

# СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 1, 2021

Кристаллографические и люминесцентные характеристики четверного соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и медьдефицитных твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ( $0 < x \leq 0.15$ ) <i>И. Н. Один, М. В. Гапанович, О. Ю. Урханов, М. В. Чукичев, Г. Ф. Новиков</i>	3
Синтез и исследование термической стабильности многоэлементного карбида $(\text{TaZrHfNbTi})\text{C}_5$ <i>Н. А. Кочетов, И. Д. Ковалев</i>	10
Синтез гексаборида лантана в хлоридно-оксидном расплаве <i>Д. О. Чухванцев, Е. С. Филатов, Н. И. Шуров, Д. А. Роженцев</i>	16
Моделирование кинетики роста вертикальных массивов углеродных нанотрубок на планарных подложках и алгоритма вычисления кинетических коэффициентов данного процесса <i>С. В. Булярский, А. В. Лакалин, М. С. Молоденский, А. А. Павлов, Р. М. Рязанов</i>	22
Кальциетермическое восстановление оксидных соединений титана <i>В. М. Орлов, М. В. Крыжанов</i>	33
Свойства наноразмерного никель-цинкового феррита, полученного различными методами <i>В. Ю. Бузько, И. И. Шамрай, М. Ю. Рябова, Г. В. Киреева, А. И. Горячко</i>	41
Интеркалирование гептамолибдата аммония в межслоевое пространство природных алюмосиликатов <i>В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрецова</i>	47
Оптические свойства молибдатов с комбинацией редкоземельных элементов <i>С. Г. Доржиева, Д. О. Софич, Б. Г. Базаров, Р. Ю. Шендрик, Ж. Г. Базарова</i>	57
Проводимость новых сложных оксидов $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) со структурой Раддлесдена–Поппера <i>Н. А. Тарасова, А. О. Галишева, И. Е. Анимица</i>	63
Структура и термические свойства высокощелочных молибденсодержащих боросиликатных матричных материалов <i>В. Е. Еремяшев, Д. А. Жеребцов, Г. Г. Кориневская, В. В. Полозова, М. В. Штенберг, С. А. Найферт</i>	71
Макропористые кальцийфосфатные матриксы, полученные по технологии самосхватывающихся цементов <i>Ю. С. Лукина, В. В. Зайцев, Л. В. Эрхова, Д. П. Крутько, Н. С. Гаврюшенко, Д. А. Леменовский</i>	81
Удельное электросопротивление расплавов Fe–Mn–C <i>Н. И. Синицин, О. А. Чикова, В. В. Вьюхин</i>	89
Влияние модификаторов вязкости на структурообразование цементных систем для строительной 3D-печати <i>Г. С. Славчева, О. В. Артамонова, М. А. Шведова, Е. А. Бритвина</i>	98
Микроструктура и механические свойства сплава Al–Mg–Sc–Zr, подвергнутого интенсивной деформации ковкой и прокаткой <i>О. Ш. Ситдиков, Е. В. Автократова, С. В. Крымский, Р. Р. Ильясов, М. В. Маркушев</i>	106



УДК 535.376

## КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЧЕТВЕРНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ И МЕДЬДЕФИЦИТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ( $0 < x \leq 0.15$ )

© 2021 г. И. Н. Один<sup>1, \*</sup>, М. В. Гапанович<sup>2</sup>, О. Ю. Урханов<sup>2</sup>, М. В. Чукичев<sup>1</sup>, Г. Ф. Новиков<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

\*e-mail: i.n.odin@mail.ru

Поступила в редакцию 28.07.2020 г.

После доработки 03.09.2020 г.

Принята к публикации 04.09.2020 г.

Впервые определены кристаллографические характеристики четверного соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и медьдефицитных твердых растворов на его основе  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  ( $0 < x \leq 0.15$ ). Установлено, что в спектрах катодолюминесценции при 78 К  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  полоса с максимумом 1.39 эВ, по всей вероятности, обусловлена антиструктурными дефектами  $\text{Cu}_{\text{Mg}}$  и  $\text{Mg}_{\text{Cu}}$ , образующимися при замещении атомов между медной и магниевой подрешетками в кестеритной структуре, а в спектре  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  кроме полосы 1.39 эВ имеется полоса с максимумом 1.34 эВ, обусловленная ассоциатами дефектов  $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$ .

**Ключевые слова:** кестерит, кристаллографические характеристики, медьдефицитные твердые растворы, катодолюминесценция, ассоциаты дефектов

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010115

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире интенсивно развивается альтернативная энергетика, в частности создание солнечных батарей [1]. Одним из многообещающих неорганических материалов для солнечных батарей являются твердые растворы на основе соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) и  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  (CZTSe) со структурой кестерита [1]. Однако эффективность солнечных батарей на их основе составляет всего 12% при теоретически возможном значении 30% [2]. Низкий КПД этих батарей обусловлен, по всей вероятности, фундаментальными особенностями кристаллических структур CZTS и CZTSe. Из-за одинакового электронного строения ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  (18-электронная оболочка), близости атомных номеров меди и цинка (29 и 30 соответственно) и равенства радиусов ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  [3] в кристаллической решетке  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  типа кестерита образуется большое количество антиструктурных дефектов  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  и  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  [1, 4], являющихся ловушками для фотогенерированных носителей тока [5]. Поэтому существенный научный и практический ин-

терес представляет замена цинка на магний в структуре  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Электронное строение ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  различно (18-электронная внешняя оболочка  $\text{Cu}^+$  и 8-электронная оболочка благородного газа для  $\text{Mg}^{2+}$ ). Атомные номера меди и магния существенно различаются: 29 и 12 соответственно. Кроме того, соединения магния отличаются более высокой ионностью по сравнению с аналогичными соединениями цинка. Так, соединение  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  имеет ширину запрещенной зоны 1.7 эВ [6], что значительно выше, чем 1.0 эВ у  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . Безусловно, соединение  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  (CMTSe) перспективно в качестве материала для солнечных элементов. Отметим, что магний, как и цинк, является широко распространенным элементом, при этом нетоксичным.

Соединение  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  мало изучено. В работе [6] для  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  определены параметры тетрагональной решетки:  $a = 5.7 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.4 \text{ \AA}$ , при этом индифференцирование рентгенограммы не проводилось и вследствие низкой точности – до первого знака после точки – такие данные не могут приниматься во внимание. Таким образом, для соедине-

ния  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  экспериментальные структурные данные отсутствуют. Кристаллографические характеристики  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  необходимы, поскольку это полупроводниковое соединение применяется для получения термоэлектрических материалов [6, 7].

Далее, медьдефицитные твердые растворы  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  могут представить интерес для получения поглощающего слоя тонкопленочных солнечных батарей, поскольку, если судить по аналогии с материалами CIGS [8] и CZTS [9], недостаток меди может обуславливать нужные свойства – необходимый *p*-тип проводимости, а также повышать электропроводность материала.

Целью настоящей работы являются синтез, установление фазового состава, определение кристаллографических и люминесцентных характеристик четверного соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и медьдефицитных твердых растворов на его основе ( $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез поликристаллических образцов  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  проводили в два этапа. На первом этапе требуемые количества меди, магния, олова, селена отжигали в вакуумированных ( $p_{\text{ост}} = 2 \times 10^{-3}$  мм рт. ст.) графитизированных кварцевых ампулах при температуре  $750^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. Использовали Cu, Sn, Se марки 5N и магний с содержанием 99.9%. Для предотвращения взрыва в процессе синтеза нагрев до указанной температуры проводили со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ . После вскрытия ампул их содержимое растирали в агатовой ступке, вновь запаивали под вакуумом и проводили гомогенизирующий отжиг при температуре  $650^\circ\text{C}$  в течение 600 ч.

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа, съемку проводили на дифрактометре ДРОН-4 (излучение  $\text{CuK}\alpha_1$ ). При обработке дифрактограмм использовали комплекс программного обеспечения WinX<sup>POW</sup>.

Плотность определяли пикнометрически в бромформе квалификации “х.ч.”, дважды перенанном.

Спектры катодолюминесценции (КЛ) записывали при 78 К. Возбуждение люминесценции проводили импульсным электронным пучком с энергией 40 кэВ. Спектры КЛ регистрировали монохроматором ДФС-13. Погрешность в определении длины волны в спектре составила  $\pm 1$  нм, а погрешность в расчете энергии фотонов –  $0.01$  эВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  – кристаллические вещества черного цвета, устойчивые по отношению к воде и воздуху при комнатной температуре.

#### Кристаллографические характеристики соединения $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ и твердых растворов $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$

*Соединение  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ .* На рентгенограмме четверного соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  все линии проиндексированы (с использованием 26 линий на рентгенограмме) в тетрагональной сингонии (табл. 1). На рентгенограмме не обнаружены линии примесных фаз. Впервые определены с достаточно высокой точностью параметры тетрагональной элементарной ячейки соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ :  $a = 5.721(3)$ ,  $c = 11.435(5)$  Å,  $V = 374.31(6)$  Å<sup>3</sup>. Сверхструктурные линии на дифрактограммах не обнаружены. Пикнометрическая плотность  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  составила  $5.188 \pm 0.007$  г/см<sup>3</sup>. Из полученных данных рассчитано число формульных единиц  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  в элементарной ячейке  $Z = 1.9993 \approx 2$ , что соответствует структуре как кестерита, так и станнита. Рентгеновская плотность равна  $5.197$  г/см<sup>3</sup>.

По имеющимся на рентгенограмме рефлексам  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  определена пр. гр.  $I\bar{4}2m$ . На рентгенограмме  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  имеется линия  $00l$ , где  $l$  – четное число, не кратное четырем и равное 2; в случае родственной пр. гр.  $I\bar{4}2d$  такая линия запрещена. Далее, в случае пр. гр.  $I\bar{4}2d$  из линий  $hhl$  разрешены только те, для которых сумма  $2h + l$  кратна 4, а для  $I\bar{4}2m$  из линий  $hhl$  разрешены, кроме того, те линии, где сумма  $2h + l$  является четным числом, не кратным 4, а именно – линии 114, 222, 118, 226. Таким образом, на рентгенограмме соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  имеются линии с индексами 002, 114, 222, 226, 118, что однозначно свидетельствует о пр. гр.  $I\bar{4}2m$  для структуры  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ . Таковую пр. гр. имеют и кестерит, и станнит. Выбор в пользу решетки типа кестерита основывается на следующем.

Известно, что соединение  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  имеет структуру кестерита [1]. В кристаллической решетке соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  наблюдается разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку цинка, а часть атомов цинка – в подрешетку меди [1]. Для соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  структура кестерита считается более стабильной (по сравнению со структурой станнита) вследствие указанного катионного беспорядка в слое Cu–Zn [1]. Мы

Таблица 1. Индексирование рентгенограммы четверного соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ 

$I, \%$	$d_{\text{эксп}}, \text{\AA}$	$hkl$	$10^4/d_{\text{эксп}}^2 (Q_{\text{эксп}})$	$10^4/d_{\text{расч}}^2 (Q_{\text{расч}})$	$\Delta = (Q_{\text{эксп}} - Q_{\text{расч}})$
1	5.717	0 0 2	306.09	305.98	+0.11
2.5	5.113	1 0 1	382.17	382.29	-0.12
1.5	4.043	1 1 0	611.78	611.61	+0.17
100	3.3017	1 1 2	917.28	917.42	-0.14
3	3.1721	1 0 3	994.03	993.92	+0.11
1	2.5579	2 0 2	1529.4	1529.2	+0.2
2.5	2.3332	2 1 1	1604.6	1605.0	-0.4
1	2.1268	1 1 4	1836.1	1835.5	+0.4
1.5	2.4960	1 0 5	2218.4	2217.9	+0.5
86	2.0218	2 2 0; 2 0 4	2446.9	2446.4 2447.2	+0.5 -0.3
1.5	1.9065	2 2 2	2751.9	2752.4	-0.5
0.5	1.8801	3 0 1	2828.2	2828.6	-0.4
0.5	1.8078	3 1 0	3058.7	3058.1	+0.6
41	1.7246	3 1 2 1 1 6;	3364.3	3363.8 3364.6	+0.5 -0.3
1.5	1.7050	3 0 3	3441.4	3440.8	+0.6
4	1.6480	2 2 4	3671.4	3670.4	+1.0
1	1.5292	3 1 4	4280.9	4282.0	-1.1
0.5	1.4641	3 2 3	4662.7	4663.9	-1.2
7.5	1.4303	4 0 0; 0 0 8	4894.4	4892.8 4896.0	+1.6 -1.6
1.5	1.3870	2 2 6	5199.7	5200.6	-0.9
1	1.3439	1 1 8	5508.3	5507.6	+0.9
13	1.3121	3 3 2; 3 1 6	5811.2	5810.4 5812.0	+0.8 -0.8
1	1.2769	4 2 0	6112.7	6111.7	+1.0
1	1.2481	4 2 2	6416.6	6417.6	-0.9
13	1.1676	4 2 4	7341.2	7340.1	+1.1
6.5	1.1010	3 3 6	8257.4	8258.4	-1.0

**Таблица 2.** Сравнение относительных интенсивностей слабых линий на дифрактограммах соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и твердого раствора  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  с  $x = 0.15$

$hkl$	Относительные интенсивности линий		
	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$	$\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ( $x = 0.15$ )
002	1	1	1
101	3.5	2.5	2.5
110	2	1.5	2
103	3	3	2.5
202	1	1	1
211	3.5	2.5	2.5
114	1	1	1
105	2	1.5	1.5
222	1	1.5	1
301	0.5	0.5	0.5
310	0.5	0.5	0.5
303	2	1.5	1.5
314	1	1	1
323	0.5	0.5	0.5
226	1	1.5	1
118	0.5	1	1

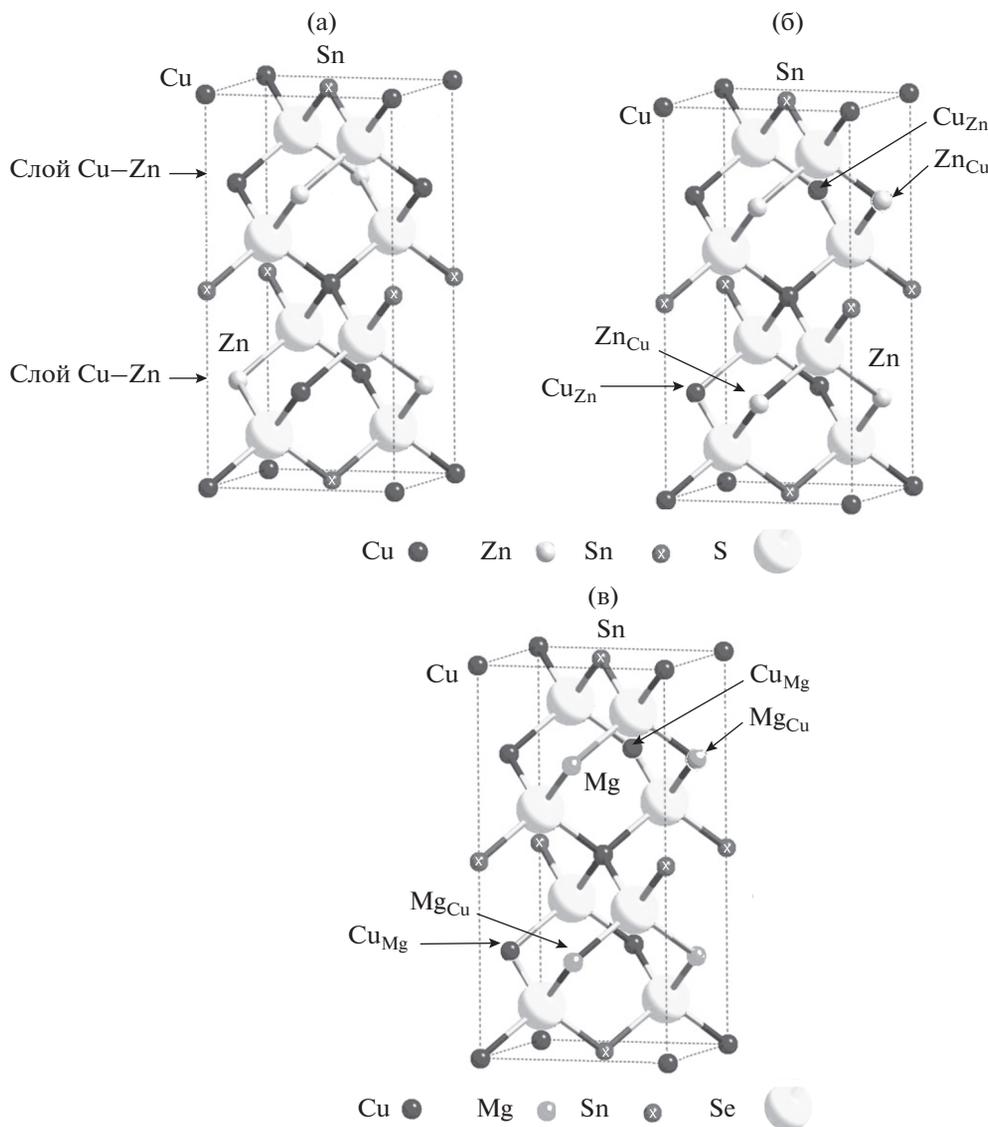
**Таблица 3.** Содержание  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $V_{\text{Cu}}$  в кристаллической решетке твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$

$x$	Содержание, доли		
	$\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+}$	$V_{\text{Cu}}$
0	2	0	0
0.05	1.90	0.05	0.05
0.10	1.80	0.10	0.10
0.15	1.70	0.15	0.15

сравнили интенсивности слабых линий на рентгенограммах соединений  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ . Обнаружено, что интенсивность слабых линий, которые и характеризуют структуру кестерита, приблизительно равны для этих двух соединений (табл. 2): можно полагать, что соединение  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  также имеет структуру кестерита. Доказательством принадлежности структуры  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  к типу кестерита служит сравнение отношения интенсивностей двух самых ярких линий на рентгенограммах:  $Q = I_{220,204} : I_{112}$ . Для  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$   $Q$  равно 0.85 (табл. 1), для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (типа кестерита)  $Q = 0.90$ , а в случае решетки типа станнита значение  $Q$  не превышает 0.4. На рис. 1а представлена кристаллическая структура  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  в случае полного упорядочения [1, 4], а на рис. 1б – структура  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  с антиструктурными дефектами  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  [1, 4], которые возникают, когда атомы меди и цинка находятся на кратчайшем расстоянии друг от друга, т.е. в первую очередь в слое  $\text{Cu}-\text{Zn}$  [1, 4]. На рис. 1в представлена возможная структура  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  – по аналогии со структурой соединения  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ; здесь изображены дефекты  $\text{Cu}_{\text{Mg}}$ ,  $\text{Mg}_{\text{Cu}}$ .

*Твердые растворы  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ .* Параметры тетрагональной элементарной ячейки  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  уменьшаются при увеличении  $x$ . Для  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  установлена пр. гр.  $I\bar{4}2m$ . Обнаружено, что интенсивности слабых линий приблизительно равны для  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (табл. 2): можно полагать, что твердые растворы  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  также имеют структуру кестерита. Доказательством принадлежности структуры  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  к типу кестерита также служит сравнение отношения интенсивностей двух самых сильных линий на рентгенограммах:  $Q = 0.86$  для  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  с  $x = 0.15$ ,  $Q = 0.90$  для  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (кестерит) (для решетки типа станнита  $Q < 0.4$ ). Параметры элементарной ячейки  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  с  $x = 0.15$  составляют  $a = 5.709$  (3) Å,  $c = 11.415$  (5) Å,  $V = 372.21$  (6) Å<sup>3</sup>. В кристаллической решетке  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  образуются вакансии  $V_{\text{Cu}}$  (□). Для сохранения электронейтральности кристалла на  $z$  вакансий в подрешетке меди  $z$  атомов меди приобретают степень окисления 2+ (табл. 3). Поэтому формулу твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  следует представить в виде  $\text{Cu}_{2-y}^{+}\text{Cu}_{y/2\text{Cu}^{2+}}^{2+}\text{MgSnSe}_4$  ( $0 < y \leq 0.10$ ),  $y = x/1.5$ .

Отмеченное выше уменьшение параметров элементарной ячейки  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  объясняется тем, что  $\text{Cu}^{2+}$  имеет меньший радиус, чем  $\text{Cu}^+$  [3].



**Рис. 1.** Кристаллическая структура  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  в случае полного упорядочения [1, 4] (а), структура  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  с антиструктурными дефектами  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ,  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  [1, 4] (б) и возможная структура  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  с антиструктурными дефектами  $\text{Cu}_{\text{Mg}}$ ,  $\text{Mg}_{\text{Cu}}$  (в).

Таким образом, в кристаллических решетках  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку магния, а часть атомов магния — в подрешетку меди. Это обусловлено тем, что радиусы ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  для координационного числа 4 близки: 0.74 и 0.71 Å соответственно [3] (каждый из ионов меди, магния, олова, селена в структуре кестерита тетраэдрически окружен ионами противоположного знака).

**Спектры катодолюминесценции.** В спектрах КЛ при 78 К соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  ( $0 < x \leq 0.15$ ) не обнаружены экситонные линии, которые однозначно свиде-

тельствовали бы о точном значении ширины запрещенной зоны  $E_g$ . В спектре КЛ (рис. 2)  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  имеется полоса 1.39 эВ, отвечающая энергетическим уровням внутри запрещенной зоны, т.е.  $E_g \geq 1.39$  эВ: соединение  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  значительно более широкозонное, чем его цинковый аналог  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  ( $E_g = 1.0$  эВ). В кристаллической структуре соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  происходит разупорядочение: часть атомов меди переходит из медной подрешетки в подрешетку магния с образованием дефекта  $\text{Cu}_{\text{Mg}}$  (атомы меди на местах Mg; акцептор), а часть атомов магния переходит в подрешетку меди, образуя дефект  $\text{Mg}_{\text{Cu}}$  (донор). Полоса 1.39 эВ обусловлена

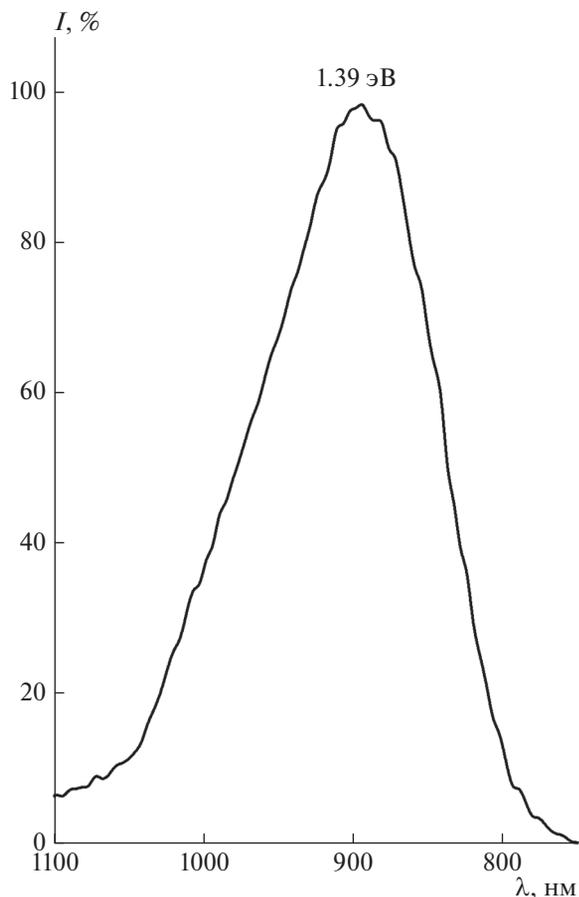


Рис. 2. Спектр КЛ четверного соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  при 78 К.

тем, что дефекты  $\text{Cu}_{\text{Mg}}$  и  $\text{Mg}_{\text{Cu}}$  создают близко расположенные энергетические уровни в запрещенной зоне, что приводит к образованию широкой полосы 1.39 эВ (рис. 2).

В спектре КЛ (78 К) твердого раствора  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  с  $x = 0.15$  (рис. 3) наблюдается полоса с максимумом 1.34 эВ кроме полосы 1.39 эВ, рассмотренной выше. Полоса 1.34 эВ связана с наличием меди в степени окисления 2+:  $\text{Cu}^{2+}$  на местах  $\text{Cu}^+$  создает положительно заряженный дефект, который связывается с отрицательно заряженной вакансией меди  $V_{\text{Cu}}$  в ассоциат дефектов  $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$ . Концентрация вакансий в подрешетке меди равна концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  (табл. 3), эти концентрации велики, следовательно, преобладающими дефектами при 78 К являются ассоциаты дефектов  $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые определены кристаллографические характеристики четверного соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и

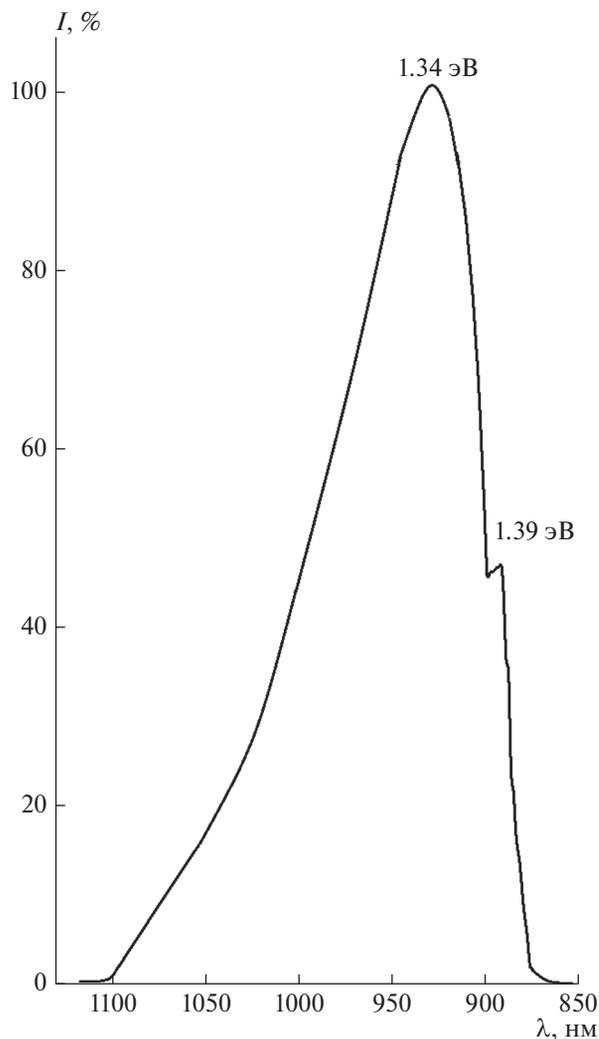


Рис. 3. Спектр КЛ твердого раствора  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  с  $x = 0.15$  при 78 К.

твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  ( $0 < x \leq 0.15$ ). В кристаллических решетках  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  и  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  происходит разупорядочение: часть атомов меди входит в подрешетку магния, а часть атомов магния — в подрешетку меди. Различие в электронной структуре ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к большей степени ионности и более высокому значению ширины запрещенной зоны соединения  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  по сравнению с аналогичным соединением  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ .

Впервые установлено, что в спектрах КЛ при 78 К  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  полоса с максимумом 1.39 эВ, по всей вероятности, обусловлена антиструктурными дефектами  $\text{Cu}_{\text{Mg}}$  и  $\text{Mg}_{\text{Cu}}$ , образующимися при замещении атомов между медной и магниевой подрешетками в кестеритной структуре, а в спектре твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{MgSnSe}_4$  кроме полосы

1.39 эВ имеется полоса с максимумом 1.34 эВ, обусловленная преобладающими дефектами – ассоциатами  $\text{Cu}^{2+} \cdot V_{\text{Cu}}$ . Образование указанных дефектов необходимо учитывать при анализе электрофизических и оптических свойств образцов на основе  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$ .

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках госзадания № АААА-А19-119070790003-7.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ракитин В.В., Новиков Г.Ф.* Солнечные преобразователи третьего поколения на основе четверных соединений меди со структурой кестерита // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 2. С. 99–112.
2. *Ито К.* Copper Zinc Tin Sulfide Based Thin Film Solar Cells. West Sussex: John Wiley & Sons, 2014. 413 p.
3. Handbook of Chemistry and Physics / Ed Lide D.R. Boca Raton: CRC Press, 2005. 2660 p.
4. *Schorr S.* The Crystal Structure of Kesterite Type Compounds: A Neutron and X-Ray Diffraction Study // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 1482–1488.
5. *Zhong B., Tse K., Zhang Y.Y. et al.* Induced Effects by the Substitution of Zn in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (X = S and Se) // Thin Solid Films. 2016. V. 603. P. 224–239.
6. *Kumar V.P., Guilmeau E., Raveau B. et al.* A New Wide Band Gap Thermoelectric Quaternary Selenide  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 155101-1–155101-8.
7. *Sharma S., Kumar P.* Quaternary Semiconductors  $\text{Cu}_2\text{MgSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{MgSnSe}_4$  as Potential Thermoelectric Materials // J. Phys. Commun. 2017. V. 1. P. 045014-1–P. 045014-8.
8. *Гапанович М.В., Один И.Н., Рабенюк Е.В. и др.* Особенности дефектной структуры и процессов гибели фотогенерированных носителей тока в халькопиритных твердых растворах  $\text{Cu}_{1-x}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ) // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 694–698.
9. *Гапанович М.В., Один И.Н., Чукичев М.В. и др.* Структурные данные и люминесцентные свойства твердых растворов  $\text{Cu}_{2-x}\text{ZnSnS}_4$ ,  $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_{1+0.5x}\text{SnS}_4$  // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 943–947.

УДК 621.762

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО КАРБИДА (TaZrHfNbTi) $C_5$

© 2021 г. Н. А. Кочетов<sup>1</sup>, \*, И. Д. Ковалев<sup>1</sup>

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

\*e-mail: kolyan\_kochetov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 12.08.2020 г.

Принята к публикации 14.08.2020 г.

Двухэтапной высокоэнергетической механической обработкой (ВЭМО) синтезирован многоэлементный карбид (TaZrHfNbTi) $C_5$ . Установлены оптимальные параметры механической обработки порошковой смеси металлов, необходимые для образования высокоэнтропийного сплава (ВЭС) TaZrHfNbTi, использованного для синтеза сложного карбида. Показано, что ВЭМО смеси порошков Ta, Zr, Hf, Nb и Ti в планетарной мельнице АГО-2 в течение 15 мин с ускорением 90g приводит к формированию ВЭС TaZrHfNbTi с дефектной кристаллической структурой. Установлено, что длительность обработки полученного металлического ВЭС в смеси с сажей для образования многоэлементного карбида (TaZrHfNbTi) $C_5$  составляет 30 мин. Методом высокотемпературной рентгенографии исследована термическая устойчивость полученного карбида. Показано, что многоэлементный карбид (TaZrHfNbTi) $C_5$  в условиях изотермической выдержки в течение 5 ч при 800–1200°C стабилен. Выделения отдельных карбидных фаз не наблюдается. В условиях динамического вакуума при температуре более 1000°C происходит частичное окисление (TaZrHfNbTi) $C_5$ .

**Ключевые слова:** многоэлементный карбид, высокоэнтропийный сплав, высокоэнергетическая механическая обработка, высокотемпературная рентгенография

**DOI:** 10.31857/S0002337X20120106

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез и исследование свойств нового класса металлических материалов – высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) – является перспективным научным и прикладным направлением развития материаловедения [1–6]. ВЭС являются соединениями, содержащие пять или более металлов и образующие однофазный твердый раствор. Содержание каждого элемента должно быть в пределах 5–35 ат. %. Классическими примерами ВЭС являются многокомпонентные сплавы, в которых элементы находятся в равной атомной доле. Благодаря особенностям кристаллической структуры они сочетают ряд важных свойств: высокую износостойкость, твердость, механическую прочность и коррозионную стойкость [7–15]. ВЭС находят применение также в качестве связки для керамических зерен [16–20]. Предполагается, что такие материалы составят основу нового класса композиционных металлокерамических материалов [21]. Классическим методом получения ВЭС является кристаллизация многокомпонентных расплавов. Именно таким способом был получен один из первых ВЭС – сплав Кантора [1]. Вторым вариантом синтеза ВЭС, по-

лучившим распространение несколько позже, является высокоэнергетическая механическая обработка (ВЭМО) [4, 6, 7, 22].

Относительно недавно появились работы по получению однофазных многоэлементных карбидов (МЭК), содержащих несколько металлов [23–28]. Эти соединения также можно отнести к семейству ВЭС, хотя строго они не являются металлическими сплавами. Предполагается, что их свойства благодаря искаженности кристаллической структуры будут превосходить свойства одно- или двухкомпонентных карбидов. МЭК (HfTaZrNb) $C_5$  получен на установках искрового плазменного спекания (ИПС) с предварительной высокоэнергетической обработкой смесей [23–25]. ВЭМО смеси осуществлялась в течение 24 ч в атмосфере аргона, а ИПС – при температурах 1800–2300°C. В [26] сообщается о нанесении покрытия на основе (TiZrNbHfTa)N и (TiZrNbHfTa)C методом магнетронного напыления в атмосферах Ar + N<sub>2</sub> и Ar + CH<sub>4</sub>. В [28] (HfTaZrNbTi) $C_5$  был синтезирован из порошковой смеси карбидов металлов (HfC, TaC, ZrC, NbC, TiC) в две стадии: ВЭМО и ИПС. ВЭМО осуществлялась в течение 6 ч в атмосфере Ar, при этом после ВЭМО смесь

не была однофазной и состояла из карбидов металлов. Однофазный МЭК был получен лишь после ИПС в вакууме при температуре 2000°C и давлении 30 МПа.

Цель настоящей работы состояла в определении возможности получения МЭК (TiTaNbZrHf)C<sub>5</sub> эквимолярного состава методом ВЭМО и исследовании его термической стабильности до 1200°C.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовались порошки титана ПТС, циркония ПЦРК-1, тантала 2-44-УД, гафния ГФМ-1, ниобия НБ-1 и сажи П 803-Т. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных металлов показал, что все порошки являются однофазными, кроме Hf, в котором обнаружена примесь фазы HfN<sub>1,63</sub>.

Для получения (TiTaNbZrHf)C<sub>5</sub> применялась двухстадийная ВЭМО смеси исходных порошков. Механическое сплавление проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 в воздушной среде [29–34]. Отношение массы шаров к массе смеси составляло 20 : 1, ускорение 90g. Продолжительность обработки составляла от 5 до 90 мин. Контроль структуры и фазового состава проб порошковой смеси, извлекаемых из мельницы в течение обработки, проводили методом РФА на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK<sub>α</sub>).

На первом этапе осуществляли механическое сплавление металлических порошков Ti, Zr, Ta, Hf и Nb, взятых в равных мольных долях. После образования ВЭС порошок извлекался из мельницы и смешивался с сажей в соотношении 91 мас. % ВЭС + 9 мас. % С. Далее смесь ВЭС с сажей подвергали ВЭМО продолжительностью 15, 30 и 45 мин.

Термическую стабильность МЭК исследовали методом высокотемпературной рентгенографии на дифрактометре ARL'XTRA, оснащенный камерой НТК2000 Anton Paar. Порошок слоем ~100 мкм наносили на поверхность вольфрамового нагревателя в его центральной части площадью 9 × 10 мм<sup>2</sup>. Далее проводили вакуумирование системы до давления 2 × 10<sup>-3</sup> Па. При максимальной температуре 1200°C остаточное давление в камере составляло 8 × 10<sup>-3</sup> Па. Регистрацию дифрактограмм проводили при 800, 1000 и 1200°C, а также перед нагревом и после охлаждения образца до комнатной температуры. Режим нагрева задавался контроллером Eurotherm 2604 с обратной связью от термопары тип А1, приваренной к нижней поверхности вольфрамового нагревателя. Вследствие небольшой толщины слоя исследуемого порошка на нагревателе на дифрактограммах присутствовали рефлексы 110 и 200 W. Скорость нагрева до температуры изотермической выдержки составляла 200°C/мин. После достижения заданной темпе-

ратуры проводили регистрацию серии из 5 дифрактограмм. Угловой диапазон регистрации составлял 2θ = 25°–65°, шаг 0.02°, время набора 2 с в точке. Время съемки одной дифрактограммы составляло 70 мин, а суммарная длительность изотермической выдержки в каждом эксперименте – 282 мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА смеси порошков металлов после различного времени ВЭМО показывает, что полностью однофазный ВЭС за время обработки до 45 мин не образуется (рис. 1). Дифракционные рефлексы Ti исчезают уже после 10 мин ВЭМО. Интенсивность линий Ta и Nb снижается и наблюдается их существенное уширение. На дифрактограммах сплава после 15–30 мин обработки присутствуют две системы рефлексов, отвечающих твердым растворам с объемно-центрированной кубической (ОЦК) и гексагональной кристаллическими структурами. Действительно, характер микроструктуры частицы сплава показывает, что распределение элементов не является гомогенным (рис. 2). Композитная частица состоит из слоистых деформированных областей, отличающихся распределением элементов. Очевидно, что ВЭМО приводит не только к механическому сплавлению элементов, но и к существенному увеличению дефектности структуры и потере ее кристалличности. При обработке в течение 45 мин наблюдается практически полная аморфизация вещества. Анализ дифрактограмм порошков (рис. 1) показывает, что металлический сплав, полученный в течение 15–30 мин обработки, еще сохраняет кристаллическую структуру. Параметр элементарной ячейки ОЦК-твердого раствора близок к параметру ячейки Ta и Nb (табл. 1). При обработке более 15 мин на дифрактограммах регистрируется линия 110 Fe, появление которой связано с намолом от шаров и стенок барабана. Исходя из этого для второго этапа ВЭМО был использован порошок ВЭС TaZrHfNbTi, полученный после 15 мин обработки.

РФА смеси порошков ВЭС и сажи (TaZrHfNbTi) + С после различного времени ВЭМО показал, что карбид (TaZrHfNbTi)C<sub>5</sub> образуется уже после 15 мин обработки (рис. 3). На дифрактограммах присутствуют рефлексы как сплава TaZrHfNbTi, так и карбида (TaZrHfNbTi)C<sub>5</sub>. При увеличении длительности обработки наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов TaZrHfNbTi, которые после 45 мин отсутствуют. Микроструктура сплава (рис. 4) свидетельствует о равномерном распределении элементов, подтверждая данные РФА об образовании однофазного сплава после 45 мин ВЭМО.

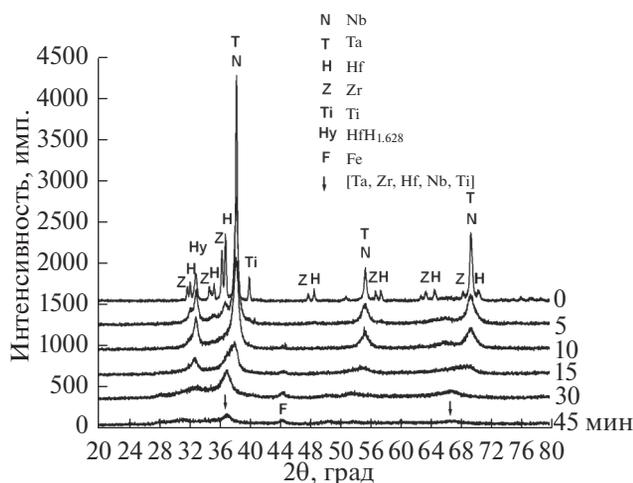


Рис. 1. Дифрактограммы смеси Ta + Zr + Hf + Nb + Ti при различных временах ВЭМО.

Рефлексы образовавшегося  $(\text{TaZrHfNbTi})\text{C}_5$ , как и в случае ВЭС TaZrHfNbTi, существенно уширены, что указывает на высокую степень дефектности и искаженности кристаллической структуры карбида, образовавшегося при ВЭМО. Необходимо отметить, что формирование многокомпонентной карбидной фазы происходит в течение достаточно длительного времени, в отличие от быстропротекающей экзотермической реакции, характерной для двухкомпонентных экзотермических систем ( $\text{Ni} + \text{Al}$ ,  $\text{Ti} + 2\text{B}$ ,  $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ ) [29–34]. В случае этих систем механохимический синтез в процессе ВЭМО происходит при достижении времени обработки некоторого критического значения. Таким образом, полученный после 45 мин обработки материал содержит карбид  $(\text{TaZrHfNbTi})\text{C}_5$  (пр.гр.  $Fm\bar{3}m$ ) и примесь Fe.

Для исследования термической стабильности использовался порошок МЭК, полученного

в течение 45 мин ВЭМО. Дифрактограммы  $(\text{TaZrHfNbTi})\text{C}_5$  после изотермической выдержки в течение ~5 ч при температурах 800, 1000 и 1200°C (рис. 5–7) показывают, что распада и выделения отдельных карбидных соединений не наблюдается. Следовательно,  $(\text{TaZrHfNbTi})\text{C}_5$  термически устойчив. Вместе с тем, в условиях динамического вакуума при длительном изотермическом отжиге происходит частичное окисление порошка карбида. Процесс становится заметным при температуре более 1000°C. На дифрактограммах появляются рефлексы фаз  $\text{HfO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Очевидно, что порошок, полученный ВЭМО, является хорошим геттером кислорода.

Интересно отметить, что полуширина дифракционных линий  $(\text{TaZrHfNbTi})\text{C}_5$  при температуре отжига 800°C практически не изменяется (рис. 8). Заметное сужение наблюдается только при температуре 1200°C.

Рассматривая возможные причины существенного уширения дифракционных линий МЭК, полученного ВЭМО, можно высказать ряд предположений. Известно, что ВЭМО кристаллических порошков приводит к накоплению структурных дефектов: вакансий, межузельных атомов, дислокаций, дефектов упаковки, создающих области с отклонением межплоскостного расстояния от характерного для идеальной структуры [35]. Классически считается, что при механической активации уменьшается размер областей когерентного рассеяния и возникают микронапряжения, что и приводит к эффекту уширения линий. Отжиг при повышенной температуре возвращает структуру в равновесное состояние за счет диффузионных процессов. В результате на дифрактограммах наблюдаются сужение рефлексов и уменьшение фона. Однако в случае высокоэнтропийных металлических сплавов или многоэлементных металлоподобных соединений, например карбидов, вклад в ушире-

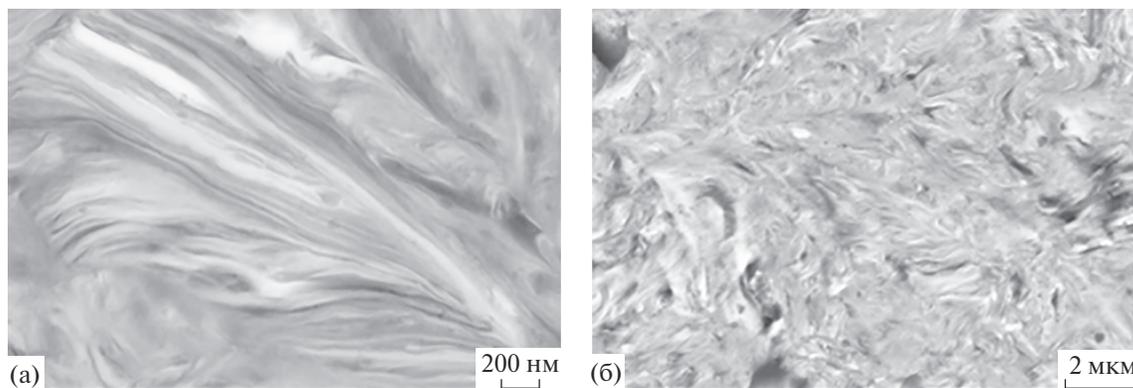


Рис. 2. Микроструктура сплава (СЭМ), полученного после ВЭМО смеси порошков Ta + Zr + Hf + Nb + Ti в течение 15 мин.

**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки (Å) металлов и карбидов (в скобках приведены номера карт из базы ICDD PDF-2)

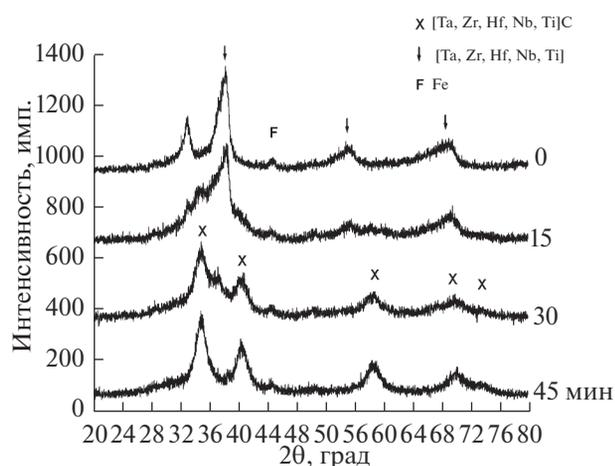
(TaZrHfNbTi)*	Ta (#04-788)	Nb (#34-370)	Zr (#05-665)	Hf (#38-1478)	Ti (#44-1294)
3.413	3.306	3.303	$a = 3.232$ $c = 5.147$	$a = 3.196$ $c = 5.058$	$a = 2.951$ $c = 4.683$
(TaZrHfNbTi) <sub>5</sub>	TaC (#35-801)	NbC (#38-1364)	ZrC (#35-784)	HfC (#39-1491)	TiC (#32-1383)
4.452	4.455	4.470	4.693	4.638	4.327

\* Данные настоящей работы.

ние рефлексов, кроме дефектности структуры, могут вносить еще два фактора.

Во-первых, это негомогенность твердого раствора замещения или металлоподобной фазы с металлической подрешеткой, содержащих пять или

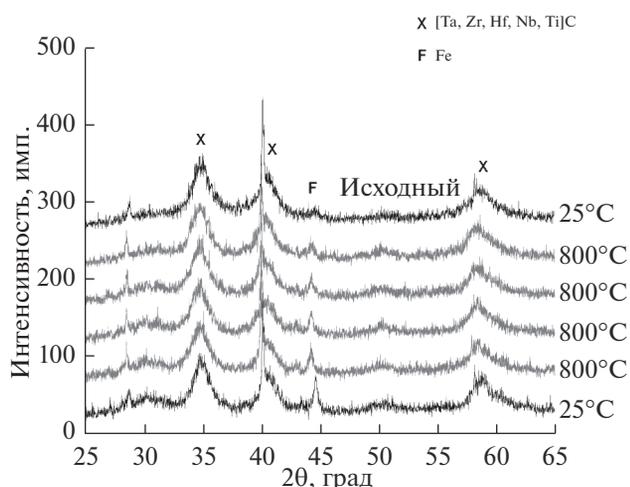
более элементов. Состав сплава при образовании непрерывного ряда твердых растворов может быть неоднородным, с областями, обогащенными тем или иным элементом. В результате будет наблюдаться разброс параметров элементарной ячейки и,



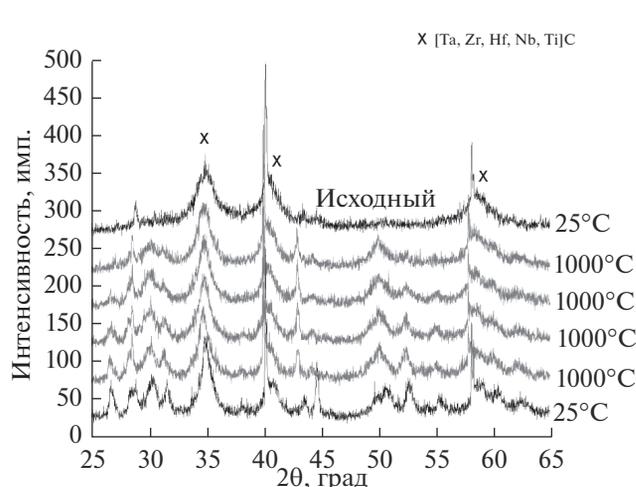
**Рис. 3.** Дифрактограммы смеси (TaZrHfNbTi) + C при различных временах ВЭМО.



**Рис. 4.** Микроструктура сплава (СЭМ), полученного после ВЭМО смеси (TaZrHfNbTi) + C в течение 45 мин.



**Рис. 5.** Дифрактограммы (TaZrHfNbTi)<sub>5</sub> при 800°C.



**Рис. 6.** Дифрактограммы (TaZrHfNbTi)<sub>5</sub> при 1000°C.

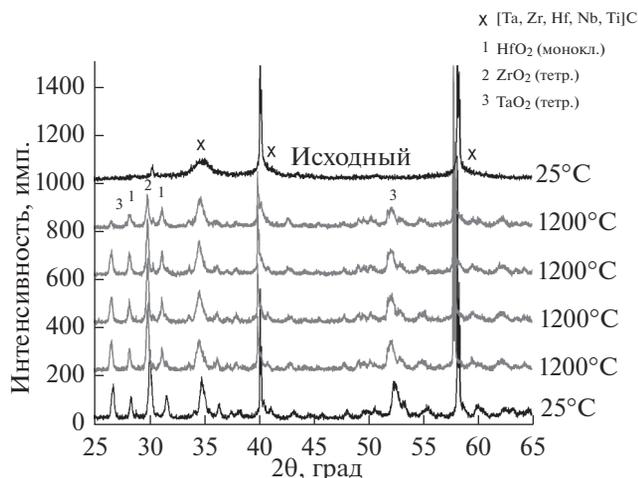


Рис. 7. Дифрактограммы  $(\text{TaZrHfNbTi})\text{C}_5$  при  $1200^\circ\text{C}$ .

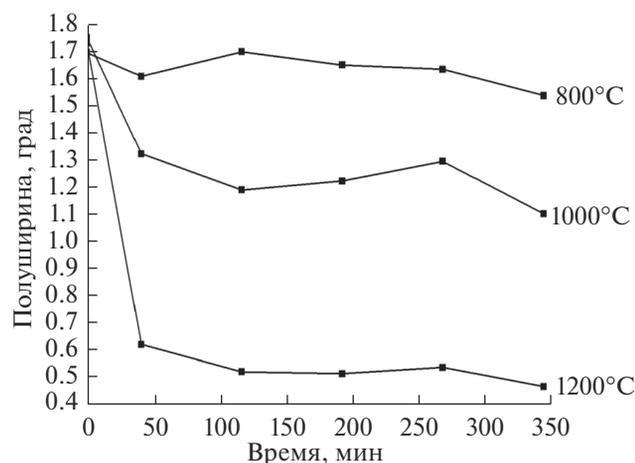


Рис. 8. Зависимости полуширины рефлекса 111  $(\text{TaZrHfNbTi})\text{C}_5$  от времени изотермической выдержки.

соответственно, размытие дифракционных линий. По-видимому, эта причина доминирует при получении сплавов путем ВЭМО, так как в этом случае практически невозможно получить равномерное распределение элементов на атомном уровне. Во-вторых, вследствие различия атомных радиусов элементов, образующих твердый раствор замещения или неупорядоченно располагающихся в металлической подрешетке карбидов, кристаллическая структура соединения оказывается сильно искаженной. И если дефектность и неомогенность состава при высокой температуре снижаются, приводя структуру в равновесное состояние, то искажение решетки ВЭС и многоэлементных карбидов, вызванное различием атомных радиусов элементов, будет перманентным. Наблюдаемое при  $1200^\circ\text{C}$  существенное уменьшение по-

луширины дифракционных линий  $(\text{TaZrHfNbTi})\text{C}_5$  (рис. 8), очевидно, указывает на снижение дефектности кристаллической структуры карбида и гомогенизацию состава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность синтеза МЭК  $(\text{TiTaNbZrHf})\text{C}_5$  эквимолярного состава методом ВЭМО смеси ВЭС  $\text{TaZrHfNbTi}$  с сажей. ВЭС  $\text{TaZrHfNbTi}$  получен в результате предварительного механического сплавления порошков Ta, Zr, Hf, Nb и Ti в планетарном смесителе АГО-2 в течение 15 мин с ускорением  $90g$ . Образовавшийся металлический сплав является двухфазным и состоит из ОЦК- и ГПУ-твердых растворов металлов.

МЭК в условиях изотермической выдержки при  $800\text{--}1200^\circ\text{C}$  в течение 5 ч является стабильным. Распада сложного карбида и выделения отдельных карбидных соединений не наблюдается. Полученный ВЭМО порошок МЭК в условиях динамического вакуума при температуре более  $1000^\circ\text{C}$  частично окисляется.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
2. Fu Z., Koc R. Processing and characterization of  $\text{TiB}_2\text{--TiNiFeCrCoAl}$  High-Entropy Alloy Composite // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 2803–2813. <https://doi.org/10.1111/jace.14814>
3. Zhu G., Liu Y., Ye J. Fabrication and Properties of Ti(C, N)-Based Cermets with Multi-Component AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys Binder // Mater. Lett. 2013. V. 113. P. 80–82.
4. Varalakshmi S., Kamaraj M., Murty B.S. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline AlFeTiCrZnCu High Entropy Solid Solution by Mechanical Alloying // J. Alloys Compd. 2008. V. 460. № 1–2. P. 253–257.
5. Zhang K., Fu Z. Effects of Annealing Treatment on Phase Composition and Microstructure of  $\text{CoCrFeNiTiAl}_x$  High-Entropy Alloys // Intermetallics. 2012. V. 22. P. 24–32.
6. Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Шукин А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д. Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтропийного материала // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2018. № 2. С. 35–42. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-35-42>
7. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Rouvintov S., Kovalev D.Yu., Shchukin A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Structure and Properties of Equiatomic CoCrFeNiMn Alloy Fabricated by High-Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering //

- J. Alloys Compd. 2019. V. 805. P. 1237–1245.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.195>
8. *Gludovatz B., Honenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O.* A Fracture-Resistant High-Entropy Alloy for Cryogenic Applications // *Science*. 2014. V. 345. P. 1153–1158.
  9. *Gali A., George E.P.* Tensile Properties of High- And Medium-Entropy Alloys // *Intermetallics*. 2013. V. 39. P. 74–78.
  10. *Zhu C., Lu Z.P., Nieh T.G.* Incipient Plasticity and Dislocation Nucleation of FeCoCrNiMn High-Entropy Alloy // *Acta Mater*. 2013. V. 61. P. 2993–3001.
  11. *Prusa F., Senkova A., Kucera V., Capek J., Vojtech D.* Properties of Highstrength Ultrafine-Grained CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy Prepared by Short-Term Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. V. 734. P. 341–352.
  12. *Tsai M-H.* Physical Properties of High Entropy Alloys // *Entropy*. 2013. V. 15. P. 5338–5345.
  13. *Fan Z., Wang H., Wu Y., Liu X., Lu Z.* Thermoelectric High-Entropy Alloys with Low Lattice Thermal Conductivity // *RSC Adv*. 2016. V. 6. P. 52164–52170.
  14. *Fan Z., Wang H., Wu Y., Liu X., Lu Z.* Thermoelectric Performance of PbSnTeSe High-Entropy Alloys // *Mater. Res. Lett*. 2017. V. 5. P. 187–194.
  15. *Egami T., Guo W., Rack P., Nagase T.* Irradiation Resistance of Multicomponent Alloys // *Metall Mater. Trans. A*. 2014. V. 45. P. 180–183.
  16. *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O.* Combustion Synthesis of TiC-Based Ceramic-Metal Composites with High Entropy Alloy Binder // *J. Eur. Ceram. Soc*. 2020. V. 40. P. 2527–2532.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.059>
  17. *Velo I.L., Gotor F.J., Alcalá M.D., Real C., Córdoba J.M.* Fabrication and characterization of WC-HEA Cemented Carbide Based on the CoCrFeNiMn High Entropy Alloy // *J. Alloys Compd*. 2018. V. 746. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.292>
  18. *Zhu G., Liu Y., Ye J.* Early High-Temperature Oxidation Behavior of Ti(C,N)-Based Cermets with Multi-Component AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Binder // *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater*. 2014. V. 44. P. 35–41.  
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2014.01.005>
  19. *Fu Z., Koc R.* Ultrafine TiB<sub>2</sub>-TiNiFeCrCoAl High-Entropy Alloy Composite with Enhanced Mechanical Properties // *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. V. 702. P. 184–188.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.008>
  20. *Rogachev A.S., Gryadunov A.N., Kochetov N.A., Shchukin A.S., Baras F., Politano O.* High-Entropy-Alloy Binder for TiC-Based Cemented Carbide by SHS Method // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth*. 2019. V. 28. P. 196–198.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386219030117>
  21. *de la Obra A.G., Avilés M.A., Torres Y., Chicardi E., Gotor F.J.* A New Family of Cermets: Chemically Complex but Microstructurally Simple // *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater*. 2017. V. 63. P. 17–25.  
<https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2016.04.011>
  22. *Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Shi J., Wang W.M., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J.* Nanocrystalline Co-CrFeNiCuAl High-Entropy Solid Solution Synthesized by Mechanical Alloying // *J. Alloys Compd*. 2009. V. 485. № 1–2. P. L31–L34.
  23. *Dusza J., Švec P., Girman V., Sedlák R., Castle E.G., Csanádi T., Kovalčíková A., Reece M.J.* Microstructure of (Hf-Ta-Zr-Nb)C High-Entropy Carbide at Micro and Nano/Atomic Level // *J. Eur. Ceram. Soc*. 2018. V. 38. P. 4303–4307.
  24. *Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M.* Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides // *Sci. Rep*. 2018. V. 8. P. 8609.
  25. *Csanádi T., Castle E., Reece M., Dusza J.* Strength Enhancement and Slip Behaviour of High-Entropy Carbide Grains during Micro-Compression // *Sci. Rep*. 2019. V. 9. P. 10200.
  26. *Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M.* Nanostructured Multi-Element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C Hard Coatings // *Surf. Coat. Technol*. 2012. V. 211. P. 117–121.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.09.033>
  27. *Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W.* Understanding the Electronic Structure, Mechanical Properties, and Thermodynamic Stability of (TiZrHfNbTa)C Combined Experiments and First-Principles Simulation // *J. Appl. Phys*. 2019. V. 126. № 2. Art. 025101. P. 1–7.
  28. *Yan X., Constantin L., Lu Y.F., Silvain J.-F., Nastas M., Cui B.* (Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.2</sub>)C High-Entropy Ceramics with Low Thermal Conductivity // *J. Am. Ceram. Soc*. 2018. V. 101. № 10. P. 4486–4491.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15779>
  29. *Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.* Влияние механической активации гранулированных и порошковых смесей Ni + Al на скорость распространения пламени и удлинение образцов в процессе горения // *Хим. физика*. 2018. Т. 37. № 10. С. 44–50.  
<https://doi.org/10.1134/S0207401X18100059>
  30. *Ковалев И.Д., Кочетов Н.А.* Исследование структурных изменений при механической активации смеси 5Ti + 3Si // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 4. С. 445–448.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17040078>
  31. *Ковалев Д.Ю., Кочетов Н.А., Пономарев В.И.* Критерии критического состояния системы Ni–Al при механоактивации // *Физика горения и взрыва*. 2010. Т. 46. № 4. С. 99–106.
  32. *Ковалев И.Д., Кочетов Н.А.* Рентгенографическое исследование структурных изменений при механической активации смеси Ni + Al с использованием порошков никеля, полученных разными способами // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 2. С. 215–218.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19020052>
  33. *Кочетов Н.А., Вадченко С.Г.* Влияние времени механической активации смеси Ti + 2B на закономерности горения цилиндрических и ленточных образцов // *Физика горения и взрыва*. 2015. Т. 51. № 4. С. 77–81.  
<https://doi.org/10.15372/FGV20150410>
  34. *Kochetov N.A., Kovalev I.D.* Mechanical Activation of Ti–2B System: XRD Investigation of Structural Features // *Eurasian Chem.-Technol. J*. 2016. V. 18. № 2. P. 149–152.
  35. *Аввакумов Е.Г.* Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Изд-во СОРАН, 2009. 342 с.

