.14	1.00	3.44	1.28	65	14	1.72	2.67	1.66	0.19
РЗЭ	3.88	0.98	4.62	0.69	83	96	2.56	3.67	2.29	0.19
ЩМ и ЩЗМ	3.86	0.72	5.10	0.87	54	60	2.79	4.06	2.63	0.25
ПМ	4.13	0.83	5.07	0.65	60	224	3.19	3.38	2.78	0.25
р-Элементы	4.99	0.92	4.86	0.66	10	130	4.38	3.50	4.79	0.22
Сумма классов примесей									1.51	0.14

Примечание. \overline{X} , S_X – среднее и среднеквадратичное отклонение для величины $X = -\lg x$ (x – концентрация примеси); \overline{Y} , S_Y – то же для $Y = -\lg y(y - предел обнаружения); <math>-\lg Sum_Y - (-\lg)$ суммы пределов обнаружения примесей; остальные обозначения см. в табл. 1.

Примеси	Оценка ((–lg) концентр	среднего ации примесей	Среднеквадратичное отклонение величины $X = - \lg x$		
примсси	в классе и ее не	определенность	и его неопределенность		
	М	$\pm \Delta M$	S	$\pm \Delta S$	
Все примеси (без разбиения на классы)	6.10	0.12	2.04	0.10	
ГО и легкие	3.94	0.18	1.32	0.15	
РЗЭ	5.10	0.15	1.48	0.13	
ЩМ и ЩЗМ	5.30	0.22	1.64	0.20	
ПМ	6.92	0.28	2.00	0.22	
р-Элементы	7.18	0.51	1.31	0.30	
Среднее по всем классам	5.94	0.27	2.03	0.20	

Таблица 3. Параметры функций распределения примесей в классах для массива образцов оксидов РЗЭ, (-lg) концентрации, мас. %

ОКСИДЫ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Характеристика примесного состава образцов оксидов тугоплавких металлов (ТМ). Образцы оксидов ТМ представлены на Выставку-коллекцию ООО "Промхимпермь", Соликамским магниевым заводом, ИПТМ РАН (г. Черноголовка Московской обл.), ИХВВ РАН (г. Нижний Новгород), РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва).

В табл. 4 приведены характеристики примесного элементного состава наиболее чистых образцов 5 оксидов тугоплавких металлов, представленных на Выставке-коллекции.

Образцы TiO₂ марки OCЧ 7-5 и Ta₂O₅ марки OCЧ 7-3 – нанодисперсные порошки с размером частиц 20–30 и 50 нм соответственно. Основной вклад в измеренное содержание в обоих образцах вносит примесь хлора на уровне $n \times 10^{-2}$ мас. %. Исходя из метода получения данных оксидов через органические соединения (алкоголяты) возможно присутствие в достаточно высокой кон-

центрации не определявшейся примеси углерода в форме включений или нелетучих карбидов. Примеси хлора и фтора в данных оксидах могут находиться в форме оксифторидов и оксихлоридов соответствующих элементов [3].

Образец MoO₃ получен методом вакуумной сублимации [10]. Основной вклад в сумму примесей вносит сера (1×10^{-3} мас. %). Этот образец является наиболее чистым из трех, представленных на Выставке, и находится на уровне лучших зарубежных образцов.

Образцы Nb₂O₅ и WO₃ проанализированы на 8–10 примесей металлов. В Nb₂O₅ найдена примесь кремния (5 × 10^{-3} мас. %), содержание остальных определявшихся примесей ниже предела обнаружения (<*n* × 10^{-4} мас. %). Образец WO₃ получен гидролизом очищенного WF₆ с последующим выделением оксида вольфрама из раствора продуктов гидролиза и прокаливанием последнего; очистка WF₆ проводилась дистилляцией

Таблица 4. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов оксидов ТМ Выставки-коллекции, мас. %

Образец	N_X	N_Y	-lgSum _X	-lgSum	±∆lgSum	Основные примеси с установленным	Основные классы	Содержание примесей в классах
						концентрации)	примесей	$- \lg \operatorname{Sum}_{K} \pm \\ \pm \Delta \lg \operatorname{Sum}_{K}$
TiO ₂	11	60	1.06	1.06		$Cl - 8 \times 10^{-2}$; S, Si - 2 × 10 ⁻³	ГО и легкие	1.07*
Ta ₂ O ₅	18	47	1.50	1.49	0.05	$Cl - 2 \times 10^{-2}$; F - 6 × 10 ⁻³ ;	ГО и легкие	1.51*
						$Si - 1 \times 10^{-3}$		
MoO ₃	36	34	2.62	1.99	0.76	$S - 1 \times 10^{-3}$; $Cl - 5 \times 10^{-4}$;	ПМ	2.17 ± 1.10
						$Nb - 2 \times 10^{-4}$	ГО и легкие	2.47 ± 0.67
Nb ₂ O ₅	1	7	2.28	2.28		$Si - 5 \times 10^{-3}$		
WO ₃	4	6	5.92	5.29	0.43	Fe, Al, Cu, Mn – $n \times 10^{-7}$	ПМ	5.45 ± 0.36

Примечание. Обозначения те же, что в табл. 1.

* Оценка по величине суммарного содержания примесей данного класса с установленной концентрацией.



Рис. 3. Среднее содержание примесей в образцах оксидов ТМ, для которых есть измеренные значения концентрации.

с последующей фильтрацией потока WF₆ [11]; в образце установлена концентрация 4 примесей на уровне $n \times 10^{-7}$ мас. %.

Для оксидов TM выделяются те же классы примесей, что и для оксидов РЗЭ.

Обследованность всех образцов оксидов ТМ составляет 55.5% (общая) и 17.5% для примесей с измеренной концентрацией, что позволяет рассчитать интегральные характеристики примесного состава лишь для 20% классов примесей в отдельных образцах. Основной вклад в образцах оксидов ТМ вносят примеси класса ГО и легкие и ПМ.

Характеристики примесного состава массива оксидов ТМ. На рис. 3 приведена оценка среднего содержания 43 примесей с измеренной концентрацией для массива образцов оксидов ТМ. Средняя концентрация отдельных примесей в массиве находится в интервале $3 \times 10^{-8}-9 \times 10^{-3}$ мас. %; наиболее высокое значение средней концентрации установлено для примесей хлора, фтора и кремния ($10^{-2}-10^{-3}$ мас. %). Для 31 примеси установлены средние пределы обнаружения, составляющие $2 \times 10^{-7}-2 \times 10^{-2}$ мас. %.

В табл. 5 приведены оценки (-lg) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве оксидов TM.

Примеси класса ГО и легкие вносят основной вклад в суммарное содержание примесей в оксидах ТМ, равный 1×10^{-2} мас. %. Оценка среднего суммарного содержания примесей классов ПМ и ЩМ, ЩЗМ составляет 3×10^{-4} и 1×10^{-4} мас. % соответственно; примесей классов *p*-элементов –

Примеси	\overline{X}	S_X	\overline{Y}	S_Y	N_X	N_Y	-lgSum _X	$-lgSum_Y$	-lgSum	±ΔlgSum
Все примеси массива	4.84	1.54	5.40	1.36	71	167	3.06	2.57	1.87	0.37
(без разбиения на классы)										
ГО и легкие	3.54	1.40	3.41	2.00	20	6	2.82	2.16	1.97	0.45
ПМ	5.02	1.04	5.18	1.37	24	73	4.25	3.16	3.54	0.38
ЩМ и ЩЗМ	4.64	1.36	5.49	1.38	12	18	3.28	4.24	3.89	0.60
р-Элементы	5.96	0.88	4.94	0.89	7	30	4.57	3.91	5.13	0.25
РЗЭ	6.78	0.80	6.11	1.19	8	40	5.53	5.16	6.11	0.33
Сумма классов примесей									1.95	0.44

Таблица 5. Интегральные характеристики примесного состава массива образцов оксидов ТМ. Разложение на классы примесей, (–lg) концентрации, мас. %

Примечания. Обозначения см. в табл. 2.



Рис. 4. Функции распределения содержания классов примесей в массиве наиболее чистых образцов оксидов TM (по оси ординат отложено число элементоопределений).

 7×10^{-6} и РЗЭ — 8×10^{-7} мас. %. Таким образом, оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в "типичном" образце оксида ТМ полностью определяется примесями класса ГО легкие и равна 1×10^{-2} мас. %.

На рис. 4 приведены функции распределения содержания примесей в классах и во всей совокупности примесей. Кривые смещены в сторону более низких концентраций и более размыты по сравнению с распределениями для массива оксидов РЗЭ. Первый факт обусловлен большей чистотой оксидов ТМ, а второй — меньшим числом экспериментальных данных для оксидов ТМ по сравнению с оксидами РЗЭ и их бо́льшим разбросом.

Сравним характеристики примесного состава массива образцов оксидов ТМ с характеристиками массива образцов ТМ (на Выставке-коллекции представлены высокочистые образцы всех тугоплавких металлов). В табл. 6 приведены оценки (–lg) среднего суммарного содержания и содержания различных классов примесей в массиве наиболее чистых образцов ТМ. Основной вклад в суммарное содержание примесей вносит класс примесей ПМ на уровне 2×10^{-3} мас. %, что на порядок выше, чем в оксидах ТМ. Оценка среднего суммарного содержания примесей классов ГО и легкие и ЩМ, и ЩЗМ существенно ниже, чем для оксидов ТМ, и составляет 3×10^{-4} и 5×10^{-6} мас. % соответственно. Содержание примесей р-элементов и РЗЭ находится на том же уровне, что и для оксидов ТМ. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов в "типичном" образце ТМ определяется классом ПМ и составляет 2 \times 10⁻³ мас. %. Таким образом, ТМ в целом существенно чище, чем их оксиды, за счет более низкого содержания примесей класса ГО и легкие: так, среднее содержание примесей кремния, фтора и хлора в них составляет $3 \times 10^{-5} - 3 \times$ $\times 10^{-6}$ мас. %, что на несколько порядков ниже. чем в оксидах ТМ. Основной вклад в суммарное содержание примесей класса ПМ для обоих массивов вносят примеси ТМ (аналогов), при этом

Примеси	\overline{X}	S_X	\overline{Y}	S_Y	N _X	N_Y	-lgSum _X	-lgSum _Y	-lgSum	$\pm \Delta lgSum$
Все примеси массива (без разбиения на классы)	4.70	1.01	5.36	1.01	130	408	3.14	2.63	2.29	0.23
ПМ	4.48	1.03	5.31	0.92	73	126	3.34	3.76	2.62	0.26
ГО и легкие	4.92	1.01	4.41	1.43	38	39	3.79	3.00	3.59	0.21
РЗЭ	5.13		5.80	0.85	1	89	5.13	4.62	5.13	
р-Элементы	4.78	0.45	5.38	0.73	8	94	4.55	4.14	5.17	0.36
ЩМ и ЩЗМ	5.43	0.82	5.40	1.05	10	60	5.29	4.23	5.29	0.32
Сумма классов примесей									2.57	0.23

Таблица 6. Интегральные характеристики примесного состава массива образцов ТМ. Разложение на классы примесей, (-lg) концентрации, мас. %

Образец	N _X	N_Y	—lgSum _X	—lgSum	±∆lgSum	Основные примеси с установленным содержанием (по убыванию концентрации)	Основные классы примесей	Содержание примесей в классах $-lgSum_{K} \pm \Delta lgSum_{K}$
SiO	36	35	0.77 1.70*	0.75 1.52*	0.04 0.04	$C - 1.5 \times 10^{-1}$; Cl, F, Al – (5-3) × 10 ⁻³ ; Na, K – 1 × 10 ⁻³	ГО и легкие	0.78** 1.83*, **
Al ₂ O ₃	21	52	2.17	1.65	0.66	$C < 2 \times 10^{-2}$; Cl, Si, Fe, Mg - 1 × 10 ⁻³	ПМ ГО и легкие	$\begin{array}{c} 1.82 \pm 0.97 \\ 2.20 \pm 0.34 \end{array}$
Bi ₂ O ₃	15	59	2.49	2.03	1.20	$C - 2 \times 10^{-3}$; $Cl - 1 \times 10^{-3}$; $Ca - 2 \times 10^{-5}$	ГО и легкие <i>p</i> -элементы ЩМ и ЩЗМ	2.03 ± 1.21 4.15^{***} 4.26 ± 0.80
Ві (сравнени с Ві ₂ О ₃)	8	65	4.34	4.01	0.55	$Cl - 2 \times 10^{-5}$; $Ca - 1 \times 10^{-5}$	<i>р</i> -элементы ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ	4.45*** 4.56 ± 0.72 4.53***
TeO ₂	9	62	3.06	2.74	0.51	Cl $- 3 \times 10^{-4}$; Al $- 2 \times 10^{-4}$; K, Na, Si $- 1 \times 10^{-4}$	ГО и легкие <i>p</i> -элементы ЩМ и ЩЗМ	$\begin{array}{c} 3.01 \pm 0.68 \\ 3.23^{***} \\ 3.52 \pm 0.73 \end{array}$
P ₂ O ₅	7	13	4.41	3.48	0.14	Pb, Bi, $Mn - 1 \times 10^{-5}$		
ZnO	3	10	5.19	4.57	0.41	Cu, Mn – 3×10^{-6}		

Таблица 7. Характеристики примесного состава наиболее чистых образцов оксидов элементов 12–16-й групп ПС Выставки-коллекции, мас. %

Примечание. Обозначения см. в табл. 1.

* Без примеси углерода.

** Оценка по величине суммарного содержания примесей данного класса с установленной концентрацией.

*** Оценка по верхней границе суммарного содержания примесей данного класса (сумма пределов обнаружения; определялись все примеси в классе).

среднее содержание данных примесей для оксидов TM ниже, чем для самих TM.

ОКСИДЫ ЭЛЕМЕНТОВ 12-16-й ГРУПП ПС

Характеристика примесного состава образцов. Образцы ZnO, Al₂O₃, SiO, P₂O₅, Bi₂O₃, TeO₂ поступили на Выставку-коллекцию из ИХВВ РАН, ООО НПФ "Либрус" (г. Москва), ООО "Инновации Сарова", НИИ ОСЧМ (г. Москва), Пермского химзавода, ИНХ СО РАН (г. Новосибирск). В табл. 7 приведены характеристики примесного элементного состава наиболее чистых образцов данных оксидов, выделяются те же классы примесей, что и для оксидов РЗЭ и TM.

Обследованность образцов SiO, Al₂O₃, Bi₂O₃, TeO₂ составляет в среднем 90% (общая) и 25% для примесей с измеренной концентрацией, что позволило рассчитать интегральные характеристики примесного состава для 70% классов примесей в этих образцах. Во всех четырех образцах оксидов присутствуют в заметной концентрации примеси хлора и кислорода, являясь своего рода маркерами уровня чистоты образцов.

Образец SiO получен высокотемпературным восстановлением высокочистого диоксида кремния в инертной среде [12]. Содержит в высокой концентрации примесь углерода (1.5×10^{-1} мас. %), суммарное содержание остальных определявшихся примесей из класса ГО и легкие на порядок ниже. Оценка среднего суммарного содержания примесей классов ЩМ, ЩЗМ и ПМ – 6×10^{-3} мас. %, класса p-элементов – 4×10^{-5} мас. % и класса РЗЭ – 8×10^{-6} мас. %. Таким образом, уровень чистоты образца (1.8×10^{-1} мас. %) обусловлен в основном примесью углерода; без учета данной примеси оценка суммарного содержания как сумма классов примесей составляет 3×10^{-2} мас. %.

Образец Al₂O₃ получен алкоксидным методом через изопропилат алюминия. Оценка среднего суммарного содержания примесей как суммы классов примесей в образце равна 2×10^{-2} мас. %. Основной вклад в суммарное содержание примесей вносят примеси классов ПМ (1.5×10^{-2} мас. %) и ГО и легкие (6×10^{-3} мас. %).

Образец Bi_2O_3 получен методом окисления высокочистого висмута [13]. В наибольшем количестве содержатся примеси С и Сl, определяя уровень чистоты образца (Sum = 9 × 10⁻³ мас. %). Суммарное содержание примесей металлов, вхо-

	Содержа-		Содержа-
Примесь	ние, мас. %	Примесь	ние, мас. %
	Газообразую	щие и легки	e
Cl	3×10^{-4}	F	$\le 1 \times 10^{-4}$
Al	2×10^{-4}	Ν	$\le 2 \times 10^{-5}$
Si	1×10^{-4}	В	$< 5 \times 10^{-6}$
S	$< 5 \times 10^{-4}$		
	р-эле	менты	
Ι	$\le 2 \times 10^{-4}$	As	$< 3 \times 10^{-5}$
Ge	$\le 1 \times 10^{-4}$	Sn	$\le 2 \times 10^{-5}$
Sb	$< 6 \times 10^{-5}$	Pb	$\le 2 \times 10^{-5}$
Se	$< 5 \times 10^{-5}$	Ga	$\le 1 \times 10^{-5}$
Br	$< 5 \times 10^{-5}$	Bi	$< 6 \times 10^{-6}$
In	$< 4 \times 10^{-5}$	Tl	$\le 2 \times 10^{-6}$
Щ	елочные и ще.	лочно-земел	ьные
K	1×10^{-4}	Sr	$\le 2 \times 10^{-5}$
Na	1×10^{-4}	Rb	$\le 1 \times 10^{-5}$
Mg	2×10^{-5}	Li	$< 5 \times 10^{-6}$
Ca	$\le 1 \times 10^{-4}$	Be	$\leq 2.0 \times 10^{-6}$
Ba	$< 3 \times 10^{-5}$	Cs	$\le 1 \times 10^{-6}$
	Р	3Э	1
Ce	$\le 1 \times 10^{-4}$	Eu	$\leq 1 \times 10^{-6}$
Pr	$< 8 \times 10^{-5}$	Tm	$< 9 \times 10^{-7}$
Nd	$< 3 \times 10^{-5}$	Но	$< 7 \times 10^{-7}$
La	$< 3 \times 10^{-5}$	Yb	$< 6 \times 10^{-7}$
Sc	$< 1 \times 10^{-5}$	Tb	$< 6 \times 10^{-7}$
Y	$< 2 \times 10^{-5}$	Dy	$< 4 \times 10^{-7}$
Gd	$<2 \times 10^{-6}$	Lu	$< 4 \times 10^{-7}$
Sm	$< 2 \times 10^{-6}$	Er	$\leq 2 \times 10^{-7}$
-	Переходні	ые металлы	
Fe	3×10^{-5}	Ti	$\leq 1 \times 10^{-5}$
Mn	7×10^{-6}	Hg	$< 9 \times 10^{-6}$
Ag	5×10^{-6}	Pd	$<9 \times 10^{-6}$
Mo	$< 2 \times 10^{-4}$	Hf	$< 8 \times 10^{-6}$
Ru	$\leq 1 \times 10^{-4}$	Zr	$\leq 8 \times 10^{-6}$
Zn	$\leq 1 \times 10^{-4}$	W	$< 7 \times 10^{-6}$
Cr	$<1 \times 10^{-4}$	Nb	$<5 \times 10^{-6}$
V	$<5 \times 10^{-5}$	Re	$< 4 \times 10^{-6}$
Os	$<5 \times 10^{-5}$	Cd	$< 3 \times 10^{-6}$
Pt	$< 3 \times 10^{-5}$	Та	$< 2 \times 10^{-6}$
Au	$\leq 2 \times 10^{-5}$	Со	$\leq 2 \times 10^{-6}$
Ni	$\leq 2 \times 10^{-5}$	Ir	$\leq 1 \times 10^{-6}$
Cu	$< 2 \times 10^{-5}$	Rh	$\leq 1 \times 10^{-6}$
04	10 × 2 × 10	1.11	1 / 10



Характеристика	Сумма содерж.	Логарифм	Погрешность
Измеренные	$8.6 imes 10^{-4}$	3.06	
Измеренные + пределы	$3.3 imes 10^{-3}$	2.49	
Оценка по сумме классов	$1.8 imes 10^{-3}$	2.74	0.51
Оценка по всем	3.0×10^{-3}	2.52	0.70

Рис. 5. Паспорт образца диоксида теллура.

дящих во все классы, составляет 2×10^{-4} мас. %. На Выставке-коллекции имеется образец висмута, поступившего из той же организации, что и его оксид (табл. 7). Уровень чистоты данного образца существенно выше (Sum = 1×10^{-4} мас. %) за счет меньшего содержания примесей класса ГО и легкие; суммарное содержание примесей металлов, входящих во все классы, составляет 7×10^{-5} мас. %. Таким образом, при окислении висмута происходит его загрязнение распространенными примесями и хлором.