УДК 54.05754.061

## СИНТЕЗ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА В ХЛОРИДНО-ОКСИДНОМ РАСПЛАВЕ

© 2021 г. Д. О. Чухванцев<sup>1, \*</sup>, Е. С. Филатов<sup>1, 2</sup>, Н. И. Шуруп<sup>1</sup>, Д. А. Роженцев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,  
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

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

\*e-mail: malogorka@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Доказана возможность синтеза порошка гексаборида лантана из хлоридно-оксидного расплава путем электрохимического соосаждения компонентов на инертном катоде. Определены основные температурные, концентрационные и токовые параметры процесса. Рентгеновским анализом определен фазовый состав порошка. Сканирующей электронной микроскопией установлена кубическая морфология и размеры полученного порошка. Гранулометрическим анализом определено распределение размера частиц в объеме.

**Ключевые слова:** солевой расплав, электролиз, фазовый состав, гексаборид лантана, бориды

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010036

### ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к боридам редкоземельных металлов (РЗМ) обусловлен уникальным комплексом их свойств. Они характеризуется высокой температурой плавления, химической и термической стабильностью, высокой твердостью. Кроме этого, они обладают такими полезными свойствами, как низкая работа выхода электрона, устойчивое удельное сопротивление, низкий коэффициент линейного расширения в широком температурном диапазоне и способность поглощать тепловые нейтроны [1, 2].

В частности, гексаборид лантана нашел применение в катодах-компенсаторах стационарных плазменных двигателей космических аппаратов [3, 4]. Высокие эмиссионные характеристики гексаборида лантана позволяют использовать его в качестве катодного материала в эмиссионной электронике (электронные микроскопы и микроанализаторы), а также ускорителей заряженных частиц-циклотронов, синхрофазотронов, электронных пушек, в установках для сварки тугоплавких металлов электронным лучом в вакууме, в печах с электронным подогревом [5].

Известные способы получения гексаборидов лантаноидов можно условно разделить на химические и электрохимические, высокотемпературные (>1500°C), среднетемпературные (600–850°C) и низкотемпературные (200–400°C). До-

статочно полный литературный обзор химических высокотемпературных методов синтеза гексаборидов РЗМ до 2013 г. представлен в работе Hasan et al. [6]. Для этих методов синтеза гексаборидов РЗМ необходимы специальные реакторы из дорогой высоколегированной жаропрочной стали с атмосферой защитного газа. Кроме этого, высокотемпературный синтез  $\text{LnB}_6$  путем химического восстановления оксидов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  карбидом бора сопровождается крайне нежелательным загрязнением гексаборида углеродом. Низкотемпературные газофазные и автоклавные методы синтеза часто не позволяют получить строго однофазные порошки гексаборидов [7].

Электрохимический синтез гексаборидов РЗМ в расплавленных солях относится к среднетемпературным. Обзор электрохимических методов синтеза до 2008 г. представлен в работах [7, 8]. Развитие этого метода шло в направлении поиска солевых расплавов – растворителей, хорошо растворимых в воде: от оксидно-фторидных на основе  $\text{LiF-Li}_2\text{O}$  к хлоридным, что позволяет легче и быстрее отмыть порошки гексаборидов от остатков соли.

В частности, в статье Uchida [9] указаны работы по электросинтезу гексаборидов РЗМ, в которых в качестве электролитов-растворителей использовали легкоплавкие и лучше растворимые в воде хлоридные расплавы  $\text{LiCl-KCl}$ ,  $\text{KCl-NaCl}$ .

**Таблица 1.** Элементный анализ реактивов

Определяемый элемент	С, ат. %			
	CaCl <sub>2</sub> *	CaO*	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *
B	—	—	31	—
Ba	0.0002	0.2458	0.0007	0.1052
Ca	36	71	0.0220	—
Cl	63.9324	—	—	—
Cr	—	0.0005	0.0008	0.0005
Cu	—	0.0006	—	0.0005
Fe	0.0005	0.0009	0.0021	0.0007
K	0.0010	0.0028	<0.001	0.0029
Mg	0.0042	0.0011	—	0.0018
Mn	0.0003	—	0.0001	—
Na	0.0261	0.0678	0.0034	0.0778
Ni	0.0007	0.0015	—	0.0019
S	—	—	0.0041	—
Sn	0.0015	0.0021	—	0.0050
Sr	0.0100	0.0415	0.0004	0.0400
Ti	—	—	0.0001	—
Zn	0.0231	0.0353	0.0004	0.0353
Zr	—	—	0.00004	—
La	—	—	—	85

\* Пробы.

В таких расплавах добавки оксидов бора и лантаноидов растворяются в очень малых количествах, не достаточных для электросинтеза. Поэтому приходится использовать в качестве исходного сырья намного более дорогие соли бора и лантаноидов, в частности фторид KBF<sub>4</sub> и LnCl<sub>3</sub>, реже LnF<sub>3</sub>, как это сделано в работах [10–12].

Целью настоящей работы является поиск электролита на основе CaCl<sub>2</sub> для электрохимического способа получения гексаборида лантана (LaB<sub>6</sub>) методом совместного электровосстановления бора и лантана из их оксидов, растворенных в расплаве. Хлорид кальция в качестве растворителя выбран из-за достаточно высокой растворимости в нем указанных оксидов в присутствии CaO [13, 14], его отличной растворимости в воде и безвредности для организма человека.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Подготовка эксперимента.** В экспериментах были использованы предварительно подготовленные реактивы:

хлорид кальция — CaCl<sub>2</sub> (квалификация “ч.”), сушили при 200°C под вакуумом, затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при 850°C;

оксид бора — B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (квалификация “ч. д. а.”), сушили при 200°C под вакуумом, затем плавил в атмосфере аргона в корундовом тигле при 850°C;

оксид кальция — CaO (“ч. д. а.”), прокаливали при 600°C под вакуумом;

оксид лантана — La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (“ч. д. а.”), прокаливали при 600°C под вакуумом.

Реактивы были аттестованы с помощью химического анализа (табл. 1). До проведения эксперимента подготовленные соли хранились в плотно закрытых банках в инертном боксе. Для опытов была изготовлена электрохимическая ячейка (рис. 1), которая состояла из корундового тигля (4) емкостью 200 см<sup>3</sup> с расплавленной солью (6), графитового анода (2) площадью 40 см<sup>2</sup> и катода из молибденовой проволоки (1). Для защиты токоподводов катода и анода от окисления использовали корундовые трубки (3), которые во время опыта фиксировались специальными держателями.

Предварительные опыты для определения оптимальных условий синтеза показали, что минимальная плотность тока, при которой начинается образование LaB<sub>6</sub>, составляет 0.3 А/см<sup>2</sup>, выход по току в этом случае является минимальным. Оптимальной для этой системы оказалась плотность тока 0.4 А/см<sup>2</sup>.

**Проведение эксперимента.** Перед проведением эксперимента в корундовый тигель загружали измельченный CaCl<sub>2</sub> с добавками по 5 мас. % порошков CaO и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, помещали тигель в печь и разогревали ее до 850°C. После полного расплавления электролита на его поверхность загружали оксид бора, который и после расплавления из-за малой плотности находился на поверхности расплава (рис. 2). В разогретый расплав опускали электроды, как показано на рис. 1, и проводили сначала очистной электролиз для удаления следов влаги с постоянным током плотностью 0.4 А/см<sup>2</sup> в течение 20 мин, а затем электроосаждение боридов при катодной плотности тока 0.4 А/см<sup>2</sup> в течение 2 ч. После окончания электролиза катоды извлекали из электролита, катодный осадок отмывали от соли в кипящей дистиллированной воде, фильтровали, высушивали, полученный порошок взвешивали и подвергали различным методам анализа. В среднем получали около 5 г однородного порошка темно-фиолетового цвета (рис. 2) без видимых примесей.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Предполагаемые химические и электрохимические реакции, лежащие в основе синтеза гексаборида лантана.** Напряжение разложения жидкого B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1123 К (850°C), рассчитанное из термодинамических справочных данных [15], равно 1.71 В, а для La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2.55 В. Разность потенциалов

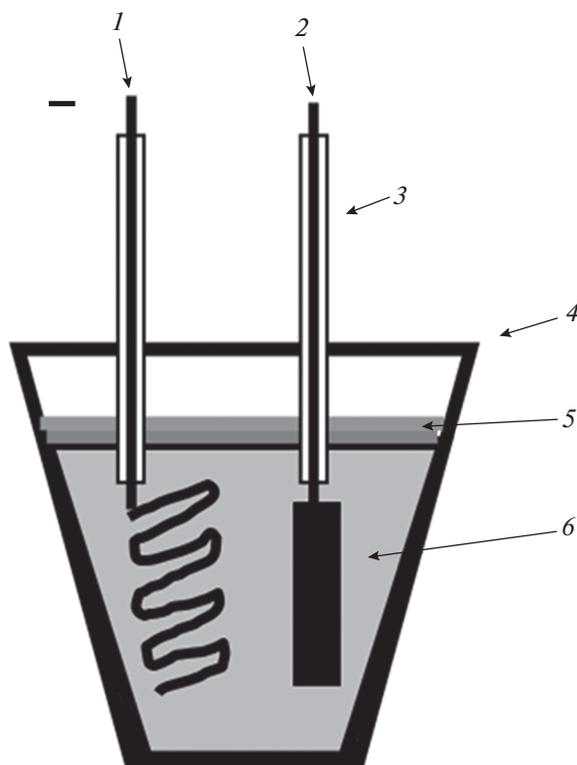


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки: 1 – молибденовый катод, 2 – графитовый анод, 3 – защитные алундовые чехлы, 4 – корундовый тигель, 5 – оксид бора ( $B_2O_3$ ), 6 – хлоридно-оксидный расплав.

выделения бора и лантана на инертном катоде из разбавленных растворов оксидов в  $CaCl_2$  при допущении идеального поведения растворов равна 0.835 В.

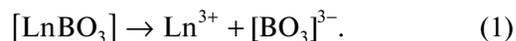
Из законов электрохимической термодинамики следует, что первым на инертном катоде должен выделяться бор при потенциале примерно 1.71 В относительно кислородного электрода сравнения. Далее, по данным Uchida [9], даже при небольшом сдвиге катодного потенциала в отрицательную сторону происходит совместное выделение бора и лантана с образованием гексаборида  $LaB_6$ , и этот потенциал много меньше потенциала выделения чистого лантана из его оксида за счет деполаризации инертного катода при образовании гексаборида. Подобную последовательность электродных процессов мы наблюдали [14] при выделении на катоде гексаборида  $CaB_6$  из расплава на основе  $CaCl_2-CaO$ . В соответствии с классификацией Барабошкина [15], если потенциалы выделения элементов на катоде различаются более чем на 0.2 В, то процесс образования сплава или соединения происходит в кинетическом режиме и будет необратимым.

Известны [16, 17] соединения моноборатов лантаноидов  $Ln_2O_3 \cdot B_2O_3$ , их соединения чаще

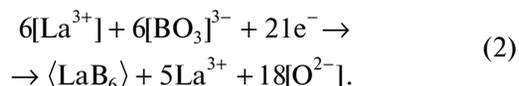


Рис. 2. Фотография полученного порошка гексаборида лантана.

представляют в виде  $2[LnBO_3]$ , которые растворяются в расплаве  $CaCl_2$  с одновременной диссоциацией



Для электроосаждения  $LnB_6$  на катоде потребуются 3 моля метабората  $3(Ln_2O_3 \cdot B_2O_3)$ , который диссоциирует на ионы  $\rightarrow 6[Ln^{3+}] + 6[BO_3]^{3-}$ . Тогда брутто-реакцию катодного электроосаждения  $LaB_6$  можно представить следующей схемой:

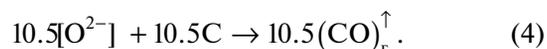


Далее продукт реакции  $[O^{2-}]$  вступает в реакцию взаимодействия с расплавленным  $\{B_2O_3\}_ж$  на поверхности расплава  $CaCl_2$



Таким образом, в расплав поступают новые порции ионов  $[BO_3]^{3-}$  для электролиза.

Оставшиеся ионы  $[O^{2-}]$  из реакции (3) разряжаются на графитовом аноде



Из изложенного следует, что постоянное присутствие  $\{B_2O_3\}_ж$  на поверхности расплава  $CaCl_2$  необходимо для непрерывного процесса получения  $LaB_6$  электролизом.

**Атгестация полученного порошка.** Выход по току, рассчитанный по формуле (5), составил 86.3%:

$$B_m = \frac{m_f n F}{M I \tau} \times 100\%, \quad (5)$$

где  $n = 21$  – число электронов, участвующих в электродном процессе;  $M = 203.7660$  – молярная масса, г/моль;  $F = 26.8$  – число Фарадея, А ч;  $m_f = 5$  – масса фактически осажденного ма-

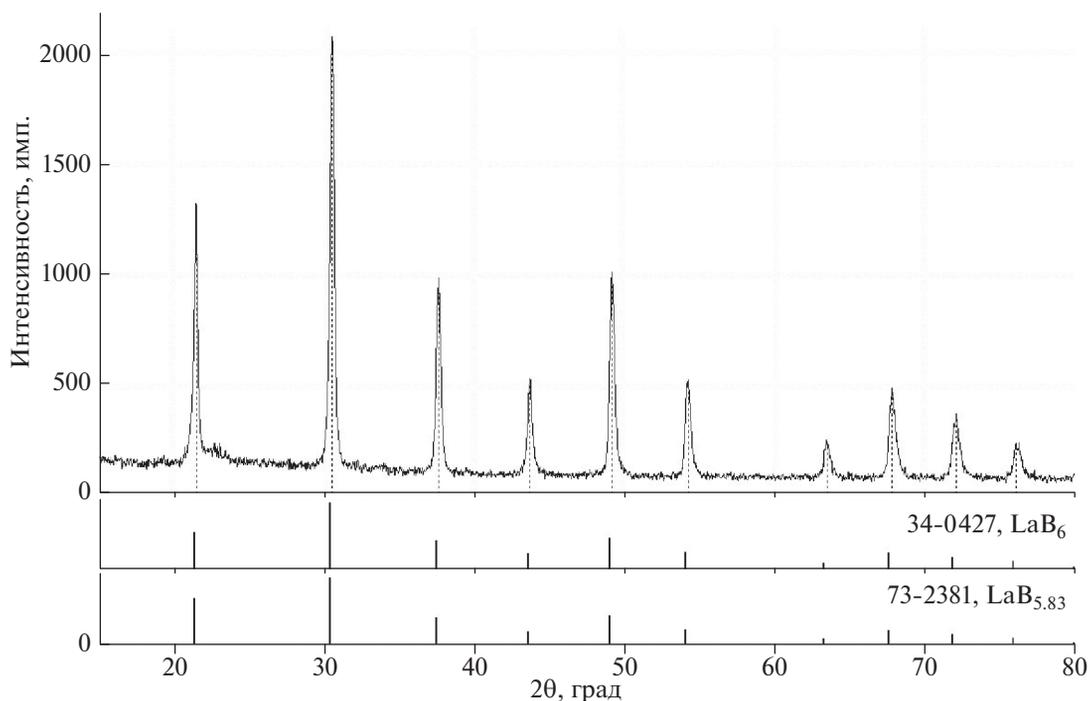


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма катодного осадка порошка  $\text{LaB}_6$ .

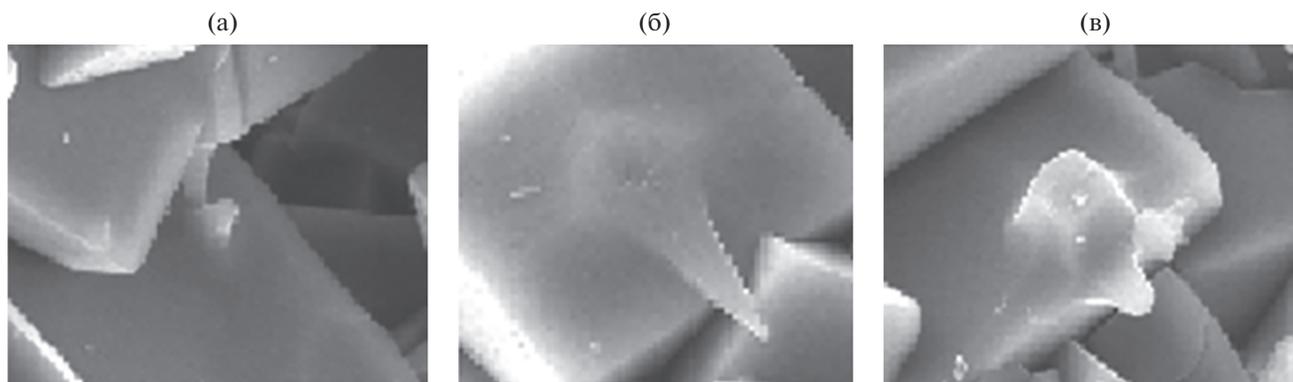


Рис. 4. Процесс зародышеобразования кристаллов гексаборида лантана: а – зародыш конусообразной формы, б – образование ребер направления, в – образование правильно ограненного кристалла.

териала, г;  $\tau = 2$  – время проведения опыта, ч;  $I = 8$  – сила тока, А.

Рентгенофазовый анализ выполнялся на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2200 методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2 (излучение медное, кремниевый монохроматор,  $2\theta - 15^\circ - 80^\circ$ , ширина щелей – 1 и 0.25 мм). Результаты анализа показали (рис. 3), что соотношение интенсивностей полностью совпало с данными PDF-2 для  $\text{LaB}_6$ . На дифрактограмме порошка дублет линий разрешается даже при малых углах  $2\theta$ , т.е. состав однородный.

По результатам химического анализа полученного порошка (табл. 2) видно, что содержание бора и лантана приблизительно равно стехиометриче-

Таблица 2. Результаты элементного анализа полученного порошка гексаборида лантана

Элемент	Содержание, ат. %
B	85.9
Ca	0.062
Fe	0.028
La	14
Al	0.01

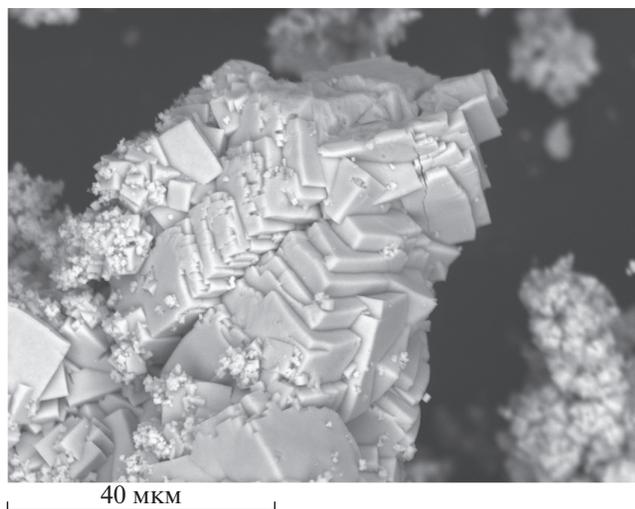


Рис. 5. Микрофотография полученного порошка  $\text{LaB}_6$  (РЭМ).

ской формуле  $\text{LaB}_6$ . При этом присутствие таких примесей, как алюминий и железо, объясняется тем, что эксперимент проводился в корундовом тигле, в котором присутствуют эти примеси.

Микроскопический анализ (рис. 5 и 6) показал, что динамика зарождения агломератов в основном происходит эпитаксиально, видны кристаллы, сросшиеся по плоскостям спайности (двойниковая ориентация). На гранях зарождаются кристаллы, имеющие как такую же ориентацию, так и отличающуюся, но кристаллографически связанную. При этом соединение отдельных кристаллов по спайности не является прочным, поскольку наблюдается дробление агломератов в ходе ультразвуковой обработки. Установлено, что зародышеобразование протекает по различным механиз-

мам, когда форма образующегося кристалла может быть правильной (ограниченной) и неправильной – в виде конусов.

На боковых поверхностях зародышей, исходно имеющих конусообразную форму, образуются ребра направления, которые кристаллографически связаны с подложкой. Этот процесс в итоге приводит к формированию кубически ограниченного кристалла. На рис. 4 показаны стадии трансформации конусообразного зародыша. Нельзя исключить, что все кристаллы образуются именно по вышеописанному многостадийному механизму.

На рис. 5 видно, что грани неровные, несовершенные, ширина всего агломерата около 50 мкм.

Гранулометрический анализ (рис. 6) показал, что размер полученного порошка находится в интервале от 2 мкм до 1 мм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы недостатки существующих способов синтеза гексаборида лантана и предложен новый сравнительно дешевый хлоридно-оксидный электролит, отличающийся отсутствием коррозионно-активных фторидных компонентов.

Выбраны оптимальные параметры по температуре, составу электролита и плотности тока.

Экспериментально показана возможность синтеза гексаборида лантана путем непрерывного первичного электровосстановления на инертной подложке из хлоридно-оксидного расплава.

Элементный анализ показал, что чистота порошка составляет ~99.9 ат. % по  $\text{LaB}_6$ .

Показано, что полученные частицы имеют правильную кубическую морфологию.

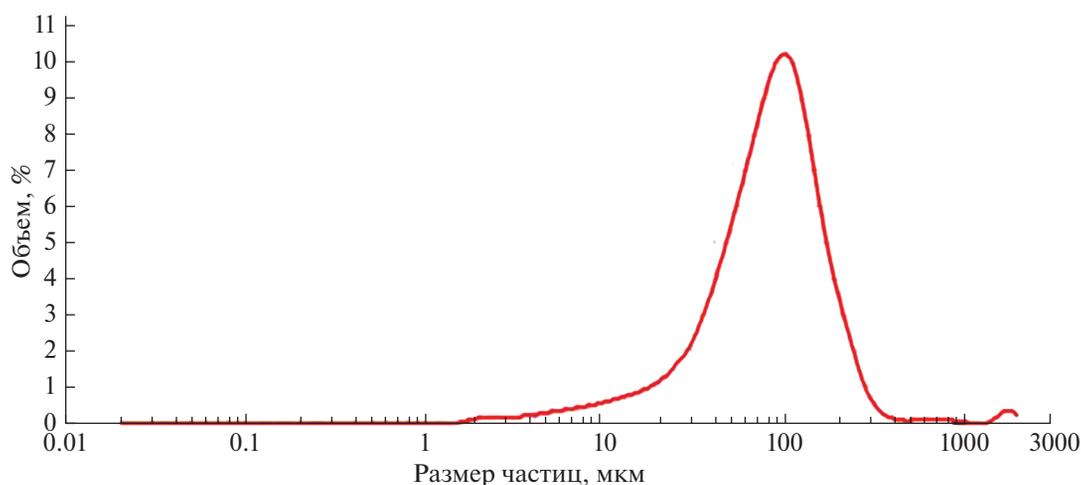


Рис. 6. Результаты гранулометрического анализа полученного порошка гесаборида лантана.

Основная часть полученного после отмывки гексаборида лантана имеет размеры от 10 до 300 мкм.

Предложен механизм формирования гексаборидов из хлоридно-оксидного расплава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Segawa K., Tomita A., Iwashita K., Kasaya M., Suzuki T., Kunii S.* Electronic and Magnetic Properties of Heavy Rare-Earth Hexaboride Single Crystals // *J. Magn. Magn. Mater.* 1992. V. 104. № 2. P. 1233–1234. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90563-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90563-4)
2. *Perkins C.L., Trenary M.* X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of the Initial Oxygen Adsorption Sites on the LaB<sub>6</sub> Surface // *Surf. Sci.* 1999. V. 423. № 1. P. 222–228. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00936-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00936-4)
3. *Chen C.-M., Zhou W.-C., Zhang L.-T.* Oriented Structure and Crystallography of Directionally Solidified LaB<sub>6</sub>–ZrB<sub>2</sub> Eutectic // *J. Am. Ceram. Soc.* 1998. V. 81. № 1. P. 237–240. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02323.x>
4. *Taran A., Voronovich D., Plankovskyy S., Paderno V., Filipov V.* Review of LaB<sub>6</sub>, Re-W Dispenser, and BaHfO<sub>3</sub>-W Cathode Development // *IEEE Trans. Electron Devices.* 2009. V. 56. № 5. P. 812–817. <https://doi.org/10.1109/TED.2009.2015615>
5. *Goebel D., Chu E.* High-Current Lanthanum Hexaboride Hollow Cathode for High-Power Hall Thrusters // *J. Propul. Power.* 2013. V. 30. № 1. P. 35–40. <https://doi.org/10.2514/1.B34870>
6. *Hasan M., Sugo H., Kisi E.* Low Temperature Carbothermal and Boron Carbide Reduction Synthesis of LaB<sub>6</sub> // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 578. P. 176–182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.008>
7. *Wang L., Xu L., Ju Z., Qian Y.* A Versatile Route for the Convenient Synthesis of Rare Earth and Alkaline Earth Hexaborides in Mild Temperatures // *CrystEngComm.* 2010. № 12. P. 3923–3928.
8. *Kamaludeen M., Selvaray I., Visuvasan A., Jayavel R.* LaB<sub>6</sub> Crystals from Fused Salt Electrolysis // *J. Mater. Chem.* 1998. № 8. P. 2205–2207. <https://doi.org/10.1039/A802895H>
9. *Uchida K.* Cathodic Behavior in the Electrodeposition of LaB<sub>6</sub> // *Surf. Technol.* 1978. V. 7. № 2. P. 137–143. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(78\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0376-4583(78)90006-7)
10. *Bukatova, G., Kuznetsov S.* Electrosynthesis of Gadolinium Hexaboride Nanotubes // *J. Electrochem. Commun.* 2005. V. 7. № 6. P. 637–641. <https://doi.org/10.1016/j.jelecom.2005.04.003>
11. *Bukatova G., Kuznetsov S., Gaune-Escard M.* Electrochemical Synthesis of Rare-Earth Metal (Eu, Nd) Borides in Molten Salts // *Russ. J. Electrochem.* 2007. V. 43. № 8. P. 929–935. <https://doi.org/10.1134/S1023193507080113>
12. *Kushkhov H., Mukozheva R., Vindizheva M., Abazova A., Tlenkopachev M.* Electrochemical Synthesis of CeB<sub>6</sub> Nanotubes // *J. Mater. Sci. Chem. Eng.* 2014. № 2. P. 57–62. <https://doi.org/10.4236/msce.2014.210010>
13. *Chernov Ya., Filatov E., Shurov N., Smolenski V., Tkachev N.* Synthesis of Calcium Hexaboride by Electrolysis of Molten Salt // *Metall. Mater. Trans. B.* 2019. V. 50. № 4. P. 1745–1751. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01626-9>
14. *Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Закирьянова И.Д., Каримов К.Р., Антонов Б.Д.* Взаимодействие в системе CaCl<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO в расплавленном состоянии // *Расплавы.* 2015. № 6. С. 58–66.
15. *Барaboшкин А.Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976. 280 с.
16. *Alper A.M.* Theory, Principles, and Techniques of Phase Diagrams // N. Y.; L.: Academ. Press, 1970. 280 p.
17. *Галахов Ф.Я.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. М.: Наука, 1985. 284 с.

УДК 54.057539.219.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РОСТА ВЕРТИКАЛЬНЫХ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПЛАНАРНЫХ ПОДЛОЖКАХ И АЛГОРИТМА ВЫЧИСЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДАННОГО ПРОЦЕССА

© 2021 г. С. В. Булярский<sup>1</sup>\*, А. В. Лакалин<sup>1</sup>, М. С. Молоденский<sup>1</sup>, А. А. Павлов<sup>1</sup>, Р. М. Рязанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук,  
Ленинский пр., 32А, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Научно-производственный комплекс “Технологический центр”,  
пл. Шокина, 1, стр. 7, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

\*e-mail: bulyar2954@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2020 г.

После доработки 10.09.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Разработана физико-математическая модель роста углеродных нанотрубок и проведено сопоставление расчетов по этой модели с экспериментом. Экспериментальное выращивание массивов углеродных нанотрубок осуществлялось CVD-методом в потоке ацетилена, аммиака и аргона при температурах от 550 до 950°C. В качестве катализатора использовалась пленка никеля толщиной 4 нм на поверхности нитрида титана. Модель учитывает пиролиз углеводородов на поверхности наночастицы катализатора, формирование барьерного слоя на его поверхности, который замедляет и останавливает рост массива нанотрубок, взаимодействие вещества буферного слоя с углеродом в наночастице катализатора. При разработке модели рассмотрены механизмы протекания отдельных процессов и получены температурные зависимости кинетических коэффициентов, которые описывают рост нанотрубок. Именно эти зависимости обусловили хорошее совпадение расчетов с экспериментом.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, наночастица катализатора, кинетика роста, физико-математическая модель

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010012

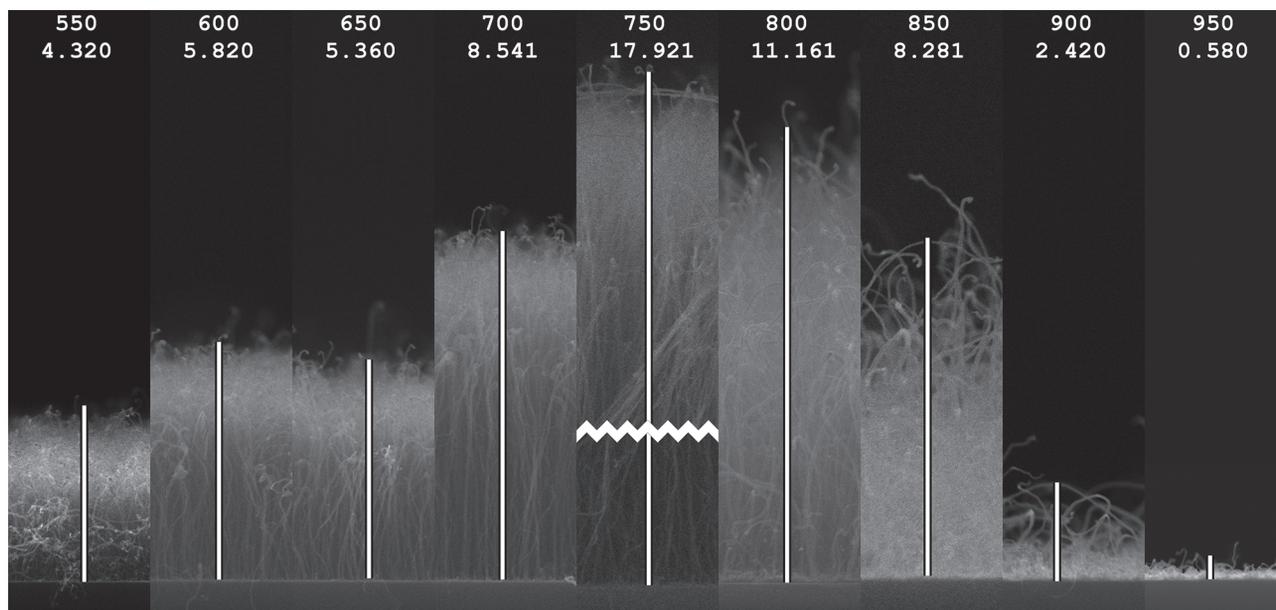
### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко ведутся работы по синтезу вертикальных массивов углеродных нанотрубок (УНТ) на кремниевых подложках, подготовленных методами планарной технологии [1]. Это связано с перспективами создания на их основе устройств нанoeлектроники. Многочисленные эксперименты показывают тесную связь технологии синтеза со свойствами синтезированного массива УНТ и устройств на их основе. Поэтому надо понимать физико-химические механизмы, которые сопровождают рост массивов УНТ на кремниевых подложках.

Для синтеза используются подложки кремния, покрытые буферным слоем толщиной от 10 до 50 нм. Буферный слой чаще всего состоит из титана или нитрида титана, которые обладают проводящими свойствами [2]. В качестве катализатора используются, как правило, переходные металлы, которые наносятся на буферный слой в виде однокомпонентных или многокомпонент-

ных покрытий [2–4]. Источником углерода являются ацетилен, метан, закись углерода и другие углеводороды. Таким образом, термодинамическая система, в которой растет массив УНТ, насчитывает большое количество компонентов, которые в процессе синтеза находятся в различных фазовых состояниях: газообразном, жидком и твердом. Соответственно, сам процесс синтеза состоит из ряда физико-химических процессов: пиролиза углеводородов, диффузии в газовой и жидкой фазах, растворения атомов в материале катализатора, пересыщения катализатора углеродом с последующим распадом твердого раствора на поверхности катализатора в виде растущей УНТ и других не менее важных процессов, которые оказывают влияние на кинетику роста нанотрубок [5, 6].

Обсуждение механизмов, которые сопровождают синтез УНТ, проводится достаточно широко [7–11]. Однако в большинстве случаев приводятся данные об условиях роста и результаты, к которым они приводят. Явления, сопровождающие рост нанотрубок, обсуждаются, как правило,



**Рис. 1.** Изображения массивов вертикальных нанотрубок, полученных при различных температурах синтеза (в верхней части каждого изображения указаны температура в °С и высота массива в мкм).

в общем плане без необходимых вычислений. Существенно меньше работ посвящено моделированию механизмов роста [5, 6, 12–16]. Наиболее подробный анализ кинетики роста проведен в [5, 6, 16]. Однако и в этих работах некоторые параметры процессов подбираются путем сопоставления теоретической модели с экспериментальными результатами, что не всегда обосновано в полной мере.

Целью данной работы являются разработка и апробация модели роста массивов УНТ на планарных подложках с тонкопленочными катализаторами, которая опирается на систему кинетических уравнений, описывающих процесс синтеза нанотрубок, а также нахождение алгоритмов определения кинетических коэффициентов этих процессов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫРАЩИВАНИЕ ВЕРТИКАЛЬНЫХ МАССИВОВ УНТ

Для анализа кинетики синтеза выбрана типовая система роста вертикальных массивов, а именно: тонкая пленка катализатора на кремниевой проводящей подложке с проводящим буферным слоем, которая является основой создания планарных нанoeлектронных устройств с применением УНТ.

Формирование наночастиц катализатора и синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проводились на установке Nanofab 800 Agile. Пленки нитрида титана и никеля толщиной 20 и 4 нм наносились последовательно магне-

тронным способом на окисленные кристаллы кремния SiO<sub>2</sub>/Si (толщина слоя оксида кремния 200 нм). Установка позволяла контролируемо изменять общее давление в реакционной камере и потоки рабочих газов, причем каждого газа в отдельности. Эксперименты по росту вертикальных массивов нанотрубок проводились при следующих условиях. Формирование наночастиц катализатора осуществлялось при температуре 700 °С в течение 20 мин в потоке аргона и аммиака. Синтез УНТ проходил в потоке смеси аргона, ацетилена и аммиака без включения плазмы в диапазоне температур от 550 до 950 °С через каждые 50 °С. В каждом случае длительность синтеза составляла 10 мин. Изображения массивов вертикальных нанотрубок, полученных при различных температурах синтеза, показаны на рис. 1.

На рис. 2 представлена морфология растущих нанотрубок в виде изображений просвечивающего электронного микроскопа.

Наиболее совершенная структура нанотрубок наблюдается при температурах синтеза 700 и 750 °С, при более низких температурах нанотрубки содержат большое количество дефектов, а при 800 и 850 °С наблюдаются процессы двойникования.

На рис. 3 показаны зависимости высоты массива и объема массива УНТ от температуры роста при общем давлении в реакторе 2 мм рт. ст. и потоках газов ацетилена, аргона, аммиака  $J_{C_2H_2} = J_{Ar} = J_{NH_3} = 100 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Максимальные высоты массивов и количество углерода в них достигаются в области температур от 720 до 780 °С.

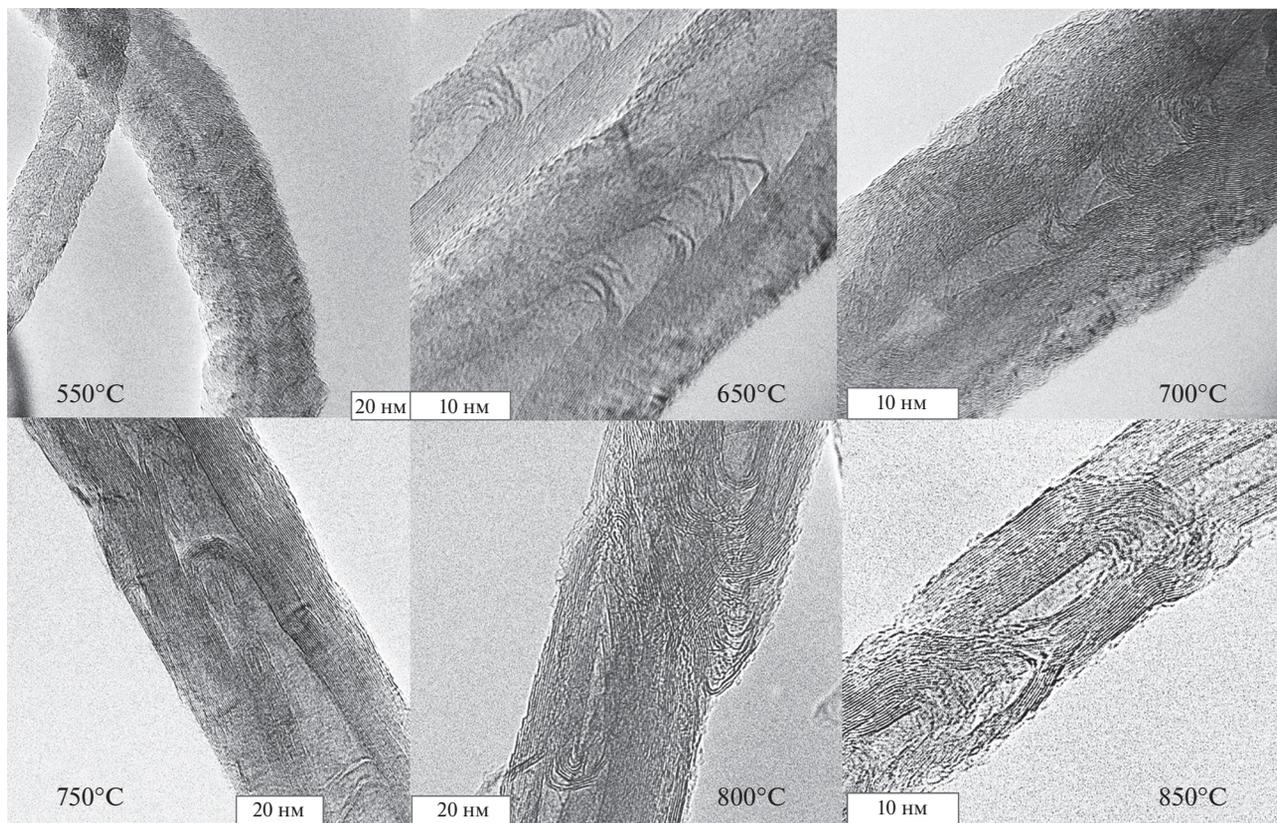


Рис. 2. Морфология синтезированных УНТ, полученных при различных температурах синтеза.

На рис. 4 представлена зависимость диаметра нанотрубок от температуры синтеза. С ростом температуры диаметр нанотрубок растет, что обусловлено увеличением количества углерода, поступающего в катализатор. При температурах выше 800°C буферный слой, состоящий из аморфного углерода и карбида титана, нарастает быстрее. Это тормозит поступление углерода в расплав катализатора и растущую трубку, поэтому ее диаметр уменьшается.

Представленные базовые эксперименты сравнивались с расчетами, которые приведены ниже.

#### МОДЕЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УНТ

При разработке модели процессов каталитического синтеза УНТ принимались во внимание процессы, происходящие в газовой фазе, на поверхности наночастицы катализатора, растворение углерода в поверхностном расплавленном слое наночастицы катализатора, пересыщение расплава с распадом твердого раствора, приводящим к росту УНТ на поверхности катализатора, взаимодействие углерода с титаном, который находится в расплаве наряду с никелем, с образованием

карбида титана. На рис. 5 схематично показаны основные процессы, протекающие на поверхности и внутри каталитической наночастицы, рассматриваемые в предлагаемой модели. Эти процессы описываются системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{C_2H_2}^S}{dt} = & \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2} \exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right) \times \\ & \times S_0 \left( 1 - \frac{N_{C_2H_2}^S}{\alpha_{C_2H_2} S_0 n_{mC_2H_2}} - \frac{N_{C_4H_4}^S}{\alpha_{C_4H_4} S_0 n_{mC_4H_4}} - \right. \\ & \left. - \frac{N_{TiC}^S}{\alpha_{TiC} S_0 n_{mTiC}} - \frac{N_L}{\alpha_L S_0 n_{mL}} - \frac{N_C}{\alpha_C S_0 n_{mC}} \right) - \\ & - k_{C_2H_2}^{cat} N_{C_2H_2}^S; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{dN_{C_4H_4}^S}{dt} = & \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_4H_4}}} n_{C_4H_4} \exp\left(-\frac{E_{aC_4H_4}}{k_B T}\right) \times \\ & \times S_0 \left( 1 - \frac{N_{C_2H_2}^S}{\alpha_{C_2H_2} S_0 n_{mC_2H_2}} - \frac{N_{C_4H_4}^S}{\alpha_{C_4H_4} S_0 n_{mC_4H_4}} - \right. \\ & \left. - \frac{N_{TiC}^S}{\alpha_{TiC} S_0 n_{mTiC}} - \frac{N_L}{\alpha_L S_0 n_{mL}} - \frac{N_C}{\alpha_C S_0 n_{mC}} \right) - \\ & - k_{C_4H_4}^{cat} N_{C_4H_4}^S; \end{aligned} \quad (2)$$

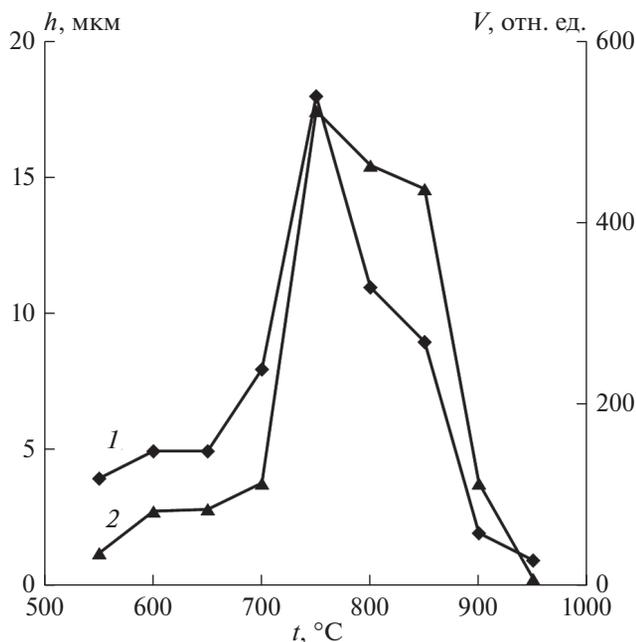


Рис. 3. Зависимости высоты (1) и объема (2) массива УНТ от температуры синтеза.

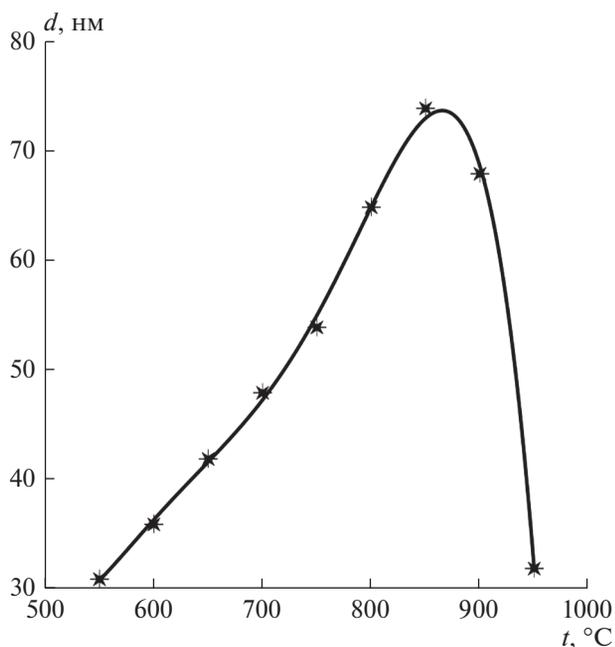


Рис. 4. Зависимость диаметра УНТ от температуры синтеза: точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация.

$$\frac{dN_C}{d\tau} = k_{C_2H_2}^{cat} N_{C_2H_2}^S + k_{C_4H_4}^{cat} N_{C_4H_4}^S - k_{cl} N_C - k_{sb} N_C; \quad (3)$$

$$\frac{dN_L}{d\tau} = k_{cl} N_C; \quad (4)$$

$$\frac{dN_B}{d\tau} = k_{sb} N_C - k_r N_B - k_{TiC} N_B N_{Ti}; \quad (5)$$

$$\frac{dN_{TiC}^S}{d\tau} = k_{TiC} N_B N_{Ti}; \quad (6)$$

$$\frac{dN_T}{d\tau} = k_r N_B; \quad (7)$$

$$N_{Ti}(\tau) = N_{Ti}^0 - N_{TiC}^S(\tau); \quad (8)$$

с начальными условиями:

$$\begin{aligned} N_{C_2H_2}^S(0) = 0, \quad N_{C_4H_4}^S(0) = 0, \quad N_{TiC}^S(0) = 0, \\ N_C(0) = 0, \quad N_L(0) = 0, \quad N_B(0) = 0, \\ N_T(0) = 0, \quad N_{Ti}(0) = N_{Ti}^0. \end{aligned}$$

Здесь  $N_{C_2H_2}^S$  – число молекул ацетилена  $C_2H_2$ , осевших на поверхности каталитической наночастицы;  $N_{C_4H_4}^S$  – число молекул винилацетилена  $C_4H_4$ , осевших на поверхности каталитической наночастицы;  $N_{Ti}$  – количество атомов титана внутри каталитической наночастицы;  $N_{Ti}^0$  – начальное количество атомов титана внутри каталитической наночастицы;  $N_{TiC}^S$  – количество молекул карбида титана TiC в твердой фазе на поверхности каталитической наночастицы;  $k_{TiC}$  – коэффициент образования молекул карбида титана;  $N_C$  – число атомов углерода на поверхности каталитической наночастицы, появившихся в результате каталитического разложения молекул ацетилена и винилацетилена;  $N_L$  – число атомов углерода, попавших в углеродистый слой на поверхности каталитической наночастицы;  $N_B$  – количество атомов углерода в неупорядоченном поверхностном слое толщиной  $\Delta_m$ ;  $N_T$  – число атомов углерода, попадающих в нанотрубку из неупорядоченного поверхностного слоя;  $n_{mC_2H_2}$  – поверхностная плотность монослоя молекул ацетилена на поверхности каталитической наночастицы (количество атомов на  $1 \text{ cm}^2$ );  $\alpha_{C_2H_2}$  – число монослоев (полагается  $\alpha_{C_2H_2} = 1$ );  $n_{mC_4H_4}$  – поверхностная плотность монослоя молекул винилацетилена  $C_4H_4$  на поверхности каталитической наночастицы;  $\alpha_{C_4H_4}$  – число монослоев (полагается  $\alpha_{C_4H_4} = 1$ );  $n_{mTiC}$  – поверхностная плотность монослоя молекул карбида титана на поверхности каталитической наночастицы;  $\alpha_{TiC}$  – число монослоев (полагается  $\alpha_{TiC} = 1$ );  $n_{mC}$  – поверхностная плотность монослоя атомов свободного углерода на поверхности каталитической наночастицы,  $\alpha_C$  – число монослоев (полагается  $\alpha_C = 1$ );  $n_{mL}$  – поверхностная плотность монослоя атомов углерода в углеродистом слое на поверхности каталитической наночастицы,  $\alpha_L$  – число монослоев (полагается  $\alpha_L = 1$ );  $S_0 = 2\pi R^2$  – площадь поверх-

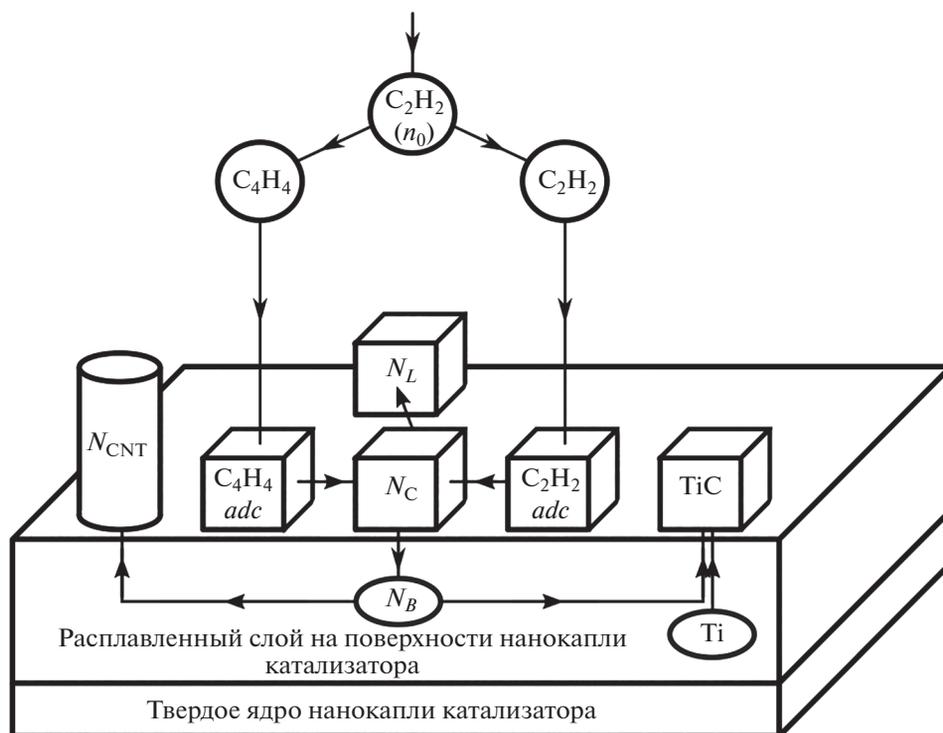


Рис. 5. Основные процессы, протекающие на поверхности и внутри каталитической наночастицы при синтезе УНТ, рассматриваемые в предлагаемой модели.

ности каталитической наночастицы (полусферы);  $R$  – радиус каталитической наночастицы;  $k_{TiC} N_B N_{Ti}$  – скорость образования карбида титана из атомов титана и углерода;  $k_{C_2H_2}^{cat} N_{C_2H_2}^S$  – скорость каталитического разложения молекул ацетилена;  $k_{C_4H_4}^{cat} N_{C_4H_4}^S$  – скорость каталитического разложения молекул винилацетилена.

Уравнения (1) и (2) системы описывают образование на поверхности катализатора буферного слоя, который состоит из ацетилена и винилацетилена, адсорбированных на поверхности катализатора, карбида титана ( $N_{TiC}^S$ ), который образуется из атомов титана и углерода, растворенных в катализаторе, аморфного углерода ( $N_L$ ) и свободного углерода ( $N_C$ ), образующихся в результате пиролиза углеводородов на поверхности катализатора. Адсорбированные углеводороды и свободный углерод способствуют росту УНТ, а аморфный углерод и карбид титана постепенно покрывают всю поверхность катализатора и препятствуют проникновению свободного углерода с поверхности в объем. В результате рост УНТ начинает замедляться.

Уравнение (3) описывает кинетику образования свободного углерода на поверхности катализатора, ур-е (4) – переход свободного углерода в

аморфный слой на поверхности катализатора, ур-е (5) описывает изменение количества углерода в расплаве катализатора, (6) – образование карбида титана, (7) – захват углерода из катализатора в нанотрубку, ур-е (8) – баланс титана между его расплавом и карбидом.

Рассмотрим более подробно смысл кинетических коэффициентов, которые входят в уравнения, и оценим их величину.

В расплаве никеля растворяется углерод, который образуется при пиролизе ацетилена на поверхности катализатора. Расплав никеля взаимодействует с буферным слоем из нитрида титана, в результате чего титан растворяется в нем. Доля растворенного титана в расплаве никеля может достигать 10% [17]. Растворимость азота в твердом и жидком никеле незначительна, и его доля в расплаве составляет менее 0.0018% [17]. Поэтому последний процесс не учитывается.

Ацетилен в газовой фазе демонстрирует высокую склонность к полимеризации продуктов пиролиза [18]. При этом эффективность термического разложения ацетилена существенно ниже, чем эффективность пиролиза на катализаторе, энергия активации которого 0.6 эВ [19]. Она меньше энергии пиролиза в газовой фазе практически в три раза. Поэтому при расчетах мы будем принимать во внимание только пиролиз на ката-

лизаторе. В продуктах термического пиролиза в газовой фазе преобладают полимерные молекулы [18]. Как показывают экспериментальные результаты работы [18], концентрация винилацетилена в газовой смеси реактора при температурах синтеза УНТ не превышает 10% от концентрации ацетилена. Ацетилен и винилацетилен, которые в газовой фазе содержатся в наибольших количествах [18], адсорбируются на поверхности катализатора. Они участвуют в выделении свободного углерода и росте нанотрубок, поэтому в дальнейшем будем называть их реакционными. Энергии адсорбции составляют  $E_{aC_2H_2} = 0.2$  эВ для ацетилена и  $E_{aC_4H_4} = 0.5$  эВ [20] для винилацетилена. Газы в реакторе можно считать идеальными, так как общее давление в системе не превышает 2 мм рт. ст. Поэтому число столкновений молекул газов с поверхностью катализатора рассчитывается на основании формул классической молекулярной физики. Тогда вероятность адсорбции молекул на наночастице катализатора принимает вид

$$P_{C_2H_2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2} \exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right),$$

$$P_{C_4H_4} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_4H_4}}} n_{C_4H_4} \exp\left(-\frac{E_{aC_4H_4}}{k_B T}\right), \quad (9)$$

где  $T$  – абсолютная температура,  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $m_{C_2H_2}$ ,  $m_{C_4H_4}$  – массы молекулы ацетилена и винилацетилена соответственно;  $n_{C_2H_2}$ ,  $n_{C_4H_4}$  – концентрации этих молекул в газовой фазе.