Образец TeO₂ получен глубокой очисткой материала квалификации "х. ч." методом вакуумной дистилляции [14]. Основной вклад в суммарное содержание примесей вносит класс ГО и легкие (1×10^{-3} мас. %). Оценка суммарного содержания примесей класса ЩМ и ЩЗМ – 3×10^{-4} мас. %, класса ПМ – 8×10^{-5} мас. %. Концентрация всех примесей классов *p*-элементов и РЗЭ ниже предела обнаружения, сумма пределов обнаружения (верхняя граница содержания) для этих классов составляет 6×10^{-4} и 3×10^{-4} мас. % соответствен-

										13		14	15	16
										Al ₂ O	3 SiO	SiO ₂ *	P ₂ O ₅	
										5 N	6N	7N	4N3	
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	<u>4N</u>	4N4	<u>7N</u>	<u>5N6</u>	
Sc ₂ O ₃	TiO ₂								ZnO					
5N	5 N								5N5					
4N	<u>4N6</u>								<u>6N5</u>					
Y ₂ O ₃		Nb ₂ O ₅	MoO ₃											TeO ₂
5N		5 N	5N5											5N5
<u>5N3</u>		<u>4N5</u>	<u>5N</u>											<u>5 N</u>
La ₂ O ₃		Ta ₂ O ₅	WO ₃										Bi ₂ O ₃	
6N		5 N	5 N										5N8	
4N4		<u>4N7</u>	<u>7 N5</u>										<u>5 N8</u>	
-														·
CeO ₂	Pr ₆ O ₁	1 Nd ₂ O	3		Eu_2O_3	Gd_2O_3	Tb	$_{1}O_{7}$		Ho_2O_3	Er_2O_3	Tm_2O_3		
5 N	5N+	5N			6N	5N	5N			5N	5N	5 N		
<u>4N5</u>	3N5	<u>4N6</u>			4 N	4N	<u>4N</u>	7_		4N 3	4 N	4 N		

Рис. 6. Уровень чистоты по металлам наиболее чистых образцов оксидов Выставки-коллекции в сравнении с достигнутым мировым уровнем (воспроизведена часть ПС). В ячейках: 2-я строка – актуальные данные зарубежных фирм; 3-я строка – уровень чистоты образцов Выставки-коллекции, <u>выделены</u> образцы, близкие к мировому уровню. *Образцы SiO₂ обсуждаются в [2,3].

но. Оценка суммарного содержания примесей в образце — 1.8×10^{-3} мас. %. На рис. 5 представлен паспорт образца TeO₂ Выставки-коллекции, включающий таблицу с примесным составом образца, исходные гистограммы и функцию распределения примесей по концентрации.

Образцы P_2O_5 и ZnO проанализированы на 13–20 примесей металлов. В образце P_2O_5 содержание каждой из 7 примесей с измеренной концентрацией не превышает 1×10^{-5} мас. %. Образец ZnO получен путем гидролиза высокочистого диэтилцинка [15]; содержание каждой из 13 примесей не превышает $n \times 10^{-6}$ мас. %. Примеси классов ГO и легкие и P3Э в обоих образцах не определялись. Оценка суммарного содержания примесей в обоих образцах значимо превосходит суммарное содержание примесей с установленной концентрацией, что позволяет предположить вероятное присутствие неопределявшихся примесей на уровне 10^{-4} – 10^{-5} мас. % для P_2O_5 и 10^{-5} – 10^{-6} мас. % для ZnO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мировой уровень чистоты оксидов. Оценены среднее суммарное содержание и относительный вклад различных классов примесей в отдельных образцах и массивах высокочистых оксидов Выставки-коллекции веществ особой чистоты. В табл. 8 сведена информация по всем исследованным объектам. Прослежен уровень влияния каждого класса примесей на величину их суммарного содержания в массивах и отдельных образцах. У большинства оксидов основное влияние оказывает класс ГО и легкие. Класс примесей-аналогов находится, как правило, на втором месте. В отличие от оксидов для рассмотренных простых веществ (ТМ и висмута) содержание класса ГО и легкие на два порядка ниже, чем для оксидов, примеси-аналоги выходят на первое место, определяя уровень чистоты данных простых веществ, на 1-2 порядка лучший чем у оксидов.

Величина суммарной концентрации различных классов примесей в образцах оксидов разнесена по оси концентраций на 5–7 порядков (табл. 8), основной вклад в сумму примесей дают один—два класса с максимальным суммарным содержанием примесей.

Содержание примесей металлов (Sum_{met}) в оксидах в большинстве случаев ниже содержания всех примесей (Sum) на 1-2 порядка (табл. 8).

	1	Ĩ					
Macran	K	лассы примесей и их	суммарное содержани	ие в массивах и отде.	пьных образцах окси	цов, мас. %	
Identical	$n \times 10^{-1}$	$n \times 10^{-2}$	$n \times 10^{-3}$	$n \times 10^{-4}$	$n \times 10^{-5}$	$n \times 10^{-6}$	$n \times 10^{-7}$
Оксиды РЗЭ		Sum ГО и легкие	Sum _{met} РЗЭ, ЩМ и ЩЗМ ПМ		р-элементы		
Оксиды ТМ		Sum ГО и легкие		Sum _{met} ПМ, ЩМ и ЩЗМ		р-элементы	P3Э
TM (сравнение с окси- дами TM)			Sum Sum _{met} IIIM	ГО и легкие		РЗЭ <i>р</i> -элементы ЩМ и ЩЗМ	
Массив образцов кварце- вого стекла [2]					Sum Sum _{met}	ЩМ и ЩЗМ ПМ <i>р</i> -элементы	
Образцы оксидов элементи	ов 12—16-й груп	п ПС					
SiO	Sum ГО и легкие*		Sum _{met} ЩМ и Щ3М, ПМ		р-элементы	P39	
Al ₂ O ₃		Sum, Sum _{met} ПМ	ГО и легкие	ЩМ и ЩЗМ <i>р</i> -элементы	P3Э**		
Bi ₂ O ₃			Sum ГО и легкие	Sum _{mer}	<i>р</i> -элементы** ЩМ и ЩЗМ ПМ РЗЭ		
Ві (сравнение с В і ₂ О ₃)					Sum, Sum _{met} р-элементы ** ГО и легкие ЩМ и ЩЗМ	P39 P39	
TeO_2			Sum, Sum _{mer}	ГО и легкие <i>р</i> -элементы** ЩМ и ЩЗМ РЗЭ**	WII		
Примечание. Sum – оценка су меси-аналоги.	уммарного содеру	кания примесей; Sum _{mer}	_t – оценка суммарного с	одержания примесей	металлов; выделенным	прифтом обозна	ачены при-

Таблица 8. Сопоставление содержания классов примесей в массивах и отдельных образцах оксидов

* Оценка по величине суммарного содержания примесей данного класса с установленной концентрацией.
** Оценка по верхней границе суммарного содержания примесей данного класса (сумма пределов обнаружения; определялись все примеси в классе).

ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ ОКСИДОВ

303

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

том 57 № 3

3 2021

Сравнение массивов образцов из различных разделов Выставки-коллекции, посвященных высокочистым твердым молекулярным веществам (оксидам, галогенидам [1], стеклам [2]), показывает, что уровень чистоты массивов по всем примесям возрастает в последовательности: оксиды и галогениды РЗЭ (Sum = $3 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2}$ мас. %) \rightarrow оксиды ТМ (Sum = 1×10^{-2} мас. %) \rightarrow галогениды ЩМ, ЩЗМ и ПМ (Sum = $3 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3}$ мас. %) \rightarrow халькогенидные и теллуритные стекла (Sum = 2×10^{-4} мас. %) \rightarrow кварцевое стекло (Sum = 9×10^{-6} мас. %). При этом суммарное содержание примесей в отдельных образцах варьируется в широких пределах, достигая минимальных значений $n \times 10^{-4} - n \times 10^{-6}$ мас. %.

На рис. 6 приведен достигнутый в настоящее время уровень чистоты оксидов по актуальным данным зарубежных фирм [16-21] и лучших образцов оксидов Выставки-коллекции. Уровень чистоты представлен числом девяток (6N = = 99.9999 мас. % основы и т.д.). Содержание основы для промышленных марок определяется как (100–Sum_{*mb*}) мас. %, где Sum_{*mb*} – измеренное суммарное содержание ограниченного набора лимитируемых примесей металлов (metals basis). С целью корректного сравнения промышленных марок и образцов Выставки-коллекции для последних на рис. 6 также приведен уровень чистоты по примесям металлов: указана величина (100-Sum_{met}), мас. %, где Sum_{met} – теоретическая оценка суммарного содержания всех примесей металлов, являющаяся частью общего содержания примесей.

Из рис. 6 следует, что более половины образцов оксидов Выставки соответствуют мировому уровню. Достигнутый мировой уровень чистоты оксидов РЗЭ 5N-6N, уровень образцов оксидов РЗЭ Выставки – 4N-5N. Достигнутый мировой уровень чистоты оксидов ПМ – 5N-6N, *p*-элементов – 5N-7N. Большинство наиболее чистых образцов оксидов ПМ и *p*-элементов, представленных на Выставке, соответствуют уровню зарубежных фирм. Необходимо продолжать формировать на Выставке-коллекции класс высокочистых оксидов, чтобы иметь ясную картину об уровне чистоты этих востребованных соединений у нас в стране.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках темы № 0095-2019-0002 "Развитие Постоянно действующей Выставки-коллекции веществ особой чистоты. Базы данных по высокочистым веществам и материалам для микроэлектроники и фотоники" государственного задания ИХВВ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав высокочистых твердых галогенидов // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1351–1362.
- 2. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Примесный состав образцов высокочистых стекол Выставки-коллекции веществ особой чистоты // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 4. С. 429–437.
- 3. Лазукина О.П., Малышев К.К., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Высокочистые оксиды, представленные на Выставке-коллекции веществ особой чистоты / Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1331– 1337.
- 4. Малышев К.К., Лазукина О.П., Волкова Е.Н., Чурбанов М.Ф. Новая методика оценки среднего и суммарного содержания примесей в образцах высокочистых веществ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 356–366.
- Гасанов А.А., Юрасова О.В., Данилова Е.А., Арзманова А.Б. Разработка методов синтеза наноразмерных порошков оксидов церия и европия // XIII Российско-китайский симп. "Новые материалы и технологии". Сборник трудов в 2 т. М.: Интерконтакт Наука, 2015. С. 770–772.
- Данилова Е.А., Гасанов А.А., Горячева Е.Г., Юрасова О.В. Разработка методов синтеза наноразмерных порошков оксидов европия и гадолиния // II Тез. докл. Симп. и VII Школа молодых ученых "Новые высокочистые материалы" (29–30 октября 2013 г.) Нижний Новгород. С. 19–20.
- Абрамов А.М., Соболь Ю.Б., Галиева Ж.Н., Семенов А.А., Кулагин Б.Р., Галанцев А.В. Получение высокочистого оксида празеодима // Тез. докл. XV Всерос. конф. и VIII Школа молодых ученых "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (26–29 мая 2015 г.) Нижний Новгород. С. 50.
- Галиева Ж.Н., Семенов А.А., Кулагин Б.Р., Шулин С.С., Абрамов А.М., Соболь Ю.Б. Получение высокочистого оксида неодима для лазеров // XVI Тез. докл. Всерос. конф. и IX Школа молодых ученых "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (28–31 мая 2018 г.) Нижний Новгород. С. 32.
- Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставкаколлекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
- Моисеев А.Н., Чилясов А.В., Дорофеев В.В., Краев И.А., Пименов В.Г., Евдокимов И.И. Способ очистки триоксида молибдена: Патент РФ № 2382736. Приоритет от 16.11.2008.
- Моисеев А.Н., Чилясов А.В., Дорофеев В.В., Краев И.А. Способ получения высокочистого оксида вольфрама(VI): Патент РФ № 2341461. Приоритет от 24.10.2007.
- Грибов Б.Г., Зиновьев К.В., Калашник О.Н., Герасименко Н.Н., Смирнов Д.И., Суханов В.И. Структура и фазовый состав монооксида кремния // Электроника. 2011. № 4(90). С. 3–8.
- 13. Новоселов И.И., Шубин Ю.В., Макаров И.В. Синтез особочистого оксида висмута при окислении расплава металла кислородом (опыт малотоннажного производства) // Тез. докл. XIII Всерос. конф. "Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение" (28–31 мая 2007 г.) Нижний Новгород. С. 65–68.
- Моисеев А.Н., Чилясов А.В., Дорофеев В.В., Чурбанов М.Ф., Снопатин Г.Е., Краев И.А., Пименов В.Г., Липатова М.М. Способ очистки диоксида теллура: Патент РФ № 2301197. Приоритет от 11.07.2006.
- 15. Салганский Ю.М., Моисеев А.Н., Шакаров М.А., Гордеев А.М., Кустова Г.Н., Ролдугин Д.А., Лаза-

рев С.Е., Сенников П.Г. Получение высокочистого оксида цинка из диэтилцинка // Высокочистые вещества. 1991. № 4. С. 150–155.

- 16. American Elements (USA) https://www.americanelements.com/.
- 17. Alfa Aesar https://www.alfa.com/ru/.
- 18. abcr GmbH (Deutschland) https://www.abcr.de/.
- 19. Creschent Chemical Co. (USA) http://www.cre-schem.com/.
- 20. Strem Chemicals, Inc. (USA) https://www.strem.com/.
- 21. Advanced Technology & Industrial Co. Ltd (Hong Kong) http://www.advtechind.com/.

УДК [546.244-31+546.472-31+546.776]:666.247.2

УДЕЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА(II) В МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕМ ТЕЛЛУРИТНО-ЦИНКАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2021 г. О. А. Замятин^{1, 2, *}, О. А. Ломтева¹, М. Ф. Чурбанов^{1, 2}

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: xef7@mail.ru Поступила в редакцию 14.09.2020 г. После доработки 10.11.2020 г. Принята к публикации 11.11.2020 г.

Стекла системы TeO₂–ZnO–MoO₃, содержащие ионы кобальта(II) в диапазоне концентраций от 0.035 до 1.2 мас. %, были получены с использованием в качестве исходных веществ ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, нитратов цинка и кобальта(II). В интервале длин волн от 0.42 до 3.0 мкм в спектрах пропускания образцов присутствуют две интенсивные полосы поглощения с максимумами при ~584 и ~1357 нм. По серии легированных образцов с концентрацией кобальта $3.5 \times 10^{-2} - 1.2$ мас. % был вычислен удельный коэффициент поглощения ионами Co²⁺, который при 584 нм составил 3550 ± 210 дБ/(км ppm), и выявлена его спектральная зависимость в исследуемом диапазоне длин волн.

Ключевые слова: теллуритное стекло, примесное поглощение, кобальт(II), удельный коэффициент поглощения

DOI: 10.31857/S0002337X21030167

введение

Теллуритные стекла привлекают внимание исследователей благодаря их исключительным характеристикам и перспективным областям применения. Детальный обзор их свойств, в том числе оптических, термических и электрических, приведен в работах [1–3]. Показано, что данные материалы наиболее перспективны для оптоэлектроники, включая лазерные технологии и волоконную оптику, при создании оптических сенсоров и люминесцентных дисплеев.

Исследования примесного поглощения в теллуритных стеклах, обусловленного присутствием переходных металлов и гидроксильных групп, направлены на повышение их оптической прозрачности и однородности и в настоящее время являются актуальным научным направлением. Снижение примесного влияния позволяет зарегистрировать различные оптические эффекты, в том числе и люминесценцию в волокнах, не проявляющиеся изза присутствия примесей [4–7]. С другой стороны, присутствие атомов некоторых 3*d*-элементов в матрице стекла приводит к возникновению оптических и магнитных эффектов, делая эти материалы пригодными в качестве компонентов фотонных кристаллов [8]. К тому же, переходные элементы приводят к возникновению широких полос поглощения в видимой и ближней ИК-областях в спектрах пропускания вследствие электронных переходов. Все это требует детального исследования поведения 3*d*-элементов для более глубокого понимания их влияния на оптические характеристики теллуритных стекол.

Среди переходных элементов наибольший интерес представляют элементы триады железа, считающиеся "бытовыми примесями" и попадающие в стекло в значительных количествах в процессе его синтеза. Особо следует выделить ионы кобальта(II), введение которых в стекла делает их пригодными для изготовления ферромагнитных сенсоров [9], суперконденсаторов, катализаторов и литий-ионных аккумуляторов [10]. Базисной матрицей в данном исследовании была трехкомпонентная система TeO_2 -ZnO-MoO₃, имеющая достаточно широкую область стеклообразования, стекла которой перспективны как лазерная среда [11].

Целью данной работы было исследование оптического пропускания стекол системы TeO₂– ZnO–MoO₃, легированных ионами кобальта, в видимой и ближней ИК-областях спектра и установление спектральной зависимости удельного коэффициента поглошения Co²⁺.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многокомпонентные теллуритные стекла состава (TeO₂)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO₃)_{0.10} получали расплавным методом, используя в качестве исходных макрокомпонентов ортотеллуровую кислоту H_6TeO_6 , гептамолибдат аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · \cdot 4H₂O и нитрат цинка Zn(NO₃)₂ \cdot 6H₂O, смешанных в заданном мольном соотношении. Легирование ионами Co²⁺ выполнялось путем введения в шихту рассчитанного объема раствора нитрата кобальта(II) с концентрацией 34.6 ммоль/л до достижения его содержания от 0.035 до 1.2 мас. %. Полученную смесь нагревали до полного растворения всех веществ, упаривали с образованием твердого остатка, который прокаливали на воздухе при 500°C для удаления летучих продуктов, затем тщательно перетирали в фарфоровой ступке до однородного состояния. Образовавшийся порошок плавили в муфельной печи в фарфоровом тигле с выдержкой в расплаве при 800°С в течение 15 мин. Стеклообразующий расплав разливали на воздухе в подогретую стальную форму. Сформировавшееся стекло отжигали при температуре 310°С в течение 1 ч с последующим охлаждением в режиме "выключенной печи". Из полученных стеклянных цилиндров диаметром 9 и длиной 70 мм изготавливались диски толщиной от 0.7 до 2.5 мм с плоскопараллельными полированными гранями.

Спектры пропускания стекол были зарегистрированы на спектрофотометре Shumadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 0.3-3.2 мкм с шагом сканирования 0.5 нм. Толщина образцов стекла измерялась при помощи электронного микрометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры пропускания полученных стекол толщиной ≈0.7 мм с различным содержанием ионов кобальта изображены на рис. 1. В интервале длин волн от 300 до 2800 нм присутствуют две широкие полосы поглощения с максимумами при 584 и 1357 нм, интенсивность которых возрастает пропорционально изменению концентрации Со²⁺.

Оптическая плотность (ОД) во всем диапазоне прозрачности была рассчитана из экспериментальных значений пропускания (Т) по закону Бугера-Ламберта-Берра

$$OD = -\ln\left(\frac{T}{100\%}\right)$$

Ее зависимость на длине волны 584 нм от толщины образца, содержащего 0.07 мас. % кобаль-



Рис. 1. Спектры пропускания стекол состава (TeO₂)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO₃)_{0.10} толщиной 0.7 мм, легированных ионами Co²⁺ (ppm): *I* – 350, *2* – 700, *3* – 1500, 4 - 3000, 5 - 6000, 6 - 12000.

та, представлена на рис. 2. Тангенс угла наклона прямой, описывающей экспериментальные точки, характеризует коэффициент объемного поглощения стекла, а отрезок, отсекаемый по оси ординат, представляет собой вклад в общее снижение пропускающей способности вследствие отражения и рассеяния. Аналогичные расчеты были выполнены для всех образцов. Данная линейная зависимость подтверждает равномерность распределения ионов кобальта по всему слитку образца.

Удельный коэффициент поглошения кобальта на каждой длине волны был рассчитан как тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах поглощение-концентрация, и изображен для примера при 584 нм на рис. 3.

Общий вид спектральной зависимости удельного коэффициента поглощения для ионов кобальта(II) в стекле состава (TeO₂)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO₃)_{0.10} представлен на рис. 4.

Способ формирования шихты, примененный в данной работе для синтеза стекол с использованием солей и кислот, как альтернатива традиционному способу, предполагающему использование бинарных оксидов, позволяет значительно повысить гомогенность расплава и достичь равномерного распределения легирующего компонента по всему слитку стекла (см. подробное обсуждение в работах [12, 13]). Данное исследование в дополнение к указанным статьям также подтвердило, что получение стекол через растворы ортотеллуровой кислоты и нитратов приводит к



Рис. 2. Зависимость оптической плотности от толщины стекла на длине волны 584 нм в образце, содержащем 700 ppm ионов Co²⁺.



Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения ионов Co^{2+} от их концентрации в стекле состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO_3)_{0.10}$ на длине волны 584 нм.

равномерному распределению ионов Co²⁺ по всей длине образца стекла (рис. 2).

Основной формой нахождения кобальта в стеклах является его состояние в виде Co^{2+} , образовавшееся в результате термического распада нитрата или других производных. Сведения о присутствии Co^{3+} [14] не подтверждаются данными по его термической устойчивости. Смешанный оксид Co_3O_4 ,

формирующийся из нитрата при 185°С [15], 150°С [16], претерпевает в индивидуальном состоянии дальнейшее полное разложение до СоО при 907°С [17] или при 838°С [18].

В спектрах пропускания легированных кобальтом стекол состава $(TeO_2)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO_3)_{0.10}$ наблюдаются две интенсивные полосы поглощения с максимумами при ~584 и ~1357 нм (рис. 1). Де-



Рис. 4. Зависимость удельного коэффициента поглощения ионов Co^{2+} в стекле состава $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$ от длины волны.

тальное сравнение положения максимумов характерных полос в стеклах различных систем приведено в табл. 1. Обращают на себя внимание близкие значения длин волн для нескольких оксидных систем. Это может свидетельствовать о том, что в таких материалах ионы кобальта(II) присутствуют в постоянном координационном окружении, слабо изменяющемся при замене макрокомпонентов.

Известно, что ионы кобальта(II) в стеклообразных материалах могут находиться в октаэдрической и тетраэдрической координациях. Авторами [19] установлено, что наиболее предпочтительной является октаэдрическая координация.

Для иона Co²⁺, обладающего d^7 -конфигурацией, находящегося в высокоспиновом соединении, основным термом будет выступать ⁴*F* с низколежащим возбужденным термом ⁴*P*, а для низкоспиновой конфигурации основным термом будет являться ²*G*. В октаэдрическом или псевдооктаэдрическом поле терм ⁴*F* расщепляется на уровни ⁴ T_{1g} (⁴*F*), ⁴ T_{2g} (⁴*F*), ⁴ A_2 (⁴*F*), а терм ⁴*P* трансформируется в ⁴ T_{1g} (⁴*P*), и основным уровнем будет являться ⁴ T_{1g} (⁴*F*). В связи с этим возможны следу-

Таблица 1	•	Сравнение положения максимумов полос поглощения иона	Co ²	⁺ в стеклах различных систем
				· · · · · ·

Стехлообразная система	Положение м	Источник	
стеклоооразная система	полоса 1	полоса 2	неточник
$0.5 \text{Co}^{2+}:45 \text{B}_2 \text{O}_3 + 5 \text{ZnO} + 49.5 \text{PbO}$	605	1450	[24]
0.1CoO:19.9ZnO + 5Li ₂ O + 25Na ₂ O + 50B ₂ O ₃	589	1239	[25]
1 CoO:LiF + B_2O_3	580	1420	[26]
$1CoO:K_2SO_4 + ZnSO_4$	570	1420	
$0.5 CoCl_2: 30 Li_2O-20 LiF-45.5 B_2O_3-4 CdO$	595	1416	[27]
Co ²⁺ :B ₂ O ₃ -BaO-LiF	589	1449	[28]
0.2Co:29PbO-5Al ₂ O ₃ -1TeO ₂ -10GeO ₂ -54.8SiO ₂	594	1455	[20]
TeO ₂ -MoO ₃	<800	1380	[29]
$(ZrF_4)_{0.53}(BaF_2)_{0.20}(LaF_3)_{0.04}(AlF_3)_{0.03}(NaF)_{0.20}$	546	1533	[30]
TeO ₂ –ZnO–MoO ₃	584	1357	Данная работа

Стеклообразная система	Удельный коэффициент поглощения, дБ/(км ppm)	Источник
SiO ₂	480	[31]
$\frac{(\text{SiO}_2)_{0.44}(\text{GeO}_2)_{0.29}(\text{A1}_2\text{O}_3)_{0.02}}{(\text{CaO})_{0.1}(\text{Na}_2\text{O})_{0.14}(\text{K}_2\text{O})_{0.01}}$	240	[32]
TeO ₂ -MoO ₃	800	[29]
TeO ₂ –ZnO–MoO ₃	750	Данная работа

Таблица 2. Сравнение значений удельного коэффициента поглощения Co²⁺ в окрестности максимума полосы поглощения при ~1370 нм в стеклах различных систем

ющие электронные переходы: ${}^{4}T_{1g}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{2g}({}^{4}F)$, ${}^{4}T_{1g}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{1g}({}^{4}P)$ и ${}^{4}T_{1g}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}A_{2g}({}^{4}F)$. Известно, что переход ${}^{4}T_{1g}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}A_{2g}({}^{4}F)$ является двухэлектронным и имеет достаточно низкую интенсивность.

В поле тетраэдрической симметрии для иона кобальта основной терм ⁴*F* расщепляется на три уровня: ${}^{4}A_{2}({}^{4}F)$, ${}^{4}T_{2}({}^{4}F)$ и ${}^{4}T_{1}({}^{4}F)$, терм ${}^{4}P$ трансформируется в ${}^{4}T_{1g}({}^{4}P)$. Терм возбужденного состояния ²G расщепляется на четыре уровня: ${}^{2}A_{1g}({}^{2}G)$, ${}^{2}T_{1g}({}^{2}G), {}^{2}T_{2g}({}^{2}G)$ и ${}^{2}E_{g}({}^{2}G)$. Важнейшими электронными переходами будут: ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{2}({}^{4}F)$, ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}F), {}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{2}E({}^{2}G), {}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{2}T_{1}({}^{2}G),$ ${}^{4}A_{2}(F) \rightarrow {}^{4}T_{1g}({}^{4}P)$ и ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{2}A_{1}({}^{2}G)$. Полоса поглощения от перехода ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{2}({}^{4}F)$ не наблюдается в спектре из-за низкой силы осциллятора. Переходы ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{2}T_{1}({}^{2}G), {}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{2}E({}^{2}G)$ и ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow$ $\rightarrow {}^{2}A_{1}({}^{2}G)$ являются запрещенными по спину. Как в октаэдрическом, так и в тетраэдрическом окружениях для кобальта возможно проявление запрешенных по спину переходов, интенсивность которых может увеличиваться за счет соседних переходов.

В исследуемых стеклах наблюдаемые полосы поглощения были отнесены к определенным электронным переходам иона Co^{2+} . Полоса поглощения при ~525 нм отнесена к переходу ${}^{4}T_{1g}({}^{4}F) \rightarrow T_{1g}({}^{2}H)$ в октаэдрической координации и сформирована в результате примешивания к запрещенному по спину переходу дублетного состояния ${}^{2}H$, а полоса ~590 нм обусловлена переходом ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{1}({}^{4}P)$ в тетраэдрической координации атомов кобальта. Высокая интенсивность полосы от Co^{2+} в тетраэдрическом окружении по сравнению с октаэдрическим объясняется значительным смешением 3d-орбиталей кобальта с 4p-орбиталями лиганда.

Интенсивная полоса поглощения, расположенная в ближней ИК-области спектра с центром при ~1375 нм, относится к электронному переходу ${}^{4}A_{2}({}^{4}F) \rightarrow {}^{4}T_{1g}({}^{4}F)$ кобальта, находящегося в тетраздрическом окружении, проявляющемуся в виде нескольких полос, обусловленных его расщеплением на дополнительные подуровни из-за спинорбитального спаривания первого порядка [21]: $\Gamma_8({}^4A_2, {}^4F) \rightarrow \Gamma_{7+8}({}^4T_1, {}^4F)$ при ~950 нм, $\Gamma_8({}^4A_2, {}^4F) \rightarrow$ $\rightarrow \Gamma_8({}^4T_1, {}^4F)$ при ~1375 нм, $\Gamma_8({}^4A_2, {}^4F) \rightarrow \Gamma_6({}^4T_1, {}^4F)$ при ~1925 нм [20–23]. Полосы поглощения от подобного расщепления на подуровни для ${}^4T_1({}^4P)$ на спектрах не были обнаружены, по-видимому, ввиду их полного наложения на другие, более интенсивные, полосы иона Co²⁺ в октаэдрическом окружении.

Удельное поглощение, характерное для ионов кобальта, изучено на основании закона Бугера– Ламберта-Берра, его зависимость от содержания кобальта в стекле изображена на рис. 3. Аппроксимацией экспериментальных значений линейной функцией найден удельный коэффициент поглощения в виде тангенса угла наклона, для 584 нм он равен 81.8 ± 4.8 см⁻¹/мас. % или $3550 \pm 210 \, \text{дБ/(км ppm)}$. Его спектральная зависимость в исследуемом диапазоне длин волн, представленная на рис. 4, свидетельствует о том, что ионы кобальта при больших концентрациях в стекле способны полностью перекрыть область прозрачности стекла. На основании значений удельного коэффициента поглощения ионы Co²⁺ следует отнести к числу сильно поглощающих примесей. В диапазоне длин волн от 0.5 до 3.0 мкм для достижения оптических потерь в 100 дБ/км, обусловленных кобальтом(II), его содержание в стекле не должно превышать ~30 ppbwt.

Сравнение значений удельного коэффициента поглощения на длине волны ~1380 нм для разных образцов приведено в табл. 2. Обращает на себя внимание существенное отличие полученного в данной работе значения от таковых для силикатного, кварцевого и в особенности фторидного стекла, в то же время оно близко к удельному коэффициенту для теллуритного стекла. Это означает, что матричное окружение иона кобальта существенным образом влияет на энергетические характеристики перехода в ионе Co²⁺ и для "тяжелых" элементов, таких как теллур, молибден и цинк, наблюдаются более интенсивные электронные переходы и высокие значения удельного коэффициента поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многокомпонентные молибденсодержащие теллуритно-цинкатные стекла состава (TeO₂)_{0.72}(ZnO)_{0.18}(MoO₃)_{0.10}, легированные ионами кобальта(II), были получены с использованием в качестве исходных компонентов ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата аммония, нитратов цинка и кобальта(II). Оптическое пропускание образцов исследовано в видимой и ближней ИК-областях спектра. Установлено наличие двух широких и интенсивных полос поглощения с максимумами при ~584 и ~1357 нм, обусловленных электронными переходами в ионе Co²⁺.

Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения в исследованном интервале длин волн рассчитана на основании серии стекол с различным содержанием кобальта. Найдено, что на длине волны ~584 нм он равен $3550 \pm 210 \, {\rm дБ}/({\rm км} \, {\rm ppm}).$

Установлено, что для достижения избыточных оптических потерь в 100 дБ/км содержание Co²⁺ в матрице стекла не должно превышать 30 ppbwt.

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. *El-Mallawany R.A.H.* Tellurite Glass Smart Materials: Applications in Optics and Beyond. Cham: Springer, 2018.
- 2. *El-Mallawany R.A.H.* Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2011.
- 3. *Rivera V.A.G., Manzani D.* Technological Advances in Tellurite Glasses: Properties, Processing, and Applications. Cham: Springer, 2017.
- Yakovlev A.I., Snetkov I.L., Dorofeev V.V., Motorin S.E. Magneto-Optical Properties of High-Purity Zinc-Tellurite Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 90–94.

https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.026

- Kut'in A., Plekhovich A., Balueva K., Motorin S.E., Dorofeev V.V. Thermal Properties of High Purity Zinc-Tellurite Glasses for Fiber-Optics // Thermochim. Acta. 2019. V. 673. P. 192–197. https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.027
- Denker B.I., Dorofeev V.V., Galagan B.I., Koltashev V.V., Motorin S.E., Sverchkov S.E., Plotnichenko V.G. Rare-Earth Ions Doped Zinc-Tellurite Glass for 2–3 μm La-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3

sers // Appl. Phys. B. 2018. V. 124. P. 2366. https://doi.org/10.1007/s00340-018-7107-6

 Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Kraev I.A., Motorin S.E., Kosolapov A.F., Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V. High-Purity Tungstate-Tellurite Glasses for Mid-IR // Specialty Optical Fibers in Proceedings Advanced Photonics Congress Part of Advanced Photonics. 2012. P. STu3F.2.

https://doi.org/10.1364/SOF.2012.STu3F.2

- Lyubchanskii I.L., Dadoenkova N.N., Lyubchanskii M.I., Shapovalov E.A., Rasing T. Magnetic Photonic Crystals // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. R277–R287. https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/18/R01
- Jia T., Wu H., Zhang G., Zhang X., Guo Y., Zeng Z., Lin H.Q. Spin States of Co Ions in La_{1.5}Ca_{0.5}CoO₄ from First Principles // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2010. V. 82. № 20. P. 205107. https://doi.org/10.1103/physrevb.82.205107
- Amiar N.L., Rodin Sahar M.R., Mohd-Noor F. Magnetic Analysis of Cobalt Oxide Nanoparticles Comprised Boro-Tellurite Glass with Erbium Lanthanide // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 496. P. 165931. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165931
- Liu J.L., Wang W.C., Xiao Y.B., Huang S.J., Mao L.Y., Zhang Q.Y. Nd³⁺-doped TeO₂-MoO₃-ZnO Tellurite Glass for a Diode-Pump 1.06 μm Laser // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 506. P. 32–38. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.030
- Zamyatin O.A., Plotnichenko V.G., Churbanov M.F., Zamyatina E.V., Karzanov V.V. Optical Properties of Zinc Tellurite Glasses Doped with Cu²⁺ Ions // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 81–89. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.025
- Zamyatin O.A., Churbanov M.F., Plotnichenko V.G., Zamyatina E.V. Optical Properties of the MoO₃-TeO₂ Glasses Doped with Ni²⁺-Ions // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 74–80. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.016
- Bolunduţ L., Păşcuţă P., Culea E., Boşca M., Pop L., *Ştefan R.* Spectroscopic Study of Some New Cobalt- Doped Tellurite Glass–Ceramics // J. Mater. Sci. 2020. V. 202055. P. 9962–9971. https://doi.org/10.1007/s10853-020-04749-6
- Ehrhardt C., Gjikaj M., Brockner W. Thermal Decomposition of Cobalt Nitrato Compounds: Preparation of Anhydrous Cobalt(II)nitrate and Its Characterisation by Infrared and Raman Spectra // Thermochim. Acta. 2005. V. 432. P. 36–40. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.04.010
- Garavaglia R., Mari C.M., Trasatti S., de Asmundis C. Physicochemical Characterization of Co₃O₄ Prepared by Thermal Decomposition I: Phase Composition and Morphology // Surf. Technol. 1983. V. 19. P. 197–215. https://doi.org/10.1016/0376-4583(83)90024-9
- Huang J.-F., Hung A., Wang C.-B., Yeh C.-T. Geneses of Cobaltic Oxide // J. Chin. Chem. Soc. 2020. V. 49. P. 819–824. https://doi.org/10.1002/jccs.200200117
- Radishevskaya N.I., L'vov O.V., Kasatskii N.G., Chapskaya A.Y., Lepakova O.K., Kitler V.D., Naiborodenko Y.S. Features of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Spinel Pigments // Combust., Explosion

2021

Shock Waves. 2012. V. 48. P. 57–63. https://doi.org/10.1134/S001050821201008X

 Farouk M., Ahmad F., Samir A. Ligand Field and Spectroscopic Investigations of Cobalt Doped Erbium– Zinc Borate Glasses // Opt. Quantum Electron. 2019. V. 51. P. 773.

https://doi.org/10.1007/s11082-019-2009-3

- Tirupataiah C., Suneel Kumar A., Narendrudu T., Chinna Ram G., Sambasiva Rao M.V., Veeraiah N., Krishna Rao D. Characterization, Optical and Luminescence Features of Cobalt Ions in Multi-Component PbO– Al₂O₃-TeO₂-GeO₂-SiO₂ Glass Ceramics // Opt. Mater. 2019. V. 88. P. 289–298. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.11.050
- Kim C.D., Lim H., Park H.L., Park H.Y., Kim J.E., Kim H.G., Kim Y.G., Kim W.T. Optical Absorption of Co²⁺ Ions in In₂S₃ Thin Films // Thin Solid Films. 1993. V. 224. P. 69–73. https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90460-7
- Sobhanachalam P., Ravi Kumar V., Raghavaiah B.V., Ravi Kumar V., Sahaya Baskaran G., Gandhi Y., Syam Prasad P., Veeraiah N. In vitro Investigations on CoO Doped CaF₂-CaO-B₂O₃-P₂O₅-MO Bioactive Glasses by Means of Spectroscopic Studies // Opt. Mater. 2017. V. 73. P. 628-637. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.022
- Suneel Kumar A., Narendrudu T., Suresh S., Sambasiva Rao M.V., Chinna Ram G., Krishna Rao D. Physical and Spectroscopic Features of Cobalt Ions in Multi-Component CaF₂-ZnO-Bi₂O₃-P₂O₅ Glass Ceramics // J. Alloys Compd. 2017. V. 699. P. 392–400. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.334
- 24. Lakshminarayana G., Buddhudu S. Spectral Analysis of Mn²⁺, Co²⁺ and Ni²⁺: B₂O₃–ZnO–PbO Glasses // Spectrochim. Acta, Part A. 2006. V. 63. P. 295–304. https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.05.013
- 25. Rao T.R., Reddy C.V., Krishna C.R., Thampy U.U., Raju R.R., Rao P.S., Ravikumar R. Correlation between

Physical and Structural Properties of Co²⁺ Doped Mixed Alkali Zinc Borate Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2011. V. 357. P. 3373–3380. https://doi.org/10.1016/i.jnoncrysol.2011.06.004

- 26. Sreedhar B., Sumalatha C., Yamada H., Kojima K. ESR and Optical Absorption Spectra of Co²⁺ Ions in LiF– B₂O₃ and K₂SO₄–ZnSO₄ Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 203. P. 172–175. https://doi.org/10.1016/0022-3093(96)00482-6
- Naresh V., Buddhudu S. Studies on Optical, Dielectric and Magnetic Properties of Mn²⁺ Fe³⁺ & Co²⁺ Ions Doped LFBCd Glasses // Ferroelectrics. 2012. V. 437. P. 110–125. https://doi.org/10.1080/00150193.2012.741987
- Rudramadevi B.H., Buddhudu S. Spectral Properties of Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ Cr³⁺ Ions Doped B₂O₃-BaO-LiF Glasses // Ferroelectrics Lett. 2009. V. 36. P. 82–91. https://doi.org/10.1080/07315170903152763
- Zamyatin O.A., Churbanov M.F., Plotnichenko V.G., Kharakhordin A.V., Sibirkin A.A., Fedotova I.G. Specific Absorption Coefficient of Cobalt(II) in (TeO₂)_{0.80}(MoO₃)_{0.20} Glass // Inorg. Mater. 2015. V. 51. P. 631–634. https://doi.org/10.1134/S0020168515060199
- Aasland S., Grande T., Julsrud S. Oxidation States of Transition Metals in ZBLAN // J. Non-Cryst. Solids. 1993. V. 161. P. 177–181. https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90694-S
- Schultz P.C. Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica // J. Am. Ceram. Soc. 1974. V. 57. P. 309–313. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10908.x
- 32. Spierings G.A.C.M. Optical Absorption of Transition Metals in Alkali Lime Germanosilicate Glasses // J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 2519–2521. https://doi.org/10.1007/BF00737045

УДК 544.2

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ПРИ МЕХАНО-ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

© 2021 г. Б. С. Лунин*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: luninboris@yandex.ru

> Поступила в редакцию 04.03.2020 г. После доработки 07.11.2020 г. Принята к публикации 09.11.2020 г.

Установлено возникновение кристаллической фазы при механической и химической обработках поверхности кварцевого стекла, что проявляется в спектре комбинационного рассеяния в виде узкого пика вблизи 85 см⁻¹. Показано, что при химическом травлении шлифованной поверхности кварцевого стекла происходит формирование и развитие глубоко внедренных в поверхность микрокристаллов $H_8Si_8O_{12}$, которые создают структурные неоднородности в поверхностном слое кварцевого стекла и могут увеличивать в нем внутреннее трение, что следует учитывать при разработке технологии производства высокодобротных резонаторов из кварцевого стекла.

Ключевые слова: поверхность, кварцевое стекло, механо-химическая обработка **DOI:** 10.31857/S0002337X2103009X

введение

Механо-химическая обработка поверхности кварцевого стекла сопровождается протеканием разнообразных физико-химических процессов. При этом формируется достаточно глубокий поверхностный слой со сложной структурой. Его верхняя, наиболее нарушенная зона, представляет собой трещиноватый слой, включающий также сколотые при обработке микрочастицы стекла, он содержит наибольшую концентрацию поверхностных дефектов. Более глубокая область поверхностного слоя представляет собой деформированную зону с глубокими трещинами, ниже которой находится ненарушенный материал.

При механической обработке высокие локальные температуры и давления, возникающие в точках контакта стекла и зерен абразива, стимулируют различные структурные превращения. Химическая обработка кварцевого стекла также изменяет структуру его поверхностной зоны и может привести к появлению структур, проявляющихся в спектрах комбинационного рассеяния (**KP**). Так, после механической или химической обработок поверхности кварцевого стекла в спектре **KP** возникает интенсивный узкий пик в области, близкой к 85 см⁻¹. Его интенсивность связана с качеством механической обработки (шероховатостью поверхности), и он исчезает при обработке поверхности образца пламенем кислородноводородной горелки. Хотя в литературе описаны различные процессы, протекающие на поверхности кварцевого стекла (см., например, [1–3]), данных по этому эффекту нам обнаружить не удалось.

Цель данной работы состояла в изучении структурных образований, возникающих на поверхности кварцевого стекла при его механической и химической обработках и проявляющихся в спектре КР в виде узкого пика вблизи 85 см⁻¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов использовались пластинки из кварцевого стекла марки КУ-1 и КС4В (Россия). Кварцевое стекло КУ-1 изготавливают путем высокотемпературного гидролиза SiCl₄ в кислородно-водородном пламени, оно характеризуется малым уровнем примесей (несколько ppm), за исключением гидроксильных групп, концентрация которых составляет 1200-1300 ррт. Кварцевое стекло КС4В изготавливается по комбинированной технологии, общее содержание всех примесей в нем, включая гидроксильные группы, не превышает 1 ррт. Поверхность пластинок подвергалась механической шлифовке связанным абразивом с размером зерен ~ 50 мкм, полировке, а также химическому травлению. Шероховатость поверхности шлифованных пластин составляла $R_a = 0.3 - 0.3$ 0.4 мкм, полированных — $R_a \approx 0.006$ мкм.



Рис. 1. Спектр КР шлифованной пластины из кварцевого стекла КУ-1.