Вероятность адсорбции  $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2} \times \exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right)$  имеет следующий физический смысл. Как известно, в идеальном газе количество ударов молекул о стенку в единицу времени на единицу поверхности равно  $\nu = \frac{n \langle v \rangle}{4}$ , где  $n$  – концентрация молекул в газе,  $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$  – средняя скорость теплового движения молекулы. Поэтому произведение  $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{C_2H_2}}} n_{C_2H_2}$  равно количеству ударов молекул ацетилена на единицу поверхности каталитической наночастицы в единицу времени. Множитель  $\exp\left(-\frac{E_{aC_2H_2}}{k_B T}\right)$  характеризует вероятность адсорбции одной молекулы ацетилена на каталитической наночастице. Таким образом, вероятность адсорбции равна количеству молекул ацетилена, “прилипающих” к единице поверхности каталитической наночастицы в еди-

ницу времени. Умножив вероятность адсорбции на площадь открытой части поверхности каталитической наночастицы  $S_0 \left(1 - \frac{N_{C_2H_2}^S}{\alpha_{C_2H_2} S_0 n_{mC_2H_2}} - \frac{N_{C_4H_4}^S}{\alpha_{C_4H_4} S_0 n_{mC_4H_4}} - \frac{N_{TiC}^S}{\alpha_{TiC} S_0 n_{mTiC}} - \frac{N_L}{\alpha_L S_0 n_{mL}} - \frac{N_C}{\alpha_C S_0 n_{mC}}\right)$ , получим количество молекул ацетилена, “прилипающих” ко всей наночастице катализатора в единицу времени. Аналогичные соотношения имеют место и для молекул винилацетилена.

Рассмотрим процессы на поверхности катализатора. В первую очередь происходит дегидрогенизация молекул ацетилена и винилацетилена в результате их каталитического разложения, кинетические коэффициенты которых имеют вид:

$$k_{C_2H_2}^{cat} = k_{C_2H_2}^{0cat} \exp\left(-\frac{E_{C_2H_2}^{cat}}{k_B T}\right),$$

$$k_{C_4H_4}^{cat} = k_{C_4H_4}^{0cat} \exp\left(-\frac{E_{C_4H_4}^{cat}}{k_B T}\right), \quad (10)$$

где  $k_{C_2H_2}^{0cat}$ ,  $k_{C_4H_4}^{0cat}$  – предэкспоненциальные множители;  $E_{C_2H_2}^{cat}$ ,  $E_{C_4H_4}^{cat}$  – энергии пиролиза реакционных газов на катализаторе. Для ацетилена  $E_{C_2H_2}^{cat} = 0.6$  эВ [20], а для винилацетилена  $E_{C_4H_4}^{cat} = 1.6$  эВ.

Предэкспоненциальный множитель  $k_{C_2H_2}^{0cat}$  можно оценить исходя из изменения энтропии реакции образования атома углерода. Он пропорционален количеству адсорбированных атомов ацетилена, умноженному на энтропийный фактор. Константа равновесия реакции [21] выражается как

$$k_{C_2H_2}^{0cat} = \exp(-\Delta S_{C_2H_2}/k_B) n_{mC_2H_2} 2\pi R^2, \quad (11)$$

где  $\Delta S_{C_2H_2}$  – изменение энтропии в результате протекания химической реакции на катализаторе,  $2\pi R^2$  – свободная полусферическая площадь поверхности каталитической наночастицы радиуса  $R$  [22].

Реакцию с участием катализатора можно записать в виде  $C_2H_2 + 3Ni \leftrightarrow Ni_3C + C + H_2$ , энтропию химической реакции при средней температуре синтеза можно вычислить с помощью справочника [23]. Расчеты дают величину для энтропийного множителя  $\exp(-\Delta S_{C_2H_2}/k_B) = 6 \times 10^6$ , для аналогичного множителя винилацетилена получена величина  $2 \times 10^3$ .

Часть свободного углерода, который образовался на поверхности катализатора, растворяется в его объеме, а часть собирается в виде островков, которые образуют на поверхности аморфный уг-

леродистый слой. Кинетический коэффициент этого процесса

$$k_{cl} = A_{cl} \exp\left(-\frac{E_{cl}}{k_B T}\right), \quad (12)$$

где  $A_{cl}$  – предэкспоненциальный множитель кинетического коэффициента,  $E_{cl}$  – энергия миграции свободного углерода по поверхности катализатора и присоединения его к барьерному слою. В данной модели предполагается, что аморфный углеродистый слой является нерастворимым. Значение предэкспоненциального множителя  $A_{cl}$  было взято из [5]. Согласно данным этой работы, при  $T = 575^\circ\text{C}$  коэффициент равен  $k_{cl} = 3 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$  для  $E_{cl} = 0$ , отсюда  $A_{cl} = k_{cl}$ .

Для того чтобы вычислить коэффициент распределения ( $k_{rc}$ ), будем считать, что на границе между слоем свободного углерода и катализатором существует равновесие. В этом случае имеет место равенство химических потенциалов в твердой (слой углерода) и жидкой фазах (расплав на поверхности катализатора):

$$\begin{aligned} \mu_C^S &= \mu_C^0 + kT \ln\left(\frac{N_C}{N_C^{sat}}\right) = \\ &= \mu_C^L = \mu_C^0 + kT \ln(\gamma_C x_C^L), \end{aligned} \quad (13)$$

где  $\mu_C^0$  – химический потенциал углерода при равновесных условиях,  $\mu_C^S$  – химический потенциала свободного углерода на поверхности катализатора,  $\mu_C^L$  – химический потенциал углерода в расплаве,  $N_C^{sat}$  – максимальное число мест для размещения углерода на поверхности катализатора,  $\gamma_C$  – коэффициент активности, который характеризует взаимодействие атомов в регулярном растворе,  $x_C^L$  – доля атомов углерода в расплаве на поверхности катализатора. Максимальное число мест  $N_C^{sat}$  находим путем деления площади полусферы поверхности катализатора, контактирующей с газовой фазой, на площадь эффективного сечения атома углерода. Долю атомов углерода находим, разделив количество атомов углерода в расплаве на общее количество атомов:

$$x_C^L = \frac{a^3 N_B}{2\pi R^2 \Delta_m}, \quad (14)$$

где  $a$  – среднее расстояние между атомами в расплаве (для никелевого расплава  $a = 0.35 \text{ нм}$ ),  $\Delta_m$  – толщина расплавленного слоя на поверхности каталитической наночастицы [24] (полагалось  $\Delta_m = 10a$ ),  $R$  – средний радиус каталитической наночастицы.

Коэффициент активности вычисляется из ликвидуса двойной диаграммы С–Ni в области 0–10% углерода. В этой области уравнение ликвидуса имеет вид [25, 26]:

$$T_L = \frac{\Delta H_m^{Ni} + \theta(1 - x_C^L)^2}{\Delta S_m^{Ni} - R \ln(x_C^L) + b(1 - x_C^L)^2}, \quad (15)$$

где  $T_L$  – температура кривой ликвидуса расплава состава  $x_C^L$ ,  $\Delta H_m^{Ni}$  – энтальпия плавления никеля,  $\Delta S_m^{Ni}$  – энтропия плавления никеля,  $\theta$  и  $b$  – коэффициенты параметра взаимодействия атомов в расплаве,  $\Omega_C = \theta - bT$ . Этот параметр определяется из кривой ликвидуса расплава углерода в никеле:  $\Omega_C = -0.000691 T + 1.2 \text{ эВ}$ . Коэффициент активности вычисляется по формуле [25]:  $\ln \gamma_C = (1 - x_C^L)^2 \Omega_C / k_B T$ .

Из формул (13)–(15) получаем коэффициент распределения углерода в расплаве никеля

$$k_{rc} = \frac{N_B}{N_C} = \frac{\Delta_m}{n_{mC} a^3} \exp\left(-\frac{\Omega_C}{k_B T}\right), \quad (16)$$

где  $n_{mC} = 1/\sigma_C = 1.34 \times 10^{15} \text{ ат./см}^2$  – максимальная поверхностная плотность атомов углерода на поверхности каталитической наночастицы. Для того чтобы вычислить вероятность перехода частицы в объем катализатора  $k_{sb}$ , необходимо принять во внимание следующие факторы влияния поверхности на процесс растворения углерода. Во-первых, на растворимость углерода в наночастицах катализатора оказывает влияние поверхностная энергия наночастиц катализатора. В связи с этим выражение (16) необходимо умножить на вероятность преодоления атомом углерода поверхности кластера [27]. Во-вторых, атомы углерода колеблются с частотой, близкой к частоте фонона. Углерод на поверхности катализатора чаще всего находится в виде димеров. Поэтому для оценки частоты колебаний можно использовать модель колебаний одномерной цепочки одинаковых атомов  $\nu_C = \nu_0 / (2a_C) \approx 1 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}$ .

Кроме того, для растворения атома углерода в никеле без учета взаимодействия с поверхностью надо преодолеть энергию  $E_{rb} = 0.88 \text{ эВ}$ , которую можно вычислить из кривой солидуса двойной диаграммы Ni–C в области малых концентраций углерода. Окончательно для вероятности перехода частицы в объем катализатора получаем

$$\begin{aligned} k_{sb} &= \nu_C \frac{\Delta_m}{n_{mC} a^3} \exp\left(-\frac{\Omega_C}{k_B T}\right) \times \\ &\times \exp\left(-\frac{2a^3 \sigma}{R} \frac{1}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{rb}}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (17)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение каталитической наночастицы.

Помимо углерода, в расплавленном слое катализатора также присутствуют атомы титана, которые попадают в расплав из буферного слоя нитрида титана [2]. Углерод, проникая в катализатор, формирует карбиды никеля и титана. Карбид титана обладает высокой температурой плавления и является очень стабильным соединением, о чем свидетельствует большая теплота образования ( $-183$  кДж/К) и большое изменение свободной энергии при образовании из элементов ( $-236$  кДж/(К моль)) [28, 29]. Образование таких соединений идет активно и до полного истощения одного из компонентов. В отличие от карбида титана для карбида никеля эти величины малы, он легко разлагается на фронте формирования нанотрубки, поставляя углерод для ее роста. Так как углерод поступает в катализатор с поверхности, то именно на его поверхности формируется карбид титана, который первоначально образует островки. Эти островки входят в состав барьерного слоя, который препятствует дальнейшему поступлению углерода в каплю катализатора

$$k_{TiC} = v_{Ti} \frac{\Delta_m}{n_{mTi} a^3} \exp\left(-\frac{\Omega_{Ti}}{k_B T}\right) \times \exp\left(-\frac{2a^3 \sigma}{R k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{TiC}}{k_B T}\right). \quad (18)$$

Количество растворенного титана можно определить с помощью коэффициента распределения, который рассчитывается по двойной диаграмме Ni–Ti аналогично коэффициенту растворения углерода в никеле по формулам (13)–(15). Параметр взаимодействия, который вычислен из ликвидуса этой диаграммы, равен  $\Omega_{Ti} = -0.0001 T + 1.9$  эВ, энергия  $E_{TiC} = 2.8$  эВ.

Рост УНТ осуществляется в результате пересыщения расплава углеродом и распада раствора, снимающего состояние пересыщения, с выделением углерода на поверхности, где его атомы агрегируются в УНТ. Величина кинетического коэффициента, описывающего рост нанотрубки, имеет вид

$$k_i = 4\pi a D_C \frac{2\pi R / (1.5d_0)}{2\pi R^2 \Delta_m} \times \exp\left(-\frac{2a^3 \sigma}{R k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{CNT}}{k_B T}\right), \quad (19)$$

где  $D_C = 18.1 \exp\left(-\frac{0.62}{k_B T}\right)$  см<sup>2</sup>/с – коэффициент диффузии атомов углерода в никеле [30],  $d_0 = 0.144$  нм – расстояние между атомами углерода в УНТ, энергия присоединения углерода к растущей нанотрубке  $E_{CNT} = 2.45$  эВ. Отноше-

ние  $2\pi R / (1.5d_0)$  есть количество мест в УНТ, на которые могут встроиться атомы углерода, а  $\frac{2\pi R / (1.5d_0)}{2\pi R^2 \Delta_m}$  есть количество таких мест в единице объема расплава. Множитель 1.5 соответствует УНТ типа “кресло”. Для УНТ типа “зигзаг” этот множитель равен  $\sqrt{3} \approx 1.7$ , а для остальных типов УНТ он принимает значения из интервала между этими предельными случаями.

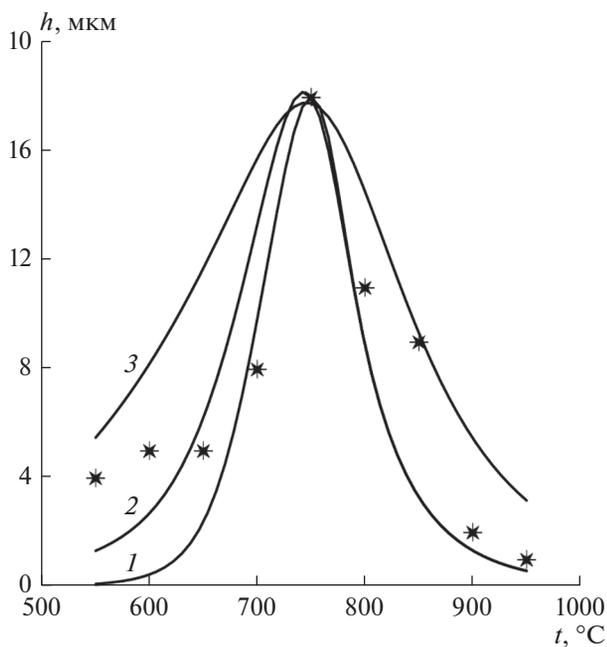
### РАСЧЕТ КИНЕТИКИ РОСТА НАНОТРУБОК

Для вычисления количества углерода, которое поступает в растущую трубку, надо решить систему уравнений (1)–(8).

В выражениях (1)–(9) присутствуют концентрации молекул ацетилен  $n_{C_2H_2}$  и винилацетилена  $n_{C_4H_4}$  в газовой фазе. Эти концентрации зависят от условий проведения синтеза УНТ и определяются технологическими параметрами: общим давлением смеси газов в реакторе  $p_{total}$  и расходами компонентов смеси  $J_{C_2H_2}, J_{Ar}, J_{NH_3}$  (см<sup>3</sup>/мин). Можно показать, что парциальное давление  $i$ -го компонента на входе в реактор  $p_{0i}^g$  можно оценить по выражению  $p_{0i}^g = \frac{M_i J_i}{\sum_{k=1}^m M_k J_k} p_{total}$ , где  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го компонента ( $i = C_2H_2, NH_3, Ar$ ). Тогда концентрация молекул ацетилен на входе реактора будет

$$n_{0 C_2H_2} = \frac{p_{0 C_2H_2}^g}{k_B T} = \frac{M_{C_2H_2} J_{C_2H_2}}{M_{C_2H_2} J_{C_2H_2} + M_{NH_3} J_{NH_3} + M_{Ar} J_{Ar}} \frac{p_{total}}{k_B T}. \quad (20)$$

В результате пиролитического разложения ацетилен в газовой фазе образуются различные соединения, например,  $C_4H_4, C_6H_6, C_2H_4, CH_4$  и др. [18]. В рассматриваемом диапазоне температур наибольшее количество углерода (до 5%) содержится в молекулах винилацетилен  $C_4H_4$ , а в остальных молекулах его значительно меньше. Поэтому из всех продуктов пиролиза в газовой фазе будем рассматривать только винилацетилен, пренебрегая остальными. Пусть в результате пиролиза доля атомов углерода во всех молекулах винилацетилен равна  $\eta_{C_4H_4} = 0.05$ . Соответственно, в оставшихся молекулах ацетилен доля углерода составит  $\eta_{C_2H_2} = 0.95$  ( $\eta_{C_2H_2} + \eta_{C_4H_4} = 1$ ). В одной молекуле ацетилен содержится  $z_{C_2H_2} = 2$  атома углерода, а в одной молекуле винилацети-



**Рис. 6.** Сравнение рассчитанных зависимостей высоты массива УНТ от температуры синтеза: 1 – расчет согласно предложенной модели по формулам (1)–(8), (10)–(12), (17)–(22); 2 – расчет согласно предложенной модели, когда предэкспоненциальные множители кинетических коэффициентов постоянны (значения зафиксированы при температуре 750°C); 3 – расчет согласно модели [5]; точки – экспериментальные данные.

лена –  $z_{C_4H_4} = 4$  атома. Тогда концентрация ацетилена в реакторе вблизи катализатора будет

$$n_{C_2H_2} = \frac{(2n_0 C_2H_2)\eta_{C_2H_2}}{z_{C_2H_2}}, \quad (21)$$

а концентрация винилацетилена –

$$n_{C_4H_4} = \frac{(2n_0 C_2H_2)\eta_{C_4H_4}}{z_{C_4H_4}}. \quad (22)$$

Формулы (20)–(22) позволяют рассчитать концентрации  $n_{C_2H_2}$  и  $n_{C_4H_4}$  в зависимости от значений параметров  $p_{total}$ ,  $J_{C_2H_2}$ ,  $J_{Ar}$ ,  $J_{NH_3}$ , которые задаются в процессе синтеза УНТ.

Формирование наночастиц катализатора на поверхности буферного слоя зависит от температуры. Поэтому в расчетах учитывалась экспериментальная зависимость диаметра каталитической наночастицы от температуры синтеза. Многочисленные результаты показывают, что средний диаметр нанотрубки примерно равен диаметру наночастицы катализатора [31–34]. В связи с этим при расчетах диаметр нанотрубки принимался равным диаметру каталитической наночастицы. Экспериментальная зависимость этого диаметра приведена на

рис. 4. Она аппроксимировалась аналитической функцией  $d(T)$ , которая учитывает поступление углерода в катализатор и его диффузию к месту образования нанотрубки, а затем применялась для вычисления радиуса нанотрубки.

На рис. 6 проведено сопоставление экспериментальной зависимости высоты массива УНТ от температуры синтеза в интервале температур 550–950°C и результатов расчетов. Кривая 1 – расчет согласно предлагаемой модели по формулам (1)–(8), (10)–(12), (17)–(22) в случае, когда предэкспоненциальные множители кинетических коэффициентов зависят от температуры. Для сравнения на рис. 6 приводится график, когда предэкспоненциальные множители кинетических коэффициентов постоянны (значения зафиксированы при температуре 750°C), – кривая 2. Видно небольшое различие в области низких температур, а в при высоких температурах кривые 1 и 2 практически совпадают. На рис. 6 также показаны расчеты высоты УНТ согласно модели Пурецкого [5] – кривая 3. Видно, что модель Пурецкого недостаточно точно описывает экспериментальные точки. По сравнению с кривыми 1 и 2 кривая 3 имеет бóльшую ширину на половине высоты.

Сопоставление расчетов с экспериментом позволяет сделать вывод, что температурные зависимости всех физических величин, входящих в уравнения модели, играют существенную роль для описания кинетики роста нанотрубок.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана физико-математическая модель роста УНТ. В отличие от моделей предыдущих авторов она включает взаимодействие вещества буферного слоя с углеродом в наночастицах катализатора, которое приводит к увеличению скорости образования барьерного слоя на поверхности катализатора и остановке роста массива нанотрубок. Кроме того, учтен ряд важных факторов, которые оказывают доминирующее влияние на рост нанотрубок. Это касается значений кинетических коэффициентов. Например, в работе [5], в которой разработана достаточно адекватная модель роста нанотрубок, большинство кинетических коэффициентов подбирались таким образом, чтобы расчеты наилучшим образом соответствовали экспериментальным результатам. Однако количество коэффициентов большое. Практика моделирования показывает, что этого согласия можно добиться различным сочетанием значений коэффициентов. Кроме того, механизмы протекания процессов, влияние различных факторов в реакционной камере остаются недостаточно ясными. Поэтому в данной работе последовательно применялся подход расчета кинетических коэффициентов исходя из модели протекающего процесса. При дальнейших расчетах коэффициенты не подгонялись. Та-

кой подход не только позволил вскрыть механизмы отдельных процессов, но и дал возможность выяснить температурные зависимости кинетических коэффициентов. В конечном итоге именно эти зависимости позволили достичь наилучшего согласия расчетов и экспериментов, что доказывают результаты, приведенные на рис. 6.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, проект № 0004-2019-0001, с использованием УНУ КУТГИ ИНМЭ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bulyarskiy S., Saurov A.* Doping of Carbon Nanotubes. Cham: Springer International Publishing, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-55883-7>
2. *Булярский С.В., Зенова Е.В., Лакалин А.В., Молоденский М.С., Павлов А.А., Тагаченков А.М., Терентьев А.В.* Влияние буферного слоя на формирование катализатора на основе тонкой пленки никеля для синтеза углеродных нанотрубок // ЖТФ. 2018. Т. 88. № 12. С. 1873–1879. <https://doi.org/10.21883/JTF.2018.12.46791.50-18>
3. *Hu M.H., Murakami Y., Ogura M., Maruyama S., Okubo T.* Morphology and Chemical State of Co-Mo Catalysts for Growth of Single-walled Carbon Nanotubes Vertically Aligned on Quartz Substrates // J. Catal. 2004. V. 225. № 1. P. 230–239. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.013>
4. *Громов Д.Г., Булярский С.В., Дубков С.В., Павлов А.А., Скорик С.Н., Трифонов А.Ю., Шулятьев А.С., Шамаман Ю.П., Кицюк Е.П., Дудин А.А., Сиротина А.П., Гаврилов С.А.* Встраиваемый в технологию процесс CVD-роста УНТ с использованием каталитических тонких пленок  $\text{Sn-Me-N-O}$  // Микроэлектроника. 2017. Т. 46. № 2. С. 83–90. <https://doi.org/10.7868/S054412691702003X>
5. *Puretzky A.A., Geohagan D.B., Jesse S., Ivanov I.N., Eres G.* In Situ Measurements and Modeling of Carbon Nanotube Array Growth Kinetics During Chemical Vapor Deposition // Appl. Phys. A. 2005. V. 81. P. 223–240. <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3256-7>
6. *Булярский С.В., Лакалин А.В., Павлов А.А., Дудин А.А., Кицюк Е.П., Еганова Е.М., Сиротина А.П., Шаманаев А.А.* Модель ограничения скорости роста углеродных нанотрубок на тонкопленочных катализаторах // ПЖТФ. 2017. Т. 43. № 8. С. 3–9. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2017.08.44528.16328>
7. *Dasgupta K., Joshi J.B., Banerjee S.* Fluidized Bed Synthesis of Carbon Nanotubes – A review // Chem. Eng. J. 2011. V. 171. P. 841–869. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.038>
8. *Kumar M., Ando Y.* Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: a Review on Growth Mechanism and Mass Production // J. Nanosci. Nanotechnol. 2010. V. 10. № 6. P. 3739–3758. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939>
9. *Tessonnier J.P., Su D.S.* Recent Progress on the Growth Mechanism of Carbon Nanotubes: A Review // Chem. Sus. Chem. 2011. V. 4. P. 824–847. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100175>
10. *Saraswat S.K., Sinha B., Pant K., Gupta R.B.* Kinetic Study and Modeling of Homogeneous Thermocatalytic Decomposition of Methane over a Ni–Cu–Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalyst for the Production of Hydrogen and Bamboo-shaped Carbon Nanotubes // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55. P. 11672–11680. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03145>
11. *Krasnikov D.V., Bokova-Sirosh S.N., Tsenduren T.O., Romanenko A.I., Obraztsova E.D., Volodin V.A., Kuznetsov V.L.* Influence of the Growth Temperature on the Defective Structure of the Multi-walled Carbon Nanotubes // Phys. Status. Solidi. (B). 2018. V. 255. P. 1700255-6. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700255>
12. *Snoeck J.-W., Froment G.F., Fowles M.* Kinetic Study of the Carbon Filament Formation by Methane Cracking on a Nickel Catalyst // J. Catal. 1997. V. 169. P. 250–262. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1635>
13. *Becker M.J., Xia W., Xie K., Dittmer A., Voelskow K., Turek Th., Muhler M.* Separating the Initial Growth Rate from the Rate of Deactivation in the Growth Kinetics of Multi-walled Carbon Nanotubes from Ethane over a Cobalt-based Bulk Catalyst in a Fixed-bed Reactor // Carbon. 2013. V. 58. P. 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.038>
14. *Gommes C., Blacher S., Bossuot Ch., Marchot P., Nagy J.B., Pirard J.-P.* Influence of the Operating Conditions on the Production Rate of Multi-walled Carbon Nanotubes in a CVD Reactor // Carbon. 2004. V. 42. P. 1473–1482. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.063>
15. *Shukrullah S., Mohamed N.M., Shaharun M.S., Naz M.Y.* Parametric Study on Vapor-Solid-Solid Growth Mechanism of Multi-walled Carbon Nanotubes // Mater. Chem. Phys. 2016. V. 176. P. 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.013>
16. *Douven S., Pirard S.L., Heyen G., Toye D., Pirard J.-P.* Kinetic Study of Double-Walled Carbon Nanotube Synthesis by Catalytic Chemical Vapor Deposition over an Fe–Mo/MgO Catalyst Using Methane as the Carbon Source // Chem. Eng. J. 2011. V. 175. P. 396–407. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.066>
17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3. Кн. I / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
18. *Khan R.U., Bajohr S., Graf F., Reimert R.* Modeling of Acetylene Pyrolysis under Steel Vacuum Carburizing Conditions in a Tubular Flow Reactor // Molecules. 2007. V. 12. № 3. P. 290–296. <https://doi.org/10.3390/12030290>
19. *Song Y., Laursen S.* Control of Surface Reactivity towards Unsaturated CAC Bonds and H over Ni-based Intermetallic Compounds in Semi-hydrogenation of Acetylene // J. Catal. 2019. V. 372. P. 151–162. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.018>
20. *Fahmi A., Santen R.A.* Density Functional Study of Acetylene and Ethylene Adsorption on Ni (111) // Surf.

- Sci. 1997. V. 371. P. 53–62.  
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(96\)00974-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(96)00974-0)
21. Жуховицкий А.А., Шварман Л.Ф. Физическая химия. М.: Металлургия, 1968. 550 с.
  22. Булярский С.В. Углеродные нанотрубки: технология, управление свойствами, применение. Ульяновск: Стрежень, 2011. 478 с.
  23. Волков А.И., Жареный И.М. Большой химический справочник. М.: Современная школа, 2005. 608 с.
  24. Samsonov V.M., Malkov O.A. Thermodynamic Model of Crystallization and Melting of Small Particles // *Centr. Eur. J. Phys.* 2004. V. 2. № 1. P. 90–103.  
<https://doi.org/10.2478/BF02476274>
  25. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия, 1968. 316 с.
  26. Булярский С.В., Светухин В.В. Физические основы управления дефектообразованием в полупроводниках. Ульяновск: УлГУ, 2002. 386 с.
  27. Булярский С.В., Кицюк Е.П., Лакалин А.В., Павлов А.А., Рязанов Р.М. Растворимость углерода в никелевом катализаторе при росте углеродных нанотрубок // *Микроэлектроника.* 2020. Т. 49. № 1. С. 27–32.  
<https://doi.org/10.31857/S0544126920010056>
  28. Смитлз К.Д. Металлы. Справочник. М.: Металлургия, 1980. 447 с.
  29. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. М.: Мир, 1966. 292 с.
  30. Siegel D.J., Hamilton J.C. Computational Study of Carbon Segregation and Diffusion within a Nickel Grain Boundary // *Acta Mater.* 2005. V. 53. P. 87–96.  
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.09.006>
  31. Самсонов В.М., Хашин В.А. Термодинамические подходы к проблеме фазового состояния наночастиц // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2007. Т. 9. № 4. С. 387–391.  
[http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_09\\_4\\_2007\\_010.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_09_4_2007_010.pdf)
  32. Seah C.-M., Chai S.-P., Ichikawa S., Mohamed A.R. Growth of Uniform Thin-walled Carbon Nanotubes with Spin-Coated Fe Catalyst and the Correlation between the Pre-Growth Catalyst Size and the Nanotube Diameter // *J. Nanopart. Res.* 2013. V. 15. № 1. P. 1371–10.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-012-1371-x>
  33. Steplewska A., Borowiak-Palen E. Study on the Effect of the Metal-support (Fe-MgO and Pt-MgO) Interaction in Alcohol-CVD Synthesis of Carbon Nanotubes // *J. Nanopart. Res.* 2011. V. 13. № 5. P. 1987–1994.  
<https://doi.org/10.1007/s11051-010-9952-z>
  34. Boskovic G., Ratkovic S., Kiss E., Geszti O. Carbon Nanotubes Purification Constrains Due to Large Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Particles Encapsulation // *Bull. Mater. Sci.* 2013. V. 36. № 1. P. 1–7.  
<https://www.ias.ac.in/article/fulltext/boms/036/01/0001-0007>

УДК 669.295:621.762.242+536-34

## КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА

© 2021 г. В. М. Орлов<sup>1</sup>, \*, М. В. Крыжанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт 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: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 18.06.2020 г.

После доработки 22.07.2020 г.

Принята к публикации 03.08.2020 г.

Исследован процесс восстановления  $TiO_2$  и  $CaTiO_3$  в смеси с кальцием в атмосфере аргона и вакууме, в интервале температур 1023–1123 К. Определена адиабатическая температура реакций восстановления в зависимости от избытка кальция и начальной температуры шихты. Показано, что присутствие на частицах кальция тонкой пленки  $CaCl_2$  и использование в качестве прекурсора титаната способствуют ускорению процесса восстановления. С использованием в качестве прекурсора  $CaTiO_3$  и кальция, активированного  $CaCl_2$ , после выдержки при температуре 1073 К в течение 6 ч получены порошки титана с содержанием кислорода 0.5 мас. % и удельной поверхностью 1.2 м<sup>2</sup>/г.

**Ключевые слова:** титан, порошок, кальциетермическое восстановление, диоксид титана, титанат кальция, хлорид кальция, адиабатическая температура

DOI: 10.31857/S0002337X20120131

### ВВЕДЕНИЕ

Восстановление диоксида титана кальцием протекает по экзотермической реакции:



Обычно восстановление проводят при температуре 1273–1473 К. В этих условиях сродство кальция к кислороду около 120 ккал/г-атом [1]. Однако следует учитывать, что титан с кислородом образуют твердый раствор с широкой областью концентрации последнего [2]. Стабильность твердого раствора Ti–O увеличивается со снижением в нем содержания кислорода [3], поэтому возможности получения титана с низким содержанием кислорода ограничены. При содержании в твердом растворе 0.07% кислорода и температуре 1273 К термодинамический потенциал образования связи титан–кислород практически равен таковому для CaO. На практике в шихту восстановления добавляют значительное количество хлорида кальция, достаточное для растворения в его расплаве образовавшегося CaO. Удаление из зоны реакции оксида кальция способствует снижению содержания кислорода в порошке титана.

В работе [4] исследовали восстановление порошка диоксида титана разной крупности. Восстановление вели в расплаве  $CaCl_2$  при температуре

1173 К. По мнению авторов, процесс протекает ступенчато с образованием на промежуточных стадиях низших оксидов титана  $Ti_2O_3$ ,  $TiO$ ,  $Ti_2O$ ,  $Ti_3O$  и  $Ti_6O$ . Кроме того, при неполном восстановлении в порошке может присутствовать  $CaTiO_3$ , образующийся в результате взаимодействия продукта реакции CaO с остатками  $TiO_2$ . В процессе восстановления произошло значительное уменьшение поверхности, которая у исходного  $TiO_2$  составляла 120.3 м<sup>2</sup>/г, а у порошка титана – всего 1.794 м<sup>2</sup>/г. Содержание кислорода в порошке титана 0.42 мас. %.

Восстановление  $TiO_2$  парами кальция исследовали в работах [5–9]. Восстановлению подвергали предварительно изготовленные брикеты из смеси  $TiO_2$  и  $CaCl_2$ . Восстановление брикетов из  $TiO_2$  со средним размером частиц 0.2 мкм при 1173 К завершилось полностью через 6 ч. Размер частиц титана 1–2 мкм [6]. В работах [7–9] исследовали восстановление таблеток, спрессованных из смеси хлорида кальция и  $TiO_2$  в разных соотношениях. Процесс вели в вакууме 8–20 Па при температуре 1273 К. Оптимальное отношение  $CaCl_2 : TiO_2$  по массе – 1 : 2. В качестве промежуточных продуктов реакции авторы наблюдали низшие оксиды титана и титанат  $CaTiO_3$ . По их мнению, он

восстанавливается легче, чем  $Ti_2O_3$ , являющийся последним низшим оксидом перед образованием металлического титана.

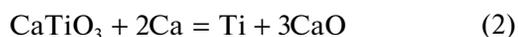
Возможность получения титана восстановлением титаната  $CaTiO_3$  исследовали в работе [10]. Исходными материалами для синтеза титаната служили  $TiO_2$  и  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  в мольном соотношении 2 : 1. Шихту прессовали в таблетки, сушили и спекали на воздухе при температуре 1273 К в течение 2 ч. Таблетки характеризовались пористой структурой, что способствовало диффузии паров кальция в зону реакции. Восстановление вели в вакууме 20 Па при температуре 1273 К в течение 6 ч. О содержании кислорода в полученном порошке Ti не сообщается.

В рассмотренных работах восстановление вели при температуре 1173–1273 К. Однако, как следует из соотношения энергии Гиббса образования низших оксидов титана, твердых растворов кислорода в титане и оксида кальция [3], снижение температуры процесса способствует получению металла с более низким содержанием кислорода. Равновесное содержание кислорода в случае восстановления оксидов титана кальцием составляет при температуре 1273 К 0.1 мас. %, а при 927 К – 0.03 мас. % [1].

Цель настоящей работы – исследование возможности получения порошка титана восстановлением диоксида титана и титаната  $CaTiO_3$  кальцием при температуре ниже 1073 К. Высокая степень восстановления диоксида циркония и цирконата  $CaZrO_3$  кальцием в этих условиях установлена ранее [11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение адиабатической температуры ( $T_{ад}$ ) реакции (1) и реакции восстановления титаната  $CaTiO_3$



в зависимости от температуры шихты ( $T_{ш}$ ) и избытка восстановителя ( $\Delta m_{Ca}$ ) проводили с использованием программного комплекса моделирования химических и фазовых равновесий TERRA [12]. Подробно методика термодинамического анализа изложена в работе [13].

В качестве исходного материала для восстановления использовали порошок диоксида титана квалификации “ч.” (ТУ 6-09-2166-77) (модификация рутил) с удельной поверхностью 7 м<sup>2</sup>/г и порошок титаната  $CaTiO_3$  с удельной поверхностью 1.5 м<sup>2</sup>/г. Последний синтезировали методом твердофазного спекания диоксида титана и карбоната кальция при температуре 1573 К в течение

2 ч и измельчали до крупности менее 400 мкм. Восстановителем служил кальций в виде гранул с размером частиц 0.04–2.0 мм (ТУ 083.5.290-92) производства АО “Чепецкий механический завод”. Кальций использовали как в состоянии поставки, так и после активации путем смачивания насыщенным раствором  $CaCl_2$  в этиловом спирте с последующей сушкой на воздухе [11]. Количество вводимого с раствором  $CaCl_2$  составляло 10–20 г на 100 г кальция, что значительно меньше количества  $CaCl_2$  в рассмотренных работах.

Навеску исходного материала 8 ( $TiO_2$ ) или 10 г ( $CaTiO_3$ ) смешивали с кальцием, взятым с избытком 25 или 50% относительно стехиометрического количества по реакциям (1) и (2). Полученную смесь загружали в цилиндрический контейнер диаметром 23 мм из ниобия, высота загрузки составляла 30–40 мм. Для улучшения контакта между реагентами шихту уплотняли.

Восстановление вели в интервале 1023–1123 К либо при постоянном вакуумировании реактора форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ, либо в атмосфере аргона (давление 110 кПа). Выдержка составляла 1–6 ч. Продукты реакции для удаления избытка кальция и образовавшегося  $CaO$  дважды выщелачивали 10%-ным раствором соляной кислоты. Порошок титана промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили при температуре 323 К.

Фазовый состав полученных порошков определяли с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu ( $CuK_\alpha$ -излучение) с использованием базы дифрактометрических данных ICDD PDF-2. Величину удельной поверхности измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Концентрацию кислорода определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671. Распределение частиц порошков по крупности анализировали на фотометрическом седиментометре ФСХ-6К производства ООО “ЛабНаучПрибор”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет показал, что адиабатическая температура реакции (1) со стехиометрическим количеством кальция составляет 2285 К. Значение ее близко к адиабатической температуре, рассчитанной с использованием программы “Термо” (ИСМАН) в работе [14], – 2470 К, что свидетельствует о корректности метода. Это следует подчеркнуть, поскольку полученное нами значение адиабатической температуры реакции (2) – 1580 К – значительно ниже приведенного в работе [10], – 2740 К. По-

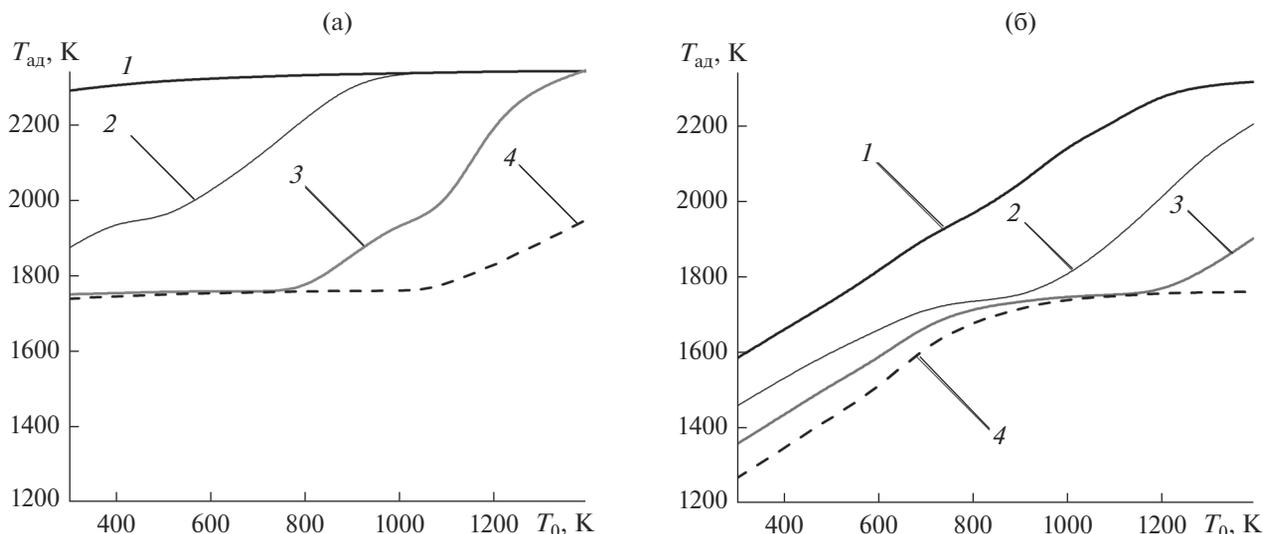


Рис. 1. Зависимости адиабатической температуры восстановления от температуры шихты в системах  $\text{TiO}_2\text{-Ca}$  (а),  $\text{CaTiO}_3\text{-Ca}$  (б); содержание кальция: 1 – стехиометрическое, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 75% избытка.

следнюю следует считать чрезмерно завышенной, т.к. в ходе реакции (2) выделяется гораздо меньше тепла, чем при реакции (1). Зависимость адиабатической температуры обеих реакций от избытка Ca в шихте и ее начальной температуры представлена на рис. 1. Она в условиях экспериментов, заданных в работе, либо ниже, либо лишь незначительно превышает температуру кипения кальция. То есть не следует опасаться взрывного характера реакции, вызванного высоким давлением его паров.

Исследование влияния состояния шихты и условий восстановления показало, что при нагреве в аргоне смеси  $\text{TiO}_2$  с кальцием в состоянии поставки увеличение температуры, свидетельствующее о начале реакции восстановления, наблюдалось при 1060–1080 К (кривая 1 на рис. 2). Использование в шихте кальция, смоченного его хлоридом, привело к снижению температуры начала реакции до 1020–1030 К (кривая 2 на рис. 2). При нагреве в вакууме взаимодействие между  $\text{TiO}_2$  и кальцием началось уже при 960–980 К (кривая 4 на рис. 2). Порошок титаната, несмотря на более крупный размер частиц, был более активен, чем  $\text{TiO}_2$ , его взаимодействие с активированным кальцием в атмосфере аргона началось при температуре около 1000 К (кривая 3 на рис. 2).

Характеристики продуктов, полученных восстановлением диоксида титана в атмосфере аргона, приведены в табл. 1. При использовании в качестве восстановителя кальция в состоянии поставки в порошках помимо металлического Ti (ICDD № 89-5009) присутствовали  $\text{CaTiO}_3$  (ICDD

№ 89-0056) и  $\text{Ti}_3\text{O}$  (ICDD № 76-1644) (рис. 3, дифрактограмма 1). Увеличение избытка кальция в шихте с 25 до 50% позволило снизить содержание кислорода с 2.7 до 1.8 мас. %. При использовании в качестве восстановителя активированного кальция в тех же условиях был получен продукт с содержанием кислорода всего 1 мас. %. Увеличение длительности до 6 ч привело к более полному восстановлению: содержание кислорода снизилось до 0.7 мас. %. По данным РФА, в порошках титана отсутствуют побочные продукты даже после восстановления при температуре ниже температуры плавления кальция (№ 3 в табл. 1; рис. 3, дифрактограмма 2).

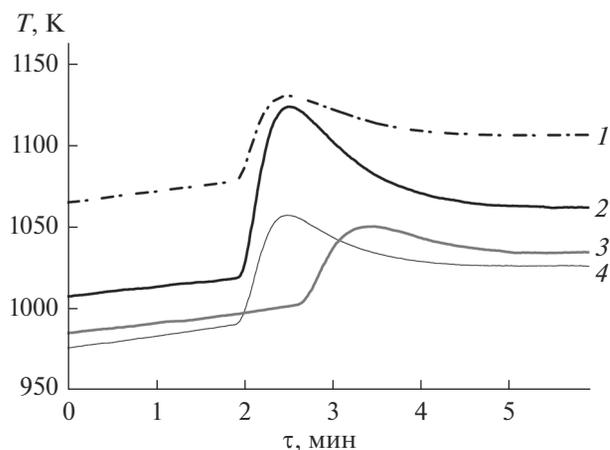


Рис. 2. Изменение температуры в процессе восстановления  $\text{TiO}_2$  в аргоне (1, 2), в вакууме (4) и  $\text{CaTiO}_3$  в аргоне (3): 1, 4 – кальций в состоянии поставки, 2 и 3 – предварительно смочен хлоридом кальция.

**Таблица 1.** Характеристики порошков, полученных восстановлением диоксида титана в атмосфере аргона

№	$\Delta m_{Ca}$ , %	$T$ , К	$\tau$ , ч	Фазовый состав	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$C_{O_2}$ , мас. %
Са в состоянии поставки						
1	25	1123	3	Ti, CaTiO <sub>3</sub> , Ti <sub>3</sub> O	0.7	2.7
2	50			Ti, CaTiO <sub>3</sub> , Ti <sub>3</sub> O	1.0	1.8
Са, активированный CaCl <sub>2</sub>						
3	50	1073	6	Ti	0.7	0.9
4	50	1123	3	Ti, CaTiO <sub>3</sub> *, Ti <sub>3</sub> O*	0.6	1.0
5			6	Ti	0.5	0.7

Примечание.  $S_{уд}$  – удельная поверхность порошка,  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода в порошке.

\* Следы.

**Таблица 2.** Характеристики порошков, полученных восстановлением CaTiO<sub>3</sub> в атмосфере аргона

№	$\Delta m_{Ca}$ , %	$T$ , К	$\tau$ , ч	Фазовый состав	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$C_{O_2}$ , мас. %
Са в состоянии поставки						
1	50	1123	1	Ti, CaTiO <sub>3</sub> , TiO <sub>0.89</sub>	3.2	3.2
2			3	Ti	1.8	2.6
Са, активированный CaCl <sub>2</sub>						
3	50	1073	6	Ti	1.2	0.5
4	50	1123	1	Ti	1.0	0.4
5			3	Ti	0.8	0.4

Ведение процесса в вакууме, несмотря на более низкую температуру начала реакции, не привело к увеличению степени восстановления диоксида титана. Более того, степень восстановления значительно снизилась. При восстановлении шихты с кальцием в состоянии поставки в интервале 1073–1123 К в течение 1–3 ч в порошках содержалось 9–10 мас. % кислорода. Использование в шихте активированного кальция позволило несколько улучшить показатели процесса. На рис. 4 представлена зависимость содержания кислорода в титане от температуры восстановления при избытке кальция в шихте 25 и 50 мас. % и продолжительности выдержки 1 и 3 ч. С увеличением температуры процесса содержание кислорода снижается, а влияние длительности выдержки уменьшается. Во всех порошках этой серии, за исключением полученных восстановлением шихты с избытком кальция 50 мас. % при температуре 1123 К, кроме фаз Ti и CaTiO<sub>3</sub>, присутствовал оксид титана Ti<sub>3</sub>O (ICDD № 76-1644).

Удельная поверхность порошков с минимальным содержанием кислорода, полученных восстановлением диоксида титана активированным кальцием в атмосфере аргона, составляет 0.5–0.7 м<sup>2</sup>/г; в вакууме – 0.9–1.2 м<sup>2</sup>/г. Это значительно меньше

удельной поверхности прекурсора (7.0 м<sup>2</sup>/г). Аналогичный эффект уменьшения поверхности порошков титана по отношению к прекурсорю наблюдали авторы [4].

Характеристики порошков, полученных восстановлением титаната в атмосфере аргона, представлены в табл. 2. Результаты подтверждают данные работы [10] о возможности использования этого прекурсора. Рост температуры, сопровождающий начало реакции, при нагреве шихты с Са в исходном состоянии наблюдался при 1123 К, т.е. соответствовал использованной в работе температуре восстановления. После часовой выдержки при этой температуре в атмосфере аргона были получены порошки титана с содержанием кислорода 3.2 мас. %, в которых, однако, присутствовали в качестве примесей титанат CaTiO<sub>3</sub> и оксид титана Ti<sub>3</sub>O (рис. 3, дифрактограмма 3). Увеличение продолжительности выдержки до 3 ч позволило получить, по данным РФА, однофазный порошок титана (№ 2 в табл. 2).

Использование в шихте кальция, предварительно смоченного раствором его хлорида, значительно активировало процесс восстановления. Температура начала реакции была около 1000 К (кривая 3 на рис. 2). В порошках не наблюдалось

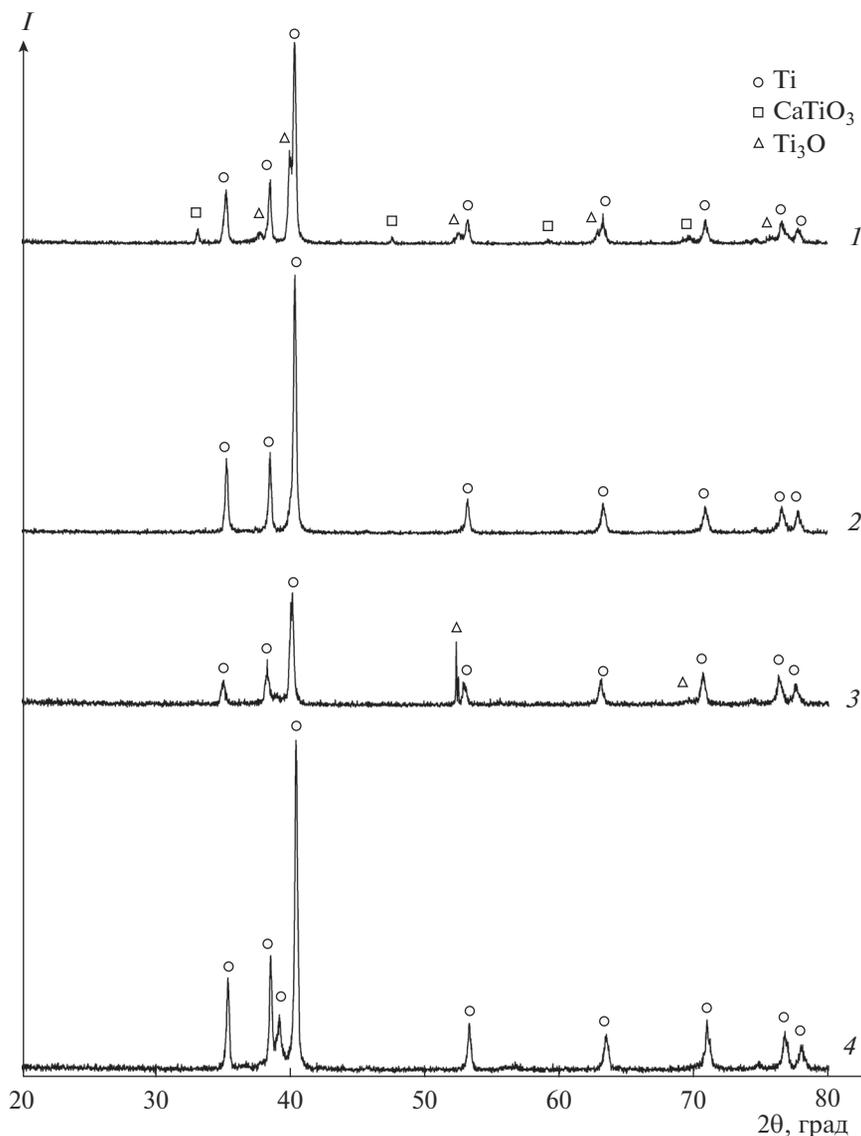


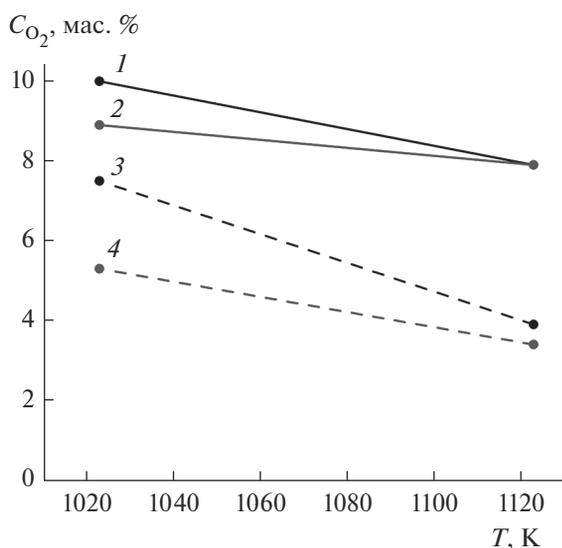
Рис. 3. Рентгенограммы порошков, полученных восстановлением  $\text{TiO}_2$  (1, 2) и  $\text{CaTiO}_3$  (3, 4) с использованием кальция в состоянии поставки (1, 3) и смоченного  $\text{CaCl}_2$  (2, 4).

фаз помимо титана. Порошки (№ 3–5 в табл. 2) при большей в 1.7 раза удельной поверхности содержали в два раза меньше кислорода, чем полученные восстановлением  $\text{TiO}_2$  в тех же условиях (№ 4, 5 в табл. 1).

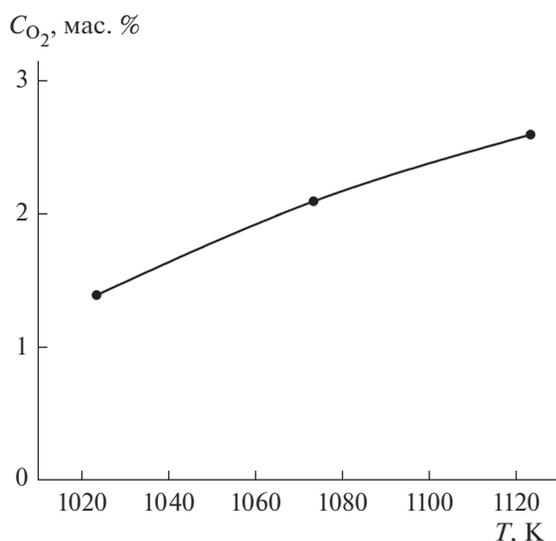
При восстановлении в вакууме реакция началась при той же температуре, что и в атмосфере аргона. В экспериментах с избытком кальция в шихте 25 мас. % содержание кислорода в порошках было на уровне 8 мас. %. Порошки, полученные с избытком кальция в шихте 50 мас. % (рис. 5), содержали кислорода в 1.5–3 раза меньше по сравнению с порошками, полученными из диоксида титана в тех же условиях. При этом содержание кислорода уменьшается с понижением температуры

восстановления в соответствии с закономерностью, установленной для процесса восстановления оксидных соединений циркония [11].

То, что при восстановлении диоксида титана содержание кислорода в порошке не снижалось с уменьшением температуры восстановления (рис. 4), как это наблюдалось ранее [11], можно объяснить следующим образом. Восстановление диоксида титана в отличие от восстановления диоксида циркония протекает ступенчато, с образованием промежуточных низших оксидов. После образования частиц низшего оксида титана дальнейшее снижение содержания кислорода связано с его диффузией из объема к поверхности, контактирующей с кальцием. Скорость диффузии увеличивается



**Рис. 4.** Влияние температуры восстановления  $\text{TiO}_2$  в вакууме кальцием, смоченным  $\text{CaCl}_2$ , на содержание кислорода в порошке титана; избыток Са: 1 и 2 – 25, 3 и 4 – 50 мас. %; длительность выдержки: 1 и 3 – 1, 2 и 4 – 3 ч.



**Рис. 5.** Влияние температуры восстановления  $\text{CaTiO}_3$  в вакууме кальцием, смоченным  $\text{CaCl}_2$ , на содержание кислорода в порошке титана; избыток Са 50 мас. %, длительность выдержки 3 ч.

с ростом температуры, соответственно, ускоряется удаление кислорода и увеличивается степень восстановления. Другим лимитирующим фактором, влияющим на скорость удаления кислорода, является размер частиц.

Распределение частиц в порошках по размерам приведено на рис. 6. В порошке, полученном восстановлением  $\text{TiO}_2$ , доля частиц менее 10 мкм со-

ставляет примерно 40%, менее 5 мкм – около 30% (рис. 6а). Порошок, полученный восстановлением  $\text{CaTiO}_3$ , существенно мельче. В нем около 95% частиц размером менее 10 мкм, при этом доля частиц менее 5 мкм составляет около 75% (рис. 6б), т.е. в этом порошке путь диффузии кислорода к поверхности значительно короче и снижение его содержания происходит эффективнее. Вероятно, существенное уменьшение размеров частиц порошка, полученного с использованием в качестве прекурсора  $\text{CaTiO}_3$ , привело к снижению содержания кислорода в титане с понижением температуры восстановления, что обусловлено термодинамикой процесса.