Спектры КР измерялись на фурье-спектрометре EQUINOX 55/S (Bruker) с длиной волны возбуждающего света 1.064 мкм. Для удобства сравнения результатов, полученных для различных образцов, измеренная интенсивность рассеяния нормировалась на интенсивность рассеяния вблизи $v \cong 430 \text{ см}^{-1}$. На рис. 1 в качестве примера приведен нормированный КР-спектр пластины из кварцевого стекла КУ-1 со шлифованной поверхностью. В спектре наблюдается интенсивный узкий пик вблизи $v \approx 85 \text{ см}^{-1}$, аналогичная картина имеет место и для шлифованных пластинок из безводного кварцевого стекла КС4В. КР-спектры измерялись в нескольких точках поверхности, определялась нормированная интенсивность пика вблизи $v \approx 85 \text{ см}^{-1}(I_{85})$, а затем полученные результаты усреднялись.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнялся на дифрактометре ДРОН (Си K_{α} -излучение, 3° < 2 θ < 30°, шаг 0.02°). Качественный анализ дифрактограмм проводился с помощью программного пакета WinXPow путем сопоставления эксперментальных данных с данными базы PDF-2. Химическое послойное удаление поверхностного слоя выполнялось путем циклового травления. Каждый цикл травления включал три операции: химическое растворение поверхностного слоя кварцевого стекла в водном растворе плавиковой кислоты с содержанием фторид-ионов 3.6% и с добавкой поверхностно-активного вещества — перфторпеларгоновой кислоты (0.002%); промывку в серной кислоте (40%); промывку в дистиллированной воде. Обработка проводилась при комнатной температуре, время каждой операции цикла составляло 3 мин. Толщину (h) удаленного слоя контролировали по убыли массы (Δm) после последовательного проведения 3–5 циклов химического травления:

$$h = \frac{\Delta m}{\rho S},\tag{1}$$

где р — плотность кварцевого стекла, *S* — площадь поверхности образца.

Исследование структуры поверхности образцов и определение шероховатости выполнялись с помощью лазерного микроскопа-профилометра OLIMPUS.



Рис. 2. Спектр КР пластин из кварцевого стекла КУ-1: *1* – шлифованная поверхность, *2* – этот же образец после пламенной обработки, *3* – полированная поверхность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что величина I_{85} сильно зависит от качества обработки поверхности. На рис. 2 показан участок КР-спектра в области $v \approx 60 - 110$ см⁻¹ для пластин из стекла КУ-1, где спектр 1 относится к образцу со шлифованной поверхностью, 2 – к этому же образцу после обработки его поверхности факелом кислородно-водородного пламени, 3 – к образцу с полированной поверхностью. Интенсивный пик при $v \approx 85 \text{ см}^{-1}$ наблюдается для шлифованной поверхности кварцевого стекла, его величина сильно уменьшается после обработки поверхности факелом кислородно-водородного пламени, и он практически отсутствует в КР-спектре полированной пластины. Сильная зависимость I_{85} от состояния поверхности указывает на то, что вызывающие этот пик структурные образования сосредоточены в тонком, механически нарушенном поверхностном слое кварцевого стекла, а его небольшая ширина указывает на их кристаллическую природу.

Для выяснения влияния зон поверхностного слоя на величину I_{85} в КР-спектре кварцевого стекла проводили химическое травление образ-

цов с полированной и шлифованной поверхностями. Характерные результаты приведены на рис. 3. Видно, что I₈₅ в КР-спектре шлифованной пластины быстро уменьшается при удалении слоя толщиной 2-5 мкм, после чего эта величина становится минимальной и составляет $I_{85}^{\min} \approx 6$ отн. ед. Дальнейшее травление шлифованного образца приводит к монотонному возрастанию І₈₅, причем после удаления ≈12 мкм поверхностного слоя *I*₈₅ превышает начальный (до травления) уровень. Для полированной поверхности исходная величина I_{85} намного меньше, чем для шлифованной, и после удаления тонкого поверхностного слоя на первом этапе травления I₈₅ становится близкой к 0 и не изменяется при последующей химической обработке.

Такое поведение зависимости $I_{85}(h)$, по-видимому, связано с тем, что на первом этапе химического травления образцов удаляется сильно нарушенная поверхностная зона, содержащая сколотые в ходе механической обработки микрочастицы кварцевого стекла, обладающие высокой концентрацией структурных дефектов. При этом шлифованная поверхность в силу намного большей глу-



Рис. 3. Зависимости интенсивности пика 85 см⁻¹ в КР-спектре шлифованной (*1*) и полированной (*2*) пластин из кварцевого стекла КУ-1 от толщины удаленного поверхностного слоя.

бины рельефа удерживает гораздо большее число таких микрочастиц. Это объясняет большую разницу в I_{85} для поверхностей с различной шероховатостью. Увеличение I_{85} при дальнейшем травлении поверхности кварцевого стекла возможно, если в ходе механической обработки созданы до-



Рис. 4. Состояние шлифованной поверхности кварцевого стекла после удаления ~15 мкм поверхностного слоя.

статочно глубокие зародыши структурных образований, которые затем развиваются при химическом травлении. Такая ситуация, по-видимому, имеет место в нарушенном поверхностном слое, возникающем после шлифовки – по данным [4], глубина поверхностных дефектов (трещин) при данной шероховатости и размере зерен абразива достигает 18–20 мкм. После полировки глубина (и, соответственно, дефектность) поверхностного слоя гораздо меньше, поэтому I_{85} при травлении полированной поверхности кварцевого стекла не изменяется, но существенно увеличивается при травлении шлифованной.

Для выявления природы структур, обуславливающих пик при 85 см⁻¹ в КР-спектре, проведено исследование поверхности с помощью лазерного микроскопа-профилометра. На рис. 4 приведена фотография, полученная на лазерном микроскопе, которая демонстрирует состояние поверхности пластинки после удаления ~15 мкм поверхностного слоя. На снимке хорошо видны области поверхностных дефектов размером 1–3 мкм, возникшие при химическом травлении.

Для их идентификации наряду с данными спектроскопии КР использовались результаты



Рис. 5. Дифрактограмма шлифованной пластины из кварцевого стекла КУ-1 и штрих-диаграмма H₈Si₈O₁₂ из базы данных PDF-2.

РФА. На рис. 5 приведена дифрактограмма шлифованной пластины из кварцевого стекла КУ-1, где отчетливо видны рефлексы при углах $2\theta = 12.4^{\circ}$ и $2\theta = 25.1^{\circ}$. Сопоставление этих рефлексов со штрих-диаграммой гидроксилированного кремнезема $H_8Si_8O_{12}$, взятой из базы данных PDF-2 (рис. 5), позволило с большой вероятностью отнести обнаруженную фазу к этому соединению. Этот вывод подтверждается данными KP-спектроскопии: согласно [5], в KP-спектре $H_8Si_8O_{12}$ имеется линия 84 см⁻¹. Кристаллическая структура гидроксилированного кремнезема H_8Si_8O_{12} [6] показана на рис. 6.

Полученные в настоящей работе данные не позволяют однозначно установить механизм образования H₈Si₈O₁₂ в данных условиях. Возмож-

но, он образуется в ходе механо-химической обработки при гидроксилировании поверхности трещин путем взаимодействия двух кремнекислородных кольцевых структур с четырьмя атомами кремния в каждом. Возможность протекания таких процессов показана в работе [7].

Для проверки сделанного вывода о природе обнаруженного структурного образования был проведен отжиг глубоко протравленной пластины при температуре 950°С. Температура отжига выбиралась исходя из границы температурной устойчивости $H_8Si_8O_{12}$, равной, согласно [8], 850°С. Зависимость I_{85} от времени отжига приведена на рис. 7. Как и ожидалось, в ходе отжига имело место уменьшение I_{85} , вызванное уменьшением концентрации $H_8Si_8O_{12}$. Однако, как видно из рис. 7,



Рис. 6. Кристаллическая структура H₈Si₈O₁₂.

величина I_{85} уменьшилась не до нуля, а до минимального уровня, достигнутого после первого этапа химического травления. Это может свидетельствовать о том, что образовавшиеся при химическом травлении микрокристаллы $H_8Si_8O_{12}$

внедряются в кварцевое стекло на достаточно большую глубину и не разрушаются при данных условиях отжига. Если после такого отжига пластина вновь подвергалась травлению, то I_{85} сразу увеличивалась до уровня, предшествующего отжигу, что свидетельствует о восстановлении $H_8Si_8O_{12}$ при гидроксилировании поверхности кварцевого стекла в водной среде.

По отношению к структуре кварцевого стекла, представляющей собой пространственную неупорядоченную сетку кремнекислородных тетраэдров, микрокристаллы H₈Si₈O₁₂ можно считать дефектами, нарушающими однородность этой структуры. Их возникновение и развитие при химическом травлении шлифованной поверхности кварцевого стекла может существенно влиять на внутреннее трение в приповерхностном слое кварцевого стекла и ограничивать характеристики высокодобротных механических резонаторов. В современном приборостроении (например, в волновых твердотельных гироскопах) применяют механические резонаторы, выточенные из кварцевого стекла, с добротностью 107 и выше, причем удаление поверхностного нарушенного слоя обычно проводят химическим способом. Нали-



Рис. 7. Зависимость интенсивности пика 85 см⁻¹ от времени отжига шлифованной пластины из кварцевого стекла KV-1.

чие в материале структурных неоднородностей существенно снижает добротность резонаторов, что необходимо учитывать при разработке технологии изготовления таких приборов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При химическом травлении шлифованной поверхности кварцевого стекла (как содержащего гидроксильные группы, типа КУ-1, так и безводного, типа КС4В) происходят формирование и развитие глубоко внедренных в поверхность кристаллических образований H₈Si₈O₁₂. Их наличие проявляется в виде узкого пика в спектре КР вблизи ≈85 см⁻¹, в виде рефлексов $2\theta = 12.4^{\circ}$ и $2\theta = 25.1^{\circ}$ на дифрактограмме кварцевого стекла, они также обнаруживаются при микроскопическом исследовании поверхности. Образования такого рода создают структурные неоднородности в поверхностном слое кварцевого стекла и могут увеличивать в нем внутреннее трение, что следует учитывать при разработке технологии производства высокодобротных резонаторов из кварцевого стекла.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит Ю.Д. Ивакина за помощь в обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Physics and Technology of Amorphous SiO₂ / Ed. Devine R.A.B. N.Y.: Plenum Press, 1988. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-1031-0

- 2. *Wood R.M.* Selected Papers on Laser Damage in Optical Materials. Bellingham SPIE Optical Engineering Press, 1990.
- Skuja L. Optical Properties of Defects in Silica // Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology / Eds Pacchioni G. et al. NATO Science Series. Series II: Mathematical and Physical Chemistry. Dordrecht: Springer, 2000. V. 2. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0944-7_3
- Miller P.E., Suratwala T.I., Wong L.L, Feit M.D., Menapace J.A., Davis P.J., Steele R.A. The Distribution of Subsurface Damage in Fused Silica // Proc. SPIE. 2005. V. 5991. P. 599101. https://doi.org/10.1117/12.638821
- Marcolli C., Calzaferrit G. Review Monosubstituted Octasilasesquioxanes // Appl. Org. Chem. 1999. V. 13. P. 213–226. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0739(199904)12:4< 213::AID-A0C841>3.0.CO;2-G
- Handke B., Jastrzebski W., Kwasny M., Klita L. Structural Studies of Octahydridooctasilsesquioxane H₈Si₈O₁₂ // J. Mol. Struct. 2012. V. 1028. P. 68–72. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.06.033
- Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P. The Role of Water Fluid in the Formation of Fine-Crystalline Oxide Structure // J. Supercrit. Fluids. 2007. V. 42. № 3. P. 419–424. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2007.03.007
- Nicholson K.T., Zhang K.Z., Banaszak Holl M.M., Mc-Feely F.R. Reflection-Absorption Infrared Investigation of Hydrogenated Silicon Oxide Generated by the Thermal Decomposition of H₈Si₈O₁₂ clusters // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. № 11. P. 9043–9048. https://doi.org/10.1063/1.1469662

УДК 547.1+546.28+678.84

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОЛИГОМЕРНЫХ ЦИРКОНИЙКАРБОСИЛАНОВ

© 2021 г. Г. И. Щербакова^{1, *}, А. П. Маполис², П. А. Стороженко¹, А. Л. Кирилин², Л. О. Белова², М. Х. Блохина¹

¹ГНЦ РФ "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений", ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

²МИРЭА-Российский технологический университет Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: galina 7479@mail.ru Поступила в редакцию 21.09.2020 г.

После доработки 05.11.2020 г. Принята к публикации 10.11.2020 г.

Статья посвящена особенностям молекулярной структуры керамообразующих цирконийолигокарбосиланов, визуализации и оптимизации их геометрической структуры. Проведен квантово-химический расчет, определено наиболее вероятное строение олигомерных цирконийкарбосиланов и получены термодинамические данные.

Ключевые слова: цирконийолигокарбосиланы, квантово-химический расчет, термодинамические характеристики, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0002337X21030155

ВВЕДЕНИЕ

Современные компьютерные методы расчета неэмпирической и полуэмпирической квантовой химии позволяют с высокой вероятностью предсказать строение соединений, энергетику и другие не менее важные характеристики молекул, однако для карбосилановых олигомеров подобные расчеты не описаны.

На первом этапе были проведены компьютерное моделирование, оптимизация молекулярной структуры и расчет электронных термодинамических параметров для низкомолекулярного карбосилана C₂₅H₆₄Si₁₂ [1].

В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования: молекулярная структура, основные структурные параметры молекул и электронные термодинамические параметры для наноцирконийолигокарбосиланов (нано-ZrOKC).

Керамообразующие ZrOKC предназначены не только для формирования компонентов керамических композиционных материалов (армирующих волокон, покрытий, матриц и др.), но и для стабилизации их высокопрочной ультрамелкодисперсной керамической структуры при температурах выше 1300°C [2–5].

Ранее сообщалось о положительном влиянии модифицирования поликарбосиланов цирконием, поскольку введение сверхвысокотемпературной фазы ZrC в матрицу SiC является эффективным подходом для улучшения высокотемпературных характеристик карбидокремниевой керамики [6–16].

В ГНИИХТЭОС разработан высокоэффективный метод синтеза керамообразующих нано-ZrOKC, проведена идентификации состава нано-ZrOKC, исследованных с использованием комплекса физико-химических методов: ЯМР (¹H, ²⁹Si, ¹³C), ИК, ПЭМ, ГПХ, СЭМ, ТГА, РЭС и элементного анализа [2–5, 16–19]. Анализ результатов физико-химических исследований показал, что синтезированные нано-ZrOKC представляют собой олигомеры, которые состоят из трех типов молекул [2, 18, 19].

Развитие представлений о структуре и молекулярной организации нано-ZrOKC обеспечит проведение синтеза олигомеров с оптимальной структурой для последующего получения из них керамики, работоспособной при температурах выше 1500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные, промежуточные и переходные состояния для всех рассматриваемых реакций рассчитывали с использованием программного комплекса Gaussian 09 [20, 21].

Моделирование, предварительный поиск термодинамически стабильных структур нано-ZrOKC



Рис. 1. Молекулярная структура нано-ZrOKC-1.

(табл. 1) и их оптимизация проводились в рамках программного комплекса HyperChem 6.01 с помощью методов молекулярной механики (силового поля MM+) и полуэмпирического метода PM3.

Оптимизацию молекулярной структуры и расчет электронных термодинамических параметров проводили в программном комплексе Gaussian 09 в приближении Хартри-Фока в валентно расщепленном базисе 3-21+G. Учет корреляционных поправок был осуществлен по теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory) в приближении B3LYP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ZrOKC осуществляли методом термической соконденсации синтезированного нами низкомолекулярного карбосилана с эмпирической формулой $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [1] и этиламида циркония $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ [3, 17].

Полученные ранее [1] расчетные характеристики для C₂₅H₆₄Si₁₂ полностью согласовались с экспериментальными параметрами для низкомолекулярного карбосилана. Была определена наиболее вероятная циклическая звездообразная

Тип молекул (I–III) и вычисленная формула в экспериментах 1–3	SiH/SiCH ₃	M_n	С	Н	N	Si	Zr	N/Zr
ZrOKC-1	0.65	1050	38.95	8.06	1.52	44.83	2.70	3.66
$C_{32}H_{88}N_4Si_{16}Zr(I)$	0.4	1067	35.99	8.25	5.25	41.98	8.53	4.0
$C_{22}H_{64}N_8Si_{12}Zr_3$ (II)	0.43	1049	25.17	6.10	10.68	32.03	26.02	2.67
C ₃₇ H ₉₉ Si ₁₉ (III)	0.68	1075	41.30	9.21	_	49.49	_	_
$C_{35.5}H_{95.7}N_{1.1}Si_{18.15}Zr_{0.3}$	0.61	1073	39.70	8.92	1.45	47.36	2.57	3.66
ZrOKC-2	0.72	830	37.06	7.83	_	47.34	2.19	_
C ₂₈ H ₇₆ Si ₁₂ Zr (I)	0.95	839	40.05	9.06	—	40.05	10.84	—
C ₂₄ H ₅₆ Si ₈ Zr ₃ (II)	0.24	841	34.24	6.66	_	26.63	32.46	—
C ₃₀ H ₇₈ Si ₁₄ (III)	0.72	828	43.48	9.18	_	47.34	_	_
C _{29.6} H _{76.8} Si _{13.6} Zr _{0.2}	0.71	829	42.85	9.05	_	45.84	2.17	_
ZrOKC-3	0.63	620	38.69	8.18	2.20	43.48	7.24	1.98
C ₁₉ H ₅₂ N ₂ Si ₈ Zr (I)	0.23	623	36.60	8.35	4.49	35.95	14.61	2.0
$C_{13}H_{38}N_4Si_7Zr_2$ (II)	0.71	626	24.84	6.05	8.92	31.21	28.98	2.0
$C_{22}H_{58}Si_{11}$ (III)	0.70	630	41.90	9.21	_	48.89	_	—
$C_{30.5}H_{54.7}N_{1.0}Si_{14}Zr_{0.5}$	0.51	627	38.98	8.72	2.22	42.86	7.22	2.0

Таблица 1. Результаты элементного анализа (мас. %) и эмпирические формулы нано-ZrOKC [19]

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

том 57 № 3



Рис. 2. Молекулярная структура нано-ZrOKC-2.



Рис. 3. Молекулярная структура нано-ZrOKC-3.

структура, отвечающая полученным экспериментальным данным для $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [1].

Данный этап работы был посвящен компьютерному моделированию, оптимизации молекулярной структуры и расчету электронных термодинамических параметров для ранее предложенных молекулярных структур нано-ZrOKC [19], эмпирические формулы которых представлены в табл. 1 [19].

Были произведены расчеты основных структурных параметров молекул (длина связи и валентный угол), которые дают представление о том, что полученные оптимизированные модели являются подтвержденными. Так как Gaussian 09 поддерживает только текстовый ввод данных, молекулярная структура должна быть преобразована в матрицу координат. Поэтому визуализация оптимизированных молекулярных структур ZrOKC и распределенных атомных зарядов, молекулярных орбиталей по данным расчета Gaussian 09 осуществлялась в дополнительном программном обеспечении – в программном пакете GaussView.

На рис. 1—3 представлены рассчитанные молекулярные структуры ZrOKC после оптимизации в двух проекциях. При таком расположении атомов в пространстве все показанные молекулярные структуры наиболее полно соответствуют полу-

№ и тип <i>Zr</i> OKC	Д	лина связи, Å	<u> </u>	Вален	гный угол, град	
	атомы	3-21 <i>G</i>	PM3	атомы	3-21 <i>G</i>	PM3
	13N-10Zr	2.05755	2.13693	13N-10Zr-9N	91.44466	95.0325
ZrOKC-1-1	9N-10Zr	2.11828	2.30429	9N-10Zr-11N	95.60521	84.426
C3211881 4511621	11N-10Zr	2.04801	2.15034	12N-10Zr-11N	105.08999	83.6982
	12N-10Zr	2.12303	2.12693	12N-10Zr-13N	106.20521	111.061
	23Zr-22N	2.03033	2.24369	25N-23Zr-26N	115.42656	77.2748
ZrOKC-1-II	22N-20Zr	2.16711	2.26201	23Zr-24N-20Zr	98.33223	84.1153
$C_{22}H_{64}N_8Si_{12}Zr_3$	20Zr-21N	2.16062	2.25855	19N-20Zr-21N	80.24435	74.5443
	21N-17Zr	2.02904	2.25537	20Zr-21N-17Zr	97.05188	82.8471
	23C-22Si	1.93488	1.87336	44C-40Si-31C	36.56753	108.828
ZrOKC-1-III	23C-25Si	1.93573	1.87135	40Si-31C-41Si	110.85886	103.362
$C_{37}H_{99}Si_{19}$	43Si-44C	1.92466	1.86402	23C-22Si-48C	118.21074	114.599
	40Si-44C	1.92653	1.85781	46C-43Si-44C	105.89780	106.465
	14Zr-16C	2.30313	2.30313	15C-14Zr-17C	96.51948	96.2959
ZrOKC-2-I	14Zr-13C	2.29318	2.29318	17C-14Zr-13C	98.35851	98.3584
$C_{28}H_{76}Si_{12}Zr$	14Zr-17C	2.26632	2.26632	13C-14Zr-16C	92.80925	92.8092
	14Zr-15C	2.29589	2.29589	16C-14Zr-15C	115.57067	115.571
	30Zr-4C	2.28909	1. 92809	10C-14Zr-92C	45.03525	62.30345
ZrOKC-2-II	30Zr-38C	2.35366	1.53665	6C-20Zr-25C	129.90179	114.47291
$\mathrm{C}_{24}\mathrm{H}_{56}\mathrm{Si}_8\mathrm{Zr}_3$	20Zr-92C	2.32009	2.40290	25C-30Zr-38C	80.26404	97.46135
	20Zr-25C	2.95869	1. 89596	4C-30Zr-38C	77.76643	69.39746
	38C-11Si	1.93074	1.99773	30C-28Si-31C	33.30433	110.554
ZrOKC-2-III	8Si-38C	1.94151	2.00062	12Si-38C-11Si	113.59446	108.046
$C_{30}H_{78}Si_{14}$	41Si-7C	1.92075	1.9951	8Si-38C-11Si	110.37176	111.083
	28Si-31C	1.97476	2.0204	41Si-7C-11Si	117.84893	111.173
	23Zr-21N	2.06826	0.170964	15N-23Zr-8C	109.68969	89.6803
ZrOKC-3-I	23Zr-15N	2.06255	0.166124	8C-23Zr-21N	110.50260	95.271
$\mathrm{C}_{19}\mathrm{H}_{52}\mathrm{N}_{2}\mathrm{Si}_{8}\mathrm{Zr}$	11C-23Zr	2.23724	0.199064	21N-23Zr-11C	106.36597	100.013
	23Zr-8C	2.24205	0.157625	15N-23Zr-11C	106.91842	75.036
	10N-9Zr	2.02987	0.394559	10N-9Zr-12N	79.35676	86.0582
ZrOKC-3-II	8N–9Zr	2.14768	0.457842	7Zr-8N-9Zr	95.15129	112.827
$C_{13}H_{38}N_4Si_7Zr_2$	12N-9Zr	2.10660	0.496427	13N-9Zr-12N	105.59430	97.8251
	7Zr-13N	2.05171	0.513645	8N-7Zr-13N	85.07072	63.4744
	30C-29Si	1.93342	0.24792	23Si-28C-6Si	108.69234	124.706
ZrOKC-3-III	29Si-4C	1.92901	0.24939	6Si-28C-27Si	114.24517	102.905
$C_{22}H_{58}Si_{11}$	23Si-28C	1.92241	0.223293	30C-29Si-4C	35.18215	131.685
	6Si-28C	1.92141	0.329773	2C-31Si-32C	34.56292	177.397

Таблица 2. Основные структурные параметры молекул нано-ZrOKC

ченным экспериментальным данным по строению молекулы.

В табл. 2 приведены основные численные значения геометрических параметров.

В табл. 3 представлены термодинамические характеристики, полученные по результатам расчета исследуемых молекул методом Хартри–Фока с расчетным базисом 3-21*G*.

	Таблица 3. Термодин:	амические данные о	птимизированных	к молекул		_		
	Структуры	Общая энергия, ккал/моль	Дипольный момент, Кл м	RMS-градиент, ккал/(А моль)	Энергия связи, ккал/моль	Тепловой эффект, ккал/моль	Электронная энергия, ккал/моль	Ядерная энергия, ккал/моль
	ZrOKC-1-1 C ₃₂ H ₈₈ N ₄ Si ₁₆ Zr	-125870.07	2.39	9.946	-10414.9	-224.0456	-1723 531	1597660
	ZrOKC-1-11 C ₂₂ H ₆₄ N ₈ Si ₁₂ Zr ₃	-109592.1	3.811	0.5388	-8983.399	-281.4095	-1367880	1258288
	ZrOKC-1-III C ₃₇ H ₉₉ Si ₁₉	-132689.3	0.6483	8.254	-10939.18	-335.2646	-1795969	1663279
НЕОРГА	ZrOKC-2-1 C ₂₈ H ₇₆ Si ₁₂ Zr	-57142.99	3.255	86560.0	-4769.959	-151.971	-495708.7	438565.8
нически	ZrOKC-2-11 C ₂₄ H ₅₆ Si ₈ Zr ₃	-185905.04	3.131	0.08529	-15162.95	- 459.1314	- 3215016	3029110
Е МАТЕРИ	ZrOKC-2-III C ₃₀ H ₇₈ Si ₁₄	-221544.3	0.9965	0.08035		782.7823		4263321
ІАЛЫ том	ZrOKC-3-1 C ₁₉ H ₅₂ N ₂ Si ₈ Zr	-139686.8	13.41	0.09568	-10236.47	-501.1855	-1917200	1777513
wi57 № 3	ZrOKC-3-11 C ₁₃ H ₃₈ N ₄ Si ₇ Zr ₂	-168207.5	0.7327	0.08937	-14053.09	- 564.7591	- 2790305	2622097
2021	ZrOKC-3-III C ₂₂ H ₅₈ Si ₁₁	-163127.6	2.163	0.09518	-13001.77	-616.5767	-2694371	2531244

ЩЕРБАКОВА и др.

324

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 Nº 3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом квантовой химии с использованием программы HyperChem 6.01 и программного комплекса Gaussian 09 смоделированы оптимальные термодинамические стабильные молекулярные структуры олигомерных нано-ZrOKC, проведена полная оптимизация их геометрических структур, рассчитаны электронные и термодинамические параметры.

Осуществлена визуализация стабильных молекулярных структур нано-ZrOKC и доказано предположение [19], что нано-ZrOKC, полученные термической соконденсацией низкомолекулярного карбосилана [1] и Zr[N(C_2H_5)₂]₄ [2, 3, 15– 18], представляют собой олигомеры, которые состоят из трех типов молекул [2, 18, 19]:

I тип — молекулы, в которых атомы металла химически связаны с молекулами карбосилана;

II тип — металлсодержащие олигомерные молекулы, в которых органические лиганды замещены карбосилановыми группами;

III тип — молекулы карбосилановых олигомеров, не содержащие металла.

Причем ZrOKC I и II типов имеют циклическое звездообразное строение, схожее со строением исходного низкомолекулярного карбосилана [1], а олигомеры ZrOKC III типа, не содержащие Zr, имеют более разветвленную структуру, чем исходный $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [1].

Показано, что при термической соконденсации низкомолекулярного карбосилана и $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ наряду с образованием карбосилановых олигомеров, содержащих Zr, происходит пространственный рост карбосилановых цепочек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Щербакова Г.И., Сидоров Д.В., Маполис А.П., Стороженко П.А., Кирилин А.Д., Белова Л.О., Жигалов Д.В. Молекулярная структура олигомерного карбосилана // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 3. С. 319–323.
- Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В., Варфоломеев М.С., Блохина М.Х., Кутинова Н.Б. Металлокарбосиланы и элементоксаналюмоксаны – прекурсоры компонентов наноструктурных керамокомпозитов // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875–884.
- Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I. Advances in Organoelement Chemistry for the Development of New Materials // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 133–137. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.04.001
- Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L., Varfolomeev M.S., Zhigalov D.V., Blokhina M.Kh., Korolev A.P., Kutinova N.B., Riumina A.A. Components of Ceramic Composite Materials Based on Organoelement Oligomers // IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1134. 012054. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012054

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3

- Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L., Zhigalov D.V., Varfolomeev M.S., Drachev A.I., Ashmarin A.A. Nanometallocarbosilanes and Organoelementoxanes as Precursors of Components of Promising Ceramic Composites // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. 012057. https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012057
- Babonneau F., Soraru G.D. Synthesis and Characterization of Si-Zr-C-O Ceramics from Polymer Precursors // J. Eur. Ceram. Soc. 1991. V. 8. № 1. P. 29–34. https://doi.org/10.1016/0955-2219(91)90089-I
- Kumagawa K., Yamaoka H., Shibuya M, Yamamura T. Thermal Stability and Chemical Corrosion Resistance of Newly Developed Continuous Si-Zr-C-O Fiber // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1997. V. 18. № 3. P. 113–118. https://doi.org/10.1002/9780470294437.ch12
- Li Q., Dong S., Wang Z., He P., Zhou H., Yang J., Wu B., Hu J. Fabrication of ZrC-SiC Powders by Means of Liquid Precursor Conversion Method Using ZrC Precursor and Polycarbosilane // Key Eng. Mater. 2012. V. 512–515. P. 715–718. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.715
- Xie Z.-F., Chen Z.-H., Li Y.-Q., Zheng W.-W., Hu H.-F., Xiao J.-Y. Application of Zirconium in Preparation of Polycarbosilane Derived Ceramics // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2000. V. 10. № 6. P. 783–787.
- Shaoming D., Katoh Y., Kohyama A. Processing Optimization and Mechanical Evaluation of Hot Pressed 2D Tyranno-SA/SiC Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. № 8. P. 1223–1231. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00298-4
- 11. Guron M.M., Kim M.J., Sneddon L.G. A Simple Polymeric Precursor Strategy for the Syntheses of Complex Zirconium and Hafnium-Based Ultra High-Temperature Silicon-Carbide Composite Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 5. P. 1412–1415. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02217.x
- Yu Z., Yang L., Zhan J., Zhou C., Min H., Zheng Q., Xia H. Preparation, Cross-Linking and Ceramization of AH-PCS/Cp₂ZrCl₂ Hybrid Precursors for SiC/ZrC/C Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 6. P. 1291–1298.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.015

- 13. Cao S.W., Xie Z.F., Wang J., Wang H. Synthesis and Characterization of Polyzirconocarbosilane Precursor // Acta Polym. Sin. 2008. V. 8. № 6. P. 621–625. https://doi.org/10.3724/SP.J.1105.2008.00621
- Vijay V.V., Nair S.G., Sreejith K.J., Devasia R. Synthesis, Ceramic Conversion and Microstructure Analysis of Zirconium Modified Polycarbosilane // J. Inorg. Organomet. Polym. 2016. V. 26. P. 302–311. https://doi.org/10.1007/s10904-015-0314-2
- Chen S., Wang J., Wang H. Synthesis, Characterization and Pyrolysis of a High Zirconium Content Zirconocene–Polycarbosilane Precursor without Zr–O Bond // Mater. Des. 2016. V. 90. P. 84–90. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.019
- Tsirlin A.M., Shcherbakova G.I., Florina E.K., Popova N.A., Gubin S.P., Moroz E.M., Riedel R., Kroke E., Steen M. Nano-Structured Metal Containing Polymer Precursors for High Temperature Non-Oxide Ceramics and Ceramic Fibers – Syntheses, Pyrolyses and Properties //

2021

J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2577–2585 https://doi.org/10.1016/s0955-2219(02)00119-x

- Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Флорина Е.К., Измайлова Е.А., Савицкий А.А., Кузнецова М.Г., Кузнецова Т.М., Столярова И.В., Юрков Г.Ю., Губин С.П. Синтез наноцирконийолигокарбосиланов // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 10. С. 1269–1277.
- Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Blokhina M.Kh., Shatunov V.V., Sidorov D.V., Sidorov D.G., Yurkov G.Yu. Nanometallocarbosilanes: Synthesis, Physicochemical Properties, Structure // J. Chem. Chem. Eng. 2014. V. 8. № 3. P. 232–242. https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.03.003
- Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Сидоров Д.В., Блохина М.Х., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Чернышев А.Е., Юрков Г.Ю. Особенности молекулярной структуры предкерамических наноцирконийолигокарбосиланов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 5. С. 605–613.
- HyperChem release 6.01 for Windows, Molecular Modeling System, user: Evaluation Copy, organization:

Evaluation Copy, dealer: Copyright 2000 Hypercube, Inc.

21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmavlov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta Jr., J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Hevd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobavashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Ivengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazvev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09. Revision A.02. Wallingford: Gaussian. Inc., 2009.

УДК 666.766.094.29

КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ Ті₃SiC₂—TiB₂—SiC ИЗ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА

© 2021 г. П. В. Истомин^{1,} *, И. М. Беляев¹, Е. И. Истомина¹, А. В. Надуткин¹, В. Э. Грасс¹

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 Россия *e-mail: istomin-pv@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.09.2020 г. После доработки 15.10.2020 г. Принята к публикации 16.10.2020 г.

Исследованы закономерности образования керамических композитов $Ti_3SiC_2-TiB_2-SiC$ при вакуумном карбосиликотермическом восстановлении оксидтитанового минерального сырья (лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения) в присутствии борсодержащей добавки B_4C с использованием SiC в качестве восстановителя. Обсуждено влияние состава шихты на компонентный состав целевого продукта и образование минорных фаз. Показано, что при увеличении количества B_4C в шихте содержание образующегося TiB_2 закономерно возрастает и достигает величины 48 об. %.

Ключевые слова: карбосиликотермическое восстановление, переработка титанового сырья, МАХфазы, Ti₃SiC₂, TiB₂

DOI: 10.31857/S0002337X21030064

введение

МАХ-фазы — класс тройных карбидных и нитридных соединений с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где **М** — переходный металл (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta и др.), **A** — элементы 13-й и 14-й групп (Al, Si, Ga, Ge, Sn и др.), **X** — атом углерода или азота, **n** может принимать значения от 1 до 6. Всего к МАХ-фазам относится более 60 индивидуальных соединений, в частности, Ti₃SiC₂, Ta₄AlC₃, Cr₂AlC, Ti₄AlN₃ [1, 2].

Благодаря слоистому строению частицы МАХфаз проявляют не типичный для керамики характер деформации при механическом нагружении, который проявляется через расслаивание, изгиб и сминание, что обеспечивает им высокие прочностные характеристики, хорошую механическую обрабатываемость, а также полную нечувствительность к термоударам [3]. Такое поведение сближает МАХ-фазы с металлами. Вместе с тем, МАХ-фазы, как и большинство тугоплавких карбидов и нитридов, характеризуются высокой химической стойкостью и термической стабильностью при высоких температурах, значительно превосходя по этим показателям металлы и сплавы [4].

Для получения керамики на основе МАХ-фаз применяют различные варианты высокотемпературного синтеза, включая реакционное спекание [5–8], горячее прессование [9, 10], искровое плазменное спекание [11–13], самораспространяющийся высокотемпературный синтез [14—16], микроволновое спекание [17], инфильтрацию керамических преформ реакционными расплавами [18] в сочетании с механоактивацией реакционных смесей [19, 20]. Пленки и покрытия на основе МАХ-фаз получают методами химического осаждения из газовой фазы [21] и ионно-плазменного напыления [22].

Для получения алюминийсодержащих МАХфаз применяют алюмотермическое восстановление оксидов с использованием металлического алюминия в качестве восстановителя [23], тогда как для синтеза кремнийсодержащих МАХ-фаз применяют методы карботермического [24-26] и карбосиликотермического [27-31] восстановления с использованием в качестве восстановителя соответственно углерода и карбида кремния SiC. При этом, на наш взгляд, метод карбосиликотермического восстановления представляет наибольший практический интерес, поскольку он дает более широкие возможности для синтеза. Использование SiC в качестве восстановителя позволяет максимально, на молекулярном уровне, совместить процессы карботермического и силикотермического восстановления, в результате чего создаются благоприятные условия для роста карбидосилицидных соединений, образованных по типу МАХ-фаз. В частности, методом карбосиликотермического восстановления ранее были синтезированы MAX-фазы Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 с

выходом, близким к 100% [28, 29]. Также этот метод позволяет получать керамические композиты Ti_3SiC_2-SiC , Ti_4SiC_3-SiC и $Ti_3SiC_2-Ti_4SiC_3-SiC$ в широком диапазоне концентраций компонентов [30, 31].

В ряде работ по карботермическому синтезу керамических композитов Ti₃SiC₂-TiC-SiC [25, 26] мы использовали минеральное оксидтитановое сырье – лейкоксеновый концентрат (ЛК) Ярегского нефтетитанового месторождения (Республика Коми, РФ), который содержал 50-55 мас. % TiO_2 и 35–40 мас. % SiO₂, а совокупное содержание оксидных примесей в нем не превышало 10 мас. %. Использование природного минерального сырья расширяет и удешевляет сырьевую базу для получения МАХ-фазной керамики, а замена химически чистых реагентов на сырье природного происхождения не оказала какого-либо заметного негативного влияния на прочностные характеристики полученной керамики, несмотря на достаточно высокий уровень примесей. В работах [25, 26] также показано, что при использовании ЛК достигается существенно более высокий выход МАХ-фазы Ti₃SiC₂ по сравнению с простыми механическими смесями оксидов титана и кремния. По-видимому, это связано с особенностью минерального строения лейкоксена, структура которого образована ультратонкими взаимными прорастаниями титановых минералов с кварцем, что создает благоприятные условия для роста карбидосилицидных соединений, образованных по типу МАХ-фаз.

МАХ-фазы недостаточно устойчивы к окислению на воздухе, особенно при температурах выше 1000°С, и перспективным подходом к повышению устойчивости к окислению является, на наш взгляд, введение в состав композитов на основе МАХ-фаз добавок, содержащих одновременно кремний и бор, например пары SiC-TiB₂. При этом значительный положительный эффект может быть достигнут за счет формирования в ходе высокотемпературного окисления вязкого стеклообразного защитного покрытия боросиликатного состава, препятствующего диффузии кислорода в более глубокие слои материала. Систематических исследований в этом направлении не проводилось. Известно лишь положительное влияние фазы TiB₂ на прочностные характеристики керамики Ti_3SiC_2 - TiB_2 -SiC, полученной методом реакционного спекания [32, 33]. Однако устойчивость полученной керамики к окислению при этом не исследовалась.

Цель настоящей работы — исследование, направленное на получение керамических композитов Ti_3SiC_2 — TiB_2 —SiC из природного оксидтитанового минерального сырья путем вакуумного

карбосиликотермического восстановления ЛК в присутствии борсодержащей реакционной добавки В₄С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ЛК Ярегского нефтетитанового месторождения, предоставленный ОАО "Комититан" (г. Ухта, РФ), имевший следующий химический состав (мас. %): $TiO_2 - 52.9$, $SiO_2 -$ 37.9, Al₂O₃ - 5.4, (Fe₂O₃ + FeO) - 2.8, остальное -1.0. Учитывая невысокое содержание примесных фаз, химический состав ЛК упрощенно можно представить как эквимолярную смесь оксидов титана и кремния. Соответственно, упрощенная формула ЛК имеет вид: [TiO₂ + SiO₂]_{ЛК}. В качестве восстановителя использовали технический карбид кремния (политип 6*H*-SiC, чистота более 99%, дисперсность 5 мкм). В качестве реакционной борсодержащей добавки использовали технический карбид бора (В₄С, чистота 97.6%, дисперсность 5 мкм). Составы исходных смесей для проведения карбосиликотермического восстановления ЛК приведены в табл. 1. Составы задавались выражением (3 + x)[TiO₂ + SiO₂] + 0.5xB₄C + + (6 + 1.25x + y)SiC и определялись исходя из упрощенной формулы ЛК в расчете на получение в качестве целевого продукта керамических композитов состава: $Ti_3SiC_2 + xTiB_2 + ySiC$. Для приготовления исходных смесей ЛК измельчали методом мокрого помола в шаровой мельнице до дисперсности менее 50 мкм и затем высушивали. Далее порошки исходных реагентов смешивали с добавлением воды в качестве временной технологической связки, компактировали и гранулировали путем перетирания через сито с размером ячеек 2.5 мм. Полученные гранулы высушивали до полного удаления влаги. Для проведения экспериментов использовали фракцию с размером гранул 1.6 – 2.5 мм.

Карбосиликотермический синтез проводили в лабораторном трехсекционном реакторе собственной конструкции, который размещали в рабочей камере вакуумной печи СШВЭ-1.2.5/25. Реактор представлял собой систему из трех вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей марки СУ-2000, соединенных между собой газопроводящими каналами, и обеспечивал защиту внутренней оснастки вакуумной печи от паров SiO. Детальное описание конструкции и загрузки реактора приведено в работах [27–29]. Термическую обработку образцов проводили при постоянной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал нагрев до 1600°С со скоростью 20°С/мин, изотермическую выдержку при

Nº	Исходный состав	x	у	δ <i>m</i> , %	Фа г	зовый с ю данні	состав п ым РФА	родукто ., об. %	В
					Ti ₃ SiC ₂	TiC	TiSi ₂	TiB ₂	SiC
1	$3[\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2]_{\text{JK}} + 6\text{SiC}$	0	0	69.4	96	4	—	-	-
2	$3[\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2]_{\text{JK}} + 7.5\text{SiC}$	0	1.5	62.9	60	_	2	—	38
3	$3[\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2]_{\text{JK}} + 9\text{SiC}$	0	3	58.7	46	_	3	_	51
4	$3[\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2]_{\text{JK}} + 10.5\text{SiC}$	0	4.5	54.5	30	_	4	_	66
5	$4[TiO_2 + SiO_2]_{JK} + 7.25SiC + 0.5B_4C$	1	0	68.9	69	_	_	29	2
6	$4[\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2]_{\text{JK}} + 9\text{SiC} + 0.5\text{B}_4\text{C}$	1	1.75	63.5	48	_	_	21	31
7	$4.5[\text{TiO}_2 + \text{SiO}_2]_{\text{JK}} + 7.875\text{SiC} + 0.75\text{B}_4\text{C}$	1.5	0	68.6	58	_	3	37	2
8	$6[TiO_2 + SiO_2]_{\pi K} + 9.75SiC + 1.5B_4C$	3	0	68.1	37	_	13	48	2

Таблица 1. Исходные составы образцов (3 + x)[TiO₂ + SiO₂] + $0.5xB_4C + (6 + 1.25x + y)SiC$, потери массы (δm) и фазовый состав образцов после термообработки

 1600° С в течение 60 мин, охлаждение со скоростью 67° С/мин.