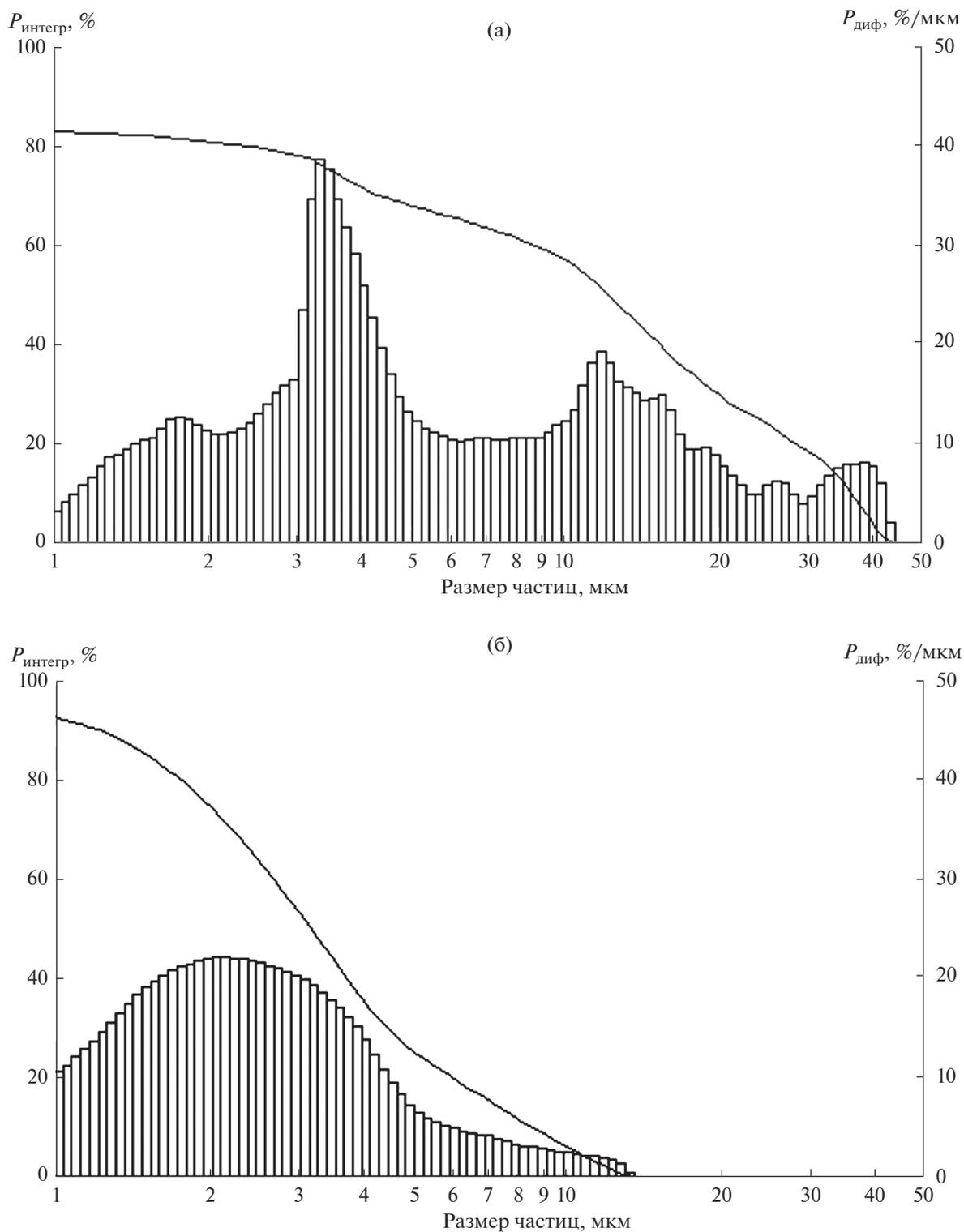
Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением титаната, превышает удельную поверхность порошков, полученных с использованием в качестве прекурсора  $\text{TiO}_2$ , хотя не в такой степени, как наблюдалось при восстановлении простых и двойных оксидов тугоплавких редких металлов V (Nb, Ta) и VI (Mo, W) групп Периодической системы элементов [15–17]. Это подтверждает ранее высказанное предположение о другом механизме образования частиц металла при восстановлении оксидных соединений металлов IV группы [11]. Большая поверхность порошков, полученных восстановлением титаната, обусловлена меньшей степенью агрегации первичных частиц титана в процессе восстановления.

Эффект уменьшения степени восстановления при проведении процесса в вакууме носит аномальный характер. Для его объяснения требуются дополнительные исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитана адиабатическая температура реакций восстановления  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CaTiO}_3$  кальцием в зависимости от избытка восстановителя и начальной температуры реагентов. При начальной температуре 1100 К и избытке кальция 50 мас. % относительно стехиометрии адиабатическая температура реакции восстановления  $\text{TiO}_2$  – 1970 К, а  $\text{CaTiO}_3$  – 1750 К. Это указывает на спокойное течение реакции в смеси реагентов, не сопровождающееся выбросом шихты парами кальция.

Найдено, что температура начала взаимодействия кальция с  $\text{TiO}_2$  – 1070 К, а с  $\text{CaTiO}_3$  – 1123 К. Использование в качестве восстановителя кальция, активированного путем нанесения на его поверхность небольшого количества  $\text{CaCl}_2$  (10–20 г  $\text{CaCl}_2$  на 100 г Са), снижает температуру начала реакции соответственно на 50 и 100 К, а также способствует более полному восстановлению. В одних и тех же условиях степень восстановления титана при



**Рис. 6.** Распределение частиц в порошках, полученных восстановлением при температуре 1123 К: а –  $\text{TiO}_2$  ( $S_{\text{уд}} = 0.9 \text{ м}^2/\text{г}$ ), б –  $\text{CaTiO}_3$  ( $S_{\text{уд}} = 1.6 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

использовании в качестве прекурсора  $\text{CaTiO}_3$  выше. Использование в шихте активированного кальция позволило после 6 ч выдержки при температуре

1073 К получить порошки титана с достаточно низким содержанием кислорода: 0.9 мас. % (прекурсор  $\text{TiO}_2$ ) и 0.5 мас. % (прекурсор  $\text{CaTiO}_3$ ), удельная по-

верхность порошков — 0.7 и 1.2 м<sup>2</sup>/г соответственно. Показано, что одним из факторов, влияющих на степень восстановления, является размер частиц образующегося порошка титана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гармата В.А., Гуляницкий Б.С., Крамник В.Ю. и др.* Металлургия титана. М.: Металлургия, 1967. 643 с.
2. *Okamoto H.* O-Ti (Oxygen-Titanium) // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2011. V. 32. № 5. P. 473–474. <https://doi.org/10.1007/s11669-011-9935-5>
3. *Murray J.L., Wriedt H.A.* The O-Ti (Oxygen-Titanium) System // *J. Phase Equilib.* 1987. V. 8. № 2. P. 148–165.
4. *Kikuchi T., Yoshida M., Matsuura S. et al.* Rapid Reduction of Titanium Dioxide Nano-Particles by Reduction with a Calcium Reductant // *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. V. 75. № 9. P. 1041–1048.
5. *Okabe T.H., Oda T., Mitsuda Y.* Titanium Powder Production By Preform Reduction Process (PRP) // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 364. № 1–2. P. 156–163.
6. *Zheng H., Ito H., Okabe T.H.* Production of Titanium Powder by the Calciothermic Reduction of Titanium Concentrates or Ore Using the Preform Reduction Process // *Mater. Trans.* 2007. V. 48. № 8. P. 2244–2251.
7. *Wan H., Xu B., Dai Y. et al.* Preparation of Titanium Powders by Calciothermic Reduction of Titanium Dioxide // *J. Cent. South Univ.* 2012. V. 19. № 9. P. 2434–2439.
8. *Xu B., Yang B., Jia J. et al.* Behavior of Calcium Chloride in Reduction Process of Titanium Dioxide by Calcium Vapor // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 576. № 5. P. 208–214.
9. *Jia J., Xu B., Yang B. et al.* Preparation of Titanium Powders from TiO<sub>2</sub> by Calcium Vapor Reduction // *JOM.* 2013. V. 65. № 5. P. 630–635.
10. *Lei X., Xu B., Yang G. et al.* Direct Calciothermic Reduction of Porous Calcium Titanate to Porous Titanium // *Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 91. № 10. P. 125–134.
11. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Восстановление оксидных соединений циркония кальцием // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 7. С. 774–779.
12. *Трусов Б.Г.* Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах [Электронный ресурс]. 4-й Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии (Иваново, 13–18 мая 2005 г.): режим доступа: <http://main.isuct.ru/files/konf/ISTAPC2005/proc/2-11.pdf>, свободный (дата обращения 12.03.20).
13. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Термодинамическое моделирование процесса магнитоермического восстановления танталатов магния и лития // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 6. С. 680–684.
14. *Nersisyan H., Kwona S.C., Rib V. et al.* Shape-Controlled Synthesis of Titanium Microparticles Using Calciothermic Reduction Concept // *J. Solid. State Chem.* 2018. V. 267. P. 13–21.
15. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Магнитоермическое восстановление оксидных соединений тантала // *Докл. АН.* 2014. Т. 457. № 5. С. 555–558.
16. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // *Докл. АН.* 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185.
17. *Орлов В.М., Колосов В.Н.* Магнитоермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // *Докл. АН.* 2016. Т. 468. № 3. С. 282–292.

УДК 54-16+54-31+54.05:542+357.226.2+537.226.3+537.621.3

## СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНОГО НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

© 2021 г. В. Ю. Бузько<sup>1</sup>\*, И. И. Шамрай<sup>1</sup>, М. Ю. Рябова<sup>1</sup>, Г. В. Киреева<sup>1</sup>, А. И. Горячко<sup>1</sup><sup>1</sup>Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: buzkonmr@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Исследованы электронные и электромагнитные свойства синтезированных образцов наноразмерного никель-цинкового феррита состава  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Микроструктурные, электронные и электромагнитные характеристики образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , приготовленных пирохимическим нитрат-мочевинным и золь–гель нитрат-цитратным методами, различались. Синтезированный пирохимическим нитрат-мочевинным методом  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  со средним размером наночастиц 33 нм обладает высокими значениями магнитной и диэлектрической проницаемости, тангенса угла магнитных потерь в диапазоне частот 1–7 ГГц по сравнению с образцом  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  со средним размером наночастиц 46 нм, полученным золь–гель нитрат-цитратным методом.

**Ключевые слова:** никель-цинковый феррит, наночастицы, электронные характеристики, электромагнитные свойства, радиопоглощение

DOI: 10.31857/S0002337X21010024

### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерный никель-цинковый феррит эквивалентного состава  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  широко применяется в качестве эффективного магнитного радиопоглощающего наполнителя [1–5]. Электронные и электромагнитные характеристики нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученных разными методами, сильно различаются [6–13]. По данным работ [14–19], нанопорошки  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученные различными методами, имеют отличающиеся спектры оптического пропускания и светоотражения. Рассчитанные величины ширины оптической энергетической щели ( $E_g$ ) для нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  варьируются от 1.45 до 2.56 эВ [14–19], что свидетельствует о различии диэлектрических проницаемостей для образцов, полученных разными методами.

Для наноразмерных материалов  $E_g$  зависит от размера наночастиц  $R$ , согласно уравнению в рамках приближения эффективной массы [20]

$$E_g = E_{bulk} + \frac{h^2}{8R^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2},$$

где  $E_{bulk}$  – ширина запрещенной зоны для полупроводникового материала,  $m_e^*$  и  $m_h^*$  – эффективные массы электрона и дырки,  $h$  – константа Планка.

Таким образом, можно предполагать связь между размером наночастиц  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и  $E_g$  из оптических измерений.

Анализ опубликованных величин  $E_g$  из оптических спектров для нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  [14–19], представленных в табл. 1, позволяет считать, что корреляция между средним размером наночастиц  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и величинами  $E_g$  отсутствует. Можно сделать вывод, что на величину  $E_g$  нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  сильно влияет метод синтеза, определяющий электромагнитные характеристики, а не размер частиц.

Значения электропроводности на постоянном токе для нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (табл. 2), приведенные в работах [21–24], свидетельствуют о сильном влиянии метода синтеза на электропроводность. Ранее показано [25], что метод синтеза сильно влияет на магнитные, поглощающие и СВЧ-свойства наноразмерного  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

В данной работе исследованы свойства нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированных пирохимическим нитрат-мочевинным (НМ) и золь–гель нитрат-цитратным (ЗГНЦ) методами. Температурно-временные режимы отличались от условий синтеза в работе [25].

**Таблица 1.** Значения  $E_g$  для наноразмерных порошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , рассчитанные из данных оптических измерений

Метод синтеза, условия прокаливания	Размер наночастиц, нм	$E_g$ , эВ (метод)	Источник
НМ, микроволновое сгорание	$47 \pm 2$	1.80 ( $R$ )*	[14]
Механохимический, при 700°C	$17 \pm 11$	2.02 ( $T$ )**	[15]
ЗГНЦ, при 400°C в течение 4 ч	$9.8 \pm 0.1$	2.56 ( $T$ )	[16]
Золь–гель-метод с поливиниловым спиртом	$8 \pm 2$	1.45 ( $T$ )	[17]
Золь–гель-метод с этаноламином	$10.7 \pm 1$	2.49 ( $T$ )	[18]
ЗГНЦ	$16.8 \pm 1$	1.98 ( $T$ )	[19]
НМ при 500°C в течение 1 ч	$33 \pm 9(\text{СЭМ})/31.8 \pm 1(\text{РФА})$	$1.70 \pm 0.03 (R)$	Данная работа
ЗГНЦ при 500°C в течение 1 ч	$46 \pm 13(\text{СЭМ})/47.3 \pm 1(\text{РФА})$	$2.01 \pm 0.04 (R)$	Данная работа

Примечание.  $R$  – спектрофотометрия диффузного отражения,  $T$  – абсорбционная спектрофотометрия.

**Таблица 2.** Электропроводность на постоянном токе нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 

$\sigma$ , См/см					
[21]	[22]	[23]	[24]	НМ	ЗГНЦ
$2.05 \times 10^{-7}$	$4.44 \times 10^{-8}$	$4.54 \times 10^{-8}$	$1.41 \times 10^{-6}$	$(2.36 \pm 0.19) \times 10^{-8}$	$(1.45 \pm 0.15) \times 10^{-8}$

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы реактивы:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“х. ч.”),  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“х. ч.”),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (“ч. д. а.”), лимонная кислота  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COH}-\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$  (“х. ч.”), мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (“х. ч.”).

Для метода ЗГНЦ исходные реактивы растворялись в бидистиллированной воде и постепенно подогревались в течение 3 ч до выпаривания воды и образования вязкого полимерного геля, который в нагретом состоянии переносился в керамический тигель для дальнейшего термолиза со скоростью 15°C/мин. При  $t > 300^\circ\text{C}$  металлокомплексный гель выгорал с образованием магнитного порошка  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , который для удаления остатков примесей прокаливался при 500°C в течение 1 ч на воздухе при непрерывном перемешивании.

При НМ-синтезе кристаллогидраты нитратных солей в необходимой пропорции тщательно перетирались с порошком мочевины в керамической ступке, затем однородная вязкая масса переносилась в керамический тигель и на электронноуправляемой электроплитке постепенно подогревалась со скоростью 15°C/мин. При  $t > 250^\circ\text{C}$  происходило самовозгорание реакционной смеси и наблюдалось образование магнитного порошка

феррита. Полученный образец  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  также прокаливался при 500°C в течение 1 ч для устранения нежелательных остатков термолиза нитратных солей.

Таким образом, нанопорошки  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  были синтезированы при оптимальной скорости нагрева реакционной смеси 15°C/мин и после протекания реакции термолиза прокаливались для удаления примесей остаточных солей в течение 60 мин при 500°C.

Рентгенофазовый анализ образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  проводился с использованием порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-7000, а их микроструктура исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM – 7500F. Параметр кристаллической решетки образцов феррита определяли с усреднением по всем пикам. Размер нанокристаллитов феррита из данных рентгеновской дифракции порошков определяли по формуле Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{kx\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $D_{hkl}$  – средний размер кристаллита,  $k$  – коэффициент, равный 0.9 (для кубической структуры),  $\lambda$  – длина волны использованного рентгеновского излучения (для использованной медной рентгеновской трубки  $\lambda = 0.15406$  нм),  $\beta_{hkl}$  – ис-

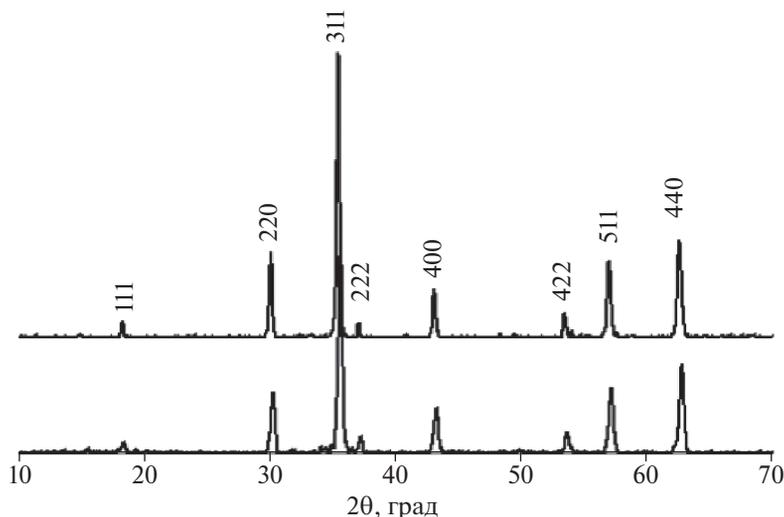


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ : 1 – НМ-синтез, 2 – ЗГНЦ-синтез.

тинная ширина профиля дифракционной линии,  $\theta$  – положение главного дифракционного пика.

Средний диаметр наночастиц  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  и гистограмму их распределения по размеру рассчитывали по электронным микрофотографиям на основании анализа размеров 520–550 измеренных наночастиц.

Спектры оптического диффузного отражения нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  измерялись на спектрофотометре “Hitachi U-3900” с двухканальной интегрирующей сферой. Значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  из оптических измерений диффузного светотражения определялись по уравнению [26]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент светопоглощения,  $h\nu$  – энергия фотона,  $A$  – константа для прямозонного перехода. Коэффициент светопоглощения определялся из величины светотражения  $R$  для порошка исследуемого феррита [26]

$$2\alpha t = \ln[(R_{\text{макс}} - R_{\text{мин}})/(R - R_{\text{мин}})], \quad (3)$$

где  $t$  – толщина слоя порошка образца.

Проводимость на постоянном токе нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  была измерена двухзондовым методом в пластиковых трубках  $5.0 \times 2.0$  мм при  $\sim 1$  т/см<sup>2</sup> с использованием цифрового измерителя сопротивлений УТ-601 с усреднением по пяти измерениям.

Электромагнитные характеристики определялись для композитов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /парафин (1 : 1).  $S$ -параметры нанокompозитов измерялись в коаксиальной ячейке для шайб  $7 \times 3.05$  мм толщиной 4.0 мм с использованием векторного анализатора цепей Деерасе КС901V в диапазоне 0.03–7 ГГц. Со-

ставляющие комплексной магнитной и диэлектрической проницаемостей рассчитаны из значений параметров  $S_{11}$  и  $S_{21}$  по алгоритму Николсона–Росса–Вейра [27, 28]; значения тангенсов углов магнитных и диэлектрических потерь вычислялись по формулам

$$\text{tg}\delta_m = \frac{\mu''}{\mu'}; \quad \text{tg}\delta_e = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad (4)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового порошкового анализа (рис. 1) показали, что оба образца  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  являются однофазными кубическими наноразмерными шпинелями с параметрами кристаллической решетки  $a = 8.359 \pm 0.005$  Å для НМ-синтеза и  $a = 8.393 \pm 0.006$  Å для ЗГНЦ-синтеза без значимого количества примесей. Рассчитанный размер нанокристаллитов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  составил 31.8 нм для образца НМ-синтеза и 47.3 нм для образца ЗГНЦ-синтеза.

Микрофотографии образцов, полученные методом СЭМ, представлены на рис. 2. На основании обработки данных СЭМ (рис. 2), определено, что средний диаметр наночастиц  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированного НМ-способом, составляет  $33 \pm 9$  нм, ЗГНЦ-способом –  $46 \pm 13$  нм. По форме кривой распределения наночастиц по размерам в образцах  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рис. 3) можно предполагать, что при ЗГНЦ-синтезе происходит процесс вторичной перекристаллизации наночастиц феррита с образованием более крупных наночастиц. Возможным объяснением различия в размере наночастиц  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в зависимости от способа синтеза может быть тот факт, что при НМ-синтезе феррит образуется в результате быстрого

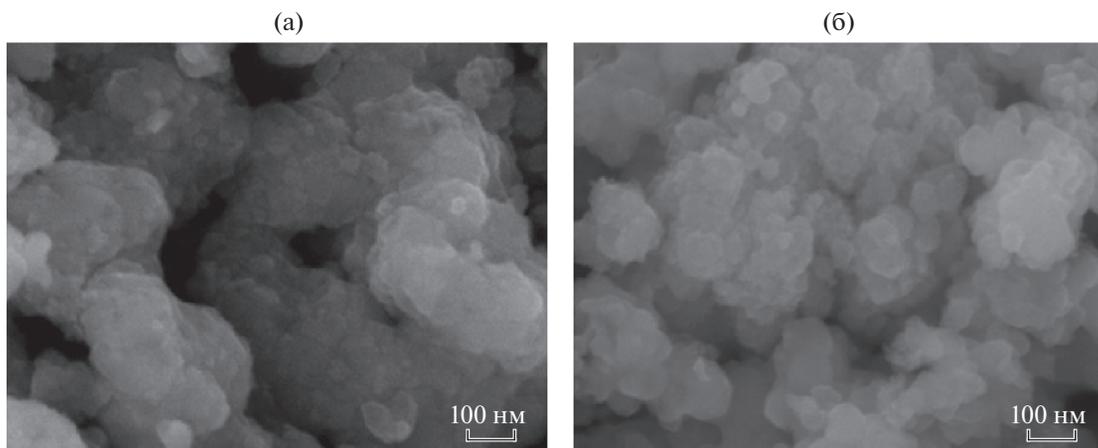


Рис. 2. Микрофотографии образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ : а – НМ-синтез, б – ЗГНЦ-синтез.

возгорания реакционной смеси при нагреве и температура в зоне реакционного поля за 0,4–0,5 с при этом может достигнуть  $800^\circ\text{C}$  [16, 25]. Это приводит к интенсивному разбрасыванию наночастиц в пространстве тигля с образованием их сплавленных агрегатов с микро/нанопорами. В процессе ЗГНЦ-синтеза при возгорании металлокомплексного геля наблюдается повышение температуры до  $340\text{--}360^\circ\text{C}$  из-за экзотермического окисления цитратного металлокомплексного геля нитрозными газами, но горение происходит в течении 3–4 с без интенсивного перемешивания нанопорошка, при этом наночастицы феррита укрупняются. Указанные энергетические

различия в методах синтеза определяют разную микроструктуру нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Рассчитанные из спектров оптического диффузного светоотражения (рис. 4) значения  $E_g$  для синтезированных нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , представлены в табл. 1, они находятся в хорошем согласии с результатами [14–19]. Анализ данных показывает отсутствие корреляции между величиной  $E_g$  и средним размером наночастиц в исследованных ранее [14–19] и в настоящей работе нанопорошках  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

Рассчитанные значения электрической проводимости на постоянном токе для нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , приведенные в табл. 2, хорошо согласуются с данными [21–24]. Видно, что  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированный ЗГНЦ-

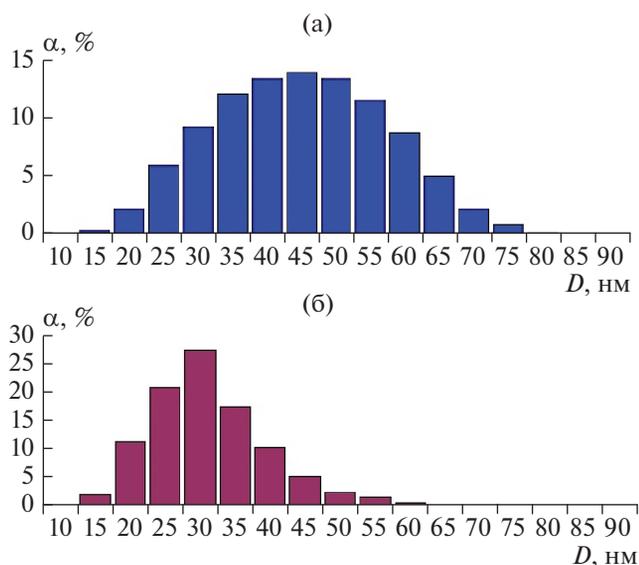


Рис. 3. Распределение по размеру наночастиц в образцах  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ : а – НМ-синтез, б – ЗГНЦ-синтез.

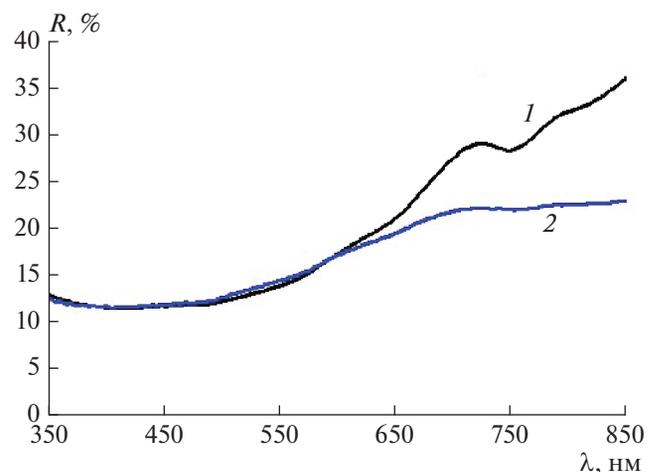


Рис. 4. Спектры оптического диффузного отражения нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ : 1 – НМ-синтез, 2 – ЗГНЦ-синтез.

**Таблица 3.** Электромагнитные характеристики образцов наноразмерного  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в парафине (50 мас. %)

$\mu'$ (1 ГГц)		$\mu'$ (6 ГГц)		tg $\mu$		$\epsilon'$ (1 ГГц)		$\epsilon'$ (6 ГГц)		tg $\epsilon$	
НМ	ЗГНЦ	НМ	ЗГНЦ	НМ	ЗГНЦ	НМ	ЗГНЦ	НМ	ЗГНЦ	НМ	ЗГНЦ
1.64	1.45	1.01	1.03	0.24–0.19	0.23–0.15	3.66	3.24	3.61	2.98	0.02–0.05	0.07–0.06

методом, характеризуется меньшей электрической проводимостью.

Электромагнитные характеристики для композитов из нанопорошков  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в виде значений действительных частей магнитной и диэлектрической проницаемостей для двух частот и тангенсов углов потерь в диапазоне 1–7 ГГц представлены в табл. 3. Разница в магнитной проницаемости нанокompозитов при частоте 1 ГГц составляет 10.8%, а для диэлектрической проницаемости – 11.2%. Магнитные потери композитов в диапазоне частот 1–7 ГГц показывают близкие значения, тогда как диэлектрические потери для нанопорошка  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , полученного НМ-методом, ниже. Электромагнитные характеристики композитов на основе полученных нами образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  хорошо согласуются с данными [7, 29].

Сравнение электромагнитных характеристик композитов на основе двух разных образцов  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  позволяет сказать, что синтезированный НМ-способом  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  в области частот 1–7 ГГц обладает большими значениями электромагнитных характеристик по сравнению с образцом, полученным ЗГНЦ-способом. Высокая температура синтеза, характерная для НМ-способа, по-видимому, способствует получению нанопорошка  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  с оптимальными электромагнитными характеристиками для использования в качестве магнитно-диэлектрического поглотителя для УВЧ- и ближней СВЧ-областей.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что электронные, магнитные и диэлектрические свойства наноразмерного магнитного порошка  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  значительно зависят от метода его синтеза. Наилучшими свойствами с точки зрения применения в качестве радиопоглощающего наполнителя обладает порошок  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , синтезированный пирохимическим НМ-методом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peng C.H., Wang H.W., Kan S.W., Chen S.Y. Electromagnetic Wave Absorption Behavior of NiZn-ferrite Prepared via Hydrothermal Method // Mater. Sci. Forum. 2005. V. 480–481. P. 595–602.
2. Ma R.T., Shao Z.C., Zhang C.L., Li H., Tian Y.W. Preparation and Microwave Properties of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Nanocrystalline Powder Prepared by Polyacrylamide Gel Process // Chin. J. Proc. Eng. 2007. V. 7. № 3. P. 610–614.
3. Lima U.R., Nasar M.C., Nasar R.S., Rezende M.C., Araujo J.H. Ni–Zn Nanoferrite for Radar-absorbing Material // J. Magn. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 1666–1670.
4. Azadmanjiri J. Structural and Electromagnetic Properties of Ni-Zn Ferrites Prepared by Sol–Gel Combustion Method // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 109. P. 109–112.
5. Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А., Мирошниченко Е.Л. Влияние состава на ФМР-характеристики  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 1. С. 118–121.
6. Hsiang H.I., Chen W.S., Chang Y.L., Hsu F.C., Yen F.S. Ferrite Load Effects on the Mechanical and Electromagnetic Properties of NiZn Ferrite Powders-epoxy Resin Coatings // Am. J. Mater. Sci. 2011. V. 1. № 1. P. 40–44.
7. Wei C., Shen X., Song F., Zhu Y., Wang Y. Double-layer Microwave Absorber Based on Nanocrystalline  $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}$  Microfibers // Mater. Design. 2012. V. 35. P. 363–368.
8. Wang C., Shen Y., Wang X., Zhang H., Xie A. Synthesis of Novel NiZn-ferrite/Polyaniline Nanocomposites and Their Microwave Absorption Properties // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2013. V. 16. P. 77–82.
9. Flaifel M.H., Ahmad S.H., Abdullah M.H., Rasid R., Shaari A.H., El-Saleh A.A., Appadu S. Preparation, Thermal, Magnetic and Microwave Absorption Properties of Thermoplastic Natural Rubber Matrix Impregnated with NiZn Ferrite Nanoparticles // Compos. Sci. Technol. 2014. V. 96. P. 103–108.
10. Tripathi K.C., Abbas S.M., Sharma R.B., Alegaonkar P.S., Verma M., Kumar S. Electromagnetic and Microwave Absorption Properties of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Nano Ferrite/PU Based Nano-Composite. // IJSART. 2015. V. 1. № 9. P. 25–29.
11. Tripathi K.C., Abbas S.M., Alegaonkar P.S., Sharma R.B. Microwave Absorption Properties of Ni–Zn Ferrite Nano-Particle Based Nanocomposite // IJARSET. 2015. V. 2. № 2. P. 436–468.

12. *Acikalın E., Coban K., Sayinti A.* Nanosized Hybrid Electromagnetic Wave Absorbing Coatings // *Prog. Organ. Coat.* 2016. V. 98. P. 2–5.
13. *Tripathi K.C., Abbas S.M., Sharma R.B., Alegaonkar P.S., Verma M.* Microwave Absorption Properties of MWCNT and NiZn Ferrite Nano-fillers/TPU Based Nano-Composites // *IJARSET.* 2016. V. 3. № 3. P. 1598–1604.
14. *Vijaya J., Bououdina M.* Structural, Optical and Magnetic Properties of Ni–Zn Ferrite Nanoparticles Prepared by a Microwave Assisted Combustion Method // *JNN.* 2016. V. 16. P. 689–697.
15. *Kannan Y.B., Saravanan R., Srinivasan N.* Sintering Effect on Structural, Magnetic and Optical Properties of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Ferrite Nanoparticles // *J. Magn. Mater.* 2017. V. 423. P. 217–225.
16. *Tehrani F.S., Daadmehr V., Rezakhani A.T., Hosseini Akbarnejad R., Gholipour S.* Structural, Magnetic, and Optical Properties of Zinc- and Copper-Substituted Nickel Ferrite Nanocrystals // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2012. V. 25. № 7. P. 2443–2455.
17. *Thomas J.J., Krishnan S., Sridharan K., Philip R., Kalarikkal N.* A Comparative Study on the Optical Limiting Properties of Different Nano Spinel Ferrites with Z-scan Technique // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. № 8. P. 1855–1860.
18. *Pawar C.S., Gujar M.P., Mathe V.L.* Optical Properties of Spin-Deposited Nanocrystalline Ni–Zn Ferrite Thin Films Processed by Sol-Gel // *J. Supercond. Nov. Magn.* 2017. V. 30. № 3. P. 615–625.
19. *Ajmal M., Islam M.U.* Structural, Optical and Dielectric Properties of Polyaniline- $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Nanocomposites // *Physica B.* 2017. V. 521. P. 355–360.
20. *Brus L.* Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 2. P. 2555–2560.
21. *Mandal S.K., Singh S., Dey P., Roy J.N., Mandal P.R., Nath T.K.* Frequency and Temperature Dependence of Dielectric and Electrical Properties of  $\text{TFe}_2\text{O}_4$  ( $T = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ ) Ferrite Nanocrystals // *J. Alloys Compd.* 2016. № 656. P. 887–896.
22. *Venkatesh D., Ramesh K.V., Sastry C.V.S.S.* Effect of Sintering Temperature on Micro Structural and Impedance Spectroscopic Properties of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Nano Ferrite // *AIP Conf. Proc.* 2017. V. 13. № 1859. P. 20–35.
23. *Zhou X., Shen L., Li L., Zhou S., Huang T., Hu C., Pan W., Jing X., Sunc J., Gao L., Huang Q.* Microwave Sintering Carbon Nanotube/ $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  Composites and Their Electromagnetic Performance // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. P. 2119–2126.
24. *Dar M.A., Moosvi S.K., Ahmad J.* Synthesis and Characterization of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5-x}\text{Fe}_2\text{Ca}_x\text{O}_4$  Ferrite Nanocrystals for High Frequency Applications // *IJARSE.* 2017. V. 6. № 7. P. 519–528.
25. *Vyzulin S.A., Kalikintseva D.A., Miroshnichenko E.L., Buz'ko V.Yu., Goryachko A.I.* Microwave Absorption Properties of Nickel–Zinc Ferrites Synthesized by Different Means // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2018. V. 82. № 8. P. 943–945.
26. *Hapke B.* Theory of Reflectance and Emittance Spectroscopy. Cambridge University Press, 2012. V. 5. P. 513.
27. *Nicolson A.M., Ross G.F.* Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-domain Technique. // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 1970. V. 19. № 4. P. 377–382.
28. *Weir W.B.* Automatic Measurement of Complex Dielectric Constant and Permeability at Microwave frequencies // *Proc. IEEE.* 1974. V. 62. № 1. P. 33–36.
29. *Verma A., Saxena A.K., Dube D.C.* Microwave Permittivity and Permeability of Ferrite–polymer Thick Films // *J. Magn. Mater.* 2003. V. 263. № 1–2. P. 228–234.

УДК 546.221.231+541.1282

## ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ ГЕПТАМОЛИБДАТА АММОНИЯ В МЕЖСЛОЕВОЕ ПРОСТРАНСТВО ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

© 2021 г. В. Д. Кошевар<sup>1</sup>, \*, В. Г. Шкадрцова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Сурганова, 9, корп. 1, Минск, 220072 Беларусь

\*e-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Поступила в редакцию 02.04.2020 г.

После доработки 27.08.2020 г.

Принята к публикации 31.08.2020 г.

Осуществлено интеркалирование бентонита как путем его одностадийной обработки раствором гептамолибдата аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  с добавками лимонной кислоты, так и в двухстадийном процессе – при воздействии на первой стадии парами диметилсульфоксида. В первом случае межплоскостное расстояние ( $d_{001}$ ) бентонита было увеличено от 16.2 до 21.8 Å, а во втором – до 23 Å. При этом степень внедрения гептамолибдата аммония составила 36–40 мас. %. Интеркалаты на основе каолина с  $d_{001} = 10.98$  Å при  $2\theta = 7.52^\circ$  ввиду жесткости сочленения его структурных пакетов получены только в двухстадийном процессе. Степень внедрения прекурсоров в структуру каолина – 17 мас. %, а температурная стойкость соединения внедрения – до 220°C.

**Ключевые слова:** каолин, бентонит, гептамолибдат аммония, лимонная кислота, двухстадийное интеркалирование, интеркалат

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010085

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время количество работ, посвященных исследованию локализации соединений металлов с переходной валентностью в микро- и мезопорах (“нанореакторах”) и их фото- и термохимического превращения, сопровождающихся синтезом наночастиц, постоянно растет. Основная задача при использовании таких “нанореакторов” – предотвратить слияние и рост твердых частиц, образующихся при фото- или термоллизе этих соединений, и способствовать проявлению уникальных эффектов, связанных с этим: сдвиг полос спектров поглощения, люминесценции, кардинальное изменение электрических, магнитных, адсорбционных, каталитических других свойств [1–5]. Ряд публикаций, касающихся этого направления исследований, посвящены получению и преобразованию соединений, внедренных не только в микрополости, но и в мицеллярные или микроэмульсионные среды [6–9]. Таким путем были получены нанокластеры оксидов меди, сульфида кадмия, золота и т.д. [8, 9]. Оригинальные статьи, посвященные исследованию механизма внедрения соединений  $d$ -элементов VI группы в межслоевое пространство слоистых природных минералов, почти не встречаются, хотя применение таких матриц для синтеза наночастиц актуально благодаря широкой возможности и доступности внедрения в их структуру различных соединений.

Целью настоящей работы является исследование механизма интеркалирования гептамолибдата аммония (ГМА) и сопутствующих прекурсоров в межплоскостные области природных алюмосиликатов для последующего твердофазного синтеза полиоксометаллатных комплексов молибдена с нетипичной химией, обусловленной многочисленными валентными состояниями, и получения путем их фото- и термического превращения наночастиц оксидов этого металла, имеющих высокие адсорбционные и каталитические свойства, в частности, при селективном окислении низших олефинов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании использовали каолин обогашенный марки ПР-2 (ГОСТ 21285-75) и бентонит ЕВ (Бельгия), содержащий 90% монтморрилонита, со средними размерами частиц 5.0 и 0.5 мкм соответственно. В качестве интеркалантов использовали раствор гептамолибдата аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  с добавками лимонной кислоты (электродонорного и комплексообразующего агента), а также диметилсульфоксид (ДМСО) квалификации “ч. д. а”. Для интеркалирования алюмосиликатов путем пропитки в водной среде была использована композиция следующего состава (г/л): гептамолибдат аммония – 200, лимонная

кислота – 200, вода – остальное (ГМА-Л). Выбор такого состава был обусловлен данными [10, 11], которые свидетельствуют о том, что в смешанных водных растворах такого состава, а также в пропитанных ими образцах целлюлозных бумаг и пленок при УФ-облучении формировались полиоксометаллатные комплексы Мо (молибденовые “сини”) с максимумом поглощения в области 700–710 нм.

Навеску алюмосиликатов массой 100 г, предварительно прогретую в течение 2 ч при температуре при 200°C с целью удаления физически адсорбированной воды, обрабатывали при комнатной температуре ГМА-Л объемом 140 мл при периодическом перемешивании в течение 2 ч. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера и сушили в затемненном помещении при 25°C до постоянной массы. При двухстадийном процессе интеркалирования, по аналогии с [6], образцы алюмосиликатов на первой стадии выдерживали в течение суток в специальной камере, насыщенной парами ДМСО, а затем сразу же подвергали жидкофазной обработке раствором ГМА-Л.

Контроль за изменениями, происходящими в обработанных таким образом алюмосиликатах, осуществляли методами рентгенографического анализа, термического анализа и ИК-Фурье-спектроскопии (ИК-спектроскопия).

Съемку порошковых дифрактограмм выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения при скорости съемки 1 град/мин при напряжении 30 кВ и анодном токе 15 мА. Фазовую идентификацию образцов проводили с использованием программного пакета WinXrow (Version 1.04, Yan.-1999) и базы рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2 (Version 1.21, may-1999 (пополнена в 2005)). Количественное содержание идентифицированных фаз в

образцах рентгенографическим методом определяли с помощью программы бесстандартного количественного анализа многофазных порошковых образцов Quan, входящей в состав программного пакета WinXrow. В используемой программе реализован метод корундовых чисел, в котором оценку количественного состава смеси проводят с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга.

Кривые термического анализа снимали на дегидратографе Q 1500D (фирма МОМ, система Паулик–Паулик–Эрдей) в температурном интервале 20–900°C на воздухе. Масса навески составляла 200 мг, скорость подъема температуры – 5°C/мин. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия “х. ч.”.

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием M 2000 Series фирмы MTDAC (США) в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$ . Зарегистрированные спектры обрабатывали с помощью программы Grams/32 фирмы Galactic (США).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограммах каолина, термообработанного при 200°C (рис. 1а), наблюдаются рефлексы по базальным отражениям со значениями межплоскостных расстояний  $d$  в Å: 7.13 [001] ( $2\theta = 12.38^\circ$ ), 3.56 [002] ( $2\theta = 24.92^\circ$ ), 1.784 [004] ( $2\theta = 37.8^\circ$ ). Воздействие на данный глинистый минерал раствором ГМА-Л в указанных выше условиях не приводит к изменению положения основных рефлексов, а только к снижению их интенсивностей, что может свидетельствовать об отсутствии проникновения данного прекурсора в межпакетную область и образования интеркалатов внедрения (рис. 1б).

Результаты термического анализа образца каолина после обработки составом ГМА-Л (рис. 2б)

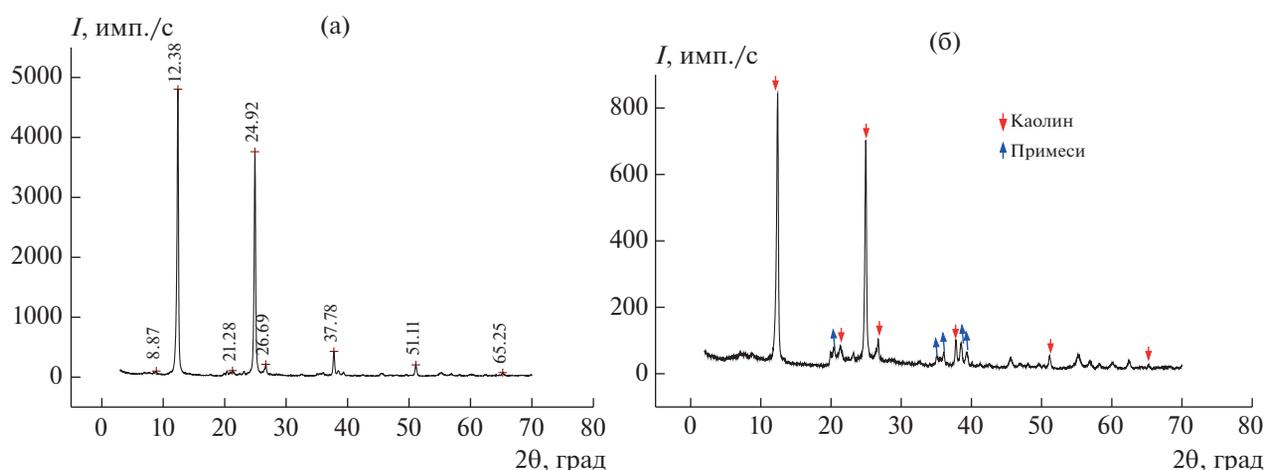


Рис. 1. Дифрактограммы термообработанного каолина (а) и каолина после 2-часовой пропитки в ванне, содержащей ГМА-Л (б) (примеси: кварц, гидрослюда, полевой шпат).

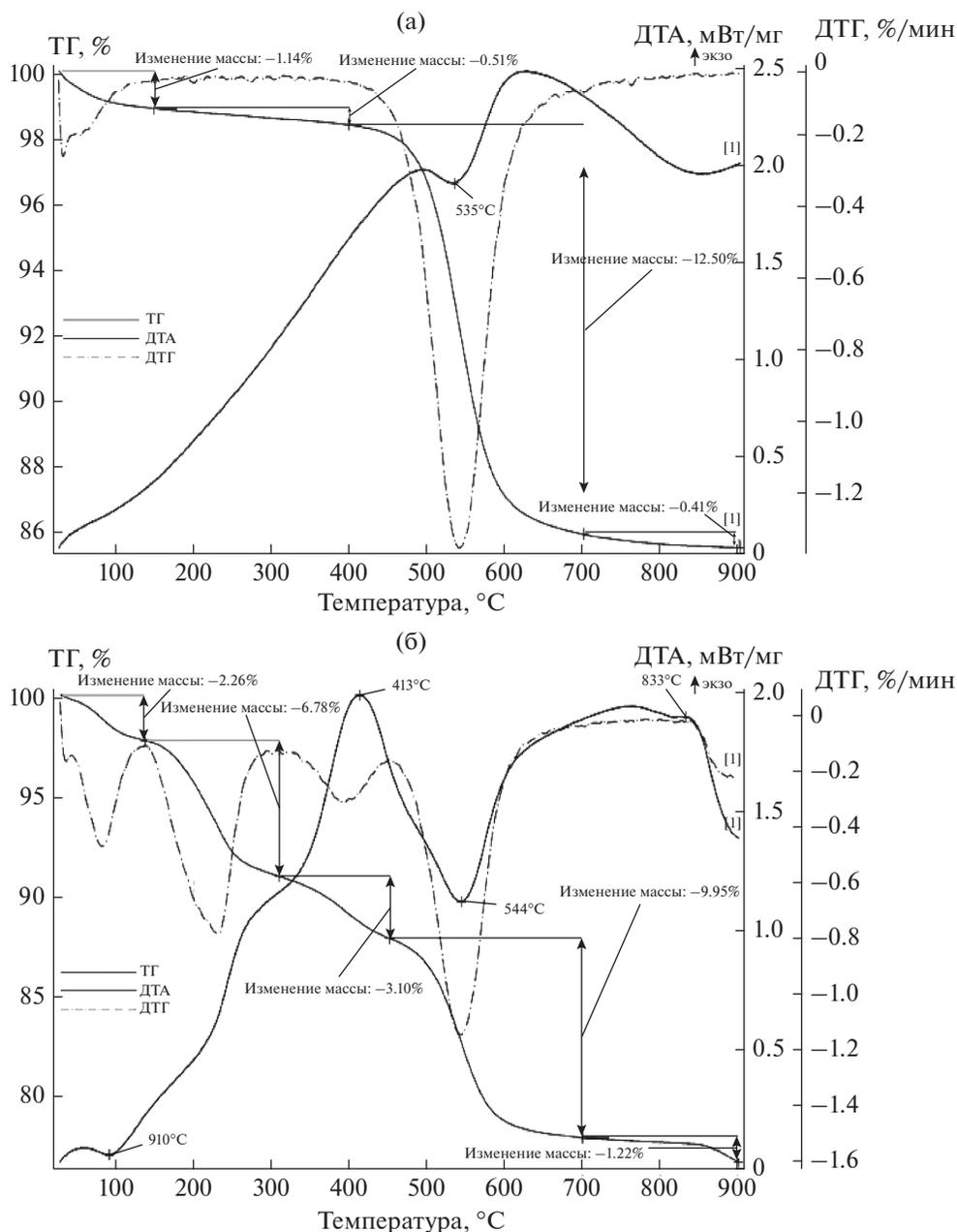


Рис. 2. Результаты термического анализа исходного каолина (а) и обработанного жидкофазным ГМА-Л (б).

существенно отличаются от данных контрольного образца (рис. 2а). Так, появляется эндоэффект при 91°C, вызванный, по-видимому, удалением кристаллогидратной воды ГМА-Л. Наблюдали смещение экзоэффекта, связанного с выделением аммиака при разложении индивидуального ГМА (352°C), в более высокотемпературную область (413°C), а также смещение эндоэффекта, вызванного потерей структурной воды каолина, от 535 к 544°C, что свидетельствует об адсорбции ГМА-Л поверхностью каолина с образование прочного комплекса.

Формирование такого комплекса подтверждается данными ИК-спектроскопии. В частности, понижаются интенсивности пиков в области 3620–3694  $\text{см}^{-1}$  и при 1670  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным и деформационным колебаниям структурных ОН-групп каолина. Наблюдаются полосы при 3143 и 3001  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащие первичной и связанной группам N–H и  $\text{NH}_2$  ГМА (но с некоторым смещением). Обнаружено поглощение в области 1721  $\text{см}^{-1}$ , которое можно отнести к валентным колебаниям кислотных групп (–COOH) лимонной кислоты.

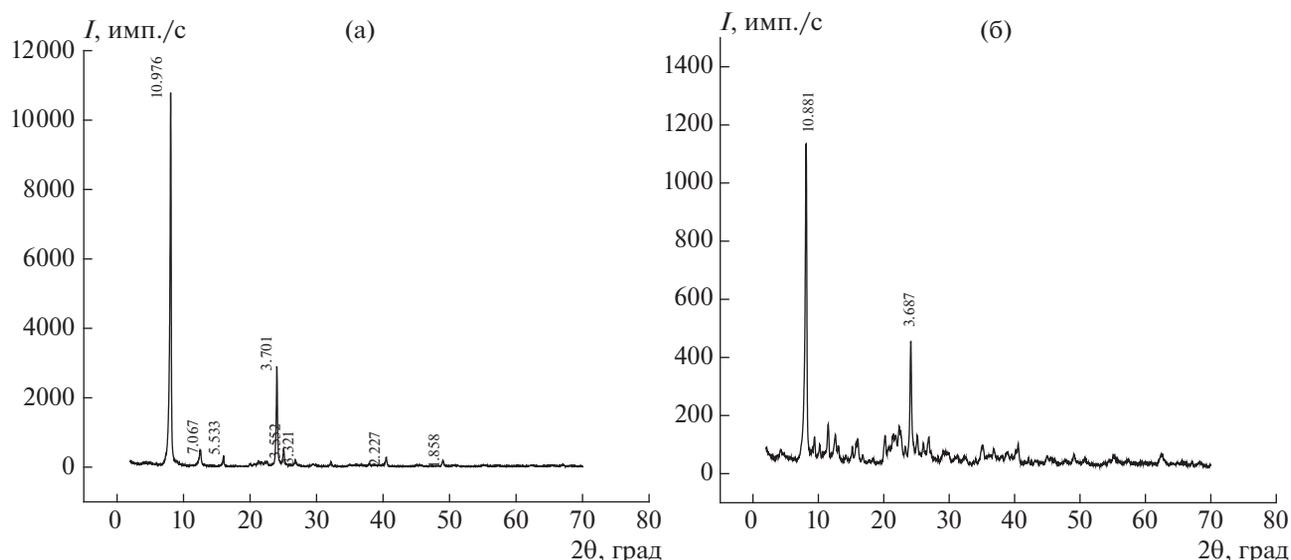


Рис. 3. Дифрактограммы каолина, подвергнутого двухстадийному интеркаливанию сначала ДМСО (а), а затем жидкофазным ГМА-Л (б).

Значительные различия в исследуемых образцах наблюдаются в случае применения двухстадийного интеркалирования каолина с обработкой его на 1-й стадии парами ДМСО. Так, приведенная на рис. 3а дифрактограмма свидетельствует о внедрении ДМСО в межплоскостное пространство каолина с образованием интеркалата каолин–ДМСО, что подтверждается появлением пика с  $d = 10.98 \text{ \AA}$  [001] при  $2\theta = 7.52^\circ$ . Рефлекс же, соответствующий базальному отражению исходного каолина с  $d = 7.13 \text{ \AA}$  [001] при  $2\theta = 12.38^\circ$ , заметно ослабевает, а с увеличением длительности интеркалирования полностью исчезает. Из результатов термического анализа каолина, интеркалированного ДМСО (не приводятся по причине ограничения объема статьи), следует, что в результате воздействия его паров образуется достаточно устойчивый интеркалат с содержанием внедренного ДМСО до 17%, который начинает распадаться при  $220^\circ\text{C}$ .

Проведение второй стадии интеркалирования каолина с использованием ГМА-Л (рис. 3б) не влияет на положение основного рефлекса интеркалата каолин–ДМСО, а только несколько снижает его интенсивность, что может говорить о частичном вытеснении ДМСО с образованием более сложного по составу интеркалата каолин–ДМСО–ГМА-Л.

ИК-спектры каолина до и после его обработки в двухстадийном процессе также подтверждают образование интеркалатов. В частности, зарегистрировано понижение интенсивности полос структурных и поверхностных ОН-групп и их смещение в область  $3502 \text{ см}^{-1}$ , а также уменьшение интенсивности полосы при  $1632 \text{ см}^{-1}$ , при-

надлежащей деформационным колебаниям ОН-групп. Кроме того, появляются пики в области  $2852\text{--}2920 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями  $\text{CH}_3$ -групп ДМСО. Возникает также новая полоса при  $3573 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает с увеличением длительности интеркалирования.

Характер интеркалирования другого алюмосиликата (бентонита) заметно отличается от аналогичного процесса с участием каолина. На рис. 4 представлены дифрактограммы исходного бентонита в сухом состоянии и обработанного жидким ГМА-Л. Из рис. 4а следует, что для данного минерала в исходном состоянии наиболее сильный рефлекс 001 соответствует межплоскостному расстоянию  $d = 16.2 \text{ \AA}$  при  $2\theta = 4.96^\circ$ . После воздействия прекурсоров в течение 1 ч при  $20^\circ\text{C}$   $d$  основного базального отражения увеличивается до  $18.9 \text{ \AA}$ , что свидетельствует об образовании интеркалата бентонит–ГМА-Л. Увеличение времени пропитки при комнатной температуре до 2 ч приводит к образованию интеркалата с  $d = 21.8 \text{ \AA}$  (рис. 4б). Однако следует заметить, что процесс интеркалирования за это время сопровождается заметной аморфизацией минерала, о чем свидетельствует появление на дифрактограммах выраженного галло.

Механизмы взаимодействия ГМА-Л с бентонитом исследовали с применением ИК-спектроскопии (рис. 5). Для сухого бентонита, термообработанного в течение 2 ч при температуре  $200^\circ\text{C}$ , наблюдаются следующие полосы поглощения (рис. 5а): в области  $3638\text{--}3680 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания структурных ОН-групп, перпендикулярных силикатной плоскости); в области  $3445\text{--}$

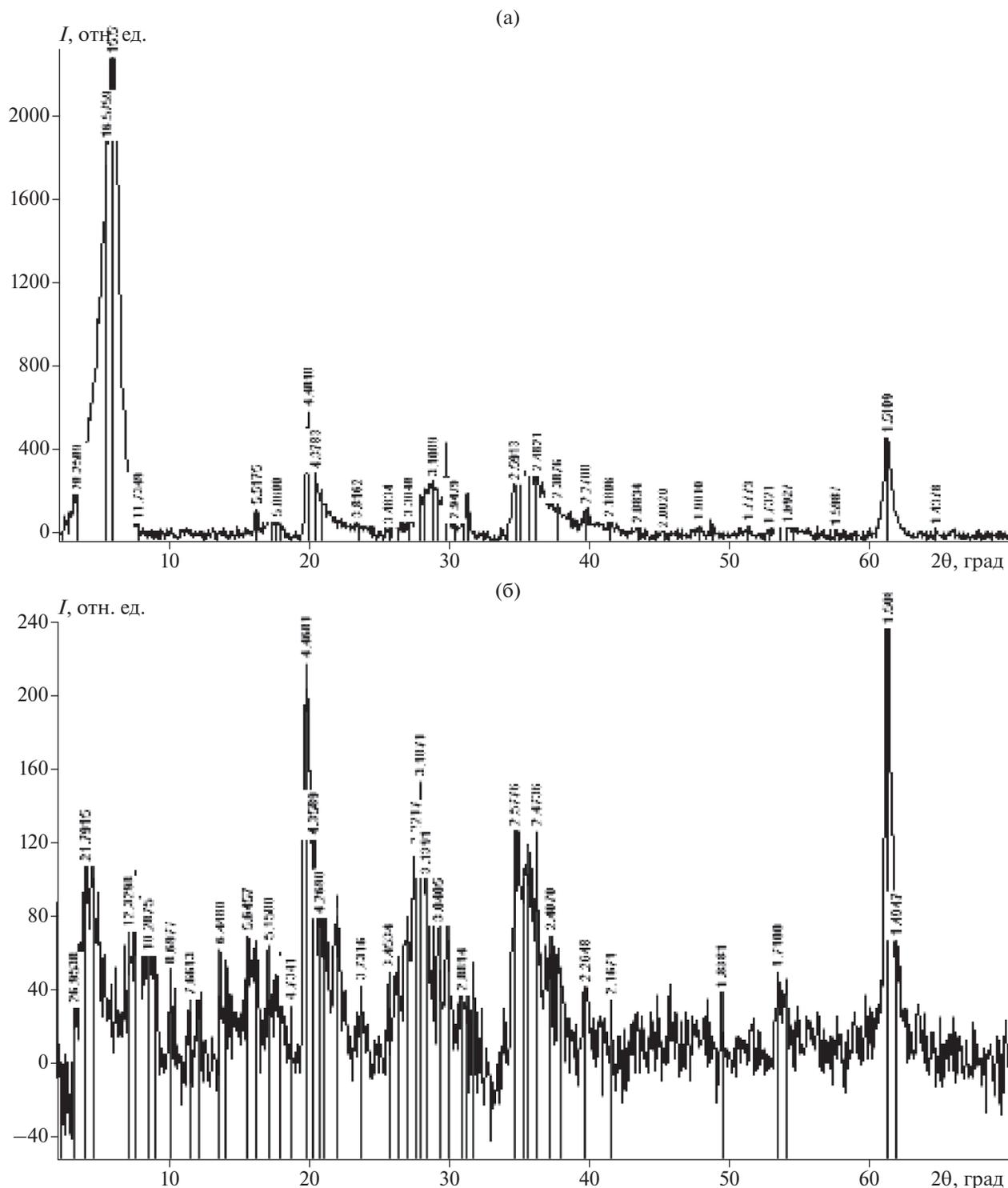


Рис. 4. Дифрактограммы исходного бентонита в сухом состоянии (а) и обработанного жидким ГМА-Л (б).