Фазовый состав продуктов определяли методом порошковой рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра SHIMADZU XRD 6000 (Cu K_{α} -излучение, Ni-фильтр). Количественное содержание кристаллических фаз в образцах оценивали по рентгеновским данным методом Ритвельда с помощью программы Powder-Cell 2.4 [34]. Микроструктуру продуктов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (CЭM) на микроскопе TESCAN VEGA 3SBU. Локальный элементный состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT, совмещенного с электронным микроскопом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе термической обработки образцов наблюдалось интенсивное газообразование в области высоких температур, сопровождавшееся ростом давления в вакуумной камере до 40-50 Па, при этом динамика газообразования во всех случаях была похожая. Типичная барограмма процесса представлена на рис. 1. Начало газообразования отмечалось при достижении температуры 1270–1320°С. Рост давления продолжался вплоть до достижения температуры изотермической выдержки, после чего вакуум в камере печи восстанавливался. Общая продолжительность периода газообразования составляла 30-35 мин. Очевидно, что период газообразования соответствовал наиболее активной фазе процесса карбосиликотермического восстановления, во время которой кислород из образцов удалялся в виде газообразных продуктов. Согласно данным по потере массы, приведенным в табл. 1, количество газов, образовавшихся в ходе термической обработки, составляло 55–69% от исходной массы образцов. С высокой степенью уверенности можно считать, что этими газами были CO и SiO, поскольку хорошо известно, что именно они являются основными газообразными продуктами карботермического и силикотермического восстановления оксидов титана и кремния в условиях вакуума [35–38]. Кроме того, присутствие значительного количества SiO в составе газообразных продуктов карбосиликотермического восстановления было экспериментально подтверждено нами ранее при исследовании химического взаимодействия в системе TiO₂–SiC [27–29].

Фазовый состав продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК, определенный из данных РФА, представлен в табл. 1. Рентгенограммы некоторых образцов приведены на рис. 2. Из представленных данных видно, что во всех слу-



Рис. 1. Температурный режим (*1*) и давление в вакуумной камере печи (*2*) в ходе карбосиликотермического восстановления ЛК (эксперимент 6).



Рис. 2. Рентгенограммы продуктов вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК: образец 1 (а), 2 (б), 5 (в), 6 (г).

чаях MAX-фаза Ti_3SiC_2 является основным продуктом восстановления, причем ее содержание в образцах варьируется в широком интервале в зависимости от количества SiC и B_4C в исходной шихте. В случаях, когда борсодержащая добавка B_4C не использовалась (x = 0), практически весь титан в результате химических превращений, происходящих в ходе термической обработки, сосредотачи-

вался в фазе Ti_3SiC_2 , тогда как другие бескислородные соединения титана, такие как TiC и TiSi₂, которые, как известно, тоже могут образовываться в ходе карбосиликотермического восстановления, присутствовали в продуктах только как минорные фазы и их содержание не превышало 4 об. %.

Высокий выход МАХ-фазы оказался приятной неожиданностью, поскольку для химически чистого TiO₂ выход MAX-фазы в ходе карбосиликотермического синтеза, как правило, составлял лишь 60-80% [27, 30] и требовалась специальная корректировка состава восстановителя для того. чтобы сбалансировать вклады карботермической и силикотермической составляющих в общий восстановительный процесс и добиться высокого выхода целевого продукта [28, 29]. Очевидно, что в данном случае, как это уже отмечалось во введении, положительную роль сыграло особое минеральное строение лейкоксена. В условиях ультратонкого взаимного прорастания титановых минералов с кварцем возникает ситуация, при которой процессы карботермического и силикотермического восстановления оксидов оказываются максимально совмещенными в пространстве и во времени, что способствует формированию соединений смешанного (карбидосилицидного) состава, к которым, собственно, и относятся МАХ-фазы.

При проведении карбосиликотермического восстановления ЛК в присутствии борсодержащей добавки B_4C в продуктах восстановления помимо Ti_3SiC_2 образовывался диборид титана TiB_2 , содержание которого закономерно возрастало с увеличением количества вводимого в шихту B_4C , достигая при x = 3 величины 48 об. %. Сама же добавка B_4C в ходе термического процесса расходовалась полностью и в продуктах не обнаруживалась.

Следует отметить, что при x > 1.5 среди продуктов карбосиликотермического восстановления резко увеличивалось содержание TiSi₂. Поскольку фаза TiSi₂ не является тугоплавкой ($t_{пл} = 1540^{\circ}$ С) и не имеет высоких прочностных характеристик, ее присутствие в составе конечного продукта следует считать нежелательным. Исходя из этого величину 1.5 можно рассматривать как верхний предел для параметра *x*. По этим же соображениям следует ограничить сверху и параметр *y*, который определяет избыток SiC, вводимого в шихту, поскольку с увеличением *y* также наблюдается появление TiSi₂ среди продуктов восстановления. На наш взгляд, обоснованной оценкой можно считать ограничение y < 3.

Основываясь на представленных результатах, процесс вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК в присутствии борсодержащей добавки B₄C можно описать следующей суммарной реакцией:

$$(3 + x)[TiO_2 + SiO_2]_{JK} + 0.5xB_4C + + (6 + 1.25x + y)SiC = Ti_3SiC_2 + xTiB_2 + + ySiC + (8 + 2.25x)SiO_{ra3} + (4 + 1.75x)CO_{ra3}$$

Разумеется, это уравнение справедливо только в рамках упрощенного описания химического состава ЛК эквимолярной смесью оксидов титана и кремния, а также в пределах указанных выше ограничений на параметры *x* и *y*.

СЭМ-изображения и энергетические спектры характеристического рентгеновского излучения представительных участков полученных образцов показаны на рис. 3. В целом микроструктурные данные хорошо согласуются с результатами РФА. Во всех образцах фаза Ti₃SiC₂ является основной. Она представлена крупными частицами размером 10-30 мкм с характерной слоистостью, присущей МАХ-фазам. В спектрах характеристического рентгеновского излучения этой фазы прианалитические линии атомов сутствовали титана, кремния и углерода в соответствующем химическому составу Ti₃SiC₂ соотношении. Частицы SiC, присутствующие в образцах 2 (рис. 3а) и 6 (рис. 3в), хорошо различимы в виде более темных изометрических частиц размером до 5 мкм. Частицы ТіВ₂, присутствующие в образцах 5 (рис. 3б) и 6 (рис. 3в), напротив, по оттенку почти неотличимы от Ti₃SiC₂. Однако они значительно меньше, чем частицы Ti₃SiC₂, имеют изометрическую форму и гораздо более четкую огранку. В спектрах характеристического рентгеновского излучения частиц TiB₂ отсутствуют аналитические линии атомов кремния и углерода, вместо этого в спектрах присутствует К-линия бора.

Помимо основных фаз на СЭМ-изображениях продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК обнаруживаются в небольшом количестве мелкие, размером до 1–2 мкм, ярко-светлые вкрапления, имеющие округлую форму, которые, как правило, достаточно равномерно распределены по всему образцу. Согласно представленным на рис. За и Зб спектрам характеристического рентгеновского излучения, химическую основу этих образований составляют кремниевые либо кремний-титановые расплавы, в которых концентрируются содержащиеся в ЛК примеси: железо, алюминий, цирконий, церий, неодим и др.

Отдельно следует отметить, что в спектрах характеристического рентгеновского излучения всех исследованных участков, относящихся как к основным, так и к минорным фазам, отсутствовал пик при 0.525 кэВ, соответствующий K_{α} -линии атомов кислорода. Это позволяет заключить, что



Рис. 3. СЭМ-изображения и энергетические спектры характеристического рентгеновского излучения представительных участков продуктов карбосиликотермического восстановления ЛК: образец 2 (a), 5 (б), 6 (в).

примененные в работе условия термической обработки ($t = 1600^{\circ}$ С, время изотермической выдержки 1 ч, вакуумная откачка) являлись достаточными для завершения процесса карбосиликотермического восстановления ЛК, при котором кислород полностью удалялся из образцов в виде газов СО и SiO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вакуумного карбосиликотермического восстановления ЛК в присутствии борсодержащей добавки B_4C при использовании SiC в качестве восстановителя синтезированы керамические композиты Ti_3SiC_2 — TiB_2 —SiC с возможностью варьирования содержания основных компонентов в широком интервале концентраций. При этом доля минорных фаз (TiC, TiSi₂) в составе продукта не превышает 4 об. %. Примеси, содержащиеся в ЛК, концентрируются в ходе восстановительного процесса в жидкой фазе на основе кремниевого либо кремний-титанового расплава.

Синтезированные керамические композиты Ti_3SiC_2 — TiB_2 —SiC могут использоваться без каких-либо дополнительных обработок для получения высокотемпературной конструкционной керамики для жестких условий эксплуатации с применением методов горячего прессования либо искрового плазменного спекания.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Министерства образования, науки и молодежной политики Республики Коми в рамках научного проекта № 20-48-110001 с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Химия" Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barsoum M.W.* MAX Phases: Properties of Machinable Carbides and Nitrides. Weinheim: Wiley-VCH-Verl, 2013. 437 p.

https://doi.org/10.1002/9783527654581

- 2. Sun Z.M. Progress in Research and Development on MAX Phases: a Family of Layered Ternary Compounds // Int. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 3. P. 143–166. https://doi.org/10.1179/1743280410Y.0000000001
- 3. *Barsoum M.W., Radovic M.* Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 195–227.

https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100448

- Barsoum M.W., Radovic M. MAX Phases: Bridging the Gap between Metals and Ceramics // Am. Ceram. Soc. Bull. 2013. V. 92. № 3. P. 20–27.
- Yang S., Sun Z.M., Hashimoto H., Abe T. Ti₃SiC₂ Powder Synthesis from Ti/Si/TiC Powder Mixtures // J. Al-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3

loys Compd. 2003. V. 358. № 1–2. P. 168–172. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00039-2

- Kero I., Tegman R., Antti M.-L. Phase Reactions Associated with the Formation of Ti₃SiC₂ from TiC/Si Powders // Ceram. Int. 2011. V. 37. P. 2615–2619. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.132
- Li H., Chen D., Zhou J., Zhao J.H., He L.H. Synthesis of Ti₃SiC₂ by Pressureless Sintering of the Elemental Powders in Vacuum // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 11. P. 1741–1744. https://doi.org/10.1016/i.matlet.2003.10.057
- Истомин П.В., Надуткин А.В., Рябков Ю.И., Голдин Б.А. Получение Ti₃SiC₂ // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 3. С. 292–297.
- Hwang S.S., Lee S.C., Han J.H., Lee D., Park S.-W. Machinability of Ti₃SiC₂ with Layered Structure Synthesized by Hot Pressing mixture of TiC_x and Si Powder // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 3493–3500. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.021
- Wang J., Li A.-J., Wang S.-M., Zeng H.-X. Dependence of the Microstructure and Properties of TiC/Ti₃SiC₂ Composites on Extra C Addition // Ceram. Int. 2012. V. 38, P. 5967–5971. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.049
- Gao N.F., Li J.T., Zhang D., Miyamoto Y. Rapid Synthesis of Dense Ti₃SiC₂ by Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2365–2370. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00021-3
- Zhang J., Wu T., Wang L., Jiang W., Chen L. Microstructure and Properties of Ti₃SiC₂/SiC Nanocomposites Fabricated by Spark Plasma Sintering // Compos. Sci. Technol. 2008. V. 68. P. 499–505. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.06.006
- Abderrazak H., Turki F., Schoenstein F., Abdellaoui M., Jouini N. Effect of the Mechanical Alloying on the Ti₃SiC₂ Formation by Spark Plasma Sintering from Ti/Si/C Powders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. V. 35. P. 163–169. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.05.011
- El Saeed M.A., Deorsola F.A., Rashad R.M. Optimization of the Ti₃SiC₂ MAX Phase Synthesis // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2012. V. 35. P. 127–131. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.05.001
- Istomin P., Nadutkin A., Grass V. Fabrication of Ti₃SiC₂-based Ceramic Matrix Composites by a Powder-Free SHS Technique // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 3663–3667. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.196
- 16. Бажин П.М., Стельмах Л.С., Столин А.М. Влияние степени деформации на формирование МАХ-фазы в материалах на основе Ti–Al–C при CBC-экструзии // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 330–335. https://doi.org/10.1134/S0002337X19030059
- Wang Q., Hu C., Huang Q., Cai S., Sakka Y., Grasso S. Synthesis of High-Purity Ti₃SiC₂ by Microwave Sintering // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2014. V. 11. P. 911–918. https://doi.org/10.1111/ijac.12065
- Foratirad H., Baharvandi H., Maraghe M.G. Effect of Excess Silicon Content on the Formation of Nano-Layered Ti₃SiC₂ Ceramic via Infiltration of TiC Preforms //

2021

334

J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. № 2. P. 451–457. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.004

- Li S.B., Zhai H.-X., Zhou Y., Zhang Z.L. Synthesis of Ti₃SiC₂ Powders by Mechanically Activated Sintering of Elemental Powders of Ti, Si and C // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 407. P. 315–321. https://doi.org/10.1016/i.msea.2005.07.043
- Liang B.Y., Wang M.Z., Sun J.F., Li X.P., Zhao Y.C., Han X. Synthesis of Ti₃SiC₂ in Air Using Mechanically Activated 3Ti/Si/2C Powder // J. Alloys Compd. 2009. V. 474. P. 18–21. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.147
- Fakih H., Jacques S., Berthet M.-P., Bosselet F., Dezellus O., Viala J.-C. The Growth of Ti₃SiC₂ Coatings onto SiC by Reactive Chemical Vapor Deposition Using H₂ and TiCl₄ // Surf. Coat. Technol. 2006. V. 201. № 6. P. 3748–3755.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.09.040

- Furgeaud C., Brenet F., Nicolai J. Multi-Scale Study of Ti₃SiC₂ Thin Film Growth Mechanisms Obtained by Magnetron Sputtering // Materialia. 2019. V. 7. 100369. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100369
- Hendaoui A., Vrel D., Amara A., Benaldjia A., Langlois P. Ti–Al–C MAX Phases by Aluminothermic Reduction Process // Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2008. V. 17. № 2. P. 125–128. https://doi.org/10.3103/S1061386208020076
- Cetinkaya S., Eroglu S. Synthesis and Reaction Mechanism of Ti₃SiC₂ Ternary Compound by Carbothermal Reduction of TiO₂ and SiO₂ Powder Mixtures // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 6445–6453. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.020
- Istomin P., Nadutkin A., Grass V. Fabrication of Ti₃SiC₂-based Composites from Titania-Silica Raw Material // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 216– 221.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.060

- Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Восстановительный твердофазный синтез карбосилицида титана Ti₃SiC₂ // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 6. С. 691–693.
- Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Presniakov M. Synthesis of a Bulk Ti₄SiC₃ MAX Phase by Reduction of TiO₂ with SiC // Inorg. Chem. 2016. V. 55. № 21. P. 11050–11056. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01601
- Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение Ti₃SiC₂ восстановлением диоксида титана карбидом кремния // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 166–172. https://doi.org/10.7868/S0002337X16020056

- Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Богданова А.С. Оптимизация карбосиликотермического синтеза МАХ-фазы Ti₄SiC₃ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 6. С. 554–563. https://doi.org/10.7868/S0002337X18060027
- Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Leonov A., Kaplan M., Presniakov M. Fabrication of Ti₃SiC₂ and Ti₄SiC₃ MAX Phase Ceramics through Reduction of TiO₂ with SiC // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 18. P. 16128–16135.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.180

- Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Kaplan M. Fabrication of Ti₃SiC₂-Ti₄SiC₃-SiC Ceramic Composites through Carbosilicothermic Reduction of TiO₂ // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2019. V. 16. P. 746–752. https://doi.org/10.1111/ijac.13101
- Zou W., Li F., Zhang H., Yang J., Peng S., Qiu T. Microstructure and Mechanical Properties of in-situ Hot Pressed (TiB₂ + SiC)/Ti₃SiC₂ Composites with Tunable TiB₂ Content // Adv. Appl. Ceram. 2016. V. 115. № 5. P. 282–287. https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1138580
- Song K., Yang J., Qiu T., Pan L.M. In situ Synthesis of (TiB₂ + SiC)/Ti₃SiC₂ Composites by Hot Pressing // Mater. Lett. 2012. V. 75. P. 16–19. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.061
- 34. *Kraus W., Nolze G.* Powder Cell a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the X-ray Powder Patterns // J. Appl. Cryst. 1996. V. 29. P. 301–303. https://doi.org/10.1107/S0021889895014920
- Razavi M., Rahimipour M.R., Kaboli R. Synthesis of TiC Nanocomposite Powder from Impure TiO₂ and Carbon Black by Mechanically Activated Sintering // J. Alloys Compd. 2008. V. 460 P. 694–698. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.06.080
- 36. Hajalilou A., Hashim M., Ebrahimi-Kahizsangi R., Ismail I., Sarami N. Synthesis of Titanium Carbide and TiC–SiO₂ Nanocomposite Powder Using Rutile and Si by Mechanically Activated Sintering // Adv. Powder Technol. 2014. V. 25. P. 1094–1102. https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.02.008
- 37. Khalafalla S.E., Haas L.A. Kinetics of Carbothermal Reduction of Quartz Under Vacuum // J. Am. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 8. P. 414–417. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11324.x
- Youm M.R., Yun S., Choi S.C., Park S.W. Synthesis of β-SiC Powders by the Carbothermal Reduction of Porous SiO₂-C Hybrid Precursors with Controlled Surface Area // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 4870–4877. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.223

УДК 544.6.076.324.4:536.421.5:536.413.2:537.311.3

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Pr_{1 - x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_3 C x = 0.3, 0.4 И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ$

© 2021 г. А. В. Никонов^{1, *}, Н. Б. Павздерин¹, В. Р. Хрустов¹, И. В. Семенова¹, К. А. Кутербеков², К. Ж. Бекмырза²

¹Институт электрофизики УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия ²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, 010008 Казахстан

*e-mail: nikonov@iep.uran.ru Поступила в редакцию 22.07.2020 г. После доработки 14.10.2020 г. Принята к публикации 15.10.2020 г.

Материалы $\Pr_{1-x} Sr_x Fe_{0.8} Co_{0.2} O_3$ с x = 0.3, 0.4 (PSFC) и композиты на их основе считаются перспективными катодными материалами для твердооксидных топливных элементов. Микронные порошки PSFC были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В качестве второго компонента композитов использовались наноразмерные порошки $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ (YSZ) и $Ce_{0.73}Gd_{0.27}O_{2-\delta}$ (GDC). Найдено, что при 1000°C PSFC взаимодействует с электролитом YSZ с образованием SrZrO₃, тогда как химического взаимодействия с GDC не наблюдается и при 1200°C. Показано, что проводимость PSFC с x = 0.4 более чем в 2 раза превосходит проводимость образца с x = 0.3. При этом увеличение концентрации Sr в составе PSFC ведет и к росту KTP, который превосходит KTP GDC. Формирование композита PSFC/GDC позволяет улучшить согласование как по KTP, так и по кинетике спекания катодного и электролитного материалов. Однако проводимость исследованных композитов в 2–5 раз ниже, чем исходных материалов PSFC.

Ключевые слова: ферро-кобальтит празеодима-стронция, композитный катод ТОТЭ, взаимодействие с YSZ и GDC, спекание, термическое расширение, проводимость **DOI:** 10.31857/S0002337X21030118

введение

В последние годы особое внимание уделяется разработке среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – перспективных электрохимических источников тока. Снижение рабочих температур ниже 800°С позволяет использовать материалы, не доступные для высокотемпературных ТОТЭ (например, металлические токовые коллекторы), увеличивает термодинамическую эффективность конверсии синтезгаза, упрощает герметизацию и замедляет процессы деградации, что положительно сказывается на ресурсе работы ТОТЭ [1]. Однако снижение рабочей температуры ведет к увеличению поляризационного сопротивления электродов, особенно катода, из-за высокой энергии активации восстановления кислорода [2]. Поэтому значительные усилия направлены на поиск катодного материала, удовлетворяющего следующим требованиям: высокая проводимость, химическая совместимость с электролитом, близкий к другим компонентам ТОТЭ коэффициент термического расширения (КТР), стабильность в окислительной атмосфере и высокая каталитическая активность [3].

Многообещающими кандидатами на роль катодных материалов являются перовскиты на основе ферро-кобальтита [4]. Одним из наиболее популярных материалов этого семейства является $La_{1-x}Sr_{x}Fe_{1-y}Co_{v}O_{3-\delta}$ (LSFC) [5, 6], демонстрирующий высокие смешанную ион-электронную проводимость и электрохимическую активность по отношению к реакции восстановления кислорода. При этом LSFC характеризуется высоким КТР [7] и химическим взаимодействием с электролитом $Zr_{1-x}Y_xO_2$ (YSZ) при 1000°C с образованием плохопроводящих фаз, таких как SrZrO₃, СоFe₂O₄ и La₂Zr₂O₇ [8, 9]. В работе [10] на примеpe $Ln_{1-x}Sr_xMnO_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, и Gd; $0 \le x \le$ ≤0.5) показано, что формирование пирохлора La₂Zr₂O₇ при взаимодействии с YSZ подавляется, когда А-катион имеет меньший ионный радиус, чем La. Таким образом, можно ожидать, что материалы Pr_{1 - x}Sr_xFe_{1 - v}Co_vO₃ (PSFC) будут более совместимы с YSZ, чем LSFC. Это предположение подтверждается результатами работы [11]. Кроме того, в ряде работ (см., например, [1215]) показано, что катоды на основе PSFC характеризуются высокой каталитической активностью. Так, поляризационное сопротивление $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ в контакте с электролитом $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ составило 0.11 Ом см² при 700°C [12].