3497  $\text{см}^{-1}$  (пики, принадлежащие валентным колебаниям структурных ОН-групп, направленных к октаэдрическим вакансиям); при 3402  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания ОН-групп остатков адсорбированной воды); при 1645  $\text{см}^{-1}$  (деформационные

колебаниям ОН-групп); в области 1370–1481  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания Si–O в слоистых силикатах); интенсивный пик при 1010  $\text{см}^{-1}$  (валентные Si–O и деформационные колебания Al–O–H); пик слабой интенсивности при 795  $\text{см}^{-1}$  (симмет-

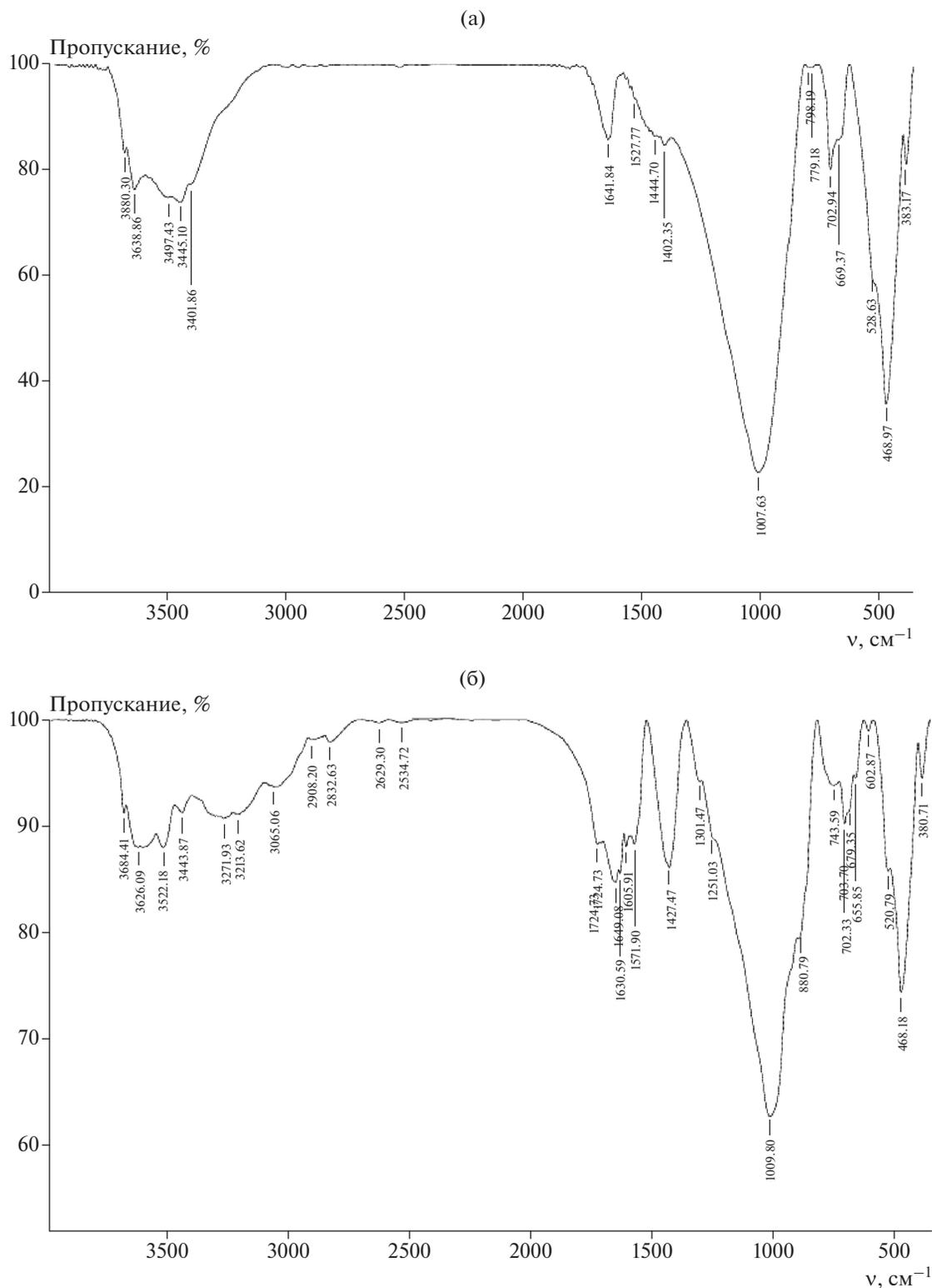


Рис. 5. ИК-спектры исходного бентонита (а) и обработанного ГМА-Л при 20°C в течение 1 ч (б).

ричные колебания мостиковой связи Si–O–Si, характерной для тетраэдра SiO<sub>4</sub>); пики в области 657–703 см<sup>-1</sup> (валентные колебания связей Al–O и Si–O–Al; поглощение большой интен-

сивности при 468 см<sup>-1</sup> (деформационные колебания Si–O).

Уже в течение первого часа воздействия на данный минерал интеркалантом ГМА-Л (рис. 5б)

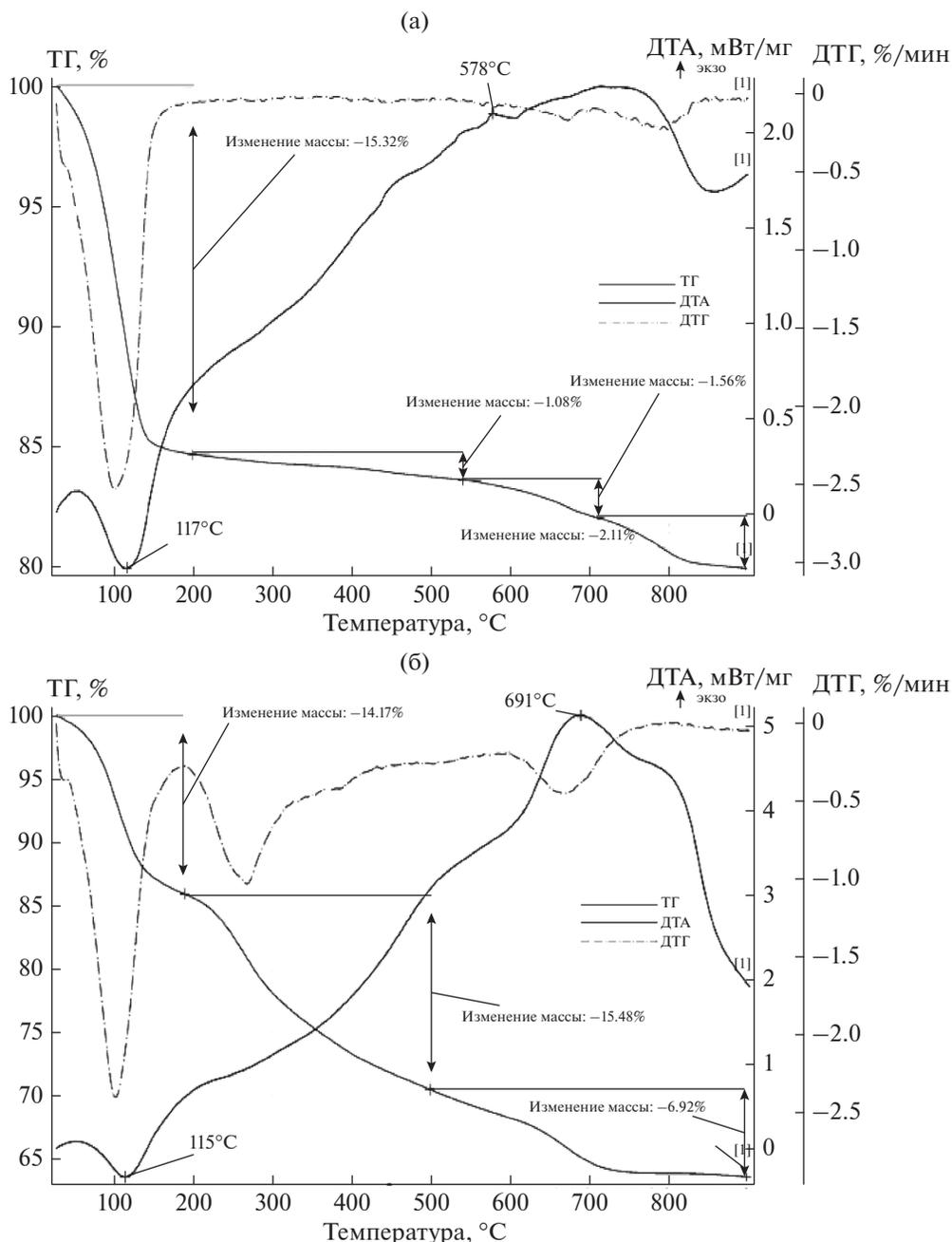


Рис. 6. Результаты термического анализа исходного бентонита (а) и обработанного ГМА-Л (б).

наблюдаются существенные изменения в ИК-спектрах по сравнению с исходным бентонитом (рис. 5а). Так, зафиксировано смещение полосы при  $3636\text{ см}^{-1}$ , принадлежащей валентным колебаниям ОН-групп, направленных к октаэдрическим вакансиям, а также при  $3497\text{ см}^{-1}$ . Появляются полосы в диапазоне частот  $3213\text{--}3271\text{ см}^{-1}$ , присущие симметричным валентным колебаниям катиона  $\text{NH}_4^+$ , а также полосы низкой интенсивности при  $2832$  и  $2908\text{ см}^{-1}$ , являющиеся комбинацией полос аммонийной структуры. Обнару-

жено поглощение при  $1427\text{ см}^{-1}$ , принадлежащее валентным колебаниям связи Мо—О, и слабые пики при  $2354$  и  $2620\text{ см}^{-1}$ , наличие которых можно отнести к колебаниям СН- и  $\text{CH}_2$ -групп, а при  $1724\text{ см}^{-1}$  — СООН-групп лимонной кислоты. С увеличением времени интеркалирования интенсивности полос, фиксируемых на рис. 5б, значительно возрастают и положение их продолжает изменяться. Все это свидетельствует о том, что процесс интеркалирования раствора ГМА-Л в межплоскостное пространство бентонита сопро-

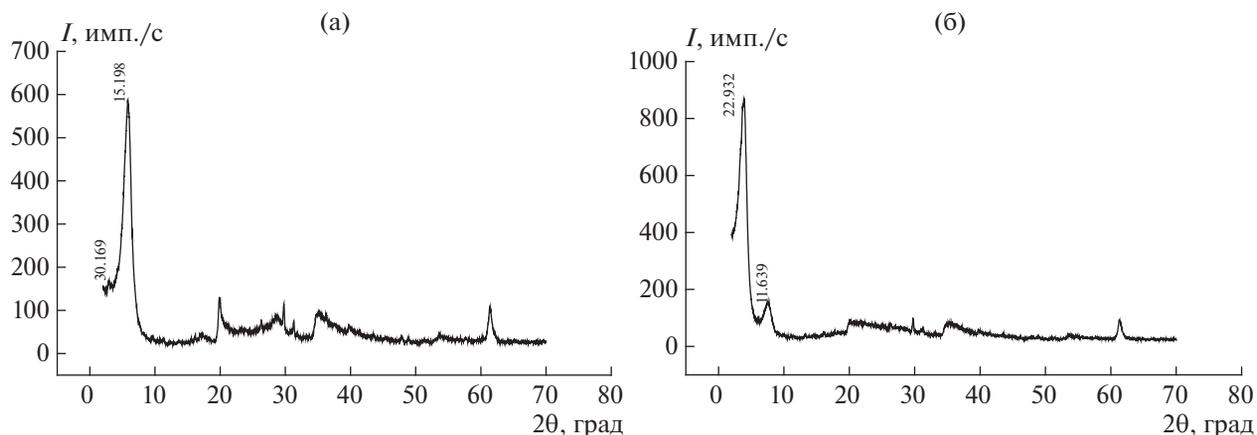


Рис. 7. Диффрактограммы исходного бентонита (а) и интеркалированного ДМСО в течение суток (б).

вождается сложным механизмом межмолекулярных взаимодействий, включающих, по-видимому, ионный обмен, образование ковалентных и донорно-акцепторных связей. При этом какие-либо существенные изменения в поглощениях функциональных групп алюмосиликатного скелета ( $500\text{--}100\text{ см}^{-1}$ ) при таких временах интеркарирования не обнаружены.

Результаты термического анализа этих образцов показали, что для исходного бентонита характерно наличие эндоэффекта с максимумом при  $117^\circ\text{C}$ , обусловленного удалением адсорбированной воды, присутствие которой связано с высокой удельной поверхностью частиц минерала, ее проникновением в межплоскостное пространство данного алюмосиликата и высокой набухаемостью последнего (рис. 6а). Этот эффект позволяет установить состав и характер гидратированных обменных катионов щелочных металлов, так как они влияют на интенсивность и форму термических эффектов. Потеря структурной воды бентонитом происходит в диапазоне температур  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ . При этих же температурах возможно выделение конституционной воды у примесных минералов группы гидрослюды, которые в небольших количествах присутствуют в составе бентонита. На кривой ДТА наблюдается также экзотермический максимум при  $768^\circ\text{C}$ , обусловленный удалением оставшейся гидроксильной воды и разрушением структуры бентонита.

После обработки исходного бентонита составом ГМА-Л при  $20^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (рис. 6б) наблюдали эндоэффект с максимумом при  $115^\circ\text{C}$ , при этом потеря массы образца составляла 14.17%. В интервале температур  $200\text{--}500^\circ\text{C}$  происходит разложение катиона аммония с выделением аммиака и потерей массы образца 15.5%. Интеркарирование сопровождается некоторым снижением термостабильности бентонита, на что указывает смещение экзоэффекта с максимумом при  $768^\circ\text{C}$  (исходный бентонит), связанного с его структурными

изменениями, в более низкотемпературную область ( $691^\circ\text{C}$ ). При увеличении времени обработки наблюдается дальнейшее смещение эндо- и экзоэффектов в более низкотемпературные области. Из анализа представленных результатов следует, что проникновение данного интеркарианта в межслоевое пространство бентонита составляет около 36 мас. %.

На рис. 7 представлены диффрактограммы бентонита в сухом состоянии и обработанного парама ДМСО на первой стадии двухстадийного процесса интеркарирования. Из рис. 7а следует, что для изучаемого исходного бентонита наиболее сильный рефлекс соответствует межплоскостному расстоянию 15.2 Å. После воздействия паров ДМСО  $d$  основного базального отражения 001 увеличивается до 23 Å (рис. 6б), что свидетельствует об образовании интеркариата бентонит-ДМСО.

Обработка бентонита парами ДМСО приводит также к существенным изменениям ИК-спектров (рис. 8). Особенно это касается области проявления валентных колебаний ОН-групп этого минерала (структурных, свободных поверхностных, вступающих в водородные связи), а именно, при  $3410\text{--}3680\text{ см}^{-1}$ . В частности, наблюдаются исчезновение пика при  $3638\text{ см}^{-1}$ , характерного для исходного бентонита, ввиду смещения его в область  $3542\text{ см}^{-1}$ , а также увеличение интенсивностей пиков при  $3680$  и  $3410\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, зафиксированы поглощения в виде трехплечевого пика с полосами при  $3001$ ,  $2922$  и  $2854\text{ см}^{-1}$ , связанные с присутствием в структуре бентонита ДМСО, которые принадлежат валентным колебаниям связей S=O, C–H и H–C–H последнего, а также поглощение при  $1400\text{ см}^{-1}$ , характерное для деформационного колебания S=O-групп (рис. 8б).

ДТА образцов показал, что для исходного бентонита характерно наличие эндоэффекта с максимумом при  $127^\circ\text{C}$ , обусловленного удалением адсорбированной воды. После обработки в парах

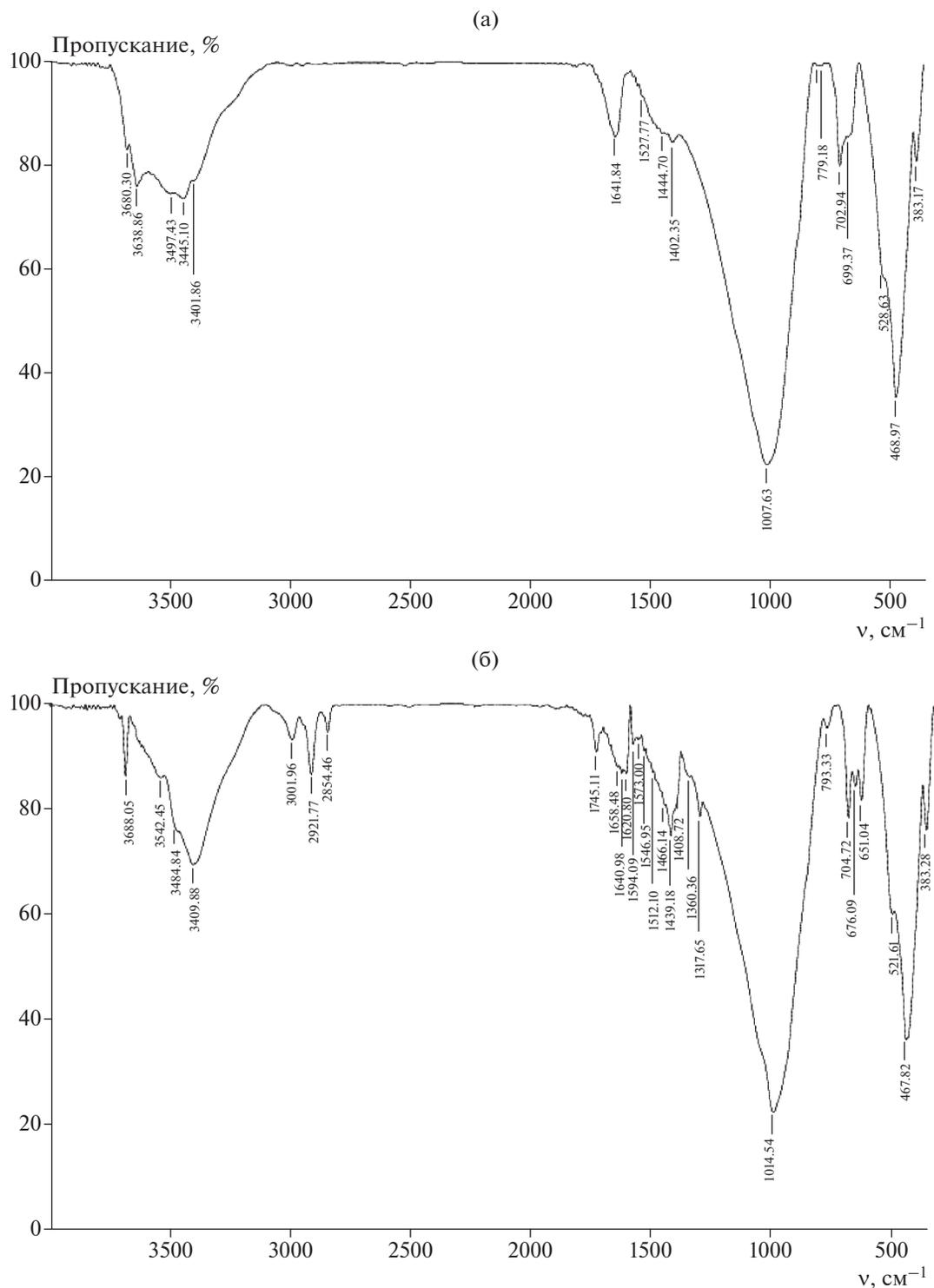


Рис. 8. ИК-спектры исходного бентонита (а) и интеркалированного ДМСО (б).

ДМСО этот эндоэффект смещается в более низкотемпературную область по причине вытеснения некоторого объема адсорбированной бентонитом воды молекулами ДМСО при его внедрении в межпакетное пространство. Интеркалирование сопро-

вождается некоторой потерей термостабильности бентонита, на что указывает смещение экзоэффекта при 768°C, связанного с его структурным переустройством, в более низкотемпературную область. Степень внедрения ДМСО в межплоскост-

ное пространство бентонита составляет 27%, что превышает, как и ожидалось, степень внедрения этого интеркаланта в межслоевое пространство каолина. Обработка данного интеркалата жидкофазной смесью ГМА-Л на 2-й стадии процесса уменьшает  $d$  до 21 Å, что может быть вызвано вытеснением ДМСО в результате внедрения в межслоевое пространство ГМА-Л.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгенографического анализа, термического анализа и ИК-спектроскопии показано, что интеркалирование ГМА с добавкой лимонной кислоты в слоистые алюмосиликаты существенно зависит от структурного устройства минералов и фазового состояния прекурсоров. Так, низкотемпературная обработка каолина жидкофазным составом на основе ГМА-Л не позволяет осуществить его внедрение в межплоскостные области этого минерала, что обусловлено как жестким сочленением его структурных пакетов, так и стерическим затруднением, связанным с размерами интеркаланта. Формирование соединения каолин-ГМА-Л с  $d = 10.98$  Å [001] при  $2\theta = 7.52^\circ$  и степенью внедрения прекурсоров 17 мас. % оказалось возможным только в результате двухстадийного процесса интеркалирования с воздействием на 1-й стадии на данный глинистый минерал парами ДМСО.

Благодаря более высокой подвижности структурных пакетов бентонита его интеркалаты получены с использованием как одностадийного (обработка жидкофазным ГМА-Л с расширением межплоскостного расстояния до 21.8 Å), так и 2-стадийного процессов с образованием интеркалата бентонит-ДМСО с  $d$  основного базального отражения 001 23 Å, однако во втором случае зафиксировано более эффективное проникновение прекурсоров в межплоскостную область (до 40 мас. %) и с меньшими энергозатратами.

Процесс интеркалирования ГМА в межплоскостное пространство данных природных алюмосиликатов сопровождается сложным механизмом межмолекулярных взаимодействий, включающих ионный обмен, образование ковалентных и донорно-акцепторных связей. При этом каких-либо существенных изменений в структуре алюмосиликатных скелетов при используемых режимах интеркалирования не обнаружено.

В дальнейшем наши исследования будут направлены на изучение механизма фотохимиче-

ского превращения полученных интеркалатов с образованием полиоксометаллатных соединений молибдена и их глубокого термолиза с целью синтеза наночастиц и нанокластеров различных оксидов этого металла.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (соглашение № X 19-004).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tomas J.K.* Photophysical and Photochemical Processes on Clay Surfaces // *Acc. Chem. Res.* 1988. V. 21. P. 275–280.
2. *Yamase T., Kurozumi J.* Isopolyanions of Molybdenum and Tungsten as Photocatalysts for Hydration of Acetylene // *Inorg. Chim. Acta.* 1984. № 83. P. 25–32.
3. *Bechinger C., Oefinger G., Herminghaus S., Leiderer P.* On the Fundamental Role of Oxygen for the Photochromic Effect of  $WO_3$  // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 74. № 7. P. 4527–4532.
4. *Стахеев А.Ю.* Электронные и каталитические свойства наночастиц металлов и полупроводников на оксидных и цеолитных носителях: Дис. ... докт. хим. наук. М. 2004. 268 с.
5. *Вячеславов А.С.* Синтез магнитных наноконпозигов на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов: Дис. ... канд. хим. наук. М. 2008. 145 с.
6. *Кошевар В.Д., Будейко Н.Л.* Получение наноструктур диоксида титана в межслоевом пространстве глинистых минералов // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 5. С. 632–637.
7. *Ozin G.A., Oskar S., Procopowich R.A.* Smart: New Forms of Tungsten and Molybdenum Oxides // *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25. № 12. P. 553–560.
8. *Берданова Е.И., Ларин А.М., Шахновская О.Л., Романовский Б.В.* Получение и свойства высокодисперсного оксида меди в цеолитной матрице // *Изв. Академии наук. Сер. хим.* 1997. № 10. С. 1761–1765.
9. *Смоленцева Е.В.* Формирование активных состояний золота в модифицированных цеолитах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск. 28 с.
10. *Шпилевская Л.Е., Кошевар В.Д.* Получение, свойства и применение светочувствительных систем на основе парамолибдата аммония // *ЖПХ.* 1998. Т. 71. № 8. С. 1263–1269.
11. *Андреев В.Н., Никитин С.Е., Климов В.А., Козыре С.В.* и др. Исследование фотохромных кластерных систем на основе оксидов молибдена методом ЭПР-спектроскопии // *ФТТ.* 2001. Т. 43. № 4. С. 755–758.

УДК 535.372.2:546.77

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ С КОМБИНАЦИЕЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. С. Г. Доржиева<sup>1</sup>\*, Д. О. Софич<sup>2</sup>, Б. Г. Базаров<sup>1</sup>, Р. Ю. Шендрик<sup>2</sup>, Ж. Г. Базарова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

<sup>2</sup>Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО Российской академии наук,  
ул. Фаворского, 1а, Иркутск, 664033 Россия

\*e-mail: bsesegma@mail.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 19.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Синтезированы новые молибдаты  $Cs_2LnZrTi(MoO_4)_{6,5}$  ( $Ln =$  лантаниды  $Eu-Yb, Eu-Dy, Gd-Dy$ ), содержащие пары редкоземельных элементов в соотношении 1 : 1. Установлены однофазность и изоструктурность синтезированных соединений. Определены кристаллографические характеристики и термическая стабильность фаз. В образцах, содержащих ионы диспрозия, интенсивность излучения  $Dy^{3+}$  низкая из-за концентрационного тушения. Для образца с парой РЗЭ  $Eu-Dy$  наблюдалась интенсивная доминирующая люминесценция в красной области спектра. В дополнение к обычному инфракрасному излучению иттербия соединение с  $Eu-Yb$  показывает излучение в ультрафиолетовой области. Измерены кинетические характеристики затухания люминесценции в максимумах полос. Для образца с парой РЗЭ  $Eu-Yb$  наблюдалась передача энергии от ионов европия к иттербию. Показана интенсивная люминесценция, возбуждаемая как в полосах внутриконтинуальных переходов, так и в области полос с переносом заряда в комплексах кислород–молибден.

**Ключевые слова:** молибдаты, рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, оптическая спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010048

### ВВЕДЕНИЕ

Для разработки люминесцентных ламп без ртути требуются новые люминофоры, пригодные для измерения интенсивности излучения в области вакуумного ультрафиолета. Предполагаемый способ повышения эффективности люминофоров заключается в использовании эффекта каскадной эмиссии фотонов (эффект квантового расщепления), при котором редкоземельный ион, возбужденный одним фотоном с высокой энергией, испускает несколько фотонов с меньшей энергией. Существуют различные перспективные пары редкоземельных элементов (РЗЭ), где квантовое расщепление реализуется вследствие взаимодействия ионов и процессов кросс-релаксации [1–8]. Квантовая эффективность люминофоров, где реализуется данный механизм, зачастую превышает 100%. Так, в работе [1] показано, что квантовая эффективность тонких пленок перовскита, допированного ионами  $Yb^{3+}$ , составляет 190%. Каркасные структуры боратов, вольфраматов и молибдатов, содержащие трехвалентные ионы и

ионы РЗЭ, могут быть перспективными матрицами для люминофоров [4–16]. Внедрение в структуру пары РЗЭ, предположительно, приведет к получению соединений, в которых реализуется каскадная эмиссия фотонов вследствие взаимодействия ионов РЗЭ. В работе [17] получены данные по фазообразованию в системах молибдатов цезия, лантаноидов и циркония и установлено формирование фазы  $Cs_2LnZr_2(MoO_4)_{6,5}$  ( $Ln = Nd, Sm, Tb, Er$ ).

В настоящей работе представлены результаты оптических исследований молибдатов, содержащих пары РЗЭ в соотношении 1 : 1,  $Cs_2LnZrTi(MoO_4)_{6,5}$  ( $Ln = Eu-Yb, Eu-Dy, Gd-Dy$ ), а также их кристаллографические и термические характеристики.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов для синтеза молибдатов использовали  $Cs_2MoO_4$  (“ч.”),  $MoO_3$  (“х. ч.”),  $Ln_2O_3$  — основного вещества не менее 99.9% и  $ZrO_2$ , полученный прокаливанием  $ZrOCl_2$ .

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики соединений  $\text{Cs}_2\text{LnZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu-Yb}, \text{Eu-Dy}, \text{Gd-Dy}$ )

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$	13.2536(6)	11.9521(3)	1818.2(1)
$\text{Cs}_2\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$	13.2744(3)	11.9498(7)	1823.5(1)
$\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$	13.2879(7)	11.9456(9)	1826.6(1)

$\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  “ч.”. Молибдаты  $\text{Ln}_2(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  получены методом твердофазных реакций ступенчатым отжигом в температурном интервале 350–750°C в течение 100 ч. Отжиг стехиометрических количеств соответствующих реагентов проводили с гомогенизацией смеси через каждые 50°C. Температурный интервал синтеза сложных молибдатов  $\text{Cs}_2\text{LnZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu-Yb}, \text{Eu-Dy}, \text{Gd-Dy}$ ) 350–600°C, время синтеза 100 ч.

Достижение равновесия контролировали рентгенографически на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker AXS ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, вторичный монохроматор, высокоскоростной позиционно-чувствительный детектор VANTEC, максимальный угол  $2\theta = 100^\circ$ , шаг сканирования  $0.01^\circ\text{--}0.02^\circ$ ).

Параметры элементарных ячеек полученных соединений определяли по кристаллографическим данным изоструктурных соединений [17]. Вычисление выполняли по линиям порошковых рентгенограмм тройных молибдатов с помощью пакета программ TOPAS 4.2 и использованием экспериментальных данных, собранных в интер-

вале углов  $2\theta 8^\circ\text{--}100^\circ$ , полученных при температуре 300 К. Пиковые положения были определены программой EVA (Bruker).

Термический анализ проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH в атмосфере аргона в платиновых тиглях. Величина навески составляла 17–20 мг, скорость подъема температуры 10 К/мин.

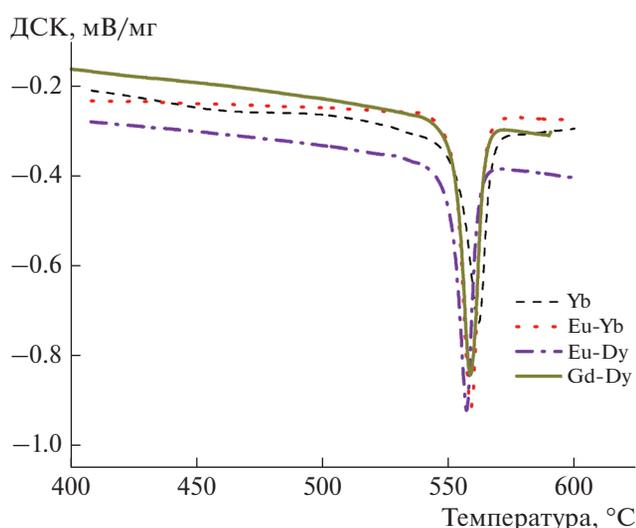
Спектры свечения, возбуждения и оптической плотности поликристаллических образцов сложных молибдатов получали на оптических спектрометрах LS55 и Lambda950 фирмы Perkin-Elmer соответственно. Во время съемки спектров свечения и возбуждения порошок находился в кварцевой колбе, которая была помещена в заливной кварцевый криостат. Для измерения спектров поглощения образец в кварцевой ампуле помещался в центр интегрирующей сферы для спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 950. Спектры возбуждения, люминесценции и оптического поглощения измерены в диапазоне от 200 до 2500 нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что полученные керамические образцы однофазны и образуют изоструктурный ряд соединений. С помощью программного комплекса Topaz 4.2 определены параметры и объем элементарной ячейки в тригональной сингонии (табл. 1).

Исследование термического поведения молибдатов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), проведенное в режиме нагрева и охлаждения, показало, что для всех соединений характерно наличие одного эндотермического эффекта, соответствующего плавлению образцов (рис. 1). Температуры плавления  $\text{Cs}_2\text{LnZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu-Yb}, \text{Gd-Dy}, \text{Eu-Dy}$ , равны 559, 559 и 557°C соответственно.

Измерены спектры возбуждения и люминесценции образца  $\text{Cs}_2\text{Gd}_{0.5}\text{Dy}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$  в диапазонах 200–500 и 420–700 нм соответственно (рис. 2а). Показана низкая интенсивность излучения  $\text{Dy}^{3+}$  из-за концентрационного тушения.



**Рис. 1.** ДСК-кривые нагрева образцов  $\text{Cs}_2\text{LnZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ ,  $\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Eu-Yb}, \text{Eu-Dy}, \text{Gd-Dy}$ .

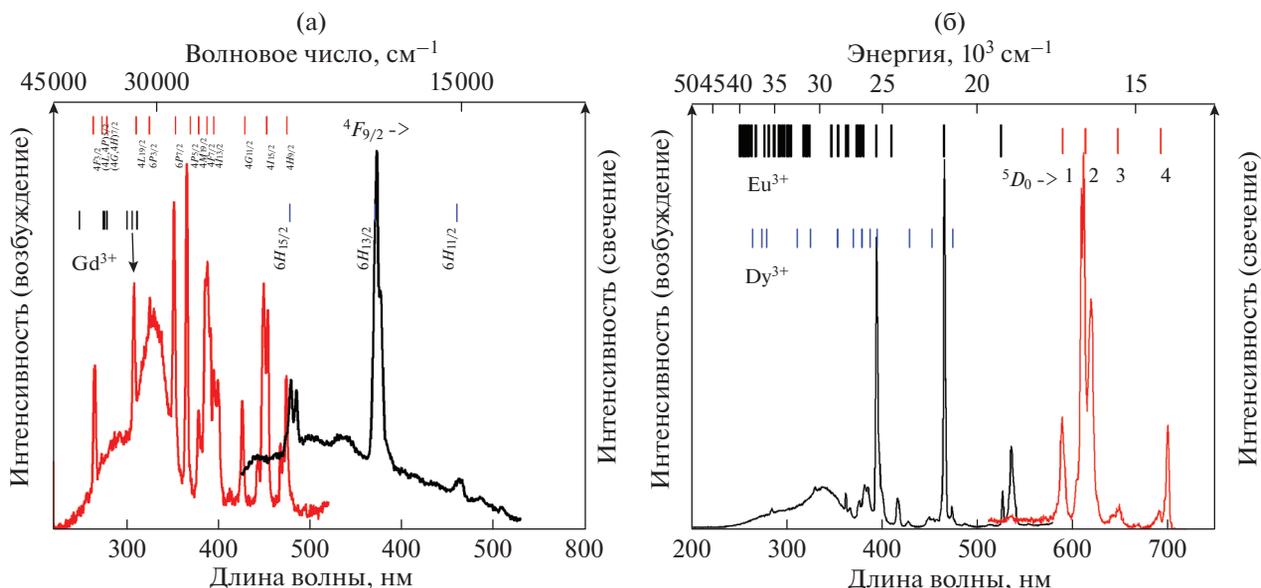


Рис. 2. Спектры возбуждения и люминесценции  $Cs_2LnZrTi(MoO_4)_{6.5}$ ,  $Ln = Gd-Dy$  (а),  $Eu-Dy$  (б).

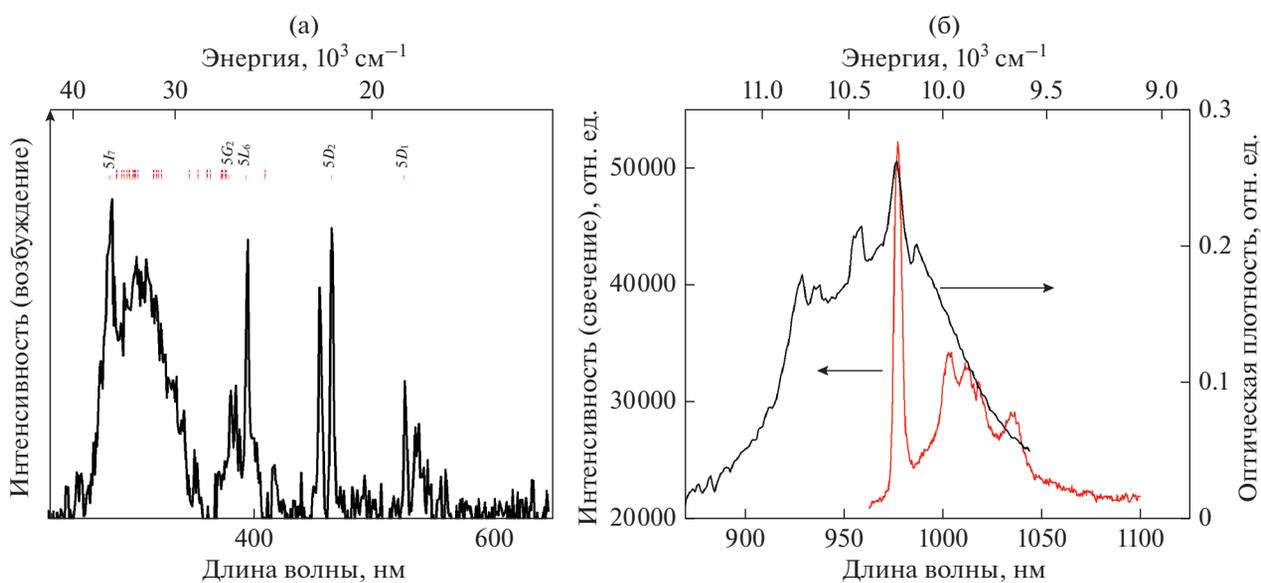
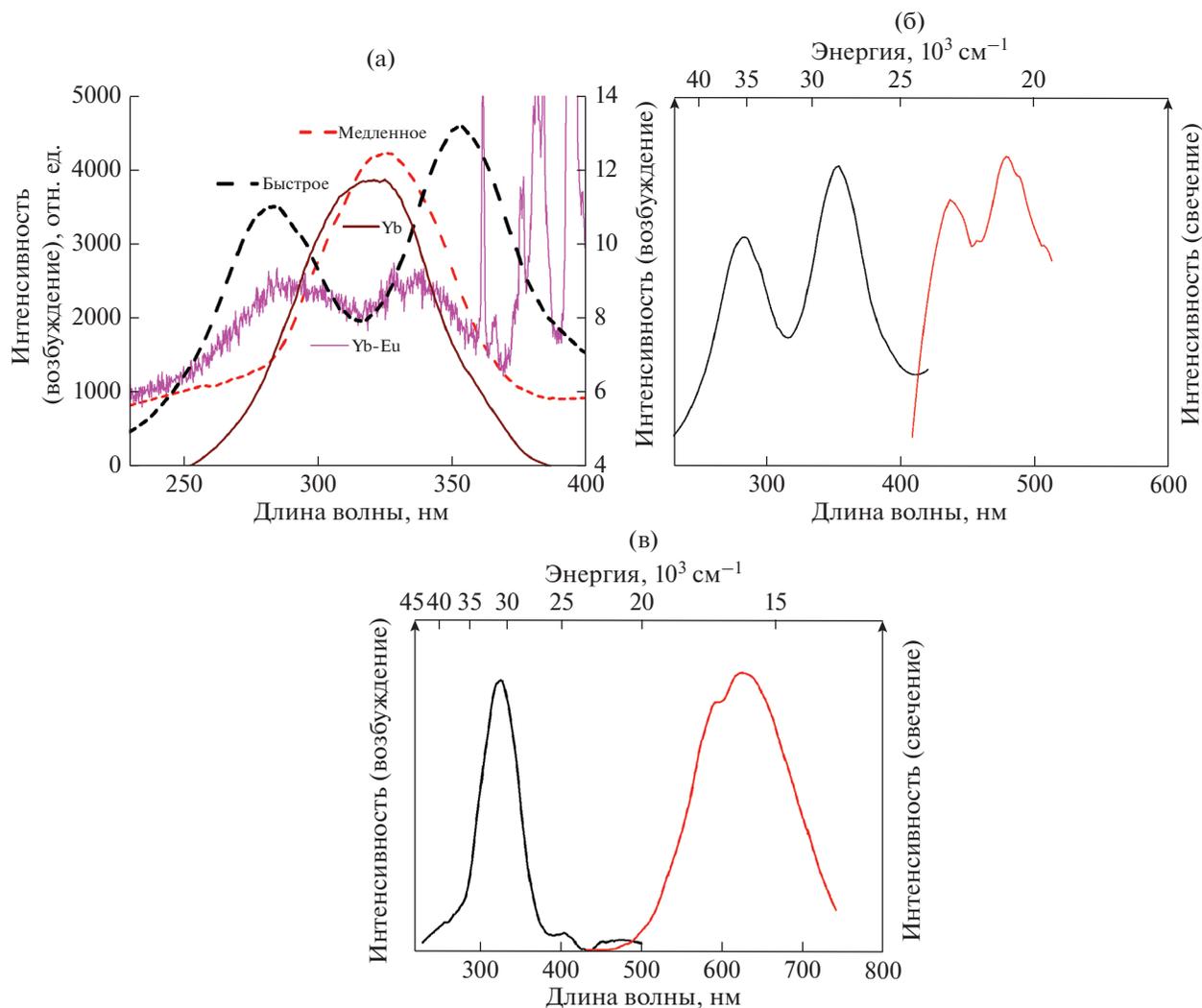


Рис. 3. Спектры возбуждения (а), спектры люминисценции и оптическая плотность (б)  $Cs_2Eu_{0.5}Yb_{0.5}ZrTi(MoO_4)_{6.5}$ .

Для образца  $Cs_2Eu_{0.5}Dy_{0.5}ZrTi(MoO_4)_{6.5}$  спектры возбуждения (200–500 нм) типичны для иона  $Eu^{3+}$  и характеризуются интенсивными полосами при 395 и 465 нм (рис. 2б). Наблюдается доминирующая интенсивная люминесценция в красной области спектра, связанная с  $f-f$ -переходами иона  $Eu^{3+}$ , с максимальной полосой при ~617 нм.

На рис. 3 представлены спектры возбуждения, люминесценции и оптическая плотность  $Cs_2Eu_{0.5}Yb_{0.5}ZrTi(MoO_4)_{6.5}$ . В спектре возбужде-

ния  $Yb^{3+}$  наблюдаются полосы, связанные с переходами  $4f-4f$  в ионах европия, а также широкая полоса при 350 нм, обусловленная переходами внутри комплексов кислород–молибден (рис. 3а). Люминесценция  $Yb^{3+}$  в соединении наблюдалась при возбуждении в полосу с переносом заряда. Таким образом, наблюдается передача энергии ионов европия к иттербию и комплексов кислород–молибден на ионы иттербия. Наблюдается интенсивная люминесценция (рис. 3б), связанная с переходами внутри  $4f$ -оболочки ионов ит-



**Рис. 4.** Спектры возбуждения  $\text{Cs}_2\text{YbZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ ,  $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$  (а) и спектры возбуждения и люминесценции  $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ : быстрое (б), медленное свечение (в).

тербия. Инфракрасное излучение, измеренное при комнатной температуре, находится в диапазоне 950–1050 нм. Интенсивные полосы люминесценции ионов иттербия и оптической плотности коррелируют между собой.

Структура широких полос, обусловленных переходами с переносом заряда в области 250–370 нм, различается в образцах  $\text{Cs}_2\text{YbZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$  и  $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$ . В спектрах возбуждения  $\text{Cs}_2\text{YbZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$  ( $f-f$ -переход  $\text{Yb}^{3+}$ ) наблюдается только одна полоса, приводящая к медленному собственному свечению, и отсутствует полоса быстрого синего свечения (рис. 4а).

При температуре 77 К подробно изучены спектры возбуждения и люминесценции образца с Eu-Yb. В спектрах наблюдались два типа полос собственной люминесценции, возбуждаемой в поло-

се с переносом заряда: быстрое свечение с полосой 440 нм (рис. 4б) и медленное в области 570–670 нм (рис. 4в).

Кинетические характеристики затухания фотолюминесценции в максимумах полос при возбуждении с  $\lambda_{\text{возб}} = 280$  и 325 нм приведены на рис. 5. Люминесценция (быстрое свечение при  $\lambda_{\text{св}} = 440$  нм) в образце с иттербием-европием затухает в диапазоне времен до 500 нс. Время затухания медленного свечения ( $\lambda_{\text{св}} = 625$  нм), возбуждаемого при 325 нм, составляет ~13 мс.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые молибдаты, содержащие пары РЗЭ в соотношении 1 : 1,  $\text{Cs}_2\text{LnZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$  (Ln = Eu-Yb, Eu-Dy, Gd-Dy), образующие структурный ряд. Определены размеры триго-

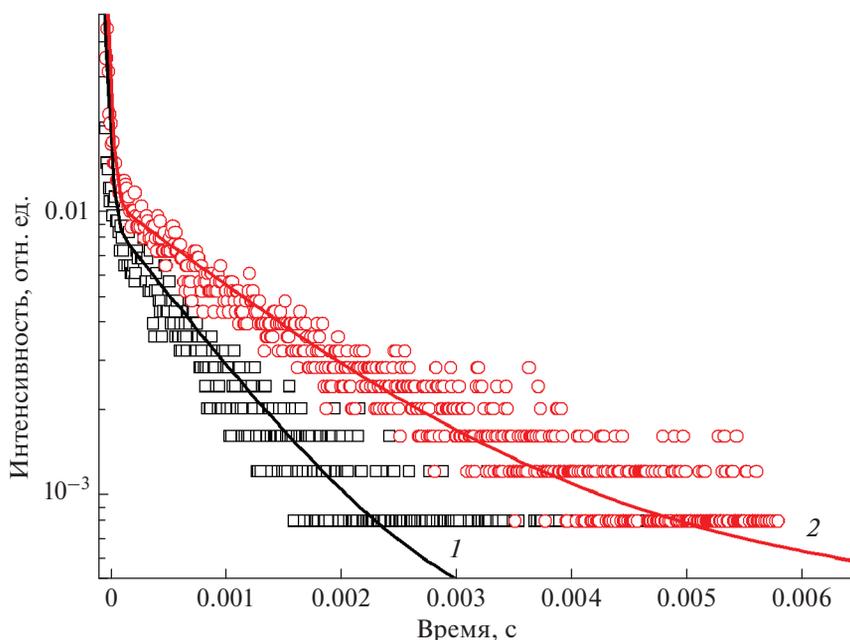


Рис. 5. Кинетика затухания люминесценции: быстрое (1) и медленное (2) свечение.

нальной элементарной ячейки (пр. гр.  $R\bar{3}$ ,  $Z = 6$ ) и термическая стабильность полученных фаз.

Установлено, что в образцах наблюдается интенсивная люминесценция, возбуждаемая как в полосах внутриконтинуальных переходов, так и в области полосы с переносом заряда в комплексах кислород–молибден. Полученные фазы  $\text{Cs}_2\text{LnZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu-Yb}, \text{Eu-Dy}$ ), содержащие ионы  $\text{Eu}^{3+}$ , демонстрируют ярко-красную люминесценцию, возбуждаемую в полосе переноса заряда. В образцах с Dy интенсивность люминесценции  $\text{Dy}^{3+}$  значительно ниже из-за концентрационного тушения. В Yb-содержащих молибдатах  $\text{Cs}_2\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{ZrTi}(\text{MoO}_4)_{6.5}$  излучение  $\text{Yb}^{3+}$  возбуждается в зоне переноса заряда, наблюдался перенос возбуждения от ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .

Установлено, что в синтезированных образцах присутствовали два типа широкополосной собственной люминесценции, возбуждаемой в полосе переноса заряда: быстрое синее и медленное красное излучение.

Поликристаллические матрицы на основе молибдатов с каркасными структурами, содержащие пары ионов РЗЭ, между которыми осуществляется эффективный перенос энергии, позволяют предположить перспективность их использования в светодиодах с ультрафиолетовой накачкой.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008) и при частичной поддержке грантов РФФИ № 18-08-00799 и 18-03-00557.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БНЦ СО РАН и “Изоотопно-геохимических исследований”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kroupa D.M., Roh J.Y., Milstein T.J., Creutz S.E., Gamelin D.R. Quantum-Cutting Ytterbium-Doped  $\text{CsPb}(\text{Cl}_{1-x}\text{Br}_x)_3$  Perovskite Thin Films with Photoluminescence Quantum Yields over 190% // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. № 10. P. 2390–2395. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.8b01528>
2. Maciel G.S., Biswas A., Prasad P.N. Infrared-to-Visible  $\text{Eu}^{3+}$  Energy Upconversion due to Cooperative Energy Transfer from an  $\text{Yb}^{3+}$  Ion Pair in a Sol–Gel Process Sedmulti-Component Silica Glass // Opt. Commun. 2000. V. 178. P. 65–69. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(00\)00615-5](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(00)00615-5)
3. Li Shanfeng, Zhang Min, Peng Yang, Zhang Qingyu, Zhao Mingshan. Rate Equation Model Analysis on the Infrared and Upconversion Emission of Er/Yb Co-Doped Borate-Silicate Glass // J. Rare Earths. 2010. V. 28. №. 2. P. 237–242. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60087-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60087-9)
4. Jubera V., Garcia A., Chaminade J.P., Guillen F., Sablayrolles Jean, Fouassier C.  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}\text{-Eu}^{3+}$  Luminescent Properties of the  $\text{Li}_2\text{Lu}_5\text{O}_4(\text{BO}_3)_3$  Phase // J. Lumin. 2007. V. 124. P. 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.355>

5. *Strek W., Deren P.J., Bednarkiewicz A., Kalisky Y., Boulanger P.* Efficient up-conversion in KYb Eu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Crystal // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 300–301. P. 180–183. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00719-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00719-7)
6. *Zhang Q.Y., Yang C.H.* Cooperative quantum cutting in one-dimensional (Yb<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>)Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Tb<sup>3+</sup> Nanorods // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. 021107. <https://doi.org/10.1063/1.2430942>
7. *Boutinaud P., Bettinelli M., Diaz F.* Intervalence Charge Transfer in Pr<sup>3+</sup>- and Tb<sup>3+</sup>-Doped Double Tungstate Crystals KRE(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (RE = Y, Gd, Yb, Lu) // *Opt. Mater.* 2010. V. 32. № 12. P. 1659–1663. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.04.025>
8. *Cavalli E., Angiuli F., Boutinaud P., Mahiou R.* Optical Spectroscopy and Excited State Dynamics of CaMoO<sub>4</sub>:Pr<sup>3+</sup> // *J. Solid State Chem.* 2012. V. 185. P. 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.004>
9. *Bazarov B.G., Bazarova J.G., Tushinova Y.L., Solovyov L.A., Dorzhieva S.G., Enkhtuul S., Temuujin J.* A New Double Molybdate of Erbium and Zirconium, Its Crystalline Structure and Properties // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 701. P. 750–753. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.173>
10. *Софич Д.О., Доржиева С.Г., Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Шендрик Р.Ю.* Гиперчувствительный переход <sup>5</sup>D<sub>0</sub>–<sup>7</sup>F<sub>2</sub> трехвалентного европия в двойных молибдатах // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2019. Т. 83. № 3. С. 384–387. <https://doi.org/10.1134/S0367676519030220>
11. *Dorzhieva S.G., Bazarov B.G., Bush A.A., Kamentsev K.E., Bazarova J.G.* Preparation, Dielectric and Thermal Characteristics of a New Series Cs–R–Ti–Molybdates (R = Al, Fe, Ga, Sc, In) // *Solid State Commun.* 2015. V. 217. P. 25–27. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.05.015>
12. *Sarapulova A.E., Bazarov B., Namsaraeva T., Dorzhieva S., Bazarova J., Grossman V., Bush A.A., Antonyshyn I., Schmidt M., Bell A.M.T., Knapp M., Ehrengerg H., Eckert J., Mikhailova D.* Possible Piezoelectric Materials CsMZr<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M = Al, Sc, V, Cr, Fe, Ga, In) and CsCrTi<sub>0.5</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Structure and Physical Properties // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. № 4. P. 1763–1773. <https://doi.org/10.1021/jp4077245>
13. *Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю., Гадиров Р.М.* Люминесцентные свойства твердых растворов K<sub>1-x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Sc(Lu)<sub>1+x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5), легированных ионами Eu<sup>3+</sup> // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 5. С. 482–487. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18050081>
14. *Bazarova J.G., Logvinova A.V., Bazarov B.G., Tushinova Yu.L., Dorzhieva S.G., Temuujin J.* Synthesis of New Triple Molybdates K<sub>5</sub>RZr(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (R = Al, Cr, Fe, In, Sc) in the K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–R<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>–Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Systems, Their Structure and Electrical Properties // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 741. P. 834–839. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.208>
15. *Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Логвинова А.В., Базаров Б.Г., Доржиева С.Г., Базарова Ц.Т.* Синтез, структура и свойства тройных молибдатов K<sub>5</sub>RZr(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> в системах K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–R<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>–Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (R = трехвалентные элементы) // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология.* 2019. Т. 9. № 2. С. 202–211. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-2-202-211>
16. *Софич Д., Доржиева С.Г., Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г., Шендрик Р.Ю.* Люминесценция ионов Pr<sup>3+</sup> и Nd<sup>3+</sup> в двойных молибдатах // *Физика твердого тела.* 2019. Т. 61. Вып. 5. С. 943–945. <https://doi.org/10.21883/00000000000>
17. *Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.* Фазовые соотношения в системах Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Ln<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>–Zr(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Ln = Nd, Sm, Tb, Er) // *Вестн. Бурятского госуниверситета.* 2013. Вып. 3: Химия, физика. С. 65–69.

УДК 544.6.018.42-16

## ПРОВОДИМОСТЬ НОВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА–ПОППЕРА

© 2021 г. Н. А. Тарасова<sup>1, \*</sup>, А. О. Галишева<sup>1</sup>, И. Е. Анимитца<sup>1, 2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620137 Россия

\*e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

\*\*e-mail: Irina.Animitsa@urfu.ru

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 17.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

В работе для фазы  $\text{BaLaInO}_4$  со структурой Раддлесдена–Поппера проведен анализ влияния акцепторного допирования ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) в подрешетке индия на транспортные свойства. Установлено, что допирование приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости. Наибольшими значениями кислородно-ионной и протонной проводимости характеризуется образец  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ .

**Ключевые слова:** структура Раддлесдена–Поппера, гетеровалентное допирование, ионная проводимость, протонная проводимость

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010152

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных проблем XXI века является изменение климата и загрязнение воздуха из-за высокого потребления ископаемого топлива [1]. Огромное количество продуктов сгорания углеводородов, включая  $\text{CO}_2$ , попадающих в окружающую среду каждый день, приводит к обострению таких глобальных проблем, как парниковый эффект и истощение озонового слоя [2, 3]. Кроме того, токсичность продуктов сгорания оказывает прямое и сильное влияние на распространённость неинфекционных заболеваний [1]. В то же время, истощение основных ископаемых источников энергии на Земле ожидается в ближайшем будущем [4], поэтому необходим переход на использование источников чистой энергии. Соответственно, разработка высокоэффективных альтернативных источников энергии является актуальной задачей. Одним из возможных путей достижения этой цели является развитие водородных энергетических систем [5–8]. Такие системы включают различные электрохимические устройства, в том числе, протонпроводящие топливные элементы и протон-керамические электролизеры. Использование этих устройств для производства альтернативных источников энергии (водорода), а также в качестве систем преоб-

разования энергии является перспективной технологией, способной сочетать высокую эффективность, гибкость в различных условиях работы и высокую производительность [9, 10].

Протонпроводящие электролиты на основе сложных оксидов способны демонстрировать высокую протонную проводимость в диапазоне температур 300–700°C благодаря высоким значениям как концентрации протонов, так и их подвижности. Наиболее исследованные протонные проводники характеризуются структурой перовскита (например, допированные  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3\text{--BaZrO}_3$ ) [11–13] или производной от нее (например, допированный браунмиллерит  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ) [14, 15]. Дальнейшее развитие протонных проводников предполагает исследование материалов с новыми типами структур, включая блочные или слоистые структуры.

Как представитель нового класса кислородно-ионных проводников недавно была описана фаза  $\text{BaNdInO}_4$  со структурой Раддлесдена–Поппера (РП) [16–18]. В качестве протонных проводников фазы со структурой РП впервые описаны в работах [19–21]. В таких системах степень гидратации может достигать больших значений и определяется размером солевого блока, а не только концентрацией кислородных вакансий. Однако фунда-

ментальные закономерности переноса протонов для этих систем еще не установлены.

В настоящей работе мы продолжили изучение влияния допирования на транспортные свойства соединения  $\text{BaLaInO}_4$  со структурой РП. Фаза  $\text{BaLaInO}_4$  состоит из чередующихся слоев  $[\text{Ba}, \text{LaO}]$  и перовскитных блоков  $[\text{Ba}_3/4\text{La}_1/4\text{InO}_3]$  и кристаллизуется в ромбической структуре с пр. гр.  $Pbca$  ( $a = 12.933$  (3),  $b = 5.911$  (1),  $c = 5.905$  (1) Å) [22]. Ранее было показано, что акцепторное допирование в подрешетке лантана  $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$  ( $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ) [20], а также донорное допирование в подрешетке индия  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{4.05}$  ( $M = \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$ ) [21] позволяют увеличить протонную проводимость, однако влияние акцепторного допирования подрешетки индия на протонный транспорт не изучалось.

Цель настоящей работы – исследование структуры, процессов гидратации и протонного транспорта, а также влияния допирования на транспортные свойства новых сложных оксидов  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Zn}$ ).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы  $\text{BaLaInO}_4$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  были получены методом твердофазного синтеза из предварительно осушенных  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ . Синтез проводили на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1300°C) и многократных перетираниях в агатовой ступке в среде этилового спирта. Время отжига составляло 24 ч на каждой стадии.

Рентгенографический анализ был выполнен на дифрактометре Bruker Advance D8 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА. Съемка проводилась в интервале  $2\theta = 20^\circ$ – $80^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$  и экспозицией 1 с на точку. Параметры решетки рассчитывали с помощью программы FullProf Suite.

Термический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos (NETZSCH), позволяющем одновременно выполнять термогравиметрические (ТГ) измерения и анализ отходящих газов (масс-спектрометрия (МС)), в интервале температур 25–1000°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Во всех МС-экспериментах одновременно контролировались  $M/Z = 18, 32, \text{ и } 44$ . Перед измерениями образцы подвергались термической обработке во влажной атмосфере ( $p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 10^{-2}$  атм) путем медленного охлаждения от 1000 до 200°C со скоростью 1°C/мин с целью получения гидратированных форм.

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности. Влаж-

ную атмосферу получали циркуляцией газа при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия  $\text{KBr}$  ( $p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 10^{-2}$  атм). Сухую атмосферу задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.5 \times 10^{-5}$  атм). Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление  $\text{CO}_2$  из воздуха: для влажной атмосферы с помощью 20%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , для сухой – с использованием реактива “Аскарит”. Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Для измерений электрических свойств образцы в виде таблеток спекали при температуре 1300°C в течение 24 ч. Вжигание платиновых электродов проводили при температуре 900°C в течение 3 ч.

Электропроводность изучали методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц–1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса Elins Z-1000P. Все электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия ( $t, p(\text{H}_2\text{O}), p(\text{O}_2)$ ). Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

Для расчетов подвижности протонов были определены концентрации протонов при заданной температуре с использованием данных термогравиметрии, полученных на термогравиметрическом анализаторе Pyris 1 TGA Perkin-Elmer в режиме охлаждения во влажной атмосфере ( $p(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times 10^{-2}$  атм).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образцы  $\text{BaLaInO}_4$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  являются однофазными и характеризуются ромбической симметрией (пр. гр.  $Pbca$ ). Значения параметров решетки, полученные для  $\text{BaLaInO}_4$ , хорошо согласуются с описанными ранее [22]. Введение магния и цинка в подрешетку индия приводит к уменьшению параметров и объема элементарной ячейки (табл. 1), что обусловлено меньшими ионными радиусами металлов-допантов ( $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72$  Å,  $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.74$  Å,  $r_{\text{In}^{3+}} = 0.80$  Å [23]) относительно радиуса замещаемого металла. Гидратация как недопированного, так и допированных образцов приводила к изменению их симметрии с ромбической на моноклинную ( $P2_1/m$ ). Значения объема элементарной ячейки гидратированных и безводных допированных образцов близки между собой и ниже значения для недопированного образца (табл. 1). В качестве примера обработки полученных в работе рентгеногра-

**Таблица 1.** Параметры и объем элементарных ячеек

Образец	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град	Объем, Å <sup>3</sup>
BaLaInO <sub>4</sub>	12.932(3)	5.906(1)	5.894(2)	90	450.195(8)
BaLaIn <sub>0,9</sub> Mg <sub>0,1</sub> O <sub>3,95</sub>	12.931(4)	5.890(7)	5.888(2)	90	448.533(6)
BaLaIn <sub>0,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> O <sub>3,95</sub>	12.928(3)	5.891(2)	5.871(3)	90	447.177(0)
BaLaInO <sub>4</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	12.683(6)	14.708(1)	7.169(9)	92.81(9)	1335(9)
BaLaIn <sub>0,9</sub> Mg <sub>0,1</sub> O <sub>3,95</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	12.596(5)	14.706(8)	7.165(1)	92.72(5)	1325(8)
BaLaIn <sub>0,9</sub> Zn <sub>0,1</sub> O <sub>3,95</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	12.586(3)	14.702(1)	7.161(9)	92.61(5)	1323(8)

фических данных методом полнопрофильного анализа Ритвельда на рис. 1 приведена рентгенограмма для безводного образца BaLaIn<sub>0,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub>.

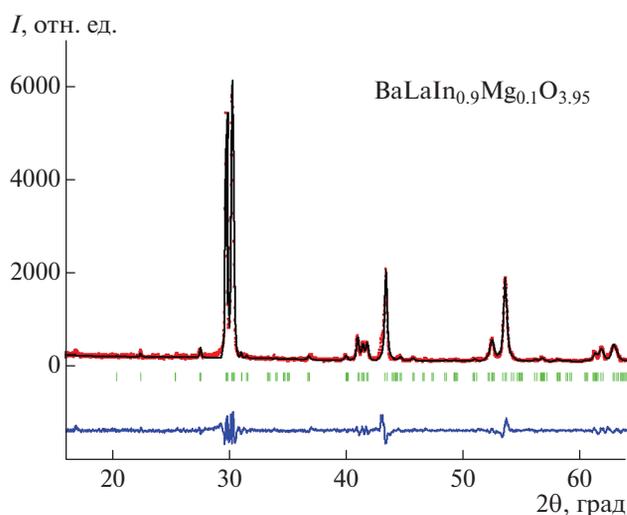
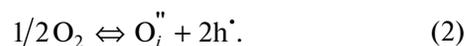
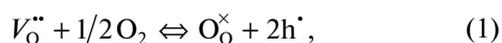
Для определения возможности диссоциативного поглощения воды из газовой фазы для предварительно гидратированных образцов BaLaInO<sub>4</sub> · *n*H<sub>2</sub>O, BaLaIn<sub>0,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> · *n*H<sub>2</sub>O и BaLaIn<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> · *n*H<sub>2</sub>O были проведены ТГ- и МС-исследования. По убыли массы гидратированных составов была определена степень гидратации. Для удобства сравнения данные приведены в пересчете на число молей воды на формульную единицу сложного оксида. На рис. 2 представлены результаты ТГ и МС для состава BaLaIn<sub>0,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> · *n*H<sub>2</sub>O. Основная потеря массы наблюдается в температурном интервале 200–700°C, что, согласно результатам МС-анализа, обусловлено удалением H<sub>2</sub>O. Выделение других возможных летучих веществ с *M/Z* = 44 (CO<sub>2</sub>) и 32 (O<sub>2</sub>) не обнаружено.

Необходимо отметить, что вид ТГ- и МС-кривых для образцов BaLaInO<sub>4</sub> · *n*H<sub>2</sub>O и BaLaIn<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> · *n*H<sub>2</sub>O был схож с видом данных кривых для BaLaIn<sub>0,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> · *n*H<sub>2</sub>O. При этом значения степени гидратации для допированных образцов близки (~0.78 моля для BaLaIn<sub>0,9</sub>Zn<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> и ~0.83 моля для BaLaIn<sub>0,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub>) и выше, чем значение для недопированного BaLaInO<sub>4</sub> (~0.62 моля).

Таким образом, было установлено, что допированные образцы BaLaIn<sub>0,9</sub>M<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> (*M* = Mg, Zn), как и недопированный BaLaInO<sub>4</sub>, способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы и, как следствие, для них может быть реализована протонная проводимость, поэтому исследования электрических свойств проводились в атмосферах с контролируемой влажностью.

На рис. 3 на примере образца BaLaIn<sub>0,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> приведена температурная эволюция годографов импеданса в сухом воздухе. Для всех образцов спектры импеданса представлены полуокружностью, выходящей из начала координат и отвечающей сопротивлению объема зерен образца (*C*<sub>об</sub> ~ 10<sup>-11</sup> Ф). Результаты исследования электрических свойств в атмосфере сухого воздуха и сухого аргона

(*p*(H<sub>2</sub>O) = 3.5 × 10<sup>-5</sup> атм) представлены на рис. 4а. Как видно, политермы проводимости допированных образцов аналогичны зависимостям, полученным для BaLaInO<sub>4</sub>. Для выявления вклада электронной составляющей проводимости были выполнены измерения в атмосфере сухого аргона (т.е. при пониженном значении *p*(O<sub>2</sub>), в условиях доминирования кислородно-ионной проводимости). Для образцов BaLaInO<sub>4</sub> и BaLaIn<sub>0,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> значения электропроводности, полученные в аргоне (светлые знаки на рис. 4а), были ниже значений, полученных на воздухе (темные знаки рис. 4а), во всем температурном интервале. Повышение электропроводности на воздухе обусловлено наличием электронного вклада проводимости вследствие образования дырочных носителей согласно квазихимическим уравнениям



**Рис. 1.** Рентгенограмма безводного образца BaLaIn<sub>0,9</sub>Mg<sub>0,1</sub>O<sub>3,95</sub> (показаны экспериментальные (точки), расчетные (линия), разностные (внизу) данные и угловые положения рефлексов (штрихи)).

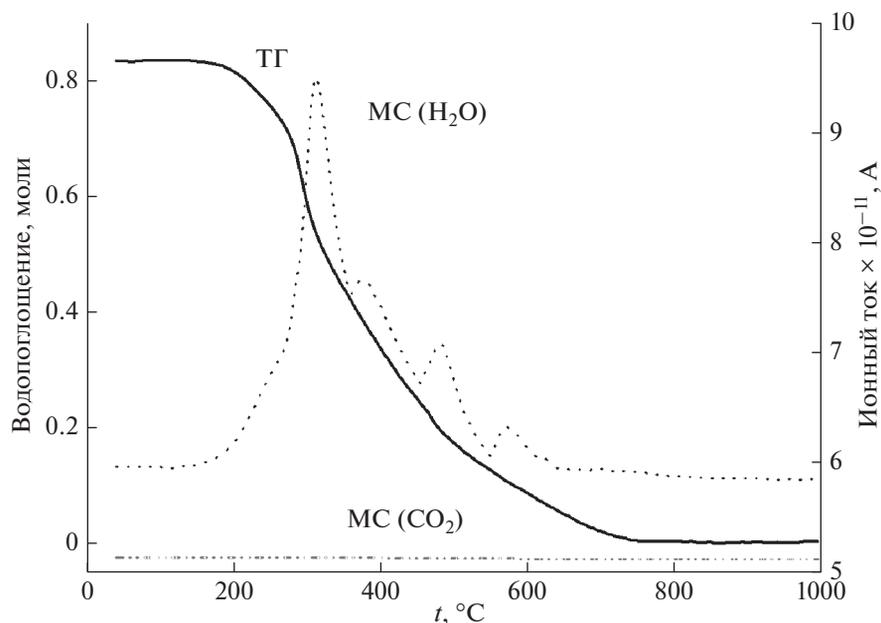
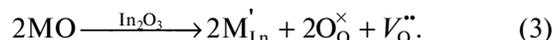


Рис. 2. Данные термогравиметрии и масс-спектрометрии для образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Это позволяет говорить о том, что образцы  $\text{BaLaInO}_4$  и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  в атмосфере сухого воздуха являются ионно-электронными проводниками. Образец  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$ , напротив, демонстрирует преимущественно кислородно-ионный характер проводимости, так как значения электропроводности, полученные в аргоне и на воздухе, сопоставимы.

Из сравнения проводимостей исследуемых фаз в сухом аргоне (т.е. при доминирующем ионном типе проводимости (рис. 4а)) видно, что кис-

лородно-ионные проводимости допированных фаз выше по сравнению с  $\text{BaLaInO}_4$ , т.е. допирование приводит к росту ионной проводимости вследствие образования в структуре вакансий кислорода:



Следует отметить значимое увеличение ионной проводимости для Mg-допированного образца, различия по сравнению с  $\text{BaLaInO}_4$  составили 2 порядка величины.

Для допированных образцов номинальная концентрация вакансий кислорода одинакова, поэтому увеличение электропроводности для  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  относительно  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  обусловлено, вероятно, влиянием природы металла-допанта на подвижность кислорода. Как известно, подвижность вакансий кислорода во многом зависит от эффектов их взаимодействия с акцептором-допантом, имеющим противоположный знак [24]. Необходимо отметить, что рост кислородно-ионной проводимости сопровождается уменьшением энергии активации, которая составила для Zn- и Mg-допированных образцов 0.83 и 0.72 эВ соответственно.

Измерения, выполненные в атмосфере влажного воздуха и влажного азота (темные и светлые знаки на рис. 4б соответственно), показывают, что для образцов  $\text{BaLaInO}_4$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  при температурах ниже  $500^\circ\text{C}$  и для  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  ниже  $700^\circ\text{C}$  проводимости во влажных атмосферах сопоставимы, т.е. не зависят от  $p(\text{O}_2)$ . Это свидетельствует о доминирующем ионном характере про-

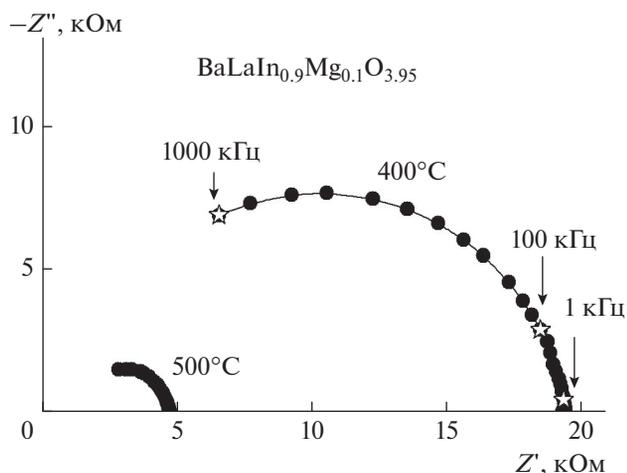
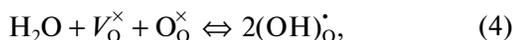


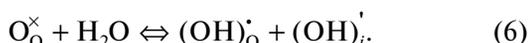
Рис. 3. Эволюция годографов импеданса для образца состава  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  в сухой атмосфере при различных температурах.

димости и отсутствии дырочного вклада во влажной атмосфере. Такая ситуация типична для протонных проводников на основе сложных оксидов. Как известно, при варьировании  $p(\text{H}_2\text{O})$  и появлении протонных дефектов меняются концентрации основных дефектов [25, 26]. Так, при увеличении влажности уменьшаются концентрации вакансий кислорода и дырок в соответствии с уравнениями



Таким образом, полученные данные по проводимости в атмосферах с высокой влажностью свидетельствуют о появлении протонного вклада и хорошо согласуются с многочисленными исследованиями протонных проводников [27].

Для анализа природы ионной проводимости во влажной атмосфере проведем сопоставление данных по проводимости в атмосфере аргона с разной влажностью. На рис. 5 представлены температурные зависимости электропроводности, полученные в атмосфере сухого (темные знаки) и влажного (светлые знаки) аргона (ионная проводимость). Как видно, в области средних и низких температур значения электропроводности во влажной атмосфере выше, чем в сухой, что позволяет говорить о появлении протонного переноса в данных образцах. Поскольку для исследуемых систем может реализоваться не только вакансионное, но и межузельное разупорядочение, инкорпорирование воды из газовой фазы может происходить как в соответствии с квазихимической реакцией (4), так и в соответствии с уравнением



Поскольку во влажном аргоне ионная электропроводность исследуемых фаз определяется суммой кислородно-ионной и протонной составляющих проводимости

$$(\sigma_{\text{ион}})^{\text{вл}} = \sigma_{\text{O}^{2-}} + \sigma_{\text{H}^+}, \quad (7)$$

то оценить величину протонной проводимости  $\sigma_{\text{H}^+}$  можно как разность значений электропроводности в атмосферах влажного и сухого аргона (в предположении постоянства кислородно-ионной проводимости). Такие расчеты приводят к занижению величины протонной проводимости в пределах 10% [28], но позволяют выявить основные закономерности и провести сравнение исследуемых фаз. Температурные зависимости  $\sigma_{\text{H}^+}$  представлены на рис. 6а. Как видно, допирование приводит к значимому росту значений протонной проводимости (вплоть до ~1.5 порядка величины для  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  по сравнению с  $\text{BaLaInO}_4$ ).

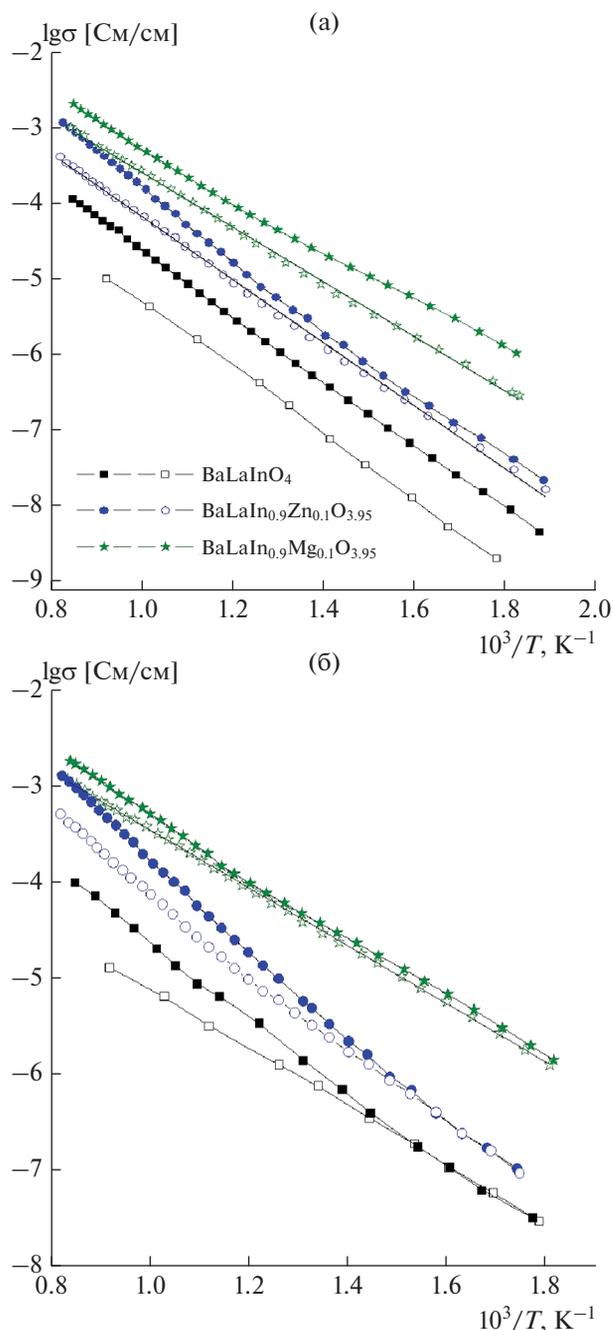


Рис. 4. Температурные зависимости электропроводности в сухой (а) и влажной (б) атмосферах (темные знаки – воздух, светлые знаки – аргон) для  $\text{BaLaInO}_4$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ .

Как известно, величина электропроводности определяется соотношением концентрации проводящих частиц и их подвижности

$$\sigma_{\text{H}^+} = ZeC_{\text{H}^+}\mu_{\text{H}^+}, \quad (8)$$

где  $Ze$  – абсолютная величина эффективного заряда ( $Z = 1$ ),  $C_{\text{H}^+}$  – концентрация протонных но-

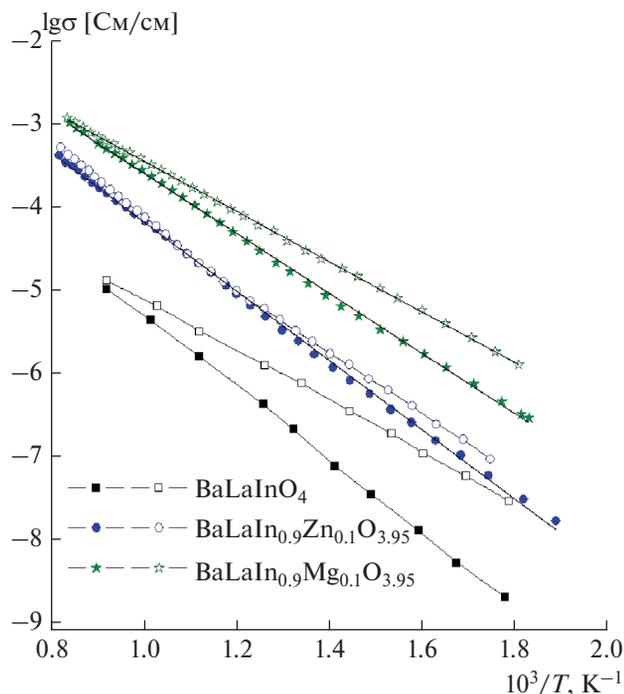


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности в атмосфере аргона (темные знаки – сухой аргон, светлые знаки – влажный аргон) для BaLaInO<sub>4</sub>, BaLaIn<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>O<sub>3.95</sub> и BaLaIn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>3.95</sub>.

сителей. Концентрация протонов рассчитывалась по уравнению

$$C_{H^+} = \frac{2n}{V}, \quad (9)$$

где  $n$  – степень гидратации из данных ТГ,  $V$  – объем элементарной ячейки, см<sup>3</sup>.

Поскольку значения степени гидратации для недопированного и допированных образцов различаются не столь значительно (в среднем на ~0.2 моля), т.е. концентрации протонов в структуре гидратированных образцов близки, можно говорить о том, что величина протонной проводимости определяется в большей степени величиной протонной подвижности, что подтверждает анализ температурных зависимостей подвижности протонов (рис. 6б). Как видно, наибольшие значения протонной проводимости и подвижности протонов реализуются у образца BaLaIn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>3.95</sub>. Как известно, основным фактором, определяющим подвижность протонов, является динамика кислородной подрешетки, поскольку перескок протона происходит на фоне колебаний системы атомов кислорода [29]. Вероятно, для Mg-допированного образца, для которого также установлено наибольшее значение кислородно-ионной проводимости, этот фактор является основным. Однако существуют и другие причины, влияющие на подвижность протонов. В частности, нельзя игнорировать возможные эф-

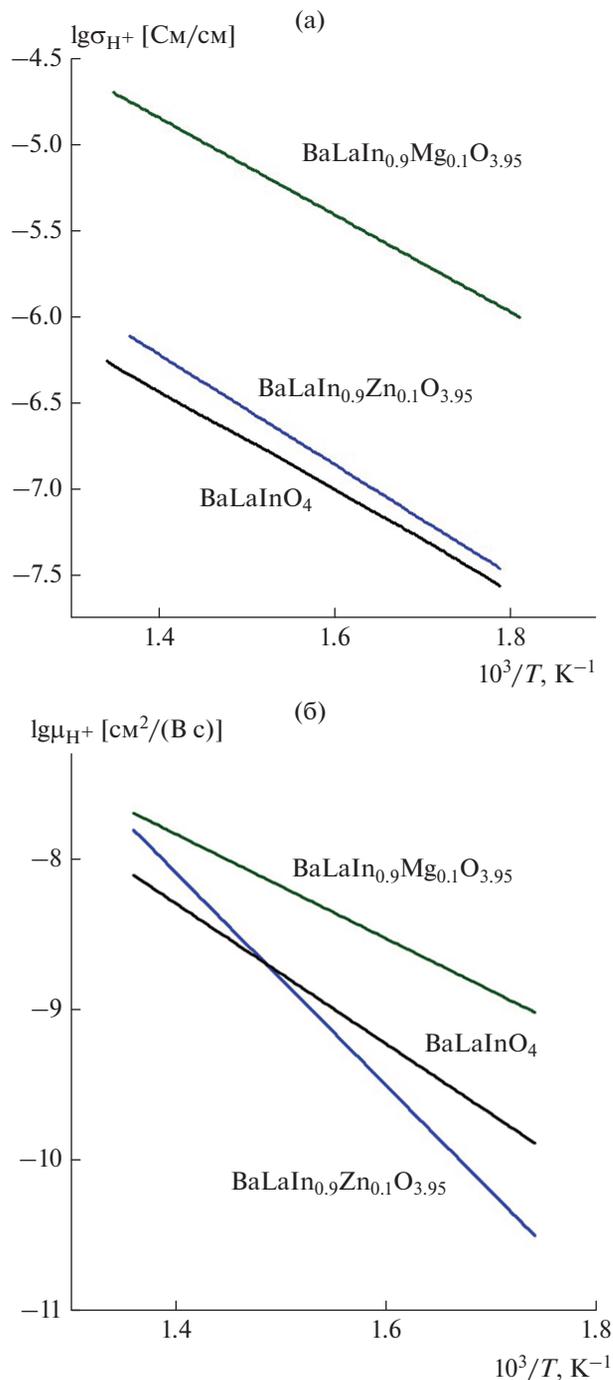
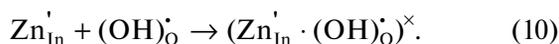


Рис. 6. Температурные зависимости протонной проводимости (а) и подвижности протонов (б) для BaLaInO<sub>4</sub>, BaLaIn<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>O<sub>3.95</sub> и BaLaIn<sub>0.9</sub>Mg<sub>0.1</sub>O<sub>3.95</sub>.

фекты взаимодействия протонных дефектов с акцепторной примесью [30]. Можно предполагать, что для образца BaLaIn<sub>0.9</sub>Zn<sub>0.1</sub>O<sub>3.95</sub> уменьшение подвижности протонов может быть обусловлено взаимодействием между дефектами и образованием кластеров



Вероятно, в случае допирования магнием концентрация аналогичных дефектов меньше, что обуславливает высокие значения протонной проводимости и подвижности для образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ . Иными словами, акцепторный дефект  $\text{Zn}'_{\text{In}}$  является сильной ловушкой для протонов по сравнению с  $\text{Mg}'_{\text{In}}$ . Подтверждением этого предположения являются большие энергии активации проводимости образца  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  – 0.7 эВ (атмосфера влажного аргона) по сравнению с  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  – 0.6 эВ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазного синтеза получены сложные оксиды  $\text{BaLaInO}_4$ ,  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  и  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{3.95}$  со структурой Р-П, рентгенографически подтверждена их однофазность. Установлено, что образцы способны к диссоциативному поглощению воды из газовой фазы и проявлению протонного переноса. Акцепторное допирование подрешетки индия приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости. Наибольшими значениями кислородно-ионной и протонной проводимости характеризуется образец  $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3.95}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Campbell-Lendrum D., Prüss-Ustün A.* Climate Change, Air Pollution and Noncommunicable Diseases // *Bull. W. H. O.* 2019. V. 97. P. 160–161. <https://doi.org/10.2471/BLT.18.224295>
2. *Akadiri S.S., Alola A.A., Olasehinde-William G., Etokakpan M.U.* The Role of Electricity Consumption, Globalization and Economic Growth in Carbon Dioxide Emissions and Its Implications for Environmental Sustainability Targets // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 708. 134653. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134653>
3. *Davis S.J., Caldeira K., Matthew H.D.* Future CO<sub>2</sub> Emissions and Climate Change from Existing Energy Infrastructure // *Science.* 2010. V. 329. P. 1330–1333. <https://doi.org/10.1126/science.1188566>
4. *Höök M., Tang X.* Depletion of Fossil Fuels and Anthropogenic Climate Change – A Review // *Energy Policy.* 2013. V. 52. P. 797–809. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.046>
5. *Veziroğlu T.N., Şahin S.* 21st Century’s Energy: Hydrogen Energy System // *Energy Convers. Manage.* 2008. V. 49. P. 1820–1831. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.08.015>
6. *Balat M.* Potential Importance of Hydrogen as a Future Solution to Environmental and Transportation Problems // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. V. 33. P. 4013–4029. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.047>

7. *Momirlan M., Veziroğlu T.N.* The Properties of Hydrogen as Fuel Tomorrow in Sustainable Energy System for a Cleaner planet // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2005. V. 30. P. 795–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.10.011>
8. *Guangyao M., Wany L., Dingkun P.* New Solid State Fuel Cells – Green Power Source for 21st Century // *Ionics.* 1998. V. 4. P. 451–462. <https://doi.org/10.1007/BF02375890>
9. *Fabbi E., Bi L., Pergolesi D., Traversa E.* Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating below 600°C with Chemically Stable Proton-conducting Electrolytes // *Adv. Mater.* 2002. V. 24. P. 195–208. <https://doi.org/10.1002/adma.201103102>
10. *Medvedev D.* Trends in Research and Development of Protonic Ceramic Electrolysis Cells // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. 27711. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.130>
11. *Dai H., Kou H., Wang H., Bi L.* Electrochemical Performance of Protonic Ceramic Fuel Cells with Stable BaZrO<sub>3</sub>-Based Electrolyte: A Mini-Review // *Electrochem. Commun.* 2018. V. 96. P. 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.09.001>
12. *Loureiro F.J.A., Nasani N., Reddy G.S., Munirathnam N.R., Fagg D.P.* A Review on Sintering Technology of Proton Conducting BaCeO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> Perovskite Oxide Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells // *J. Power Sources.* 2019. V. 438. 226991. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226991>
13. *Choi S.M., An H., Yoon K.J., Kim B., Lee H.W., Son J.W.* Electrochemical Analysis of High-performance Protonic Ceramic Fuel Cells Based on a Columnar-Structured Thin Electrolyte // *Appl. Energy.* 2019. V. 233–234. P. 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.043>
14. *Hideshima N., Hashizume K.* Effect of Partial Substitution of In by Zr, Ti and Hf on Protonic Conductivity of BaInO<sub>2.5</sub> // *Solid State Ionics.* 2010. V. 181. P. 1659–1664. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.029>
15. *Tarasova N., Animitsa I.* The Influence of Anionic Heterovalent Doping on Transport Properties and Chemical Stability of F-, Cl-doped Brownmillerite Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 739. P. 353–359. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.317>
16. *Fujii K., Shiraiwa M., Esaki Y., Yashima M., Kim S.J., Lee S.* Improved Oxide-Ion Conductivity of NdBaInO<sub>4</sub> by Sr Doping // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. 11985. <https://doi.org/10.1039/C5TA01336D>
17. *Yang X., Liu S., Lu F., Xu J., Kuang X.* Acceptor Doping and Oxygen Vacancy Migration in Layered Perovskite NdBaInO<sub>4</sub>-based Mixed Conductors // *J. Phys. Chem. C.* 2016. V. 120. P. 6416–6426. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01530>
18. *Shiraiwa M., Fujii K., Esaki Y., Kim S.J., Lee S., Yashima M.* Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity of Ba<sub>1+x</sub>Nd<sub>1-x</sub>InO<sub>4-x/2</sub> // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164. P. F1392–F1399. <https://doi.org/10.1149/2.0411713jes>
19. *Tarasova N., Animitsa I.* Protonic Transport in Oxyfluorides Ba<sub>2</sub>InO<sub>3</sub>F and Ba<sub>3</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> with Ruddlesden-Popper Structure // *Solid State Ionics.* 2015. V. 275.

- P. 53–57.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.03.025>
20. *Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A., Korona D.* Incorporation and Conduction of Protons in Ca, Sr, Ba-Doped BaLaInO<sub>4</sub> with Ruddlesden-Popper Structure // *Materials*. 2019. V. 12. 1668.  
<https://doi.org/10.3390/ma12101668>
  21. *Tarasova N., Animitsa I., Galisheva A., Pryakhina V.* Protonic Transport in the New Phases BaLaIn<sub>0.9</sub>M<sub>0.1</sub>O<sub>4.05</sub> (M = Ti, Zr) with Ruddlesden-Popper Structure // *Solid State Sci.* 2020. V. 101. 106121.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106121>
  22. *Titov Yu.A., Belyavina N.M., Markiv V.Ya.* Synthesis and Crystal Structure of BaLaInO<sub>4</sub> and SrLnInO<sub>4</sub> (Ln—La, Pr) // *Rep. Nat. Acad. Sci. Ukr.* 2009. V. 10. P. 160–166.
  23. *Shannon R.D.* Ionic Radii // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1976. V. 32. P. 751–767.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
  24. *Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A.* Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: A Brief Review // *Solid State Ionics*. 2004. V. 174. P. 135–149.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.06.015>
  25. *Grimaud A., Bassat J.M., Mauvy F., Simon P., Canizares A., Rousseau B., Marrony M., Grenier J.C.* Transport Properties and in-situ Raman Spectroscopy Study of BaCe<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> as a Function of Water Partial Pressures // *Solid State Ionics*. 2011. V. 191. P. 24–31.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.03.020>
  26. *Poetzsch D., Merkle R., Maier J.* Proton Conductivity in Mixed-Conducting BSFZ Perovskite from Thermogravimetric Relaxation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. 16446.  
<https://doi.org/10.1039/C4CP00459K>
  27. *Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D., Demin A., Tsia-karas P.* Recent Activity in the Development of Proton-Conducting Oxides for High-Temperature Applications // *RSC Adv.* 2014. V. 6. P. 73222–73268.  
<https://doi.org/10.1039/c6ra13347a>
  28. *Кочетова Н.А., Анимица И.Е., Нейман А.Я.* Электрические свойства твердых растворов на основе танталата стронция с перовскитоподобной структурой. Протонная проводимость // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. С. 177–182.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193510020072>
  29. *Kreuer K.D.* Proton-Conducting Oxides // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2003. V. 33. P. 333–359.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825>
  30. *Haugrud R.* High Temperature Proton Conductors – Fundamentals and Functionalities // *Diffus. Found.* 2016. V. 8. P. 31–79.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.8.31>

УДК 544.23:543.42

## СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫХ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. В. Е. Еремяшев<sup>1,2, \*, \*\*</sup>, Д. А. Жеребцов<sup>1</sup>, Г. Г. Кориневская<sup>2</sup>,  
В. В. Полозова<sup>1</sup>, М. В. Штенберг<sup>2</sup>, С. А. Найферт<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия

<sup>2</sup>Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО Российской академии наук, Ильменский заповедник, Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

\*e-mail: eremiashevve@susu.ru

\*\*e-mail: vee-zlat@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 06.09.2020 г.

Принята к публикации 07.09.2020 г.

В рамках исследования иммобилизационных свойств оксидных боросиликатных систем изучено влияние оксида молибдена на структуру, фазовый состав и термические свойства стеклокерамических материалов, полученных быстрым охлаждением высокощелочных расплавов системы  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Установлено, что в отсутствие молибдена синтезированные образцы представлены однородным боросиликатным стеклом, частично кристаллизующимся при термообработке (отжиге). Исключением является образец стекла системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , демонстрирующий высокую термическую устойчивость. Добавление на стадии высокотемпературного синтеза в данные материалы оксида молибдена инициирует кристаллизационные процессы, наиболее выраженные после термообработки (отжига). В образцах с одним катионом щелочного металла в составе весь внесенный оксид молибдена входит в состав молибдатов щелочных металлов, заключенных в однородной аморфной высокополимеризованной боросиликатной матрице. В образцах с катионами двух щелочных металлов в составе процессы кристаллизации приводят к образованию сильно неоднородного кристаллизованного материала. Однородность стеклокерамических материалов, синтезированных быстрым охлаждением высокощелочных молибденсодержащих расплавов системы  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с одним видом катиона щелочного металла в составе, позволяет рекомендовать их для временной иммобилизации радиоактивных отходов с высоким содержанием оксида молибдена.

**Ключевые слова:** оксид молибдена, иммобилизация, боросиликатное стекло, структура, термические свойства, кристаллизация

DOI: 10.31857/S0002337X2101005X

### ВВЕДЕНИЕ

Оксиды молибдена являются распространенным компонентом радиоактивных отходов (РАО), и их содержание в РАО в зависимости от их генезиса может достигать 15 мас. % [1–12]. При иммобилизации РАО с высоким содержанием оксида молибдена с применением технологии остекловывания в матрицах на основе боросиликатных стекол [13–17] необходимо учитывать, что растворимость молибдена непосредственно в боросиликатных расплавах и стеклах является низкой (до 1 мас. %) и носит ярко выраженную композиционную зависимость [11, 12]. Молибден, растворенный в структуре боросиликатных расплавов и стекол, в основном присутствует в форме ионов  $\text{Mo}^{6+}$  в со-

ставе тетраэдров  $[\text{MoO}_4^{2-}]$  [3, 6]. Ионы  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{4+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$  могут временно возникать в боросиликатном расплаве и фиксироваться в небольших количествах в структуре боросиликатного стекла [12, 18].

Процесс растворения в боросиликатных расплавах и стеклах более 1 мас. %  $\text{MoO}_3$  всегда сопровождается формированием молибденсодержащих кристаллических фаз разного состава с различной гидротермальной устойчивостью [4–6, 9, 11, 19–22]. При кристаллизации щелочных молибдатов в боросиликатных матричных материалах происходит снижение гидротермальной устойчивости этих материалов [6, 8]. Присутствие

**Таблица 1.** Химический состав, результаты элементного анализа и температура стеклования синтезированных образцов

Обозначение образца	Состав по синтезу, мол. %						Данные оптико-эмиссионной спектроскопии		$t_g, ^\circ\text{C}$
	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (X = Li + Na + K)	Si/Mo	
LBS	35	–	–	35	30	–	–	–	474
LBS–10Mo	31.5	–	–	31.5	27	10	–	–	–
LKBS	17.5	–	17.5	35	30	–	1.08–1.11	–	440
LKBS–10Mo	15.75	–	15.75	31.5	27	10	0.99–1.10	2.5–2.6	–
LNBS	17.5	17.5	–	35	30	–	1.07–1.11	–	426
LNBS–10Mo	15.75	15.75	–	31.5	27	10	1.09–1.25	2.2–2.8	–
KBS	–	–	35	35	30	–	0.86–0.95	–	464
KBS–10Mo	–	–	31.5	31.5	27	10	0.96–1.09	2.6–2.7	–
NBS	–	35	–	35	30	–	1.09–1.19	–	472
NBS–10Mo	–	31.5	–	31.5	27	10	0.99–1.11	2.6–2.8	–

гидротермально устойчивых щелочноземельных и редкоземельных молибденсодержащих кристаллических фаз, наоборот, повышает стабильность получаемых стеклокерамических материалов [6, 10, 12, 23].

При всех указанных недостатках внедрение молибдена в боросиликатные стеклокерамические материалы является самым надежным вариантом иммобилизации его радиоактивных изотопов [23]. Это определяет значительный интерес к продолжению исследования процессов стеклования и кристаллизации в молибденсодержащих боросиликатных системах различного состава.

Цель данной работы – изучение структуры, фазового состава и термических свойств серии образцов стеклокерамических материалов, полученных быстрым охлаждением молибденсодержащих расплавов высокощелочных составов системы Li<sub>2</sub>O–(Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O)–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Выбор данного объекта исследований обусловлен тем, что высокое содержание щелочных катионов (Na, K, Li), играющих роль катионов-модификаторов в структуре стекол и обладающих высокой реакционной способностью по отношению к большинству вносимых элементов и соединений, способно одновременно обеспечить формирование однородной высокополимеризованной сетки стекла и большую емкость стеклокерамических материалов при иммобилизации молибденсодержащих РАО.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы стеклокерамических материалов для данного исследования были синтезированы из реактивов SiO<sub>2</sub> квалификации “ч. д. а.”, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации “ос. ч.” и химически чистых Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> плавлением подготовленной смеси компонентов в платиновом тигле при 1200–1250°C и быстрым охлаждением (закалкой) полученного расплава по методике, описанной ранее [24–26]. Образцы, не содержащие молибден, были представлены прозрачными и макроскопически однородными отливками неправильной формы. При введении MoO<sub>3</sub> в исходные смеси после охлаждения были получены полупрозрачные образцы с характерным белым оттенком. Всем образцам были присвоены обозначения, отражающие входящие в них элементы (табл. 1).

Состав синтезированных образцов был проанализирован методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES, спектрометр Varian 720-ES) с определением атомарного соотношения элементов, входящих в их состав. Полученные данные показали хорошее совпадение измеренных атомарных соотношений (Li + Na + K)/Si и Si/Mo с химическим составом образцов по синтезу (табл. 1).

Контроль однородности химического состава был проведен методом микрорентгеновского анализа с помощью электронного микроскопа JEOL

JSM-7001F с рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным спектрометром Oxford X-max 80. Установлены соответствие содержания натрия, калия, кремния и молибдена химическому составу по синтезу и равномерное распределение этих элементов в аморфной части всех синтезированных образцов. Наблюдаемые в некоторых случаях локальные колебания химического состава вызваны неровностью исследуемых поверхностей образцов. Данный метод также был использован для микроскопических исследований структуры поверхности свежих сколов образцов LKBS, LNBS, KBS и NBS до и после их термообработки.

Количественный фазовый состав образцов был изучен с применением порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $90^\circ$  с последующим расчетом фазовых соотношений ( $\pm 5$  мас. %) по методу Ритвельда.

Дополнительное исследование структурных и фазовых особенностей полученных образцов было проведено методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре Thermo Scientific Nicolet 6700 в диапазоне  $400\text{--}2000\text{ см}^{-1}$  с использованием пресования исследуемого вещества с KBr.

Исследование термических свойств было выполнено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter. Кривые ДСК были получены в процессе нагрева отколотых кусков образцов массой  $5\text{--}15$  мг в платиновых тиглях в атмосфере аргона от комнатной температуры до  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  и последующего их охлаждения. Анализ полученных ДСК-кривых позволил зафиксировать термические эффекты, установить их природу и соответствующие им изменения структуры и фазового состава образцов.

С целью исследования термостойкости синтезированных образцов была выполнена их термообработка (отжиг) по методике, описанной в [27]. Температура термообработки (отжига) составляла  $600^\circ\text{C}$ , а ее длительность — 4 ч. По результатам исследования методом ДСК, значение  $600^\circ\text{C}$  примерно соответствует температуре начала экзотермических эффектов, сопровождающих кристаллизационные процессы в данных образцах. Исследование образцов после термообработки методами ИК-Фурье-спектроскопии и рентгеновской дифракции позволило установить фазовый состав, формирующийся в образцах после их более глубокой кристаллизации.

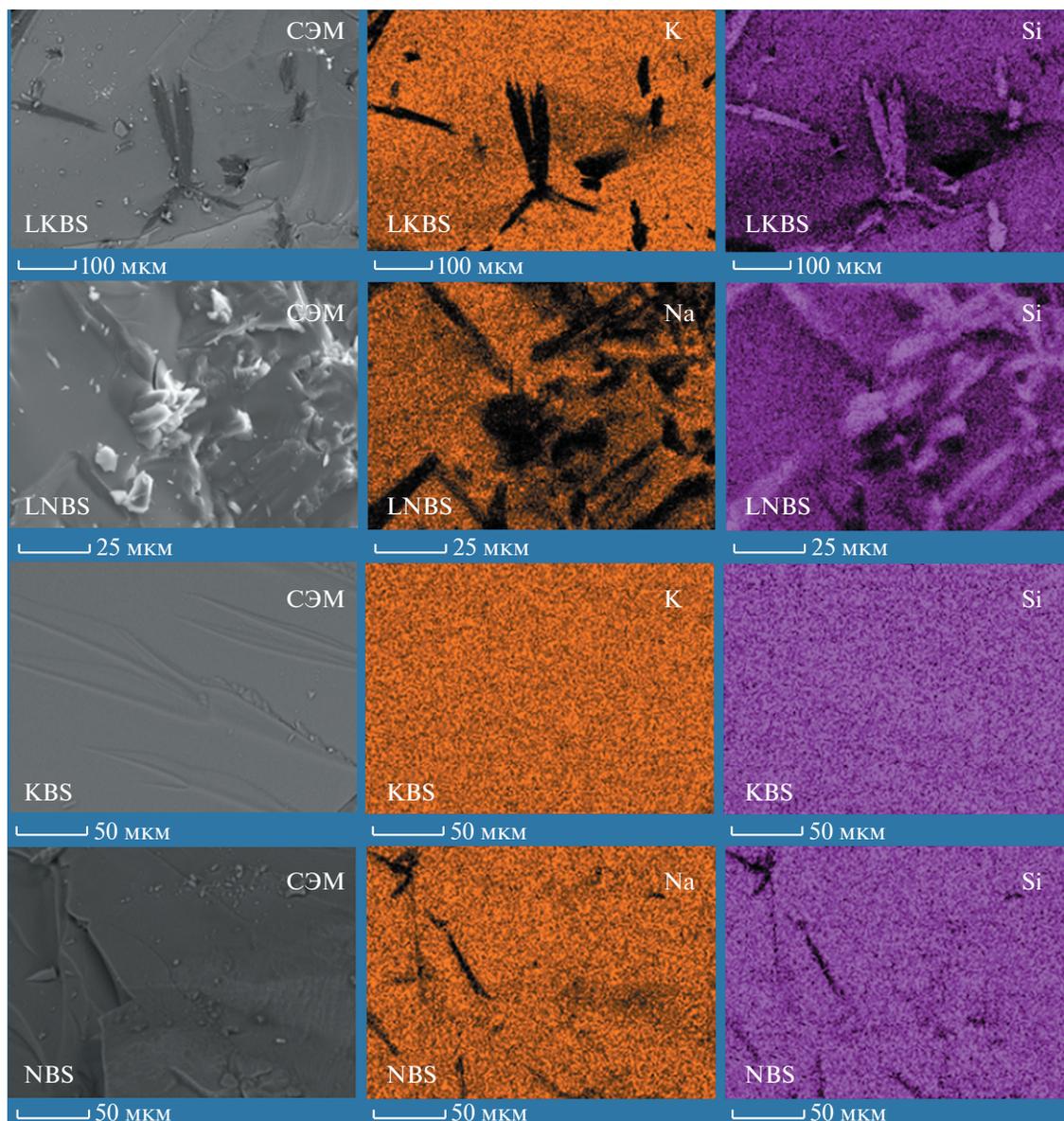
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронные изображения и карты распределения химических элементов, полученные методом микрорентгеновского анализа с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для поверхности скола образцов LKBS, LNBS, KBS и NBS после синтеза, указывают на однородное аморфное вещество без видимых признаков кристаллизационных процессов и с текстурой, характерной для вязкого течения расплава или стекла. После термообработки образцы KBS и NBS сохранили данную морфологию (рис. 1). На поверхности термообработанных образцов LKBS и LNBS на фоне однородного аморфного вещества наблюдаются игольчатые кристаллы (рис. 1). На картах распределения химических элементов этим кристаллам соответствуют участки с низким содержанием калия и натрия, что с учетом равномерного распределения кремния позволяет предположить химический состав, соответствующий силикату лития.

На электронных изображениях, полученных для молибденсодержащих образцов LKBS–10Mo и LNBS–10Mo до и после термообработки (рис. 2), хорошо различимы мелкие газовые пузыри, появление которых связано с процессом интенсивной дегазации при высокотемпературном синтезе. Светлые участки кристаллизованного вещества на поверхности скола этих образцов после анализа карт распределения кремния и молибдена были отнесены к молибденсодержащим фазам. Более темные участки поверхности, содержащие небольшие кристаллы различной формы и характеризующиеся равномерным распределением кремния, калия и натрия, соответствуют частично кристаллизованному боросиликатному стеклу.

На электронном изображении, полученном для образца KBS–10Mo, на фоне равномерного распределения калия хорошо прослеживается разделение участков с кремнием и молибденом. Это позволило отнести узкие светлые кристаллы игольчатой формы на электронном изображении этого образца к молибдату калия. Более темные участки с равномерным распределением калия и кремния представлены частично кристаллизованным боросиликатным стеклом. На поверхности образца также присутствуют газовые пузыри, связанные с процессом дегазации при синтезе.

Сравнение распределения кремния и молибдена на картах, полученных для поверхности термически обработанного образца NBS–10Mo, указывает на то, что светлые участки неправильной формы на электронном изображении этого образца соответствуют молибдату натрия. Темные участки, насыщенные кремнием и характеризую-



**Рис. 1.** Электронные изображения (СЭМ) поверхности скола образцов LKBS, LNBS, KBS и NBS после термообработки и карты распределения калия, натрия и кремния по этим поверхностям (здесь и далее обозначения образцов соответствуют указанным в табл. 1 и 2).

щиеся более равномерным распределением натрия, соответствуют боросиликатному стеклу.

На рентгенограммах образцов LBS, LKBS, LNBS, KBS и NBS после синтеза присутствует характерное гало, форма и положение максимума которого закономерно изменяются при изменении химического состава образца (рис. 3). Это указывает на полностью аморфное состояние вещества, характерное для стекол, полученных закалкой расплава.

Рентгенограммы всех молибденсодержащих образцов после синтеза содержат большое количество узких рефлексов, соответствующих кри-

сталлическим фазам различного состава (рис. 3). Большая часть этих рефлексов относится к молибдатам щелочных металлов (табл. 2), что коррелирует с данными о присутствии молибденсодержащих фаз в этих образцах, полученными при электронно-микроскопическом исследовании. Согласно оценке соотношения площади гало и пиков, доля кристаллических фаз в молибденсодержащих образцах не превышает 50 мас. %, а остальная часть объема образцов представлена аморфной фазой (стеклом).

Термообработка при температуре 600°C оказала значительное влияние на фазовый состав об-

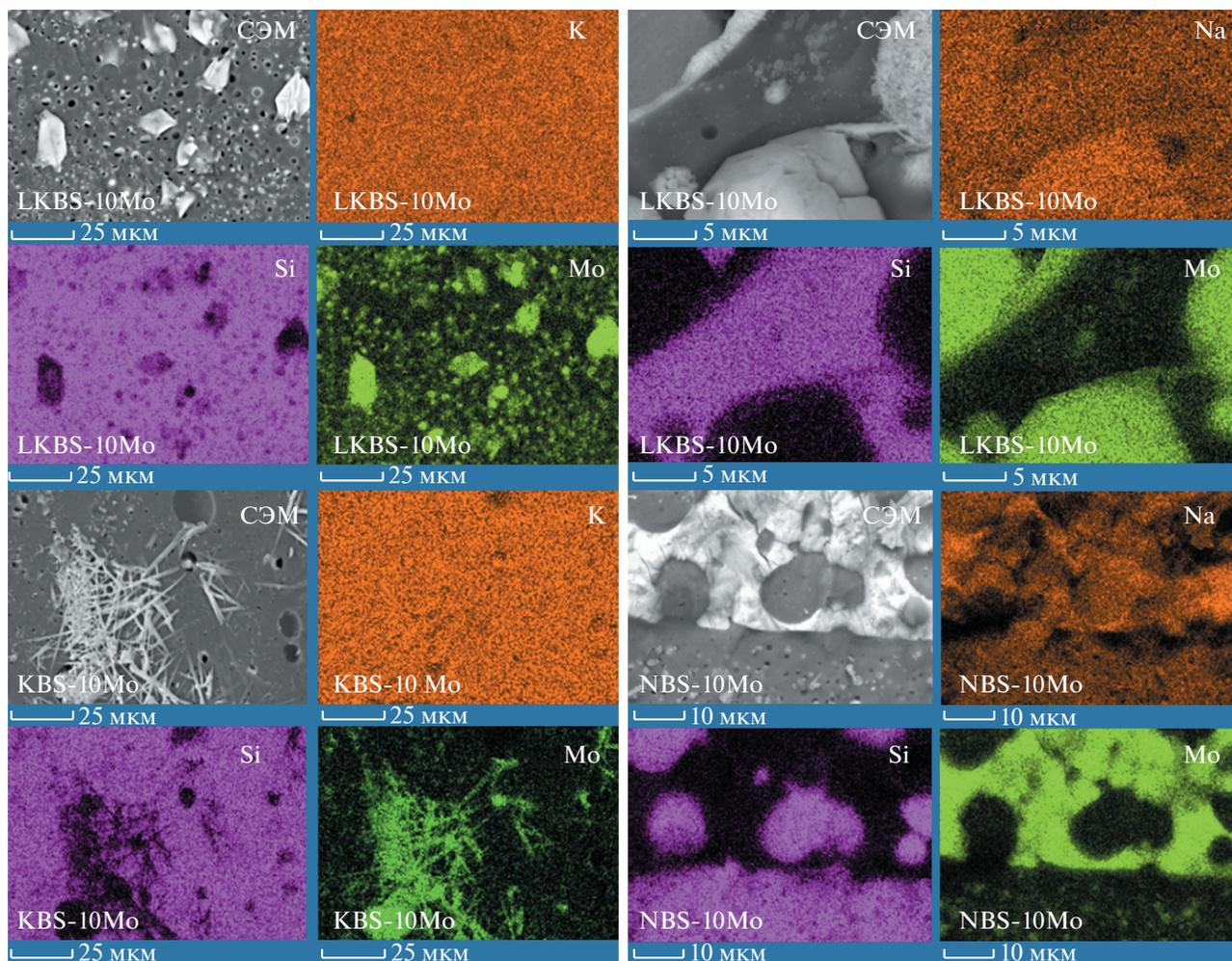
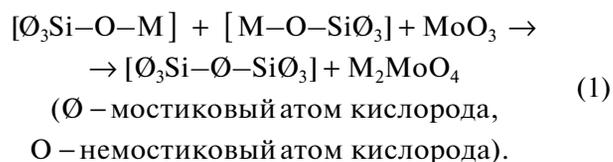


Рис. 2. Электронные изображения (СЭМ) поверхности скола образцов LKBS–10Mo, LNBS–10Mo, KBS–10Mo NBS–10Mo после термообработки и карты распределения калия, натрия, кремния и молибдена по этим поверхностям.

разцов, синтезированных без молибдена. Анализ рентгенограмм указывает на кристаллизацию щелочных силикатов (образцы LBS, LKBS и LNBS) и боратов (образец NBS). Исключением является образец KBS, демонстрирующий высокую термическую устойчивость и сохранивший после термообработки полностью стеклообразное состояние.

По данным рентгеновской дифракции, для молибденсодержащих образцов LKBS–10Mo и LNBS–10Mo до и после термообработки наблюдается более сложный фазовый состав: молибдаты, бораты и боросиликаты с разным сочетанием щелочных катионов (рис. 4). В образцах LBS–10Mo, KBS–10Mo и NBS–10Mo до и после термообработки обнаружена только одна кристаллическая фаза –  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  соответственно. Кристаллизация данных щелочных молибдатов предполагает изменение химического состава некристаллизованной аморфной части об-

разцов за счет уменьшения содержания щелочных металлов. Это должно сопровождаться увеличением степени полимеризации боросиликатной сетки стекла [12, 23] в соответствии с уравнением [28], отражающим уменьшение числа немостиковых атомов кислорода (НМК), координируемых катионами щелочных металлов ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ):



Изменение соотношения мостиковых/немостиковых связей в структуре исследованных образцов находит подтверждение в их инфракрасных спектрах. Наблюдаемые в ИК-спектрах образцов без молибдена (рис. 5) наиболее интенсивные полосы поглощения соответствуют колебаниям связей и структурных групп, характерных для высоко-

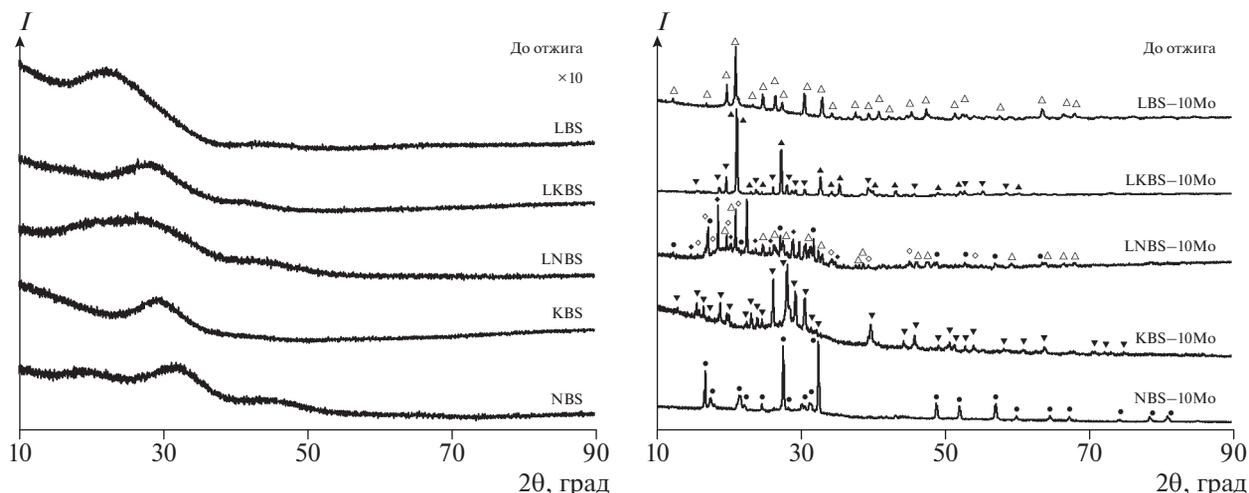


Рис. 3. Рентгенограммы образцов до термообработки.

щелочных боросиликатных стекол [24, 26, 29, 30]. Это указывает на то, что во всех этих образцах аморфная фаза представлена боросиликатным стеклом, и этот вывод согласуется с данными, полученными методом рентгеновской дифракции.

Изменение формы полосы поглощения в области  $1000\text{--}1040\text{ см}^{-1}$  в спектрах молибденсодержащих образцов (рис. 6) связано с увеличением интенсивности высокочастотного плеча данной

полосы, что обусловлено ростом доли мостиковых связей Si–O–Si. Это соответствует уравнению (1) и указывает на уменьшение содержания щелочных металлов в боросиликатном стекле.