Широко распространенным подходом для улучшения характеристик электродов ТОТЭ является использование композитного электрода сочетания электродного и ион-проводящего материалов. Это позволяет значительно расширить зону электрохимической реакции, регулировать КТР, повышать микроструктурную стабильность электрода и адгезию к электролиту, а также уменьшить деформации, вызванные химическим расширением электрода [4]. Успешность данного подхода была продемонстрирована для многих катодных материалов (например, LSM, LSFC, LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O₃, Pr_{1.95}La_{0.05}CuO₄ [16–19]). Однако данных по композитам на основе PSFC крайне мало [20-22]. Причем основное внимание в этих работах уделялось исследованию электрохимических характеристик композитных катодов. В [20], где исследовались композиты Pr_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ}/ ВаСе_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-б} с протонной проводимостью, было показано, что наименьшим поляризационным сопротивлением характеризовался состав с соотношением компонентов 50 : 50 (об. %). Близкий результат был получен для композита $Pr_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ c соотношением компонентов 50 : 50 (мас. %) [21]. В работе [22] показано, что поляризационное сопротивление композита Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂ может быть снижено за счет формирования заданной микроструктуры с помощью матрицы из вертикально ориентированных углеродных нанотрубок.

Цель данной работы — исследование свойств катодных материалов $Pr_{1 - x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ с x = 0.3, 0.4 и композитов на их основе, а также их взаимодействия с электролитами $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0.73}Gd_{0.27}O_{2-\delta}$, кинетика спекания, КТР и проводимость.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки $Pr_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (x = 0.3, 0.4), которые далее будем обозначать PSFC-30 и PSFC-40 соответственно, были изготовлены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (**CBC**). В качестве реактивов были использованы $Pr(NO_3)_3$ ("ч. д. а."), $Fe(NO_3)_3$ ("ч. д. а."), $Co(NO_3)_2$ ("х. ч."), и $SrCO_3$ ("ч. д. а."). Стехиометрические смеси реагентов растворяли в 0.1 N растворе HNO₃ до получения гомогенного раствора, который упаривался до влажных солей. В качестве горючего вещества использовали двукратный объем этиленгликоля HOCH₂CH₂OH ("х. ч."). Реакционную смесь нагревали до начала развития СВС-процесса. Продукты реакции перешихтовывали и постадийно отжигали для удаления остатков органической фазы при 400, 700, 900°С с выдержкой 6 ч для каждой температуры. Заключительным этапом обработки являлся отжиг при 1100°С в течение 30 мин.

Порошки электролитных материалов $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ (YSZ) и $Ce_{0.73}Gd_{0.27}O_{2-\delta}$ (GDC) были получены методом лазерного испарения [23].

Фазовый состав порошков PSFC во время синтеза контролировали с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000 S. Удельную поверхность синтезированных порошков определяли методом БЭТ (TriStar 3000). Морфологию порошков исследовали с помощью просвечивающего и растрового электронных микроскопов — JEOL JEM 2100 и LEO 982 соответственно.

Смеси из исходных порошков катодных и электролитных материалов изготавливали с объемным соотношением компонентов 1 : 1. Для достижения гомогенности композита смесь порошков заливали изопропиловым спиртом и подвергали ультразвуковой обработке с помощью диспергатора УЗГ8-0.4/22 в течение 15 мин с последующим перемешиванием в гравитационном смесителе в течение 2 суток. Сушка полученных смесей выполнялась при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки RH B S000.

Химическое взаимодействие между PSFC и электролитными материалами YSZ и GDC исследовали на образцах, спеченных при 1000 и 1200°C соответственно. Выдержка в обоих случаях составляла 5 ч. Фазовый состав композитов, а также исходных материалов, спеченных при 1400°C, определяли с помощью дифрактометра D8 DISCOVER (Cu $K_{\alpha 1.2}$ -излучение, $\lambda = 1.542$ Å) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров.

Кинетику спекания материалов исследовали на образцах в виде дисков диаметром 8 и толщиной ~3 мм, спрессованных до относительной плотности 0.5-0.6. Термическое расширение материалов изучали на образцах в виде брусков с характерными размерами 4 × 4 × 9.5 мм. Образцы PSFC и GDC спекали при 1400°C в течение 10 ч, а композиты PSFC/GDC - при 1250°С в течение 7 ч. Плотность полученных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Относительные плотности образцов PSFC и композитов PSFC/GDC составляли 0.96-0.97, тогда как плотность GDC – 0.93. Измерения были выполнены на дилатометре Netzsch Dil 402С на воздухе. Кинетику спекания и термическое расширение материалов исследовали в диапазоне температур

20-1300 и 20-1100°С соответственно. Скорость нагрева составляла 5°С/мин.

Проводимость измеряли на образцах в виде брусков прямоугольного сечения с характерными размерами 3 × 2 × 30 мм. Спекание образцов выполняли в тех же режимах, что и в случае измерения термического расширения. На подготовленные образцы наносили платиновые зонды. Проводимость измеряли 4-зондовым методом на постоянном токе в диапазоне температур 300—850°C с помощью Solartron SI-1287.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены характерные микрофотографии порошков электролитного и катодного материалов. Частицы электролитных материалов YSZ и GDC, полученные методом лазерного испарения, имеют форму, близкую к сферической. При этом микроскопия подтверждает оценку среднего размера частиц порошков, сделанную на основе *S*_{БЭТ}: порядка 15 нм для YSZ (48 м²/г) и 25 нм для GDC (34.2 м²/г). Порошки электролитных материалов YSZ и GDC однофазны и представляют собой твердые растворы с пр. гр. $Fm\overline{3}m$. Параметры кубических решеток *а* были равны 5.143 ± 0.004 и 5.424 ± 0.004 Å для YSZ и GDC соответственно. Порошки PSFC, полученные методом CBC, состоят из двух фракций частиц: крупных агломератов неправильной формы размером 1-3 мкм и мелких округлых частиц размером меньше 0.4 мкм. Удельные поверхности порошков PSFC-30 и PSFC-40 составляли 0.7 и 2.1 м²/г соответственно. Рентгенофазовый анализ порошков катодных материалов показал, что они имеют перовскитную структуру с орторомбической симметрией. Причем наряду с основной фазой наблюдаются следы вторичных фаз, не поддающихся идентификации.

На рис. 2 представлены дифрактограммы керамических образцов как исходных материалов, так и композитов PSFC с YSZ и GDC. Отжиг при 1400°С катодных материалов PSFC приводит к исчезновению следов вторичных фаз. PSFC-30 и PSFC-40 характеризуются пр. гр. Pbnm с параметрами кристаллической решетки $a = 5.524 \pm 0.006$. $b = 5.485 \pm 0.006, c = 7.761 \pm 0.007$ Å и $a = 5.493 \pm$ $\pm 0.006, b = 5.556 \pm 0.006, c = 7.775 \pm 0.007$ Å cootветственно. Видно, что при температуре 1200°С GDC не взаимодействует с PSFC-30 с образованием дополнительных фаз. Тогда как в смесях YSZ с PSFC-30, PSFC-40, выдержанных при 1000°С в течение 5 ч, наблюдается образование 4 и 17% вторичной фазы соответственно. Полученные результаты подтверждаются данными [20], где было показано, что в смеси $Pr_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta} +$ + YSZ после 3 ч выдержки при 1100°С образуют-





Рис. 1. Микрофотографии исходных порошков: YSZ (a), PSFC-30 (6).

ся вторичные фазы: $SrZrO_3$ (основная), $PrZr_2O_7$, $SrCo_2Fe_{16}O_{27}$ и $SrFe_{12}O_{19}$.

На рис. 3 представлены кривые усадки образцов из исходных порошков и композитов на их основе. В табл. 1 приведены параметры, позволяющие количественно охарактеризовать процесс спекания. Температура начала спекания (t_0) определена как температура, при которой усадка образца начинает преобладать над термическим расширением (максимум на кривой усадки). Максимальная скорость усадки (v_{max}) и температура ее реализации ($t_{v_{max}}$) были определены при дифференцировании кривых усадки по времени d($\Delta L/L_0$)/dt. Видно, что GDC характеризуется наименьшей температурой начала спекания, но и наименьшей скоростью спекания. Усадка YSZ начинается при температуре, близкой к t_0 PSFC, но при этом YSZ обладает наибольшей скоростью



Рис. 2. Дифрактограммы исходных материалов и композитов PSFC/YSZ и PSFC/GDC.

усадки, что приводит к завершению спекания при 1350°С. Тогда как процесс спекания GDC не завершается и при 1500°С. Температура начала спекания PSFC-40 на 50°С больше, чем PSFC-30, что, по-видимому, связано с различием КТР этих материалов, данные по которым представлены ниже. Скорости спекания исследуемых катодных материалов отличаются в ~1.5 раза. С учетом того, что размеры частиц порошков PSFC-30 и PSFC-40 близки, можно утверждать, что увеличение содержания Sr в составе ферро-кобальтита празеодима ускоряет процесс спекания.

Материал	<i>t</i> ₀ , °C	$v_{\max} \times 10^{-3},$ мин ⁻¹	$t_{v_{\max}}, ^{\circ}\mathrm{C}$
PSFC-30	862	4.0	1296
PSFC-30/GDC	782	3.1	1045
GDC	606	2.9	1081
PSFC-40/GDC	745	3.9	917
PSFC-40	915	6.2*	_
PSFC-40/YSZ	883	4.5	1248
YSZ	895	6.8	1220

Таблица 1. Параметры спекания

* Получено при 1300°С.

Кинетика спекания композитов значительно отличается от кинетики спекания исходных PSFC. Температура начала спекания композита PSFC-40/YSZ практически совпадает с t_0 YSZ, однако максимальная скорость усадки композита в ~1.5 раза меньше скорости усадки исходных компонентов, которые по этому параметру близки. Уменьшение максимальной скорости усадки композита PSFC-40/YSZ объясняется химическим взаимодействием между его компонентами. В композитах, содержащих GDC, в которых химическое взаимодействие не обнаружено, наблюдается другая ситуация: температуры начала спекания и максимальные скорости усадки имеют промежуточные значения между соответствующими параметрами спекания электролита GDC и катодных материалов PSFC. При этом температура начала спекания композита на основе PSFC-30 уменьшилась на 80°С по сравнению с катодным материалом, тогда как у композита на основе PSFC-40 – на 170°С, что, скорее всего, связано не только с улучшением спекаемости за счет введения наноразмерных частиц GDC, но и со значительным различием КТР композитов и исходных материалов PSFC (табл. 2).

Кривые термического расширения исследованных материалов представлены на рис. 4. Значения КТР, вычисленные по соответствующим температурным областям, приведены в табл. 2. Видно, что



Рис. 3. Кривые линейной усадки компактных образцов из исходных материалов и композитов на их основе.

материал PSFC-40 характеризуется большим значением КТР, чем PSFC-30. Это наблюдение согласуется с данными работы [24], в которой исследовались составы $Pr_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta} c x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$. Частичное замещение катиона-хозяина Pr^{3+} ($r_{Pr} = 1.179$ Å при к. ч. = 9) на Sr^{2+} ($r_{Sr} = 1.44$ Å при к. ч. = 12) ведет, во-первых, к увеличению ионного радиуса А-катиона, во-вторых, к образованию кислородных вакансий. Оба этих структурных изменения увеличивают расшире-

ние материала при нагреве. Следовательно, увеличение КТР PSFC при увеличении концентрации Sr закономерно. КТР образцов PSFC-30/GDC и PSFC-40/GDC, как и ожидалось, ближе к КТР GDC, чем КТР исходных PSFC-30 и PSFC-40. При этом значения КТР композитов очень близки.

Кривые термического расширения всех исследованных материалов на основе PSFC при определенных температурах меняют наклон (рис. 4), что соответствует изменению КТР. Для исходных

Материал	Δt , °C	$KTP \times 10^{-6}, K^{-1}$	$t_{\rm max}$, °C	σ _{max} , См/см	E_a , кДж/моль	
Marephan	термическое	расширение	проводимость			
PSEC 30	200-770	14.40 ± 0.07		96.6*	12.7 ± 0.1	
151-C-50	770-1200	23.84 ± 0.09	_	90.0	12.7 ± 0.1	
PSFC-30/GDC	200-650	13.93 ± 0.05	650	55.4	112 ± 03	
1 51 C-50/ ODC	650-1200	19.39 ± 0.04	050	55.4	11.2 ± 0.5	
GDC	200-1200	12.90 ± 0.02	_	0.045*	98.5 ± 0.1	
PSEC 40/GDC	200-650	14.22 ± 0.05	625	30.0	12.8 ± 0.4	
131°C-40/0DC	650-1200	19.19 ± 0.05	023	39.0	12.8 ± 0.4	
PSEC 40	200-670	15.46 ± 0.07	600	215 /	8.9 ± 0.1	
1 51 C-40	670-1200	24.86 ± 0.07	000	213.4	8.9 ± 0.1	

Таблица 2. Параметры термического расширения и проводимости исходных материалов и композитов на их основе

* Получено при 850°С.



Рис. 4. Кривые термического расширения исходных материалов и композитов на их основе.

составов PSFC-30 и PSFC-40 температуры изменения КТР отличаются и составляют 770 и 670°С соответственно. Тогда как перегиб кривых расширения композитов наблюдается в области 650°С. Такое поведение характерно для многих перовскитных материалов и является следствием химически индуцированного расширения кристаллической решетки из-за потери кислорода и образования кислородных вакансий [11, 25–27].

На рис. 5 представлены температурные зависимости проводимости исследуемых материалов. Видно, что проводимость PSFC-30 монотонно растет в температурном диапазоне 300-850°C, тогда как на кривых проводимости образцов PSFC-30/GDC, PSFC-40/GDC и PSFC-40 наблюдается размытый экстремум. В табл. 2 приведены температуры и значения максимальной проводимости $(t_{\max} \, \mathrm{u} \, \sigma_{\max} \, \mathrm{cootbettctbetho}), a \, \mathrm{tak}$ же энергия активации (Е_a). Значения энергии активации рассчитывали из данных проводимости в аррениусовских координатах. Верхняя граница температурного диапазона при вычислении Еадля составов, имеющих экстремум, определялась как ($t_{\rm max} - 25^{\circ}$ C). Наиболее проводящим среди исследованных материалов является PSFC-40. Его проводимость более чем в 2 раза выше проводимости PSFC-30. В композитах с объемным соотношением компонентов 1:1 порог перколяции (составляющий ~30 об. %) преодолен для каждого из компонентов. Поэтому закономерно, что проводимость исследуемых композитов определяется в основном более проводящими материалами: PSFC-30 и PSFC-40. Однако введение GDC сильнее повлияло на проводимость композита на основе PSFC-40, чем на основе PSFC-30. Проводимость PSFC-40/GDC меньше проводимости исходного материала в 5 раз (при 800°С), тогда как



Рис. 5. Температурные зависимости проводимости исходных материалов и композитов на их основе.
проводимость PSFC-30/GDC — только в 2 раза. Скорее всего, это различие связано с распределением компонентов по объему композита.

Максимумы на температурных зависимостях проводимости наблюдались для многих перовскитных материалов [11, 26, 28] и связаны с потерей кислорода при высоких температурах, а следовательно, со снижением концентрации и подвижности носителей электрического заряда. Это подтверждается тем фактом, что температура максимума проводимости PSFC-40 близка к температуре изменения КТР (табл. 2). Слеловательно, можно ожидать, что выше 850°С проводимость PSFC-30 будет снижаться. Кроме того, размытый максимум проводимости наблюдается для композитов PSFC-30/GDC и PSFC-40/GDC в районе 650°С (для PSFC-40/GDC в диапазоне 525-775°С проводимость изменяется на 5%), что также близко к температуре изменения КТР. Поскольку проводимость композитов определяется в основном проводимостью материалов PSFC, уменьшение проводимости композитов выше $t_{\rm max}$ также должно быть обусловлено потерей кислорода. По-видимому, ионы кислорода PSFC взаимодействуют с кислородными вакансиями GDC, что приводит к ослаблению связи аниона и катионов в PSFC и, тем самым, облегчает выход кислорода из кристаллической решетки. Возможно, при температурах около 650°С взаимодействие О²⁻ PSFC и вакансии GDC становится таким сильным, что кислород переходит в кристаллическую решетку GDC. Это предположение объясняет "сдвиг" точек перегиба на температурных зависимостях КТР и проводимости материалов PSFC при формировании композитов с GDC.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы характеристики материалов $\Pr_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O_3$ (x = 0.3, 0.4) и композитов на их основе, которые считаются перспективными катодными материалами для ТОТЭ. Исходные порошки PSFC были изготовлены методом CBC. Наноразмерные порошки электролитов $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ (YSZ) и $Ce_{0.73}Gd_{0.27}O_{2-\delta}$ (GDC) были получены методом лазерного испарения. Композиты получали смешиванием порошков PSFC и электролитных материалов в объемном отношении 1 : 1.

Показано, что при 1000°С PSFC взаимодействует с электролитом YSZ с образованием плохопроводящей фазы SrZrO₃, тогда как химического взаимодействия с GDC не наблюдается и при 1200°С. Причем химическое взаимодействие между компонентами композита PSFC-40/YSZ значительно замедляет процесс его спекания. Параметры спекания композитов, содержащих GDC, который не взаимодействует с PSFC, имели промежуточные значения между параметрами их компонентов. Обнаружено, что PSFC-40 характеризуется более высоким КТР, чем PSFC-30. Кроме того, КТР PSFC-30 и PSFC-40 значительно увеличивается при 770 и 670°С соответственно из-за потери кислорода. КТР композитных материалов закономерно ближе к КТР GDC, особенно в высокотемпературной области. Однако проводимость исследованных композитов была 2–5 раз ниже, чем исходных материалов PSFC.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания РАН, а также при поддержке МОН РК в рамках программно целевого финансирования научно-технической программы "Развитие водородной энергетики и технологии в Республике Казахстан" (договор № 307 от 30.03.2018 г.)

Авторы благодарят О.И. Гырдасову за синтез катодных материалов и А.И. Медведева за выполнение ренгенофазового анализа исследуемых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Wachsman E.D., Lee K.T. Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells // Science. 2011. V. 334. № 6058. P. 935–939. https://doi.org/10.1126/science.1204090
- Adler S.B. Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes // Chem. Rev. 2004.
 V. 104. № 10. P. 4791–4843. https://doi.org/10.1021/cr0207240
- Mahato N., Banerjee A., Gupta A. et al. Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 72. P. 141–337. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001
- Tsipis E.V., Kharton V.V. Electrode Materials and Reaction Mechanisms in Solid Oxide Fuel Cells: A Brief Review // J. Solid State Electron. 2008. V. 12. P. 1367–1391. https://doi.org/10.1007/s10008-007-0468-0
- Esquirol A., Brandon N.P., Kilner J.A., Mogensen M. Electrochemical Characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 11. P. A1847– 1855. https://doi.org/10.1149/1.1799391
- Jiang S.P. Development of Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite Perovskite Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells – A Review // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 14. P. 7448–7493.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.212

- Nikonov A.V., Kuterbekov K.A., Bekmyrza K.Zh., Pavzderin N.B. A Brief Review of Conductivity and Thermal Expansion of Perovskite-Related Oxides for SOFC Cathode // Eurasian J. Phys. Funct. Mater. 2018. V. 2. № 3. P. 274–292. https://doi.org/10.29317/ejpfm.2018020309
- Kostogloudis G.Ch., Tsiniarakis G. et al. Chemical Reactivity of Perovskite Oxide SOFC Cathodes and Yttria Stabilized Zirconia // Solid State Ionics. 2000. V. 135.