Рост интенсивности полос поглощения с максимумами около  $690\text{--}720$ ,  $1290\text{--}1310$ ,  $1390\text{--}1410$  и  $1470\text{--}1490\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах образцов с молибденом указывает на увеличение в структуре боросиликатного стекла доли треугольников  $[\text{BO}_3]$  и

Таблица 2. Содержание ( $\pm 5$  мас. %) кристаллических фаз в образцах до и после отжига и их маркировки на рентгенограммах (рис. 3 и 4)

Обозначение образца	Фазовый состав	
	до отжига	после отжига (4 ч, $600^\circ\text{C}$ )
LBS	Стекло	$\text{Li}_2\text{SiO}_3^\bullet$
LBS–10Mo	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^\Delta$	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^\Delta$
LKBS	Стекло	$\text{Li}_2\text{SiO}_3^\circ$
LKBS–10Mo	$\text{KLiMoO}_4^\blacktriangle$ (90–95%), $\text{K}_2\text{MoO}_4^\nabla$ (5–10%)	$\text{K}_2\text{MoO}_4^\nabla$ (20%), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7^\blacksquare$ (25%), $\text{Li}_2\text{SiO}_3^\circ$ (10%), $\text{SiO}_2^+$ (5%), $\text{KBSi}_2\text{O}_6^\square$ (40%)
LNBS	Стекло	$\text{Li}_2\text{SiO}_3^\circ$
LNBS–10Mo	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^\Delta$ (30–40%), $\text{Na}_2\text{MoO}_4^\bullet$ (5–10%), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5^\blacklozenge$ (5–20%), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7^\diamond$ (10–40%)	$\text{Li}_2\text{MoO}_4^\Delta$ (25–35%), $\text{Na}_2\text{MoO}_4^\bullet$ (10–15%), $\text{Li}_2\text{SiO}_3^\circ$ (10–15%), $\text{SiO}_2^+$ (10%), $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ (<5%), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (<5%), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (<5%), $\text{NaBO}_2$ (<5%), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (<5%)
KBS	Стекло	Стекло
KBS–10Mo	$\text{K}_2\text{MoO}_4^\nabla$	$\text{K}_2\text{MoO}_4^\nabla$ (80%), $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5^\nabla$ (20%)
NBS	Стекло	$\text{NaBO}_2^\blacktriangleleft$
NBS–10Mo	$\text{Na}_2\text{MoO}_4^\bullet$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4^\bullet$

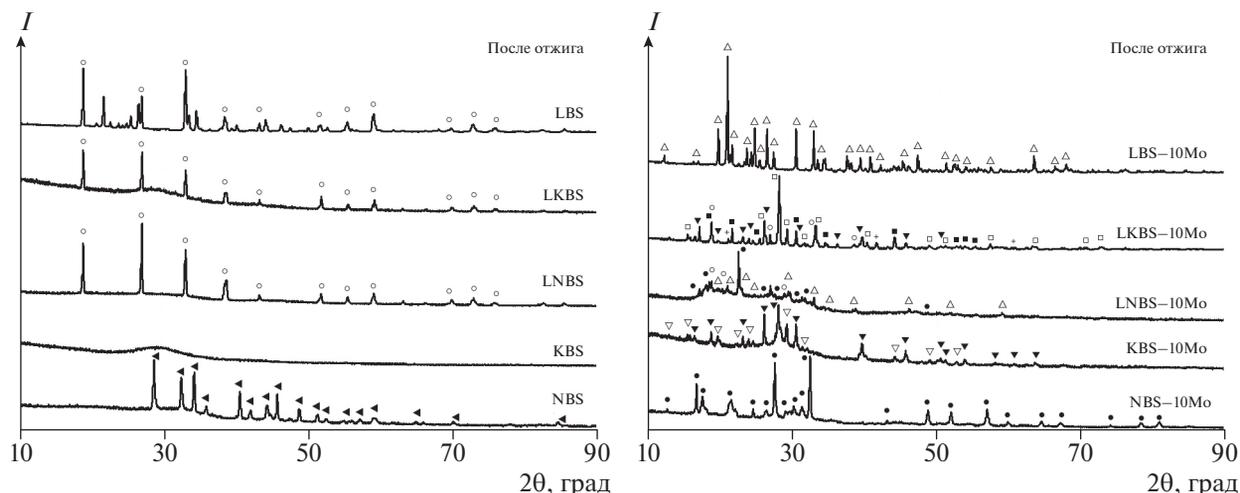


Рис. 4. Рентгенограммы образцов после термообработки.

уменьшение доли тетраэдров  $[\text{BO}_4^-]$ , координируемых ионами щелочных металлов. Это также свидетельствует об уменьшении содержания щелочных металлов в структуре боросиликатного стекла.

Поглощение в области  $800\text{--}930\text{ см}^{-1}$  спектров молибденсодержащих образцов после синтеза характерно для щелочных молибдатов и соответствует валентным колебаниям связей  $\text{Mo}\text{--}\text{O}$  в  $[\text{MoO}_4^{2-}]$ -тетраэдрах [31–33]. Рост интенсивности поглощения в этой области ИК-спектра образцов с молибденом после термообработки отражает увеличение доли молибденсодержащих кристаллических фаз в образцах.

При термическом исследовании синтезированных образцов методом ДСК при первом нагреве наблюдалась незначительная потеря массы образцов, обусловленная дегидратацией, протекающей в поверхностном слое исследуемых образцов. Для образцов, не содержащих молибден, на участке  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  кривых ДСК (рис. 7) зафиксирован характерный перегиб. Величина этого перегиба максимальна на кривых, соответствующих первому нагреву образцов, и закономерно уменьшается при втором и третьем нагревах. По положению точки, соответствующей середине этого перегиба, было определено значение температуры стеклования ( $t_g$ ) (табл. 1). Установлено, что для образцов, в составе которых присутствует только один щелочной катион, значение  $t_g$  составило примерно  $464\text{--}474^\circ\text{C}$ . Для образцов с двумя щелочными катионами значение температуры стеклования снижается до  $426\text{--}440^\circ\text{C}$ , что согласуется с данными других наших исследований подобных систем и является следствием увеличения неравномерности в распределении щелочных катионов в структуре стекла [34].

Экзотермические эффекты в диапазоне температур  $600\text{--}750^\circ\text{C}$  соответствуют кристаллизационным процессам в исследуемых образцах. Высо-

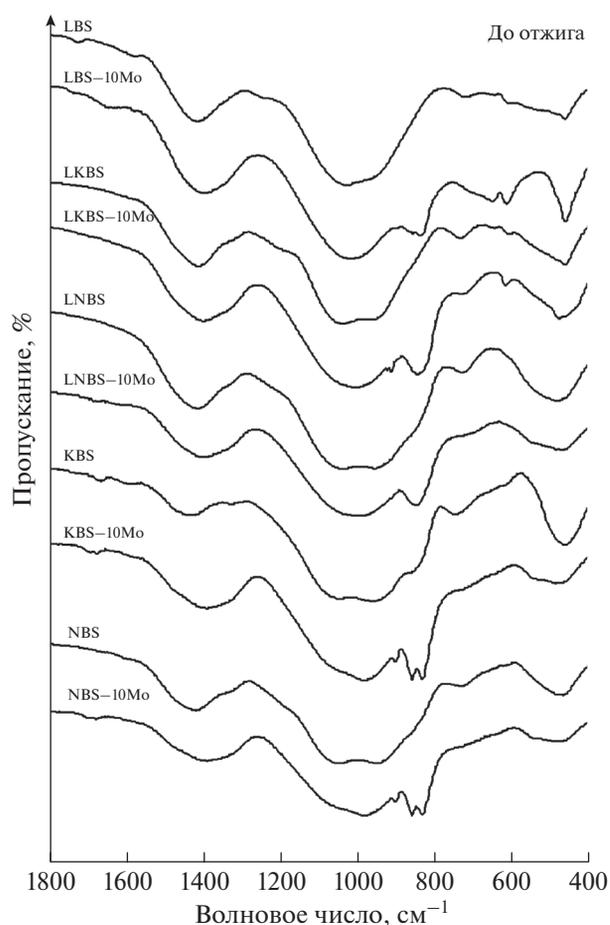


Рис. 5. ИК-спектры пропускания образцов до термообработки.

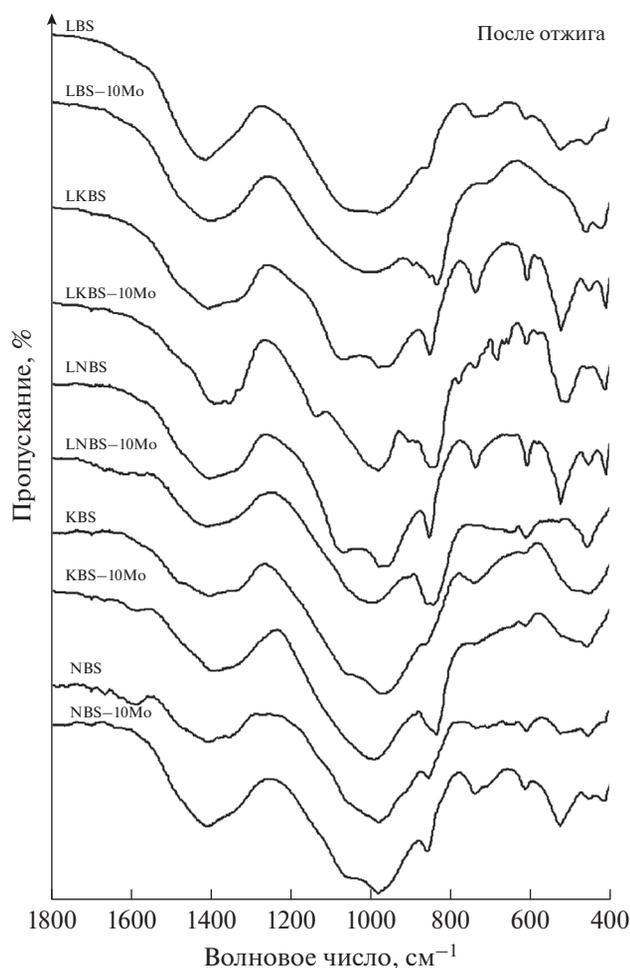


Рис. 6. ИК-спектры пропускания образцов после термообработки.

котемпературные эндотермические эффекты около 800°C были интерпретированы как проявление процесса плавления аморфной или кристаллической составляющей образцов.

На ДСК-кривых молибденсодержащих образцов в диапазоне 400–700°C присутствуют многочисленные термические эффекты, повторяющиеся при втором и третьем нагревах. Детальная интерпретация данных эффектов является сложной задачей вследствие разной степени кристаллизации исследованных образцов и разнообразия их фазового состава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что образцы исследованных составов, синтезированные из высокощелочных расплавов системы  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  без молибдена, представлены однородным по составу и структуре бороси-

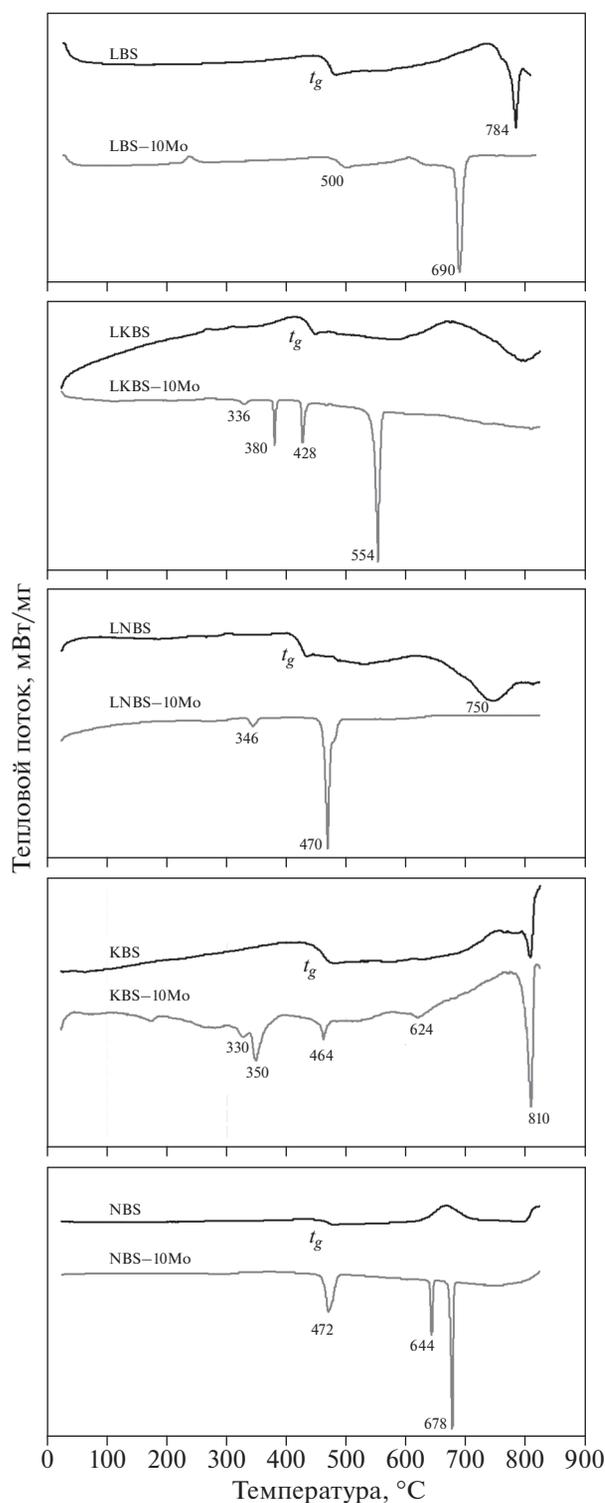


Рис. 7. ДСК-кривые образцов (первый нагрев, скорость нагрева 10°C/мин).

ликатным стеклом. Термообработка (отжиг) данных образцов при температуре 600°C приводит к их частичной кристаллизации. Исключение составляет калийсодержащий образец, сохранивший после

термообработки полностью стеклообразное состояние.

При добавлении молибдена на стадии синтеза в образцах, полученных после закалки расплава, практически весь молибден входит в состав соответствующих молибдатов:  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{KLiMoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ . Это сопровождается изменением химического состава и структуры аморфной части образцов: уменьшается содержание щелочных металлов и увеличивается степень полимеризации боросиликатной сетки стекла, образующего эту часть образцов. В образцах с двумя видами катионов щелочных металлов процессы кристаллизации молибдатов и других фаз приводят к образованию сильно неоднородного закристаллизованного материала. Данные кристаллизационные процессы наиболее выражены после термообработки (отжига).

Образцы, синтезированные с одним катионом щелочного металла, демонстрируют высокие концентрации молибдена в виде кристаллов щелочных молибдатов, заключенных в однородный аморфный термически устойчивый боросиликатный материал с высокополимеризованной структурой. Как было показано во введении, кристаллизация щелочных молибдатов приводит к снижению гидротермальной устойчивости боросиликатных матричных материалов. Поэтому материалы, синтезированные из высокощелочных расплавов системы  $\text{Li}_2\text{O}-(\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с одним катионом щелочного металла в составе, могут быть рекомендованы только для химического связывания молибдена и временной иммобилизации молибденсодержащих РАО при отсутствии гидротермального воздействия.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы по Соглашению № 075-15-2019-1711 (внутренний номер 05.608.21.0276) от "04" декабря 2019 г. (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60819X0276) и темы НИР ГР № АААА-А19-119042590024-1.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawamoto Y., Clemens K., Tomozawa M. Effects of  $\text{MoO}_3$  on Phase Separation of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 1981. P. 64. № 5. P. 292–296. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09605.x>
2. Ishiguro K., Kawanishi N., Nagaki H., Naito A. Chemical States of Molybdenum in Radioactive Waste Glass // Annual Progress Report of Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation. Tokyo. 1982. P. 107–115.
3. Calas G., Le Grand M., Galoisy L., Ghaleb D. Structural Role of Molybdenum in Nuclear Glasses: an EXAFS Study // *J. Nucl. Mater.* 2003. V. 322. P. 15–20. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00277-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00277-0)
4. Hand R.J., Short R.J., Morgan S., Hyatt N.C., Mobus G., Lee W.E. Molybdenum in Glasses Containing Vitrified Nuclear Waste // *Glass Technol.* 2005. V. 46. P. 121–124.
5. Short R.J., Hand R.J., Hyatt N.C., Mobus G. Environment and Oxidation State of Molybdenum in Simulated High Level Nuclear Waste Glass Compositions // *J. Nucl. Mater.* 2005. V. 340. P. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.11.008>
6. Caurant D., Majerus O., Fadel E., Lenoir M., Gervais C., Pinet O. Effect of Molybdenum on the Structure and on the Crystallization of  $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  Glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 3. P. 774–783. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01467.x>
7. Pinet O., Dussosoy J.L., David C., Fillet C. Glass Matrices for Immobilizing Nuclear Waste Containing Molybdenum and Phosphorus // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 377. P. 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.11.013>
8. Crum J.V., Turo L., Riley B., Tang M., Kosoy A. Multi-Phase Glass-Ceramics as a Waste Form for Combined Fission Products: Alkalies, Alkaline Earths, Lanthanides, and Transition Metals // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. V. 95. № 4. P. 1297–1303. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05089.x>
9. Nicoleau E., Schuller S., Angeli F., Charpentier T., Jolivet P., Le Gac A., Fournier M., Mesbah A., Vasconcelos F. Phase Separation and Crystallization Effects on the Structure and Durability of Molybdenum Borosilicate Glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 427. P. 120–133. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.001>
10. McCloy J.S., Riley B.J., Crum J., Marcial J., Reiser J.T., Kruska K., Peterson J.A., Neuville D.R., Patil D.S., Saleh M., Barnsley K.E., Hanna J.V. Crystallization Study of Rare Earth and Molybdenum Containing Nuclear Waste Glass Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2019. V. 102. № 9. P. 5149–5163. <https://doi.org/10.1111/jace.16406>
11. Pinet O., Hollebecque J.-F., Hugon I., Debono V., Campayo L., Vallat C., Lemaitre V. Glass Ceramic for the Vitrification of High Level Waste with a High Molybdenum Content // *J. Nucl. Mater.* 2019. V. 519. P. 121–127. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.041>
12. Prakash A.D., Singh M., Mishra R.K., Valsala T.P., Tyagi A.K., Sarkar A., Kaushik C.P. Studies on Modified Borosilicate Glass for Enhancement of Solubility of Molybdenum // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 510. P. 172–178. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.019>
13. Lee W.E., Ojovan M.I., Stennett M.C., Hyatt N.C. Immobilization of Radioactive Waste in Glasses, Glass Composite Materials and Ceramics // *Adv. Appl. Ceram.* 2006. V. 105. P. 3–12. <https://doi.org/10.1179/174367606X81669>
14. Caurant D., Loiseau P., Majerus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A. Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes. N.Y.: Nova Science, 2009. 445 p.

15. *Donald I.W.* Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. N.Y.: Wiley, 2010. 507 p.
16. *McCloy J.S., Goel A.* Glass-Ceramics for Nuclear-Waste Immobilization // *MRS Bull.* 2017. V. 42. № 3. P. 233–240.  
<https://doi.org/10.1557/mrs.2017.8>
17. *Stefanovsky S.V., Skvortsov M.V., Stefanovsky O.I., Nikonov B.S., Presniakov I.A., Glazkova I.S., Ptashkin A.G.* Preparation and Characterization of Borosilicate Glass Waste Form for Immobilization of HLW from WWER Spent Nuclear Fuel Reprocessing // *MRS Adv.* 2017. V. 2. № 11. P. 583–589.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2016.622>
18. *Konstantinou K., Sushko P.V., Duffy D.M.* Modelling the Local Atomic Structure of Molybdenum in Nuclear Waste Glasses with ab initio Molecular Dynamics Simulations // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 26125–26132.  
<https://doi.org/10.1039/C6CP03076A>
19. *Schuller S., Pinet O., Grandjean A., Blisson T.* Phase Separation and Crystallization of Borosilicate Glass Enriched in MoO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CaO // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. V. 354. P. 296–300.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.07.041>
20. *Magnin M., Schuller S., Mercier C., Trebosc J., Caurant D., Majerus O., Angeli F., Charpentier T.* Modification of Molybdenum Structural Environment in Borosilicate Glasses with Increasing Content of Boron and Calcium Oxide by <sup>95</sup>Mo MAS NMR // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. P. 4274–4282.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04919.x>
21. *Chouard N., Caurant D., Majerus O., Dussossoy J.L., Ledieu A., Peugeot S., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P.* Effect of Neodymium Oxide on the Solubility of MoO<sub>3</sub> in an Aluminoborosilicate Glass // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. P. 2752–2762.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.015>
22. *Chouard N., Caurant D., Majerus O., Guezi-Hasni N., Dussossoy J.L., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P.* Thermal Stability of SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-CaO Glasses with High Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub> Concentrations // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 671. P. 84–99.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.063>
23. *Brehault A., Patil D., Kamat H., Youngman R.E., Thirion L.M., Mauro J.C., Corkhill C.L., McCloy J.C., Goel A.* Compositional Dependence of Solubility/Retention of Molybdenum Oxides in Aluminoborosilicate Based Model Nuclear Waste Glasses // *J. Phys. Chem. B.* 2018. V. 122. P. 1714–1729.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09158>
24. *Еремяшев В.Е., Миронов А.Б.* Влияние железа на структуру калиевых боросиликатных стекол // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 2. С. 177–181.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168515020065>
25. *Еремяшев В.Е., Кориневская Г.Г., Букалов С.С.* Титан в структуре щелочных боросиликатных стекол // *Стекло и керамика.* 2015. № 11. С. 13–16.  
<https://doi.org/10.1007/s10717-016-9798-7>
26. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I.* Thermal Study of Melting, Transition and Crystallization of Rubidium and Caesium Borosilicate Glasses // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 18368–18372.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.169>
27. *Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I.* Cerium Influence on the Thermal Properties and Structure of High-alkaline Borosilicate Glasses // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 139. № 2. P. 991–997.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08472-6>
28. *Caurant D., Majerus O., Fadel E., Quintas A., Gervais C., Charpentier T., Neuville D.* Structural Investigations of Borosilicate Glasses Containing MoO<sub>3</sub> by MAS NMR and Raman Spectroscopies // *J. Nucl. Mater.* 2010. V. 396. № 1. P. 94–101.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.10.059>
29. *Golubkov V.V., Stolyarova V.L.* Glass Transition and Liquidus Temperatures of Low-alkali Rubidium And Cesium Borosilicate Glasses from the Small-Angle X-ray Scattering Data // *Glass Phys. Chem.* 2006. V. 32. № 3. P. 287–292.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659606030059>
30. *Wan J., Cheng J., Lu P.* The Coordination State of B and Al of Borosilicate Glass by IR Spectra // *J. Wuhan Univ. Technol. Mater.* 2008. V. 23. P. 419–421.  
<https://doi.org/10.1007/s11595-007-3419-9>
31. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds // *Handbook of Vibrational Spectroscopy.* N.Y.: Wiley, 1986.  
<https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>
32. *Wang S., Zhang H., Wang T., Lv H., Zou X., Wei Y., Hu W., Su C.* Synthesis and Luminescence Properties of Sm<sup>3+</sup> Doped Molybdate Glass Ceramic // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 823. 153822.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153822>
33. *Chukanov N.* Infrared Spectra of Mineral Species. N.Y.: Springer, 2014. 1726 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-94-007-7128-4>
34. *Du L.S., Stebbins J.F.* Site Preference and Si/B Mixing in Mixed-Alkali Borosilicate Glasses: A High-Resolution <sup>11</sup>B and <sup>17</sup>O NMR Study // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 3913–3921.  
<https://doi.org/10.1002/chin.200348019>

УДК 666.016.2546.41616-7

## МАКРОПОРИСТЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ МАТРИКСЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ САМОСХВАТЫВАЮЩИХСЯ ЦЕМЕНТОВ

© 2021 г. Ю. С. Лукина<sup>1,2,\*</sup>, В. В. Зайцев<sup>2</sup>, Л. В. Эрхова<sup>3</sup>,  
Д. П. Крутько<sup>3</sup>, Н. С. Гаврюшенко<sup>2</sup>, Д. А. Леменовский<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный медицинский исследовательский центр травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова,  
ул. Приорова, 10, Москва, 127299 Россия

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

\*e-mail: lukina\_rctu@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2020 г.

После доработки 09.09.2020 г.

Принята к публикации 10.09.2020 г.

Разработан способ получения макропористых матриксов на основе карбонатного гидроксипатита по технологии самосхватывающихся цементов для целей хирургической остеологии. Макропористость остеокондуктивных кальцийфосфатных матриксов получена введением парафиновых гранул в сухую цементную смесь с последующей их экстракцией органическими растворителями из гидратированных в водном растворе матриксов. Испытания *in vivo* полученных материалов показали высокую биосовместимость с выраженным ангиогенезом, что достигалось дополнительной обработкой в среде диоксида углерода в сверхкритическом состоянии.

**Ключевые слова:** кальцийфосфатный цемент, макропористость, гидроксипатит, парафиновые гранулы, сверхкритический CO<sub>2</sub>, низкотемпературная технология, экстракция, подпрессовка

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010103

### ВВЕДЕНИЕ

Постоянно увеличивающиеся число и тяжесть травм опорно-двигательной системы человека, с одной стороны, и высокая частота посттравматических осложнений, связанных с нарушением репаративного остеогенеза, с другой стороны, вызывают необходимость поиска новых способов влияния на репарацию костной ткани и профилактики осложнений.

Восстановление объема костной ткани при коррекции приобретенных или врожденных дефектов является сложной хирургической задачей, при решении которой актуально применение кальцийфосфатных остеопластических материалов, обладающих сформированной пористой структурой, стимулирующей развитие ангиогенеза, ускоряющего в конечном итоге регенерацию костной ткани.

Наиболее распространенным остеопластическим материалом (фосфатом кальция), используемым в области хирургической остеологии, является гидроксипатит (ГАП) в силу схожести его состава с главным минеральным компонентом костной ткани — карбонатсодержащим нестехиометрическим ГАП  $\text{Ca}_{10-x-y/2}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{OH})_{2-x}$ .

Большой радиус карбонат-иона создает искажения в решетке ГАП, повышает растворимость в водных средах и увеличивает скорость резорбции в организме реципиента [1].

Большинство кальцийфосфатных цементов не обладают макропористостью, несмотря на высокие значения общей пористости, что затрудняет васкуляризацию, доступ крови к контактным поверхностям матрикса через формирующуюся сеть кровеносных капилляров, ангиогенез и остеоинтеграцию (диаметр остеона находится в пределах 100–150 мкм) [2, 3]. Большое количество исследований направлено на получение макропористых цементов путем добавления в состав цемента растворимых солей, полимеров в виде гранул, волокон: сахарозы, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KCl, маннита, желатина, частиц замороженного раствора Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, полиглактина [2, 4–8]. Можно выделить два основных механизма образования пористости: за счет выделения CO<sub>2</sub> в процессе протекания химической реакции и за счет введения вымываемых добавок солей или полимеров с формированием макропор размером, соответствующим размеру (как правило, коммерчески доступному) вводимых частиц. Растворение порообразующих доба-

вок в самосхватывающихся цементов проводится от нескольких часов до нескольких месяцев для разных по химическому составу добавок. Эффективность указанных методов доказана увеличением макропористости самосхватывающихся цементов, однако в литературных источниках кинетика растворения и остаточное содержание порообразующих добавок к определенному моменту времени не рассмотрены.

Существующие коммерческие апатитовые цементы (Norian SRS, Graftys,  $\beta$ -,  $\gamma$ -BSM, Mimix, Calcibon), используемые в регенеративной медицине, обладают прочностью от 12 до 60 МПа и являются микропористыми. Увеличение макропористости приводит к снижению прочности по экспоненциальному закону. С целью повышения прочности матриц, полученных по технологии самосхватывающихся цементов, может проводиться подпрессовка цементной пасты [9–11]. В процессе подпрессовки удаляется вода, количество которой влияет на микропористость, увеличивается количество контактных связей.

Еще одним важным условием для улучшения механических характеристик материала является температура, при которой происходит набор прочности. Например, при изменении температуры выдержки от 40 до 80°C при гидролизе подпрессованного  $\alpha$ -трикальцийфосфата (ТКФ) прочность увеличивается и достигает 95 МПа при давлении подпрессовки 400 МПа [10].

Целью настоящей работы явилась разработка метода получения матрикса для изготовления хирургических имплантатов по технологии самосхватывающихся цементов на основе карбонатного ГАП с макропористой открытой системой, сформированной с помощью удаляемого порообразователя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

$\alpha$ -ТКФ получали в ходе твердофазного синтеза обжигом смеси  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaHPO}_4$  в мольном соотношении 2 : 1 при 1400°C в течение 1 ч.

Карбонатный гидроксипатитовый цемент получали смешением  $\alpha$ -ТКФ,  $\text{CaCO}_3$  и моногидрата однозамещенного фосфата кальция ( $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) в соотношении 85 : 12 : 3 мас. % (состав коммерческого цемента Norian ®SRS).

С целью получения прочных матриц цементную смесь, увлажненную 10 мас. %-ным раствором 12-водного двухзамещенного гидрофосфата натрия ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), подвергали одноосному прессованию на гидравлическом прессе П-10, сушили на воздухе в течение суток. Отверждение, набор прочности проводили в растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  при 60°C в течение 3–72 ч.

Макропористость цементного камня достигалась введением парафиновых гранул в сухую це-

ментную смесь в количестве 20–30%, подпрессовкой увлажненной цементной смеси при давлении 130 или 200 МПа и экстракцией парафина из матриц при воздействии органических растворителей (хлороформа, толуола) в аппарате Со-склета до постоянной массы (точность 0.001 г) с последующими вакуумированием в течение 24 ч и, при необходимости, экстракцией диоксидом углерода в сверхкритическом (СК) состоянии в проточном реакторе (90°C, 100 бар, 6 ч) с использованием насоса высокого давления (TharSFC).

Парафиновые гранулы были получены путем охлаждения при постоянном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки (200 об./мин) нагретой до 80°C смеси парафина и 0.03%-ного мыльного раствора в соотношении 15 : 1. Парафиновые гранулы отфильтровывали и рассеивали на ситах с целью отбора гранул размером 200–500 мкм.

Прочность матриц определяли на образцах размером 10 × 10 × 30 мм посредством универсальной испытательной машины LFV 10-50T (Walter + Bai AG) при скорости нагружения 8 мм/мин после их выдержки в растворе и высухания на воздухе в течение 1 суток.

Открытую пористость полученных реакционно-связанных композиционных материалов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре D/Max-2500 с вращающимся анодом (Rigaku). Съемку осуществляли в режиме на отражение с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (интервал углов  $2\theta = 2^\circ\text{--}70^\circ$ , шаг по  $2\theta$  0.02°, скорость регистрации спектров 1°/мин). Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью пакета программ WinXPow при использовании базы данных ICDD PDF-2.

Количественный анализ проводили с использованием корундового числа  $I/I_c$  (отношение интенсивностей 100%-ных линий вещества и корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в смеси, содержащей по 50 мас. % компонентов). Весовая доля вычислялась по формуле

$$\omega_A = \frac{I_{iA}/(I/I_c(A))I_{iA}^{rel}}{\sum I_{iK}/(I/I_c(K))I_{iK}^{rel}},$$

где  $I_{iA}$  – измеренная интенсивность для  $i$ -го рефлекса фазы  $A$ ,  $I_{iA}^{rel}$  – относительная интенсивность этого рефлекса в базе данных,  $I/I_c(A)$  – корундовое число для определяемой фазы  $A$ ,  $I_{iK}$ ,  $I_{iK}^{rel}$ ,  $I/I_c(K)$  – соответствующие величины для всех (включая  $A$ ) компонентов смеси.

Микроструктуру изучали на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss). Хром напыляли на образцы с помощью автоматической напылительной установки Quorum Q150T ES.

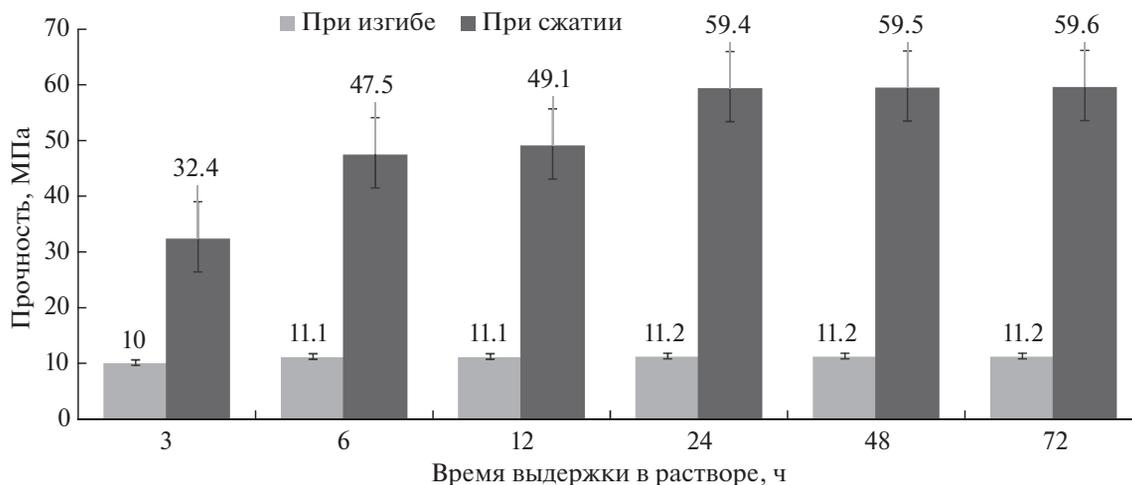


Рис. 1. Механическая прочность матриц.

Содержание групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  парафина рассчитывали методом ЯМР. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  были зарегистрированы при комнатной температуре в  $\text{CDCl}_3$  на спектрометре Bruker Avance-400 (400 МГц). Значения химических сдвигов измерены относительно тетраметилсилана. Образцы для ЯМР готовили путем 4-кратной экстракции измельченного матрикса в 6 мл хлористого метилена в УЗИ-бане без нагревания, центрифугирования и упаривания экстракта в вакууме. Остаток растворяли в 0.6 мл  $\text{CDCl}_3$ . Соотношение  $[\text{CH}_2]/[\text{CH}_3]$  определяли интегрированием сигналов с  $\delta = 1.25$  и 0.88 м.д. соответственно.

Доклиническая оценка биосовместимости и степени стимуляции развития ангиогенеза полученных кальцийфосфатных матриц проводилась в исследованиях *in vivo* на крысах линии Wistar с использованием модели подкожной имплантации.

Биосовместимость и стимуляцию развития ангиогенеза оценивали с помощью гистологического исследования (шлиф-срезы окрашивались гематоксилином и эозином) морфологических изменений в соединительнотканной капсуле, сформированной вокруг имплантированного в подкожную клетчатку экспериментального животного кальцийфосфатного матрикса с использованием микроскопа и программ ImageView, HistoMorph v.2.2.

Для удобства обработки получаемых результатов была принята балльная система оценки.

Для оценки выраженности воспалительной реакции вокруг имплантированного матрикса:

3 балла – отсутствие воспаления;

2 балла – признаков гнойного воспаления нет, небольшая лейкоцитарная инфильтрация прилегающих к имплантату тканей;

1 балл – выраженная лейкоцитарная инфильтрация тканей без наличия очагов абсцедирования;

0 баллов – выраженное гнойное воспаление.

Для оценки выраженности ангиогенеза в соединительнотканной капсуле, окружающей имплантат:

3 балла – площадь новообразованных сосудов больше 5%;

2 балла – площадь новообразованных сосудов в пределах 3–5%;

1 балл – площадь новообразованных сосудов в пределах 2–4%;

0 баллов – площадь новообразованных сосудов в пределах 0–2%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При выдержке кальцийфосфатных матриц в растворе 12-водного двухзамещенного гидрофосфата натрия прочностные характеристики увеличиваются на 47% при увеличении времени выдержки с 3 до 6 ч и на 25% – с 6 до 24 ч, далее за трое суток прочность изменяется не более чем на 4% (рис. 1).

Кинетика набора прочности цементного камня зависит от его фазового состава и микроструктуры. По данным РФА (рис. 2), фазовый состав цементного камня после выдержки при  $60^\circ\text{C}$  в растворе 12-водного двухзамещенного гидрофосфата натрия представлен ГАП, дигидратом гидрофосфата кальция (ДФК), непрореагировавшими  $\alpha$ -ТКФ,  $\beta$ -ТКФ и карбонатом кальция.

С увеличением времени выдержки в растворе отверждения фазовый состав постепенно изменяется, пики фазы ГАП становятся более интенсивными, происходит превращение  $\alpha$ -ТКФ в ГАП. Скорость образования ГАП на сроках твер-

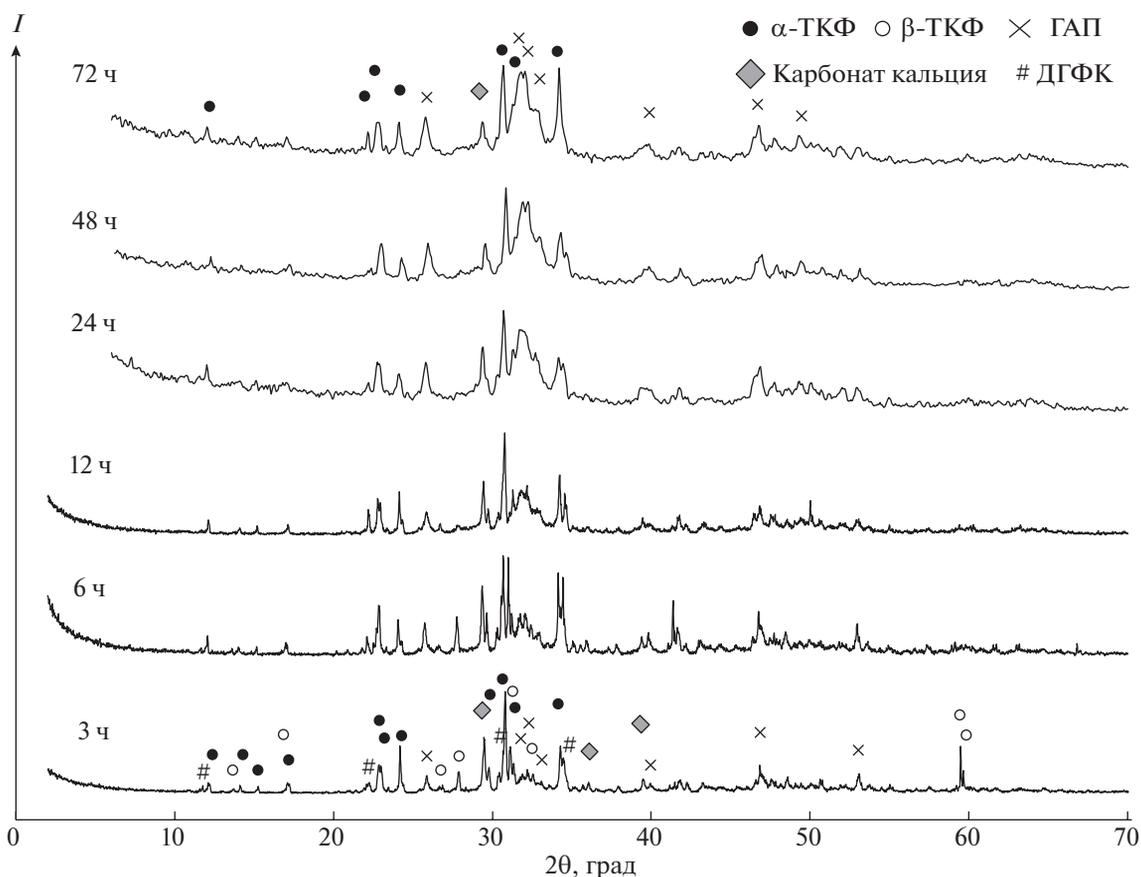


Рис. 2. Диффрактограммы цементного камня после твердения в течение 3–72 ч.

дения выше 24 ч равна скорости гидратации  $\alpha$ -ТКФ (рис. 3), тогда как на сроках 3–24 ч скорость образования ГАП превышает скорость превращения  $\alpha$ -ТКФ, что связано с взаимодействием карбоната кальция с моногидратом гидрофосфата натрия, приводящим к образованию ДГФК и ГАП. К третьим суткам выдержки в растворе лишь 30%  $\alpha$ -ТКФ превращается в ГАП. Наибольшая скорость превращения  $\alpha$ -ТКФ характерна для сроков до 3 ч, когда 23% преобразуется в иные фазы (ГАП, ДГФК).

При соприкосновении с водой на контактной поверхности исходных частиц, по-видимому, начинают идти реакции растворения, в связи с чем раствор 12-водного гидрофосфата натрия начинает насыщаться ионами  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . При прессовании “лишняя” жидкость выжимается, происходит уплотнение, увеличивается количество контактов исходных частиц, что вызвано необратимой деформацией частиц, сокращается количество пор, внутри которых в течение первых суток после формования происходят пересыщение ионами и образование кристаллов ГАП или дигидрата двухзамещенного фосфата кальция.

Т.е. в начальные сроки твердения механическая прочность обусловлена в большей степени когезией и адгезией и в меньшей степени образованием и ростом кристаллогидратов.

По мере увеличения количества образованных кристаллогидратов на поверхности исходных частиц ограничивается диффузия жидкости к негидратированной части частиц, в связи с чем замедляется скорость образования целевых фаз, при которой с 24 до 72 ч выдержки доля целевых фаз не превышает 2.7%. Повышение температуры раствора отверждения до  $60^\circ\text{C}$  вызвано необходимостью повышения растворимости исходных компонентов для увеличения скорости протекания реакции.

В ИК-спектрах присутствуют интенсивные полосы около 1410–1423, 1450–1470, 712 и 870–875  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для карбонатных групп  $\text{CO}_3^{2-}$ .

На прочностные характеристики матриц оказывают непосредственное влияние особенности микроструктуры цементного камня. На микрофотографиях образцов через 3 ч выдержки в растворе отверждения видны зародыши кристаллов ГАП на поверхности частиц  $\alpha$ -ТКФ, представ-

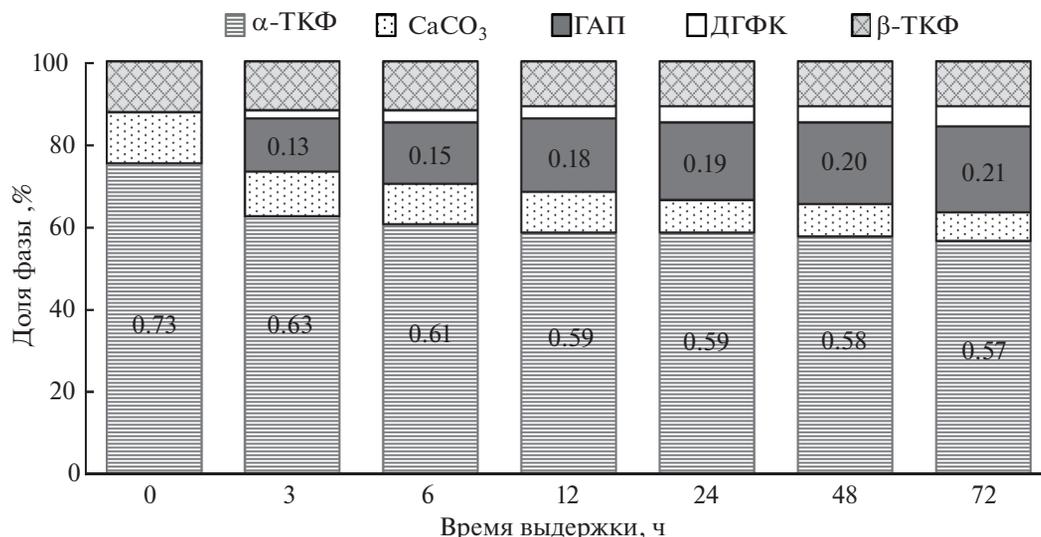


Рис. 3. Изменение фазового состава цементного камня.

ляющие собой тонкие иглы (рис. 4а, 4б). Через 6 ч твердения на поверхности α-ТКФ наблюдается значительное количество игольчатых кристаллов длиной до 4 мкм и пластинчатых кристаллов ГАП (рис. 4в, 4г). Через 24 ч присутствуют пластинчатые и игольчатые кристаллы длиной около 10 мкм, расположенные сrostками. Такая структура сохраняется в течение 48 и 72 ч (рис. 4д, 4е). Происходит заполнение межзернового пространства вновь образованными кристаллами, контактирующими друг с другом, в связи с чем увеличивается механическая прочность (рис. 1). Микроструктура цементного камня не меняется после 24 ч твердения, что, в совокупности с данными по прочностным характеристикам и степени протекания реакции, подтверждает образование слоя новых кристаллов на поверхности α-ТКФ, а также предотвращение диффузии жидкости и дальнейшей гидратации с увеличением содержания целевых фаз.

Для получения макропористых матриксов на основе карбонатного ГАП по низкотемпературной технологии мы использовали метод формирования пористой структуры за счет введения частиц парафина размером 250–500 мкм в сухую смесь с последующим их вымыванием из цементного камня при температуре не выше 120°C. Наиболее подходящими добавками для создания пористой структуры, соответствующими требованиям по температуре экстракции и отсутствию химического взаимодействия с компонентами смеси, являются частицы органических веществ. Преимуществами парафина перед другими органическими веществами являются возможность приготовления гранул различного размера методом несмешивающихся жидкостей, отсутствие химическо-

го взаимодействия с матриксом и хорошая растворимость в СК-СО<sub>2</sub>.

В качестве растворителей для экстракции парафина использовали хлороформ или толуол. Потери массы образцов рассчитывали в % от значения предыдущего измерения (табл. 1). В табл. 1 приведены средние значения потери массы образцов, содержащих 20% парафиновых гранул в исходной смеси, при экстракции в органических растворителях.

При экстракции парафина в хлороформе масса образцов остается неизменной после 15 ч, в толуоле — после 24 ч. Потери массы образцов не соответствуют исходному содержанию парафина в связи с выплавлением некоторого количества парафина из образцов при выдержке в растворе отверждения при 60°C, а также из-за разницы в массе и плотности исходных и конечных фаз.

Следующим этапом очистки пористых кальцийфосфатных матриксов является воздействие

Таблица 1. Потери массы образцов при экстракции в органических растворителях

Время экстракции, ч	Потери массы, %	
	хлороформ	толуол
3	7.11	7.12
6	2.32	3.38
9	1.79	2.08
12	1.52	1.31
15	0.18	0.21
24	0	0.17
28	0	0

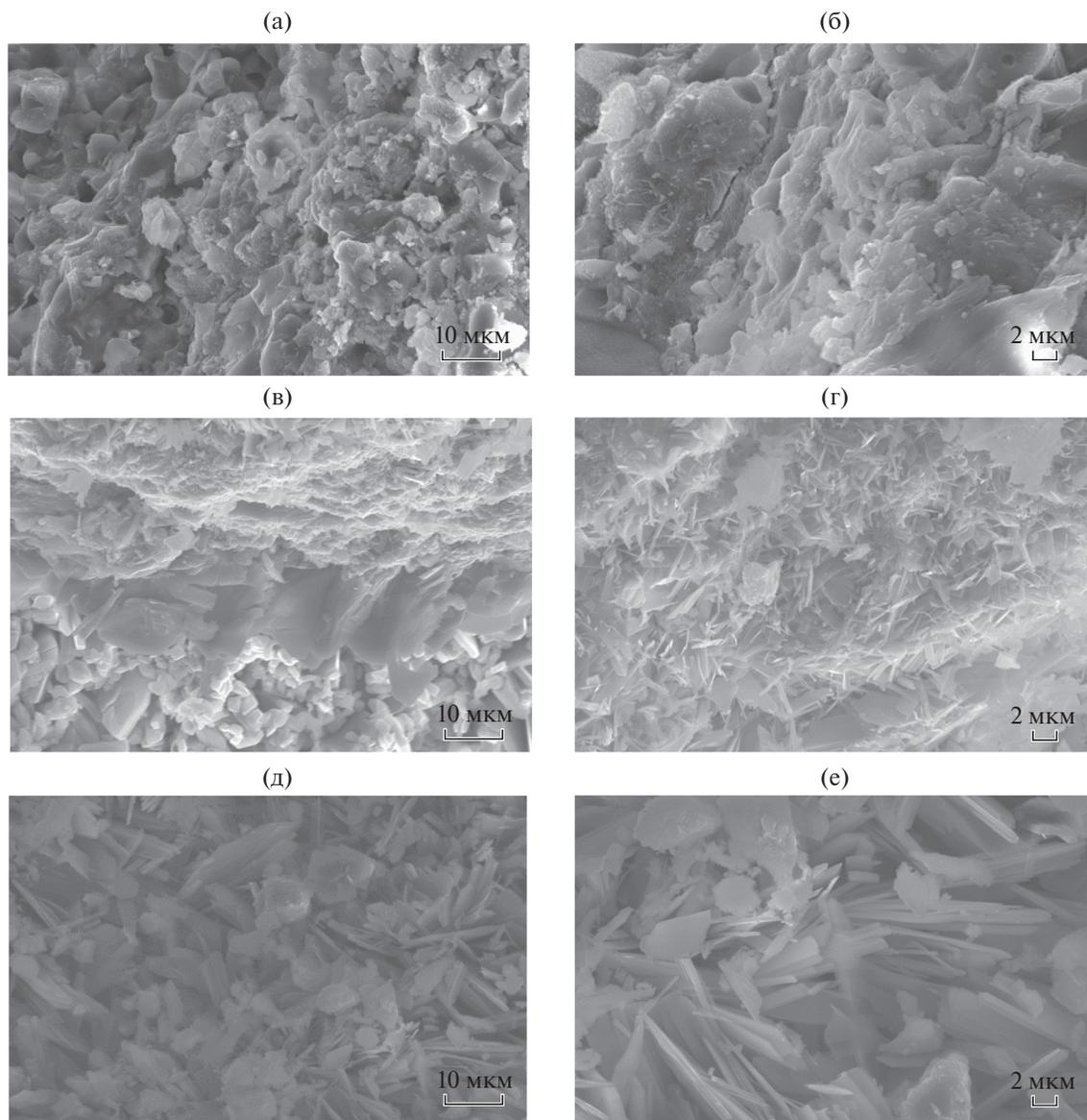


Рис. 4. Микроструктура цементного камня, выдержанного в растворе в течение 3 (а, б), 6 (в, г), 72 ч (д, е).

на них СК-СО<sub>2</sub>, обладающим высокой диффузионной способностью, низкой вязкостью, способностью хорошо растворять неполярные соединения. Массы образцов после обработки в среде СК-СО<sub>2</sub> незначительно уменьшались на границе точности взвешивания.

В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (табл. 2) наблюдается уменьшение соотношения метиленовых и метильных протонов в парафине матрикса [CH<sub>2</sub>]/[CH<sub>3</sub>] в процессе экстракции в органическом растворителе и дальнейшее уменьшение в процессе обработки в СК-СО<sub>2</sub>, т.е. доля разветвленных алканов в остаточном парафине повышается с увеличением степени очистки образца. Это подтверждает дальнейшую экстракцию парафина в СК-СО<sub>2</sub> после

очистки в органическом растворителе, несмотря на то что точность взвешивания не позволяет зафиксировать изменение массы. При этом в спектрах не наблюдается даже следовых количеств использованных растворителей, что указывает на их полное удаление при вакуумировании образцов, обладающих высокими значениями открытой пористости.

Возможно, парафин остался после вымывания в органических растворителях в виде тонких покрытий на внутренней поверхности матриксов и дополнительное воздействие СК-СО<sub>2</sub> привело к более эффективной экстракции.

Открытая пористость матриксов, прессованных при давлении 130 МПа, после экстракции

парафина составляет  $44 \pm 3\%$  для образцов, содержащих 20 мас. % парафина в исходной цементной смеси, и  $61 \pm 6\%$  – для образцов, содержащих 30 мас. % парафина, что в несколько раз превышает значения пористости образцов, не содержащих парафин в исходной смеси, которая составляет  $4 \pm 0.4\%$ .

Прессование повышает прочность матриц на основе карбонатного ГАП в 3.5–4 раза по сравнению с непрессованными формами материала, несмотря на невысокую степень гидратации, преимущественно за счет сил адгезии и когезии. Поэтому создание пористости в таких матриксах приводит к очень резкому падению прочности (рис. 5). Рост давления прессования с 130 до 200 МПа увеличивает прочность на 10–20%. Прочность матриц, полученных по технологии самосхватывающихся композиций с добавлением 30 мас. % парафиновых гранул с сухой смесью, ниже нижней границы прочности губчатой кости, поэтому для использования матриц в качестве остеопластического материала макси-

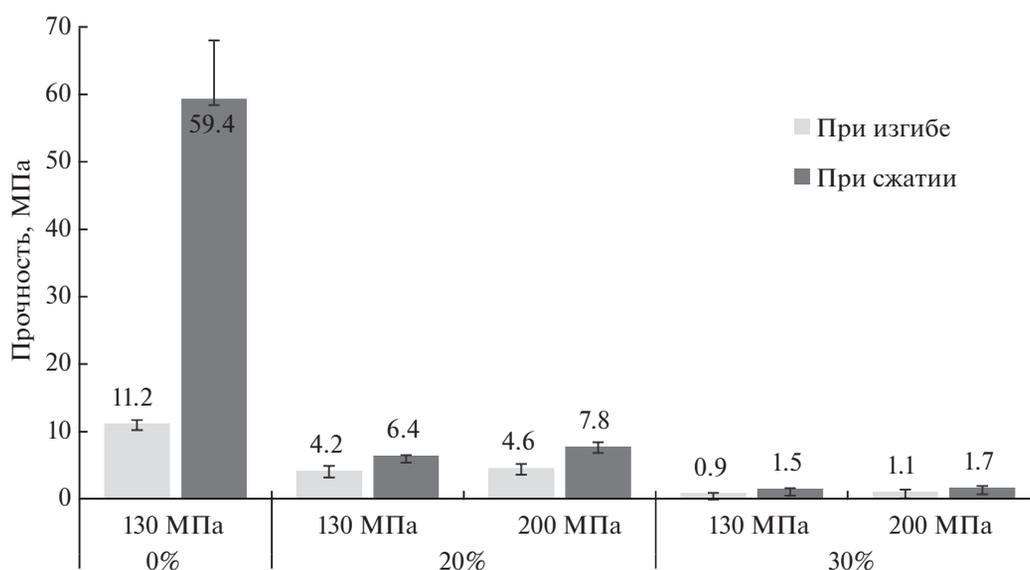
**Таблица 2.** Мольное отношение  $[CH_2]/[CH_3]$  в матриксах до и после экстракции парафина

$[CH_2]/[CH_3]$		
до экстракции	после экстракции толуолом	после экстракции СК-СО <sub>2</sub>
12.2	6.1	4.5

мальное количество введенных гранул ограничивается 20 мас. %.

Доклиническая оценка разработанного материала и оценка необходимости использования дополнительной обработки с помощью СК-СО<sub>2</sub> проводились с использованием модели эктопического остеогенеза. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Карбонатный ГАП не вызывал раздражающего действия на окружающие ткани при имплантации в подкожную клетчатку мелкого лабораторного животного. Отсутствие пористости в кальцийфос-



**Рис. 5.** Прочность матриц после экстракции парафина при его содержании в исходной смеси 0, 20 и 30 мас. %.

**Таблица 3.** Влияние пористости и очистки в СК-СО<sub>2</sub> на биосовместимость

Экспериментальный образец	Параметры в баллах		
	воспаление	ангиогенез	сумма
Матрикс, не содержащий парафина в цементной смеси	3	0	3
Матрикс, полученный экстракцией толуолом 20% парафина, содержащегося в исходной цементной смеси	3	2	5
Матрикс, полученный экстракцией толуолом 20% парафина, содержащегося в исходной цементной смеси, и дополнительно очищенный СК-СО <sub>2</sub>	3	3	6

фатных имплантатах значительно тормозило развитие ангиогенеза. В свою очередь прессованные матриксы со сформированной макропористой системой активно стимулировали ангиогенез с прорастианием капиллярной сети в пористую систему имплантата. Дополнительная очистка СК-СО<sub>2</sub> показала более активное стимулирование ангиогенеза, что мы связываем с отсутствием тонких парафиновых пленок на кристаллической структуре цементного камня, которые могли остаться после экстракции парафина органическими растворителями. Такие пленки гидрофобизируют поверхность, мешая пропитке матрикса межклеточными жидкостями и адгезии клеток.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подпрессовка увлажненной цементной смеси для приготовления матриксов по технологии самосхватывающихся цементов приводит к повышению прочностных характеристик, что позволяет на их основе создавать макропористые имплантаты.

Введение парафиновых гранул в состав сухой цементной смеси с последующей экстракцией из гидратированных матриксов позволяет получать макропористые кальцийфосфатные имплантаты. Дополнительная очистка с помощью технологии сверхкритических флюидов макропористого кальцийфосфатного матрикса, предварительно очищенного от парафина органическими растворителями, приводит к повышенной биологической совместимости.

Разработанный кальцийфосфатный матрикс является остеокондуктивным материалом, сформированная макропористость которого обеспечивает развитие ангиогенеза и увеличивает остеоинтеграцию при коррекции патологии опорно-двигательной системы человека.