№ 1–4. P. 529–535.

https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00433-1

Kindermann L., Das D. et al. Chemical Compatibility of the LaFeO, Base Perovskites (La_{0.6}Sr_{0.4})_zFe_{0.8}M_{0.2}O_{3 - δ} (z = 1, 0.9; M = Cr, Mn, Co, Ni) with Yttria Stabilized Zirconia // Solid State Ionics. 1996. V. 89. № 3-4. P. 215-220.

https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00366-9

- Sakaki Y, Takeda Y, Kato A. et al. Ln_{1-x}Sr_xMnO₃ (Ln = = Pr, Nd, Sm and Gd) as the Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells // Solid State Ionics. 1999. V. 118. № 3–4. P. 187–194. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00440-8
- 11. Qiu L., Ichikawa T., Hirano A. et al. $Ln_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$ (Ln = Pr, Nd, Gd; x = 0.2, 0.3) for the Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells // Solid State Ionics. 2003. V. 158. No 1–2. P. 55–65.

https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00757-9

- Park K., Lee C., Bae J., Yoo Y. Structural and Electrochemical Properties of Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3 - δ} Cathode for IT-SOFC // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 16. P. 6852–6860. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.05.138
- Serra J.M., Vert V.B. et al. Screening of A-Substitution in the System A_{0.68}Sr_{0.3}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-δ} for SOFC Cathodes // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 2. P. B207–B214. https://doi.org/10.1149/1.2818766
- 14. *Guo Y.-Q., Yin Y.-M., Tong Z. et al.* Impact of Synthesis Technique on the Structure and Electrochemical Characteristics of Pr_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (PSCF) Cathode Material // Solid State Ionics. 2011. V. 193. N
 ^Q 1. P. 18–22.

https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.002

- Pinedo R., De Larramendi I.R., Khavrus V.O. et al. Mo Doped Pr_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Cathode Material with High Catalytic Activity for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Electrochim. Acta. 2014. V. 146. № 10. P. 591–597.
- https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.154 16. *Murray E.P., Barnett S.A.* (La,Sr)MnO₃–(Ce,Gd)O_{2 – δ}
- Composite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells // Solid State Ionics. 2001. V. 143. № 3-4. P. 265–273. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.154
- Murray E.P., Sever M.J., Barnett S.A. Electrochemical Performance of (La,Sr)(Co,Fe)O₃-(Ce,Gd)O₃ Composite Cathodes // Solid State Ionics. 2002. V. 148. № 1–2. P. 27–34. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00102-9
- Budiman R.A., Hashimoto S., Fujimaki Y. et al. Evaluation of Electrochemical Properties of LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-δ}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Composite as Air Electrode for SOFC // Solid State Ionics. 2019. V. 332. P. 70–76. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.12.023

- Лысков Н.В., Галин М.З., Кострецова Н.Б., Елисеева Г.М. и др. Электрохимические свойства композитных катодных материалов Pr_{1.95}La_{0.05}CuO₄-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 6. С. 608–614. https://doi.org/10.7868/S0424857018060117
- Vert V.B., Solis C., Serra J.M. Electrochemical Properties of PSFC–BCYb Composites as Cathodes for Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells // Fuel Cells. 2011. V. 11. № 1. P. 81–90. https://doi.org/10.1002/fuce.201000090
- Patro P.K., Delahaye T., Bouyer E. Development of Pr_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3 - δ}-GDC Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Application // Solid State Ionics. 2010. V. 181. № 29-30. P. 1378-1386. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.004
- Pinedo R., De Larramendi I.R., Khavrus V.O. et al. Microstructural Improvements of the Gradient Composite Material Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃/Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} by Employing Vertically Aligned Carbon Nanotubes // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. № 8. P. 4074–4080.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.085

- Ivanov M., Osipov V., Kotov Yu. et al. Laser Synthesis of Oxide Nanopowders // Adv. Sci. Technol. 2006. V. 45. P. 291–296. doi: 10.4028/www.scientific.net/AST.45.291
- 24. Pinedo R., De Larramendi I.R., De Aberasturi D.J. et al. Effect of the Strontium Content on the Electrochemical Performance of the Perovskite-Type Pr_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Co_{0.2}O₃ Oxides // ECS Trans. 2011. V. 35. № 1. P. 2183-2190. https://doi.org/10.1149/1.3570211
- 25. *Tu H.Y., Takeda Y., Imanishi N., Yamamoto O.* $Ln_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the Electrode in Solid Oxide Fuel Cells // Solid State Ionics. 1999. V. 117. № 3–4. P. 277–281. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00428-7
- 26. *Xu Q., Huang D., Chen W., Zhang F., Wang B.* Structure, Electrical Conducting and Thermal Expansion Properties of Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (Ln = La, Pr, Nd, Sm) Perovskite-Type Complex Oxides // J. Alloys. Compd. 2007. V. 429. № 1–2. P. 34–39. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.04.005
- Oygarden V, Lein H.L., Grande T. Structure, Thermal Expansion and Electrical Conductivity of Nb-Substituted LaCoO₃ // J. Solid State Chem. 2012. V. 192. P. 246–254. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.026
- 28. Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U. et al. Structure and Electrical Properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 2. The System $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ // Solid State Ionics. 1995. V. 76. No 3–4. P. 273–283. https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)00245-N

УДК 536.46539.26

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА Al-Ti-Mg МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2021 г. П. А. Лазарев^{1, 2, *}, А. Е. Сычёв¹, Н. А. Кочетов¹, 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 ²Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ул. Горького, 87, Владимир, 600000 Россия *e-mail: Diego 1205@inbox.ru

> Поступила в редакцию 16.07.2020 г. После доработки 30.10.2020 г. Принята к публикации 02.11.2020 г.

Впервые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в системе Ti–Al–Mg получен легкий интерметаллидный сплав, содержащий тройную фазу Al₁₈Ti₂Mg₃. В двухкомпонентной системе Ti–Al синтез реализован в режиме теплового взрыва, а в тройной системе Ti–Al–Mg – в режиме послойного горения. Пористость синтезированного материала составляет 43.3%, а его плотность – 2.4 г/см³.

Ключевые слова: интерметаллиды, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, микроструктура, система Al—Ti—Mg, рентгенофазовый анализ **DOI:** 10.31857/S0002337X21030076

введение

Легкие конструкционные материалы на основе сплавов алюминия, магния и титана широко используются в современной промышленности [1]. Магниевые сплавы являются самыми легкими, обладают низкой плотностью, высокой механической прочностью и большим модулем упругости [2]. Алюминиевые сплавы также обладают низкой плотностью, высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, ударной прочностью и низким энергопотреблением при производстве [3-8]. Титановые сплавы характеризуются высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, теплостойкостью и перспективны не только для транспортной отрасли, но и для нефтехимической, ядерной и медицинской промышленности [9, 10]. В настоящее время большой интерес вызывает получение новых легких сплавов на основе алюминия, магния и титана. Как правило, снижение веса на 10% может уменьшить удельный расход топлива транспортных средств на 3-7% [11-14].

Существуют различные способы получения интерметаллидных сплавов на основе тройной системы Al–Ti–Mg: плавление, механоактивация, реакционное спекание и прокатка [15–17]. Наибольшее развитие получили металлургиче-

ские методы и горячая прокатка, которые имеют существенные недостатки, заключающиеся в отсутствии взаимодействия магния и титана и невозможности образования из этих химических элементов интерметаллидных соединений [18]. В связи с этим актуальны разработка и применение новых способов синтеза интерметаллидных сплавов на основе тройной системы Al–Ti–Mg, которые позволят получить легкий материал с новыми свойствами. Одним из таких способов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (**CBC**) [19–21].

Цель работы — получение легкого интерметаллидного сплава на основе тройной системы Ti— Al—Mg методом CBC как альтернативного способа существующим методам (металлургическое плавление, механоактивация, реакционное спекание и горячая прокатка) и исследование его свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза сплавов применялись элементарные порошки металлов: Mg (марка МПФ-3, размер частиц около 170 мкм, не менее 99 мас. %), Ti (ПТМ, размер частиц менее 100 мкм, 99.2 мас. %) и Al (АСД-4, размер частиц около 10 мкм, 99.2 мас. %). Порош-



Рис. 1. Внешний вид СВС-установки.

ки исходных металлов в требуемых пропорциях (мас. %): Ti – 61, Al – 34, Mg – 5 перемешивались в фарфоровой ступке до визуального отсутствия неоднородностей для получения смеси Ti + Al + Mg, Ti – 64, Al – 36 – для получения смеси Ti + Al и Ti – 20, Mg – 80 – для получения смеси Ti + Mg.

Для каждой исследованной системы Al-Mg, Ti-Mg и Ti-Al прессовались цилиндрические образцы массой 3 г и диаметром 10 мм до относительной плотности 0.65–0.70. СВС-эксперименты проводились в нагревательной печи на воздухе и в среде аргона при давлении 1 атм. Образцы помещали в печь (рис. 1), предварительно нагретую до 800°С. Внутренний диаметр печи составлял 15 мм, высота – 70 мм. Изменение температуры образца регистрировали W-Re-термопарой. После начала CBC-реакции питание печи отключалось.

Синтезированные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-3 и электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения ZeissUltraplus на базе Ultra 55. Плотность синтезированных образцов измерялась методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Испытания на прочность при сжатии проводились на установке INSTRON-1195. Микротвердость измеряли на приборе МПТ-3 по стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА синтезированных образцов различного состава представлены на рис. 2 и 3.



Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов, синтезированных на воздухе: Al-Mg(1) и Ti-Mg(2).

РФА образца Al-Mg (рис. 2а) показал, что в продуктах CBC-реакции присутствуют фазы Al₁₂Mg₁₇ и MgO. На поверхности синтезированного образца наблюдается покрытие белого цвета, которое, по данным энергодисперсионного анализа, содержит кислород и магний и, по-видимому, является оксидом магния. РФА показал (рис. 2, дифрактограмма 2), что в образце Ti-Mg реакция не протекает ввиду малой взаимной растворимости Mg и Ti [22]. В результате нагрева происходит образование оксидов MgO, Ti₃O и нитрида титана TiN.

На рис. 3 представлены дифрактограммы продуктов синтеза в системе Ti—Al. В состав синтезированного на воздухе материала входят фазы



Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов системы Ti–Al: *1* – на воздухе, *2* – в среде аргона (1 атм).

2021



Рис. 4. ДТА-кривая теплового взрыва в системе Ti-Al.

 Ti_3Al_2 , TiAl, Al_2O_3 и непрореагировавший Ti (дифрактограмма *I*). Наличие фазы Al_2O_3 объясняется проведением CBC-реакции на воздухе. РФА образцов, синтезированных в среде аргона (дифрактограмма *2*), обнаружил присутствие двух интерметаллидных фаз: TiAl и Ti₃Al.

С целью предотвращения образования оксидов MgO, Ti_3O и Al_2O_3 CBC-эксперименты были проведены в атмосфере аргона (1 атм). Для точной регистрации температуры в образце делалось отверстие, в которое вводился спай W–Re-термопары. Установка для проведения CBC-экспериментов предварительно вакуумировалась, после чего заполнялась Ar до давления 1 атм.

На рис. 4 представлена термограмма CBCпроцесса в системе Ti–Al, который протекал в режиме теплового взрыва. При достижении 600°С (точка *A*) образец начинал ярко светиться и происходило инициирование CBC-реакции. Температура образца резко поднималась до 1250°С (точка *B*).

СВС-реакция в системе Al–Ti–5% мас. Мд инициируется при 630°С (рис. 5, точка *A*), далее температура продолжает плавно подниматься до температуры 850°С, что указывает на протекание высокотемпературной экзотермической реакции.

В результате нагрева до температуры плавления Mg ($t_{пл} = 650^{\circ}$ C) и Al ($t_{пл} = 655^{\circ}$ C) плавятся и растекаются по частицам Ti. Расплав Al–Mg взаимодействует с титаном Ti с образованием алюминидов титана и магния. РФА продуктов, синтезированных на воздухе (рис. 6, дифрактограмма *I*), показал наличие TiAl₂, Al_{3.16}Mg_{1.84}, Ti₂AlN и MgO. При проведении CBC-синтеза в среде Ar (1 атм) в продуктах горения образуются тройная фаза Al₁₈Ti₂Mg₃ и двойная фаза TiAl₃, а также незначительное количество MgO (рис. 6, дифрактограм-



Рис. 5. ДТА-кривая СВС-реакции в системе Al-Ti-5% мас. Mg.

ма 2). Пористость синтезированного материала составляет 43.3%, а его гидростатическая плотность равна 2.4 г/см³. Средний размер пор составляет примерно 5.5 мкм. Исследование микроструктуры синтезированного сплава показало также, что в некоторых областях присутствуют частицы Mg, которые до конца не прореагировали, что скорее всего связано с их большим (более 100 мкм) размером.

Интерметаллидные сплавы на основе Ti–Al и Ti–Al–Mg при комнатной температуре обладают невысокими прочностными характеристиками, что подтверждается результатами испытания на сжатие. Прочность на сжатие сплава Ti–Al равна 5.1 МПа, сплава Ti–Al–Mg – 12.1 МПа, а предел текучести 9.87 МПа.



Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов системы Ti-Al-Mg: *1* – на воздухе, *2* – в среде аргона (1 атм).

2021



Рис. 7. Микроструктура поверхности изломов сплавов, синтезированных в аргоне: Ti-Al и Ti-Al-Mg.

На рис. 7 представлены микроструктуры поверхности изломов синтезированных материалов на основе Ti–Al и Ti–Al–Mg. Полученный методом CBC сплав Ti–Al обладает однородной структурой, представленной ламельными зернами из чередующихся слоев фаз алюминидов титана субмикронной толщины. Проведенный энергодисперсионный анализ сплава Ti–Al показал, что интерметаллидные зерна имеют следующий состав (мас. %): Ti – 66.2, Al – 33.8. Связка между интерметаллидными зернами близка по составу к фазе Ti₃Al – 15.1 мас. % Al и 84.9 мас. % Ti. Для сплава Ti–Al–Mg состав зерен имеет состав, близкий к расчетному для фазы Al₁₈Ti₂Mg₃ (рис. 8). Оба синтезированных образца имеют достаточно высокую остаточную пористость. Для сплава Ti–Al поверхность излома имеет четко выраженный характер внутризеренного хрупкого разрушения (рис. 7) с характерной поверхностью ручьистого излома. У сплава Ti–Al–Mg поверхность излома имеет ямочный микрорельеф, характеризующийся вязким разрушением.

На основе приведенных результатов можно предложить следующий механизм формирования сплава Ti–Al–Mg. По мере повышения температуры частицы Al и Mg плавятся, смачивая части-



Точка	Mg	Al	Ti
1	2.17	69.43	28.40
2	2.26	70.23	27.50
3	1.69	69.28	29.03
4	3.80	75.38	20.82
5	5.36	71.29	23.35
6	4.68	71.94	23.38
7	4.62	86.21	9.18
8	3.19	81.28	15.52

Рис. 8. Микроструктура и результаты энергодисперсионного анализа синтезированного сплава системы Ti-Al-Mg (мас. %).

цы титана, затем титан начинает растворяться в расплаве Al-Mg. Растворенный Ti вступает в реакцию с расплавом Al-Mg, образуя интерметаллидные зерна TiAl_x на поверхности и вокруг частиц титана. Интерметаллидные зерна TiAl_x в расплаве Al-Mg постепенно диспергируются в результате действия капиллярных сил. После охлаждения формируется сплав на основе Ti-Al-Mg, содержащий интерметаллидные фазы Al₁₈Ti₂Mg₃ и TiAl₃.

Сплав Ti–Al имеет среднее значение микротвердости 3030 МПа. Микротвердость структурных компонентов сплава Ti–Al–Mg имеет следующие значения: для округлых зерен Al₁₈Ti₂Mg₃ – 2040 МПа, для межзеренных прослоек на основе TiAl₃, MgO и Mg – 1140 МПа, что связано с присутствием неполностью прореагировавшего магния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные CBC-эксперименты на воздухе в двойных системах Al-Mg, Ti-Al показали образование интерметаллидных фаз TiAl, Ti₃Al₂, Al₁₂Mg₁₇ и большого количества оксидов. Синтез в двойных системах Al-Mg, Ti-Al в среде аргона протекает в режиме теплового взрывы, при этом в системе Al-Mg образуются фазы Al₁₂Mg₁₇, MgO, а в системе Ti-Al – TiAl и Ti₃Al. Синтезирован интерметаллидный сплав Ti-Al-Mg, содержащий TiAl₃, Al₁₈Ti₂Mg₃ и незначительное количество MgO. Пористость синтезированного материала составляет 43.3%, а его плотность – 2.4 г/см³.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vaidya W.V., Horstmann M., Ventzke V., Petrovski B., Kocak M., Kocik R., Tempus G. Structure-Property Investigations on a Laser Beam Welded Dissimilar Joint of Aluminium AA6056 and Titanium Ti6Al4V for Aeronautical Applications. Part I: local Gradients in Microstructure, Hardness and Strength. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2009. V. 40. № 8. P. 623–633.

https://doi.org/10.1002/mawe.200900366

2. *Manladan S., Yusof F., Ramesh S., Fadzil M.* A Review on Resistance Spot Welding of Magnesium Alloys // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2016. V. 86. № 5. P. 1805– 1825.

https://doi.org/10.1007/s00170-015-8258-9

 Liu L. Introduction to the Welding and Joining of Magnesium // Welding and Joining of Magnesium Alloys / Ed. Liu L. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. P. 3–8.

https://doi.org/10.1533/9780857090423.1.3

- 4. Manladan S., Yusof F., Ramesh S., Fadzil M., Luo Z., Ao S. A Review on Resistance Spot Welding of Aluminum Alloys // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2017. V. 90. № 1. P. 605–634.
 - https://doi.org/10.1007/s00170-016-9225-9
- Han L., Thornton M., Shergold M. A Comparison of the Mechanical Behaviour of Self-Piercing Riveted and Resistance Spot Welded Aluminium Sheets for the Automotive Industry // Mater. Des. 2010. V. 31. № 3. P. 1457–1467.

https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.08.031

 Ambroziak A., Korzeniowski M. Using Resistance Spot Welding for Joining Aluminium Elements in Automotive Industry // Arch. Civil Mech. Eng. 2010. V. 10. № 1. P. 5–13. https://doi.org/10.1016/S1644-9665(12)60126-5

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 57 № 3 2021

- 7. Rodriguez, R., Jordon J., Allison P., Rushing T., Garcia L. Microstructure and Mechanical Properties of Dissimilar Friction Stir Welding of 6061-to-7050 Aluminum Alloys // Mater. Des. 2015. V. 83. P. 60-65. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.074
- 8. Han L., Thornton M., Boomer D., Shergold M. A Correlation Study of Mechanical Strength of Resistance Spot Welding of AA5754 Aluminium Alloy // J. Mater. Proc. Technol. 2011. V. 211. № 3. P. 513-521. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.11.004
- 9. Han L., Thornton M., Li D., Shergold M. Effect of Governing Metal Thickness and Stack Orientation on Weld Quality and Mechanical Behaviour of Resistance Spot Welding of AA5754 ALuminium // Mater. Des. 2011. V. 32. № 4. P. 2107–2114. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.047
- 10. Liu J., Rao Z., Liao S., Wang P.-C. Modeling of Transport Phenomena and Solidification Cracking in Laser Spot Bead-on-Plate Welding of AA6063-T6 Alloy. Part I. The Mathematical Model // Int. J. Adv. Manuf. Tech-nol. 2014. V. 73. № 9–12. P. 1705–1716. https://doi.org/10.1007/s00170-014-5924-2
- 11. Humpenöder F., Popp A., Stevanovic M., Müller C., Bodirsky B.L., Bonsch M., Dietrich J.P., Lotze-Campen H., Weindl I., Biewald A. Land-Use And Carbon Cycle Responses to Moderate Climate Change: Implications for Land-Based Mitigation? // Environ. Sci. Technol. 2015. V. 49. № 11. P. 6731-6739 https://doi.org/10.1021/es506201r
- 12. Manladan S., Yusof F., Ramesh S., Fadzil M. A Review on Resistance Spot Welding of Magnesium Allovs // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2016. V. 86. № 5. P. 1805-1825

https://doi.org/10.1007/s00170-015-8258-9

- 13. Kim H.C., Wallington T.J. Life-Cycle Energy and Greenhouse Gas Emission Benefits of Lightweighting in Automobiles: Review and Harmonization // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. № 12. P. 6089-6097. https://doi.org/10.1021/es3042115
- 14. Modaresi R., Pauliuk S., Løvik A.N., Müller D.B. Global Carbon Benefits of Material Substitution in Passenger Cars until 2050 and the Impact on the Steel and Aluminum Industries // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48.

№ 18. P. 10776-10784.

https://doi.org/10.1021/es502930w

15. Zhang F.Y., Yan M.F., You Y., Zhang C.S., Chen. H.T. Prediction of Elastic and Electronic Properties of Cubic Al₁₈Ti₂Mg₃ Phase Coexisting with Al₃Ti in Al-Ti-Mg System // Physica B: Condens. Matter. 2013. V. 408. P. 68-72. https://doi.org/10.1016/i.physb.2012.09.039

- 16. Huashun Yu., Kim J.D., Kang S.B. The Formation of AlN and TiN Particles during Nitrogen Bearing Gas Injection into Al-Mg-Ti Melt // Mater. Sci. Eng.: A. 2004. V. 386. № 1-2. P. 318-325. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.049
- 17. Zhang X.P., Yang T.H., Castagne S., Wang J.T. Microstructure; Bonding Strength and Thickness Ratio of Al/Mg/Al Alloy Laminated Composites Prepared by Hot Rolling // Mater. Sci. Eng.: 2011. V. 528. № 4-5. P. 1954-1960.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.10.105

- 18. Parisa D.M., Beitallah E. Microstructure and Mechanical Properties of Tri-metal Al/Ti/Mg Laminated Composite Processed by Accumulative Roll Bonding // Mater. Sci. Eng.: 2015. V. 628. P. 135-142. https://doi.org/10.1016/i.msea.2014.12.067
- 19. Merzhanov A.G. The Chemistry of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 1779–1791. https://doi.org/10.1039/B401358C
- 20. Boyarchenko O.D., Kamynina O.K., Sytschev A.E., Vadchenko S.G., Gotman I., Umarov L.M. Synthesis of Ti-Al Based Materials by Thermal Explosion // Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth. 2010. V. 19. P. 285–291. https://doi.org/10.3103/S1061386210040084
- 21. Kochetov N.A., Sytschev A.E. Effects of Magnesium on Initial Temperature and Mechanical Activation on Combustion Synthesis in Ti-Al-Mg System // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 257. № 1. P. 12372. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123727
- 22. Murray J.L. The Mg-Ti (Magnesium-Titanium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. V. 7. P. 245-248. https://doi.org/10.1007/BF02868999