Данный материал на основе карбонатного ГАП проходит доклиническую оценку в модельных исследованиях *in vivo* и *in vitro* для последующей регистрации в качестве изделия медицинского назначения.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект 18-29-06010) за финан-

совую поддержку и ООО ИПК «ЛИК» за техническую поддержку настоящей работы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гурин А.Н., Гурин Н.А., Петрович Ю.А.* Карбонат-гидроксиапатит как фактор структурно-функциональной организации минерализованных тканей в норме и при патологии. Перспективы применения в костнопластической хирургии // *Стоматология*. 2009. № 2. С. 76–79.
2. *Takagi S., Chow L.* Formation of Macropores in Calcium Phosphate Cement Implants // *Mater. Sci.: Mater. Med.* 2001. V. 12. P. 135–139.
3. *Yin Y., Ye F., Yao K., Cui J., Song X.* Gelatin Manipulation of Latent Macropores Formulation in Brushite Cement // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2003. V. 14. P. 255–261.
4. Patent 6,547,866 B1 United States. Porous calcium phosphate cement / Edwards B. [et al]; Assignee: Howmedica Osteonics Corp. — № 09/699,662; field: 30.10.00; date of patent 15.04.03.
5. *Yoshikawa T., Suwa Y., Ohgushi H., Tamai S., Ichijima K.* Self Setting Hydroxyapatite Cement as a Carrier for Bone-Forming Cells // *Biomed. Mater. Eng.* 1996. V. 6. P. 345–351.
6. *Vasconcellos L.A., dos Santos L.A.* Calcium Phosphate Cement Scaffolds with PLGA Fibers // *Mater. Sci. Eng. C*. 2013. V. 33. P. 1032–1040.
7. *Tajima S., Kishi Yu., Oda M., Maruta M., Matsuya S., Ishikawa K.* Fabrication of Biporous Low-crystalline Apatite Based on Mannitol Dissolution from Apatite Cement // *Dental Mater. J.* 2006. № 25 (№ 3). P. 616–620.
8. *Филиппов Я.Ю.* Реакционно-связанные композиции на основе фосфатов кальция для регенерации костных тканей: Автореф. дис. к.х.н. М., 2013.
9. *Лукина Ю.С., Свентская Н.В., Голикова П.В., Сивков С.П., Белецкий Б.И., Зайцев В.В.* Реакционно-связанный биорезорбируемый композиционный материал // *Стекло и керамика*. 2013. № 5. С. 34–39.
10. *Ларионов Д.С., Путляев В.И., Сафронова Т.В., Филиппов Я.Ю.* Низкотемпературные методы получения кальцийфосфатных биоматериалов: цементы и реакционно-связанные композиты // *Вестн. РФФИ*. 2011. V. 72. № 4. P. 97–105.
11. *Филиппов Я.Ю., Ларионов Д.С., Путляев В.И., Колягин Ю.Г., Георгиевский Д.В., Агахи К.А., Ковальков В.К., Соколов А.В.* Кинетические особенности формирования реакционно-связанных фосфатных биоматериалов // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013. Т. 4. № 1. С. 54–65.

УДК 538.931:669.35-404

## УДЕЛЬНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ РАСПЛАВОВ Fe–Mn–C

© 2021 г. Н. И. Синицин<sup>1</sup>\*, О. А. Чикова<sup>1,2</sup>, В. В. Вьюхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>2</sup>Уральский государственный педагогический университет, пр. Космонавтов, 26, Екатеринбург, 620017 Россия

\*e-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru

Поступила в редакцию 30.05.2020 г.

После доработки 18.08.2020 г.

Принята к публикации 20.08.2020 г.

Измерено удельное электросопротивление сплавов Fe–Mn–C с содержанием марганца от 5 до 25 мас. % и углерода от 0.4 до 2.2 мас. % в жидком состоянии методом вращающего магнитного поля. Опыты проведены в режиме нагрева от 1340 до 1810°C и последующего охлаждения образца. При нагреве величина удельного электросопротивления расплава оказалась значительно ниже, чем при последующем охлаждении, что сопровождалось уменьшением температурного коэффициента удельного электросопротивления. Для некоторых сплавов обнаружена аномалия температурной зависимости электросопротивления – излом при нагреве до температур 1550–1680°C. Установлено влияние добавок марганца и углерода на значения удельного электросопротивления и его температурного коэффициента. Проведен расчет эффективного удельного электросопротивления сплава (мас. %) Fe–10.0Mn–1C в жидком состоянии как гетерогенной системы по аналитическим зависимостям для проводимости неоднородных сред, методом элементарной ячейки на основе геометрических моделей изолированных и взаимопроникающих включений. Определенное таким образом значение температуры  $t^* = 1730^\circ\text{C}$  перехода от изолированных включений к взаимопроникающим для расплава Fe–10Mn–1C согласуется с экспериментально определенным значением температуры  $t^* = 1680^\circ\text{C}$  начала совпадающего участка температурных зависимостей удельного электросопротивления. А значение температуры 1540°C перехода изолированных включений к взаимопроникающим согласуется с экспериментально определенным значением температуры 1550°C, отвечающей излому на температурной зависимости удельного электросопротивления.

**Ключевые слова:** температурный коэффициент удельного электросопротивления, метод вращающего магнитного поля, моделирование структуры гетерогенного расплава, метод элементарной ячейки, структурный переход

DOI: 10.31857/S0002337X21010127

### ВВЕДЕНИЕ

Легирование марганцем обеспечивает ряд уникальных свойств марганцевых сталей: повышенное сопротивление абразивно-ударному износу высокомарганцевой стали 110Г13Л; пластичность сталей TRIP и TWIP [1]. Наиболее известна высокомарганцевая аустенитная износостойкая сталь 110Г13Л (сталь Гадфильда), которая обладает специфическими свойствами и хорошо работает в условиях жесткого ударно-абразивного износа. Сталь 110Г13Л в идеальном случае относится к аустенитному классу и является немагнитной. При охлаждении литых заготовок из расплава выпадают карбиды железа и марганца ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Mn}_3\text{C}$ ), их фосфиды ( $\text{FeP}$ ,  $\text{MnP}$ ) и незначительное количество нитридов ( $\text{FeN}$ ,  $\text{MnN}$ ). Выпадение карбидов, фосфидов, нитридов, оксидов марганца и железа по границам зерна аустенита разупрочня-

ет металл: снижаются прочностные, пластичные и вязкостные механические характеристики [2, 3]. С целью повышения механических свойств изделий из стали 110Г13Л их подвергают специальной термической обработке – аустенизации, в ходе которой происходит растворение карбидов и фосфидов в зерне аустенита и структура становится чисто аустенитной [4–6].

Исследовано влияние деформационного упрочнения стали Гадфильда на твердость и микроструктуру [7]. Механизм высокой износостойкости стали 110Г13Л при статических и динамических нагрузках не раскрыт полностью. Исследования, направленные на улучшение механических свойств отливок из стали 110Г13Л посредством воздействия на расплав, сводятся к изучению влияния комплексного легирования и модифицирования расплава на микроструктуру и механические свойства изде-

лий и определению влияния скорости охлаждения отливок в литейной форме на показатели износостойкости [5, 6, 8–10].

Марганец – легирующий элемент для сталей TWIP и TRIP, обеспечивающий упрочнение [11]. Уникальное сочетание прочности и пластичности марганцевых сталей объясняется конкуренцией между различными механизмами упрочнения: появлением мартенсита  $\gamma(fcc) \rightarrow \epsilon(hcp) \rightarrow \alpha'(bcc)$  и образованием двойников [12]. Механизм упрочнения сталей TWIP и TRIP освещен в работах [13–16]. Все эти явления связаны с мартенситным превращением границентрированная кубическая (*fcc*)–гексагональная плотноупакованная (*hcp*) структура. В процессе этого фазового перехода появляются дефекты, в основном из-за разного объема аустенита и мартенсита.

На основании данных дифракции рентгеновских лучей установлено влияние химического состава на параметр решетки аустенита  $\gamma(fcc)$  и мартенсита  $\epsilon(hcp)$  [17]. По экспериментальным данным о дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) построена конечно-элементная модель, позволяющая прогнозировать механические свойства в многофазных сталях за пределами экспериментального режима путем настройки переменных [18]. Механизм упрочнения TWIP/TRIP-сталей напрямую зависит от энергии дефекта упаковки (SFE), которая в свою очередь зависит от температуры. Изучено влияние температуры на TWIP- и TRIP-эффекты в сталях с высоким содержанием марганца [19].

С целью изучения влияния легирующих элементов на TRIP-эффекты в сталях исследовали стали с содержанием Mn от 10 до 15 мас. % с различным содержанием Al, Si и C. Химический состав выбирали таким образом, чтобы энергия дефекта упаковки (SFE) находилась в пределах от 2.2 до 13 мДж/м<sup>2</sup> [20]. Установлено, что при  $SFE \leq 10.5$  мДж/м<sup>2</sup> наблюдается двухстадийное TRIP-превращение, а при  $SFE \geq 11.9$  мДж/м<sup>2</sup> наблюдается TWIP-эффект. Также установлено влияние Al на микроструктуру и механизмы деформации TRIP-сталей [21]. Стали с содержанием 2–4 мас. % Al характеризуются TRIP-эффектом; пластичность, вызванная двойникованием, наблюдалась в стали, содержащей 6 мас. % Al.

Известны многочисленные исследования превращений марганцевых сталей в твердом состоянии, меньше внимания уделено свойствам этих сталей в жидком состоянии. Отсутствуют работы, посвященные изучению взаимосвязи жидкого и твердого состояний и цепочки технология–структура–свойство. Недостаточно изучены структурно-

чувствительные свойства жидких марганцевых сталей, в том числе и удельное электросопротивление.

Авторы работы [22] исследовали особенности межчастичного взаимодействия на основе анализа удельного электросопротивления расплавов системы Fe–Mn–C. По результатам анализа изотерм удельного электросопротивления авторы [22] сделали вывод, что в расплавах Fe–Mn–C формируются кластеры карбидов марганца. С увеличением содержания в расплаве Mn происходит укрупнение кластеров  $Mn_xC$ . Установлено, что при достижении содержания Mn в расплаве 12.7 мас. % дальнейшего укрупнения кластеров  $Mn_xC$  не происходит.

В работе [23] изучена температурная зависимость удельного электросопротивления расплавов Mn–Si–C, Mn–C и Fe–Mn–C. Обнаружено наличие максимума на изотерме удельного электросопротивления расплавов системы Mn–Si–C, отвечающего соединению  $Mn_3Si$  на диаграмме состояния, который смещается в сторону с меньшей концентрацией кремния для расплавов, насыщенных углеродом.

Цель настоящей работы – изучение температурных зависимостей на предмет аномалий, свидетельствующих о структурном превращении в расплаве, и концентрационных зависимостей для определения химического состава расплава. Поскольку марганцевые стали получают преимущественно в дуговых сталеплавильных печах, концентрационные и температурные зависимости удельного электросопротивления, полученные авторами, будут актуальны для разработки режимов плавки и автоматизации процессов плавления.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы сплавов Fe–Mn–C с содержанием марганца от 5 до 25 мас. % и углерода от 0.4 до 2.2 мас. % (далее составы указаны в мас. %) получены в лабораторных условиях в инертной атмосфере. Химический состав образцов (табл. 1) сплавов определяли с помощью спектрометра SPECTROMIDEX (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Germany).

Удельное электросопротивление  $\rho$  сплавов Fe–Mn–C в жидком состоянии измеряли по углу закручивания контейнера с исследуемым образцом, подвешенного на упругой нити, под действием вращающего магнитного поля – методом Регеля. Угол закручивания подвесной системы  $\phi$  пропорционален удельной проводимости металла, если радиус цилиндрического образца соизмерим с его высотой [24–26]. Измерения удельного электросопротивления проведены в интер-

**Таблица 1.** Химический состав (мас. %) сплавов Fe–Mn–C

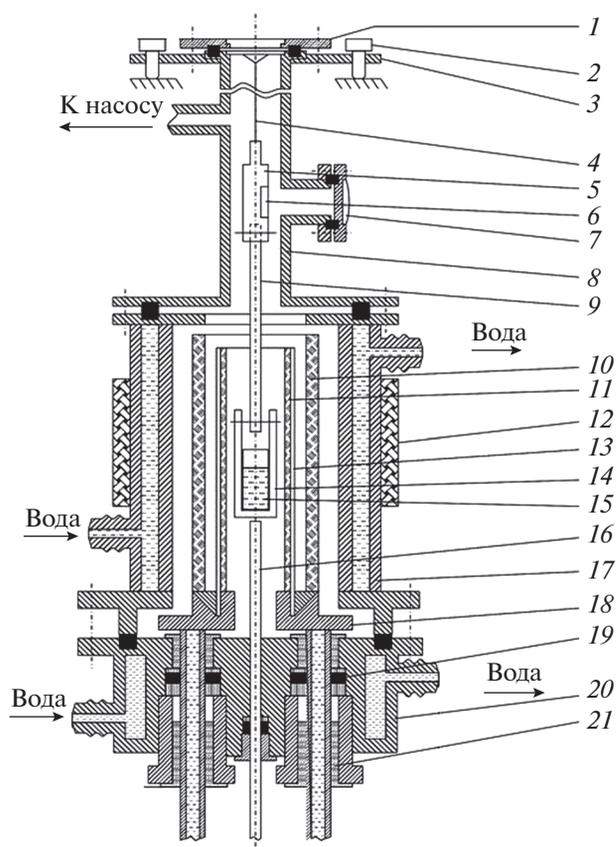
Сплав	Mn	C	Si	S	P
Fe–5Mn–0.4C	4.97	0.43	0.39	<0.005	<0.005
Fe–7.5Mn–0.6C	7.47	0.62	0.58	<0.005	<0.005
Fe–10Mn–1C	10.12	0.88	0.79	0.007	<0.005
Fe–12Mn–1.1C	11.94	1.11	0.83	0.008	<0.005
Fe–15Mn–1.3C	15.09	1.32	1.18	0.01	<0.005
Fe–17.5Mn–1.5C	17.53	1.53	1.37	0.012	<0.005
Fe–20Mn–1.8C	20.34	1.77	1.59	0.014	0.005
Fe–25Mn–2.2C	25.03	2.18	1.95	0.017	0.007

Примечание. Остальное – железо.

вале температур 1340–1810°C в режиме нагрева и последующего охлаждения образца. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0.001 Па. Затем запускали гелий до давления  $\sim 10^5$  Па. Образцы выдерживали в камере с инертной средой в течение 5–8 мин при температуре 1340°C, затем осуществляли нагрев до 1810°C с шагом 30–40°C. Удельное электросопротивление измеряли на оригинальной установке, описанной в работе [27] (рис. 1). Отсчет угла закручивания системы проводился по стационарному положению “зайчика” на полупрозрачной шкале. Систематическая погрешность измерения  $\rho$  составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности  $P = 0.95$  не превышала 1.5%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения удельного электросопротивления расплавов Fe–Mn–C представлены на рис. 2 и согласуются с данными [23]. Во всех опытах наблюдалось расхождение температурных зависимостей удельного электросопротивления, измеренных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца, т.е. гистерезис. В режиме нагрева величина удельного электросопротивления расплава оказалась значительно ниже, чем при охлаждении, что сопровождалось значительным уменьшением температурного коэффициента удельного электросопротивления. В опытах с расплавами Fe–5.0Mn–0.5C, Fe–7.5Mn–0.6C, Fe–10.0Mn–0.9C и Fe–17.5Mn–1.5C обнаружен излом температурной зависимости удельного электросопротивления при нагреве до температур 1550–1680°C, который также сопровождался скачкообразным уменьшением температурного коэффициента удельного электросопротивления. Согласно [28], гистерезис температурных зависимостей удельного электросопротивления многокомпонентного



**Рис. 1.** Схема установки для измерения удельного электросопротивления методом Регеля: 1 – крышка; 2 – регулировочные упоры; 3 – верхний фланец; 4 – нихромовая нить; 5 – текстолитовая втулка; 6 – зеркальце; 7 – фокусирующая линза; 8 – вертикальная труба; 9 – керамический штوك; 10 – экраны из карбонитрида бора и молибдена; 11 – корундовый экран; 12 – катушки, закручивающие образец; 13 – молибденный нагреватель; 14 – керамический контейнер; 15 – тигель из оксида бериллия с образцом; 16 – термopара; 17 – водоохлаждаемый корпус; 18 – водоохлаждаемые токоподводы; 19 – резиновое уплотнение; 20 – нижний водоохлаждаемый фланец; 21 – втулка.

расплава свидетельствует о структурном переходе в расплаве при нагреве до определенной для каждого состава температуры  $t^*$  – разрушении микронеоднородного состояния. Значение температуры  $t^*$  для расплавов Fe–Mn–C определяется по началу высокотемпературного совпадающего участка политерм нагрева и охлаждения и изменяется от 1600 до 1750°C (рис. 2). По представлению авторов, жидкие металлические сплавы Fe–Mn–C в определенном интервале температур и концентраций являются многофазными системами и представляют собой химически и структурно микронеоднородные среды. Экспериментальное изучение эффективных значений электросопротивления расплавов Fe–Mn–C в режиме нагрева и последующего охлаждения образца позволяет определить температуру  $t^*$ , при нагреве до которой происходит структурный переход от гетерогенного расплава к расплаву со статистическим распределением атомов.

Отдельно обсудим уменьшение температурного коэффициента удельного сопротивления  $dp/dt$  жидких сплавов Fe–Mn–C (рис. 2). По представлениям Nagel и Таус [29], близость к нулю величины  $dp/dt$  свидетельствует о наличии избыточного свободного объема в расплаве. Наличие избыточного свободного объема в свою очередь является предпосылкой аморфизации металла при последующем охлаждении и кристаллизации. Когда  $dp/dt$  близко к нулю число электронов проводимости  $z$ , а следовательно, и волновое число

Ферми  $k_F$  увеличиваются:  $k_F = \left(\frac{3\pi^2 z}{\Omega}\right)^{\frac{1}{3}}$ . В соответствии представлениями Т.Е. Faber, J.M. Ziman [30], в данном случае определяющим моментом является рост величины структурного фактора  $a(2k_F)$ . Когда удвоенный волновой вектор Ферми  $2k_F$  становится равным волновому числу, соответствующему положению 1-го пика структурного фактора ( $2k_F = K_p$ ), электросопротивление достигает максимального значения. В области, где  $2k_F \approx K_p$ , температурный коэффициент электросопротивления  $dp/dt$  близок к нулю или отрицателен, так как с ростом температуры уменьшается высота 1-го пика структурного фактора. Условие  $2k_F = K_p$  лежит в основе представлений Nagel и Таус [29] о процессе аморфизации металлических сплавов: при выполнении условия  $2k_F = K_p$  возникает потенциальный барьер для зарождения кристаллитов, понижается температура плавления (температура эвтектики) и повышается температура стеклования, что и способствует аморфизации.

По результатам измерений построены концентрационные зависимости удельного электросопротивления

расплавов Fe–Mn–C (рис. 3). Отмечено, что при содержании Mn более 12 мас. % удельное электросопротивление меняется слабо, как отмечено в работе [23], что свидетельствует о наличии микронеоднородностей в расплаве. Примечательно, что при нагреве расплавов выше 1700°C происходит размытие отмеченного участка концентрационной зависимости со слабым изменением  $\rho$  от состава. Такое поведение свидетельствует о разрушении микронеоднородностей в расплаве и переходе его в гомогенное состояние.

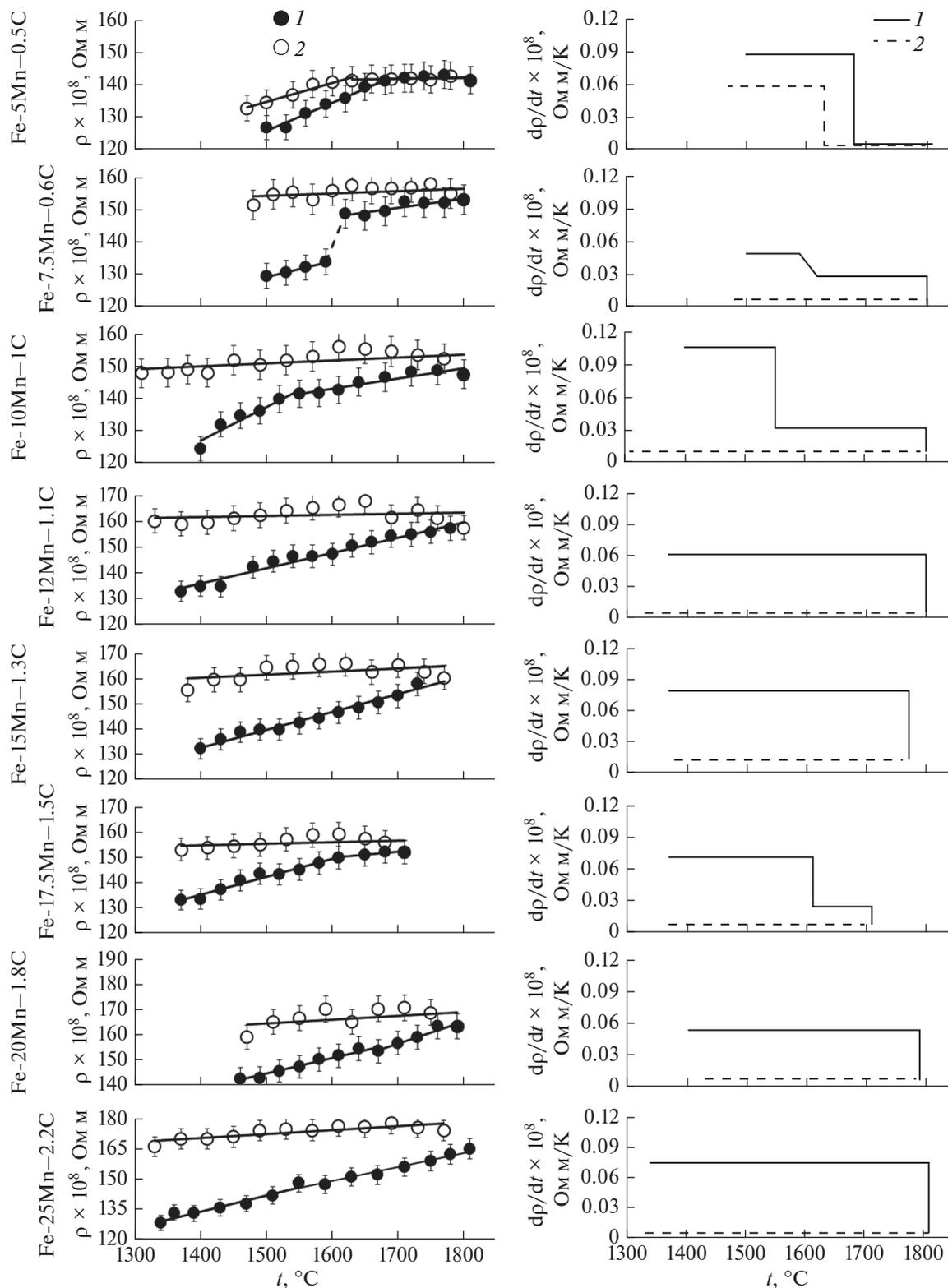
С целью теоретического определения  $t^*$  авторами проведен расчет удельного электросопротивления сплава Fe–10Mn–1C в жидком состоянии для интервала температур 1200–2000°C. Температура  $t^*$  понималась как температура, при нагреве до которой проводимость гетерогенного жидкого сплава Fe–10Mn–1C становится равной проводимости раствора Mn и C в Fe с однородным распределением атомов. Сплав Fe–10Mn–1C как гетерогенная система представлялся в виде матрицы из жидкого раствора Fe–C и кластеров Mn. Эффективное удельное электросопротивление сплава Fe–10Mn–1C в жидком состоянии как гетерогенной системы рассчитывали в рамках теории проводимости неоднородных сред [31].

Расчет был проведен четырьмя способами, при этом определены температурные зависимости  $\rho_{эф}$ ,  $\rho_{из}$  и  $\rho_{вз}$ . Величины  $\rho_{из}$  и  $\rho_{вз}$  рассчитаны по выражениям, полученными Г.Н. Дульневым и В.В. Новиковым для неоднородных сред на основе метода элементарной ячейки для геометрических моделей изолированных и взаимопроникающих включений с комбинированным дроблением изотермическими и адиабатическими плоскостями соответственно:

$$\rho_{из} = \rho_1 \left( 1 - \frac{m_2}{(1-v)^{-1} + (1+m_2)(1-m_2^{\frac{2}{3}})(1+m_2^{\frac{1}{3}})} \right)^{-1}, \quad (1)$$

$$\rho_{вз} = \rho_1 \left( c^2 + v(1-c)^2 + \frac{2c(1-c)}{c - c/v + 1/v} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $\rho_{из}$  – удельное электросопротивление гетерогенного жидкого сплава Fe–10Mn–1C в модели изолированных включений;  $\rho_{вз}$  – удельное электросопротивление гетерогенного жидкого сплава в модели взаимопроникающих включений;  $\rho_1$  – удельное электросопротивление матрицы (среды);  $v = \rho_1/\rho_2$  – отношение удельного электросопротивления среды к удельному электросопротивлению кластера (включения);  $m_2$  – объемная доля кластеров (включений);  $c$  – положительный корень кубического уравнения  $2c^3 - 3c^2 + 1 = m_2$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного электросопротивления расплавов Fe–Mn–C и температурного коэффициента удельного электросопротивления: 1 – нагрев, 2 – охлаждение.

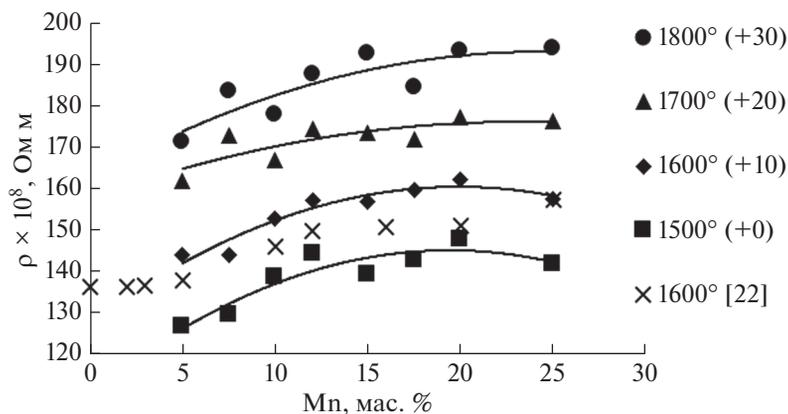


Рис. 3. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления расплавов Fe–Mn–C в режиме нагрева (в круглых скобках указана величина смещения).

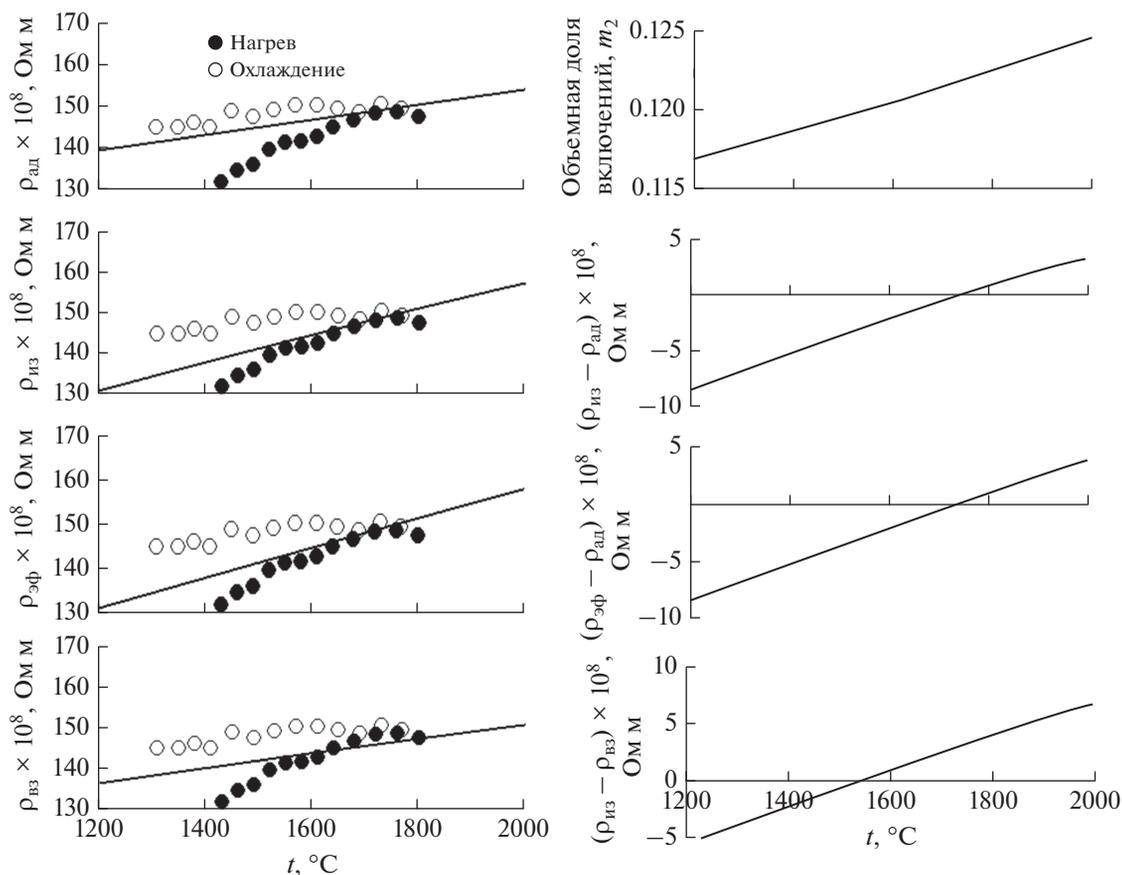


Рис. 4. Температурные зависимости удельного электросопротивления сплава Fe–10Mn–1C в жидком состоянии и объемной доли кластеров  $m_2$ , а также рассчитанного по формулам (1)–(3).

Величина  $\rho_{эф}$  рассчитана по формуле В.И. Оде-левского:

$$\rho_{эф} = \rho_1 \left( 1 - m_2 \left( \frac{1}{1-\nu} - \frac{1-m_2}{3} \right)^{-1} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Мы предположили, что при нагреве жидкого сплава Fe–Mn–C до температуры  $t^*$  произойдет структурный переход от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору марганца и углерода в железе. Расчет удельного элек-

тросопротивления гомогенного раствора марганца и углерода в железе ( $\rho_{ад}$ ) проводили по аддитивной зависимости с использованием взятых из литературы [22, 32–34] опытных данных о  $\rho_{Mn}(t)$  и  $\rho_{Fe-C}(t)$ . Установлено значение  $t^* = 1730^\circ\text{C}$ , при котором электросопротивление гетерогенной системы с изолированными включениями становится равным электросопротивлению раствора марганца и углерода в железе со статистическим распределением атомов, по температурным зависимостям  $\rho_{эф} - \rho_{ад}$ ,  $\rho_{из} - \rho_{ад}$  и  $\rho_{вз} - \rho_{ад}$  (рис. 4).

Мы интерпретировали полученный результат как модель структурного перехода от гетерогенной системы к однородному раствору марганца и углерода в железе со статистическим распределением атомов при нагреве до  $t^*$  (рис. 4). Важно, что определенное таким образом значение  $t^* = 1730^\circ\text{C}$  для расплава Fe–10Mn–1C согласуется с экспериментально определенным значением температуры  $t^* = 1680^\circ\text{C}$  начала совпадающего участка температурных зависимостей в режиме нагрева и охлаждения, которая понимается как температура перехода из микрогетерогенного состояния в гомогенное (рис. 2).

Значения удельного электросопротивления сплава Fe–10Mn–1C в жидком состоянии, определенные по аддитивной зависимости, согласуются с экспериментальными данными, полученными в режиме охлаждения (рис. 4). Обращает на себя внимание, что переход от гетерогенной системы с изолированными включениями к системе с взаимопроницаемыми включениями наблюдается при нагреве до  $1550^\circ\text{C}$  (рис. 4), что соответствует температуре, при которой наблюдаются излом температурной зависимости удельного электросопротивления и скачкообразное уменьшение температурного коэффициента удельного электросопротивления расплава Fe–10Mn–1C, –  $1550^\circ\text{C}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вращающего магнитного поля измерено удельное электросопротивление сплавов Fe–Mn–C с содержанием марганца от 5 до 25 мас. % и содержанием углерода от 0.4 до 2.2 мас. % в жидком состоянии. Во всех опытах наблюдалось расхождение температурных зависимостей удельного электросопротивления, определенных в режиме нагрева и последующего охлаждения образца, т.е. гистерезис. В режиме нагрева величина удельного электросопротивления расплава была значительно ниже, чем при последующем охлаждении, что сопровождалось уменьшением температурного коэффициента удельного электросопротивления. В опытах с расплавами (мас. %) Fe–5.0Mn–0.5C, Fe–7.5Mn–0.6C, Fe–10.0Mn–0.9C и

Fe–17.5Mn–1.5C также обнаружен излом температурной зависимости удельного электросопротивления при нагреве до температур  $t^* 1550$  и  $1680^\circ\text{C}$ , который сопровождается скачкообразным уменьшением температурного коэффициента удельного электросопротивления. Установлено, что с ростом содержания марганца и углерода в сплаве его удельное электросопротивление увеличивается, а температурный коэффициент удельного электросопротивления уменьшается.

Результаты измерения удельного электросопротивления расплавов Fe–Mn–C обсуждены в рамках представлений о структурных переходах при нагреве до определенной для каждого состава температуры  $t^*$  – разрушении микронеоднородного состояния. Определена температура  $t^*$ , при нагреве до которой происходит структурный переход от гетерогенного расплава к расплаву со статистическим распределением атомов. Значение  $t^*$  при увеличении содержания Mn и C в сплаве увеличивается от 1600 до  $1750^\circ\text{C}$ .

Рассмотрена модель структурного перехода в расплавах Fe–Mn–C от гетерогенной системы к однородному на атомном уровне раствору марганца и углерода в железе при нагреве до  $t^*$ . Выполнен расчет эффективного значения удельного электросопротивления сплава Fe–10Mn–1C в жидком состоянии как гетерогенной системы в рамках теории проводимости неоднородных сред. Расчет удельного электросопротивления гомогенного раствора марганца и углерода в железе проведен по аддитивной зависимости. Установлено значение температуры  $t^* = 1730^\circ\text{C}$ , при которой электросопротивление гетерогенной системы становится равным электросопротивлению раствора марганца и углерода в железе со статистическим распределением атомов. Обращает на себя внимание, что определенное таким образом значение температуры  $t^* = 1730^\circ\text{C}$  для расплава Fe–10Mn–1C согласуется с экспериментально определенным значением  $t^* = 1680^\circ\text{C}$ .

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90198.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Popova N., Dement T., Nikonenko E., Kurzina I., Kozlov E.* Structure and Phase Composition of Manganese Steels Modified by Alloying Elements // AIP Conf. Proc. 2017. V. 1800. № 1. P. 030001. <https://doi.org/10.1063/1.4973033>
2. *Давыдов Н.Г.* Высокомарганцевая сталь. М.: Металлургия, 1979. 176 с.

3. *Волынова Т.Ф.* Высокомарганцовистые стали и сплавы. М.: Металлургия, 1988. 341 с.
4. *Волков В.Н., Дибров А.Б., Андронов П.П.* Влияние структур высокомарганцевой стали 110Г13Л на магнетизм и механические свойства отливок // Вестн. ВКГТУ. 2005. № 1. С. 8–14.
5. *Казанцева В.В., Квеглис Л.И., Носков Ф.М., Абылкалыкова Р.Б. и др.* Сплавы железо–марганец–углерод с аномальным объемом кристаллической решетки // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. № 8. С. 1256–1258.
6. *Синицкий Е.В., Нефедьев А.А., Ахметова А.А., Овчинникова М.В. и др.* Обзор результатов исследований, направленных на улучшение свойств отливок из высокомарганцевой стали // Литейное производство. 2016. № 2. С. 45–57.
7. *Chen C., Lv B., Feng X., Zhang F., Beladi H.* Strain Hardening and Nanocrystallization Behaviors in Hadfield Steel Subjected to Surface Severe Plastic Deformation // Mater. Sci. Eng., A. 2018. V. 729. P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.059>
8. *Ten E.B., Likhobolov E.Y.* Control of 110G13L Steel Smelting on the Basic of Oxygen-Activity Measurement // Steel Transl. 2012. V. 42. № 1. P. 25–27. <https://doi.org/10.3103/S0967091212010196>
9. *Вдовин К.Н., Феоктистов Н.А., Горленко Д.А. и др.* Исследование влияния процесса кристаллизации стали марки 110Г13Л на ее свойства // Литейные процессы. 2016. № 14. С. 29–36.
10. *Буданов Е.Н.* Производство отливок из стали 110Г13Л технологией вакуумно-пленочной формовки // Литейное производство. 2014. № 9. С. 30–35.
11. *Grässel O., Frommeyer G.* Effect of Martensitic Phase Transformation and Deformation Twinning on Mechanical Properties of Fe–Mn–Si–Al Steels // Mater. Sci. Technol. 1998. V. 14. № 14. P. 1213–1217. <https://doi.org/10.1179/mst.1998.14.12.1213>
12. *Frommeyer G., Brüx U., Neumann P.* Supra-Ductile and High-Strength Manganese-TRIP/TWIP Steels for High Energy Absorption Purposes // ISIJ Int. 2003. V. 43. P. 438–446. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.43.438>
13. *Grässel O., Krüger L., Frommeyer G., Meyer L.W.* High Strength Fe–Mn–(Al, Si) TRIP/TWIP Steels Development – Properties – Application // Int. J. Plast. 2000. V. 16. № 10. P. 1391–1409. [https://doi.org/10.1016/S0749-6419\(00\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S0749-6419(00)00015-2)
14. *Huang B.X., Wang X.D., Rong Y.H., Wang L., Jin L.* Mechanical Behavior and Martensitic Transformation of an Fe–Mn–Si–Al–Nb Alloy // Mater. Sci. Eng., A. 2006. V. 438–440. P. 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.150>
15. *Martin S., Wolf S., Martin U., Krüger L., Rafaja D.* Deformation Mechanisms in Austenitic TRIP/TWIP Steel as a Function of Temperature // Metall. Mater. Trans. A. 2016. V. 47. P. 49–58. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2684-4>
16. *Galindo-Nava E.I., Rivera-Díaz-del-Castillo, P.E.J.* Understanding Martensite and Twin Formation in Austenitic Steels: A Model Describing TRIP and TWIP Effects // Acta Mater. 2017. V. 128. P. 120–134. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.004>
17. *Malamud F., Castro F., Maria Guerrero L., Sade M., Baruj A.* High-Precision Face-Centered Cubic-Hexagonal Close-Packed Volume-Change Determination in High-Mn Steels by X-ray Diffraction Data Refinements // J. Appl. Crystallogr. 2020. V. 53. P. 34–44. <https://doi.org/10.1107/S1600576719015024>
18. *Benzing J.T., Liu Y., Zhang X., Raabe D., Wittig J.E.* Experimental and Numerical Study of Mechanical Properties of Multi-Phase Medium-Mn TWIP-TRIP Steel: Influences of Strain Rate and Phase Constituents // Acta Mater. 2019. V. 177. P. 250–265. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.036>
19. *Madivala M., Schwedt A., Wong S.L., Prahl U., Bleck W.* Temperature Dependent Strain Hardening and Fracture Behavior of TWIP Steel // Int. J. Plast. 2018. V. 104. P. 80–103. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2018.02.001>
20. *Field D.M., Qing J., Van Aken D.C.* Chemistry and Properties of Medium-Mn Two-Stage TRIP Steels // Metall. Mater. Trans. A. 2018. V. 49. P. 4615–4632. <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4798-6>
21. *Injeti V.S.Y., Li Z.C., Yu B., Cai Z.H., Ding H.* Macro to Nanoscale Deformation of Transformation-Induced Plasticity Steels: Impact of Aluminum on the Microstructure and Deformation Behavior // J. Mater. Sci. Technol. 2018. V. 34. № 5. P. 745–755. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.11.011>
22. *Вержболович С.А., Сингер В.В., Радовский И.З. и др.* Удельное электросопротивление и особенности межчастичного взаимодействия в расплавах Fe–Mn–C // Изв. вузов. Черная металлургия. 1985. № 2. С. 66–68.
23. *Востряков А.А., Ватолин Н.А., Есин О.А.* Вязкость и электросопротивление расплавов марганца с кремнием, железом и углеродом // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 8. С. 1911–1914.
24. *Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. и др.* Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 551 с.
25. *Воронков В.В., Иванова И.И., Туровский Б.М.* О применении метода вращающегося магнитного поля для измерения электропроводности расплавов // Магнитная гидродинамика. 1973. № 2. С. 147–149.
26. *Рябина А.В., Кононенко В.И., Ражбабов А.А.* Безэлектродный метод измерения электросопротивления металлов в твердом и жидком состояниях и установка для его реализации // Расплавы. 2009. № 1. С. 34–42.
27. *Тягунов Г.В., Цепелев В.С., Баум Б.А. и др.* Измерение удельного электрического сопротивления методом вращающегося магнитного поля // Завод. лаб. 2003. Т. 69. № 2. С. 36–38.
28. *Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В. и др.* Систематизация политерма физических свойств металли-

- ческих расплавов // Изв. вузов. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 4. С. 310–317.
29. *Nagel S.R., Tauc J.* Nearly-Free-Electron Approach to the Theory of Metallic Glass Alloys // *Phys. Rev. Lett.* 1975. V. 35. № 6. P. 380–383.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.35.380>
30. *Faber T.E., Ziman J.M.* A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals // *Philos. Mag. A.* 1965. V. 11. № 109. P. 153–173.  
<https://doi.org/10.1080/14786436508211931>
31. *Дульнев Г.Н., Новиков В.В.* Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат, 1991. 248 с.
32. *Ленинских Б.М., Белоусов А.А., Бахвалов С.Г. и др.* Транспортные свойства металлических и шлаковых расплавов: Справ. изд. / Под ред. Ватолина Н.А. М.: Металлургия, 1995. 649 с.
33. *Guntherodt H.-J., Hauser E., Kunzi H.U., Muller R.* The Electrical Resistivity of Liquid Fe, Co, Ni and Pd // *Phys. Lett. A.* 1975. V. 54. № 4. P. 291–292.  
[https://doi.org/10.1016/0375-9601\(75\)90263-7](https://doi.org/10.1016/0375-9601(75)90263-7)
34. *Ono Y., Hirayama K., Furukawa K.* Electric Resistivity of Molten Fe–C, Fe–Si and Fe–C–Si Alloys // *Trans Iron Steel Inst. Jpn.* 1976. V. 16. № 3. P. 153–160.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.16.153>

УДК 666.9.03

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ ВЯЗКОСТИ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНОЙ 3D-ПЕЧАТИ

© 2021 г. Г. С. Славчева<sup>1</sup>, О. В. Артамонова<sup>1</sup> \*, М. А. Шведова<sup>1</sup>, Е. А. Бритвина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, ул. XX-летия Октября, 84, Воронеж, 394006 Россия

\*e-mail: ol\_artam@rambler.ru

Поступила в редакцию 23.06.2020 г.

После доработки 28.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

В работе представлены экспериментальные данные о влиянии модификаторов вязкости на структурообразование, реологические и прочностные характеристики цементных систем. Установлено, что родственные по кристаллохимическому строению гидратным новообразованиям нано- и микроразмерные модификаторы вязкости на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  наиболее эффективны, поскольку обеспечивают сокращение сроков схватывания и твердения в 1.3–1.5 раза, повышение пластической прочности в 4–5 раз, а также прочности при сжатии на 30%. Ксантановая камедь и пирофосфат калия являются эффективными модификаторами с точки зрения регулирования реологических характеристик цементных систем, но не позволяют интенсифицировать процессы их структурообразования и твердения.

**Ключевые слова:** 3D-печать, цементные системы, модификаторы вязкости, структурообразование, твердение

**DOI:** 10.31857/S0002337X21010140

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших нерешенных вопросов, сдерживающих в настоящее время развитие технологии строительной 3D-печати [1–3], является отсутствие эффективных строительных смесей, адаптированных по свойствам к особенностям данной технологии. Их создание связано с решением двух главных проблем. Первая обусловлена необходимостью обеспечения особых реологических характеристик смесей, от которых зависит эффективность процессов транспортирования, экструзии и послойной укладки. Вторая – обеспечением такой скорости структурообразования и твердения, которая определяет устойчивость безопалубочных печатных конструкций.

Систематизация информации [1, 4–6] о компонентном составе цементных систем для 3D-печати (табл. 1) показывает, что в их состав входят наполнители и заполнители различной дисперсности и химико-минералогического состава, модификаторы вязкости, регуляторы структурообразования, пластифицирующие добавки, армирующие волокна. При этом достаточно однозначно установлена роль каждого из компонентов в обеспечении реологических характеристик, необходимых для реализации 3D-печати.

В исследованиях [7, 8] выявлены механизмы и факторы регулирования реологических характеристик цементных систем для 3D-печати. Найдены рациональные границы варьирования компонентов смесей для получения систем, адаптированных к режимам 3D-печати по характеристикам пластичности (предел текучести 1.0–2.5 кПа); формоустойчивости (пластическая прочность 30–40 кПа, относительная деформируемость до начала трещинообразования 0.05 мм/мм); прочности при сжатии (50–70 МПа). Показано, что для каждой конкретной системы концентрации компонентов дисперсной фазы в значительной мере определяются характеристиками дисперсионной среды.

Установлено, что определяющим фактором регулирования пластичности смесей является введение добавок электролитов и пластификаторов, изменяющих ионный состав дисперсионной среды и состояние поверхности частиц дисперсной фазы. Необходимая для безопалубочной печати формоустойчивость смесей достигается при введении добавок-модификаторов вязкости и оптимальной плотности дисперсионной среды. Применительно к указанной совокупности добавок-регуляторов свойств дисперсионной среды механизм влияния добавок электролитов и пла-

**Таблица 1.** Основные компоненты систем на основе портландцемента для строительной 3D-печати

Компоненты системы	Содержание, мас. %	Типичные применяемые компоненты
Портландцемент	40–70	Бездобавочный (СЕМ I 42.5), быстротвердеющий (СЕМ I 52.5R) с высокой активностью
Заполнитель	20–60	Карбонатный песок, кварцевый песок
Наполнитель	15–60	Зблы уноса, тонкодисперсные карбонатные наполнители и шлаки (с размером зерна не более 2.5 мм), микрокремнезем
Модификаторы вязкости	1–5	Каолин, метакаолин, наноглина, мел, камедь
Пластифицирующие добавки	1–2	Суперпластификаторы без эффекта воздухововлечения на основе полиарилатов или на основе поликарбоксилатов
Ускорители твердения	1–2	Электролиты: алюминат натрия, силикат натрия, фторид натрия, карбонат калия, хлорид кальция
Добавки – компенсаторы усадки на оксидной или сульфатной основе	$\leq 2$	Аморфный оксид алюминия, тонкодисперсный аморфный кремнезем, сульфат кальция
Армирующие волокна	$\leq 1$	Фибры: стеклянная, полипропиленовая, базальтовая, стальная

стификаторов на процессы структурообразования и твердения цементных систем хорошо изучен в работах В.Б. Ратинова и Т.И. Розенберга. Однако влияние состава и концентрации используемых модификаторов вязкости на кинетику гидратации и твердения однозначно не установлено.

Целью данной работы являлось установление влияния состава модификаторов вязкости на процессы структурообразования, схватывания и твердения цементных систем для 3D-печати.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения цементных систем для 3D-печати использовался портландцемент (Ц) ЦЕМ I 42.5 (ГОСТ 3110–2016), техническая вода (В) (ГОСТ 23732–2011), суперпластификатор (СП) на основе поликарбоксилатных эфиров (марки Sika® Visco-Creat® T100). В качестве наполнителя использовалась известняковая мука (ИМ) производства Воронежского завода минеральных порошков с размером частиц  $\leq 0.2$  мм. При получении смесей соотношение по массе Ц : ИМ составляло 1 : 1. В качестве армирующего компонента использовали полипропиленовое волокно (ВЛ) марки SikaFiber® PPM-12 длиной 12 мм. Его содержание составляло 0.5% от массы цемента.

В качестве модификаторов вязкости использовались следующие добавки: метакаолин (МКЛ) марки ВМК-45, ТУ 23.99.19-004-34556001-2017; ксантановая камедь (КМ) марки FUFENG®80 и пирофосфат калия (ПФК) технический, марки YUCHENG; а также комплексная наноразмерная

добавка (КНД) на основе  $\text{SiO}_2$ , синтез которой подробно описан в работе [9].

В работе использовались системы (табл. 2), состав которых был оптимизирован в предыдущих исследованиях [7, 8] по перечисленным выше критериям пластичности и формоустойчивости (табл. 3). В качестве эталонной использовалась система I (Ц–В–СП–ИМ–ВЛ) без модификаторов вязкости.

Гранулометрический состав добавок модификаторов вязкости определяли методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора частиц Analyzette 22.

Сроки начала схватывания вязкопластичных систем определяли на приборе Вика по стандартной методике. Для оценки кинетики схватывания применяли пенетрометрический метод [10], погрешность которого составляет 10%. С помощью универсального пенетрометра (марки Georocket – S068) находили показатель пластической прочности  $P_{пл}$  погружением стандартного плунжера диаметром 6.4 мм до заданной отметки в 5 мм. Для этого свежеприготовленную смесь укладывали в кольцо диаметром 150 и высотой 55 мм и проводили измерения от момента получения готовой смеси до момента начала ее схватывания, соответствующего времени, определенного по прибору Вика. По результатам испытаний проводили оценку  $P_{пл}$  как приведенной величины сопротивления пенетрации:

$$P_{пл} = \frac{4N}{\pi d^2}, \quad (1)$$

**Таблица 2.** Характеристика составов цементных систем для 3D-печати

№ п/п	Состав системы	В/Ц	$\omega^*$ , %	$\omega^*$ , %	Химический состав	Дисперсный состав	
						$\omega$ , %	$d$ , нм
						модификатор	
1	Ц–В–СП–ИМ–ВЛ	0.44	1.2	–	–	–	–
2	Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–МКЛ	0.39	1.2	2	МКЛ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ( $\text{SiO}_2$ – 53%, $\text{Al}_2\text{O}_3$ – 47%)	24	1000
						65	2000
						7	4900
3	Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КМ–ПФК	0.40	1.2	0.2	КМ ( $\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{O}_{29}$ ) <sub>n</sub> (91%)	41	180000
						35	200000
						15	250000
				0.2	ПФК $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (98%)	38	150
						41	200
						16	250
4	Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КНД	0.37	0.7	0.01	КНД $\text{SiO}_2$	28	2
						39.3	5
						27.3	10

\* Концентрация от массы цемента.

где  $N$  – сопротивление пенетрации смеси при погружении плунжера стандартного диаметра на глубину 5 мм, кН;  $d$  – диаметр плунжера, м<sup>2</sup>.

Кинетику гидратации и фазовый состав цементного камня контролировали рентгенодифрактометрическим методом ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.541788 \text{ \AA}$ , дифрактометр ARL X'TRA); обработка дифрактометрических данных осуществлялась автоматически с использованием компьютерной программы PDWin 4.0. Степень гидратации цементных систем рассчитывали по содержанию  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ) путем сравнения их дифрактограмм с дифрактограммой образца из цементного клинкера [11]:

$$C_{\Gamma}(\text{C}_3\text{S}) = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

где  $I_{\text{мод}}$  – интенсивность дифракционного максимума при  $d = 2.75 \text{ \AA}$  фазы  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  образцов, различающихся видом добавки и сроками гидратации цемента;  $I_0$  – интенсивность дифракционного максимума при  $d = 2.75 \text{ \AA}$  фазы  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  исходного цемента.

Для оценки морфологии структуры цементного камня использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7001F. Предел прочности при сжатии образцов цементного камня размером  $5 \times 5 \times 5$  см определяли через 1, 3, 7, 14, 28 сут твердения в нормальных условиях на испытательной машине INSTRON Sates 1500HDS. Серия состояла из 12 образцов, внутрисерийный ко-

эффициент изменчивости результатов испытаний не превышал 7%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

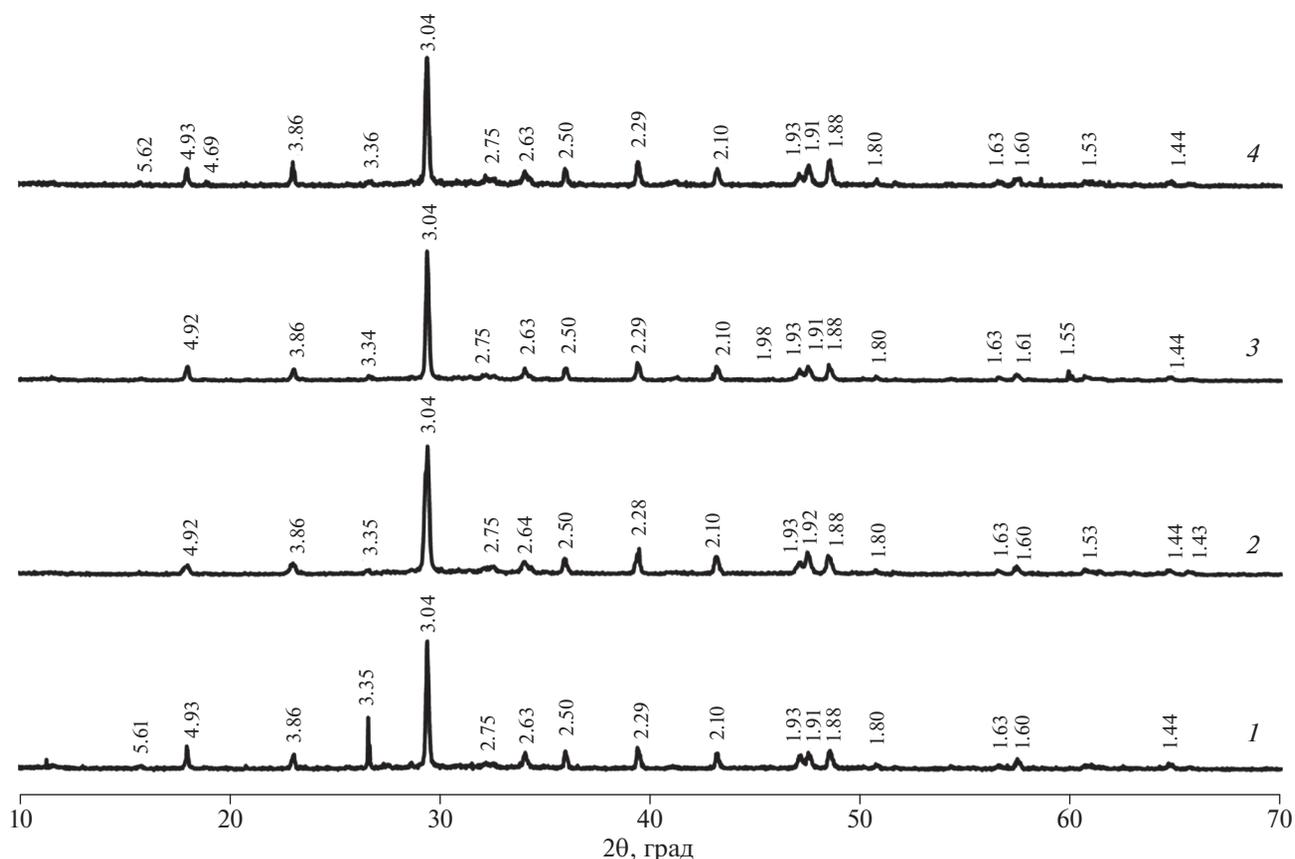
**Фазовый состав и микроструктура исследованных систем.** По данным РФА, во всех исследованных цементных системах доминирующей является фаза карбонатного наполнителя  $\text{CaCO}_3$  (рис. 1). Общим для всех систем является присутствие фаз тоберморита  $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ , низко- и высокоосновных гидросиликатов кальция. Однако содержание и структура гидратных новообразований существенно различаются.

Гидратные фазы эталонной системы через 28 суток представлены преимущественно высоко-

**Таблица 3.** Реологические характеристики цементных систем для 3D-печати

Система	$K_f(I)$ , кПа	$\sigma_0$ , кПа	$\sigma_{\text{пл}}$ , кПа	$\Delta_{\text{пл}}$ , мм/мм
1	2.55	1.18	48.20	0.08
2	0.98	4.69	31.31	0.03
3	1.65	3.53	41.65	0.04
4	1.54	3.04	40.75	0.07

Примечание.  $K_f(I)$  – предел пластичности,  $\sigma_0$  – структурная прочность,  $\sigma_{\text{пл}}$  – пластическая прочность,  $\Delta_{\text{пл}}$  – относительная пластическая деформация.



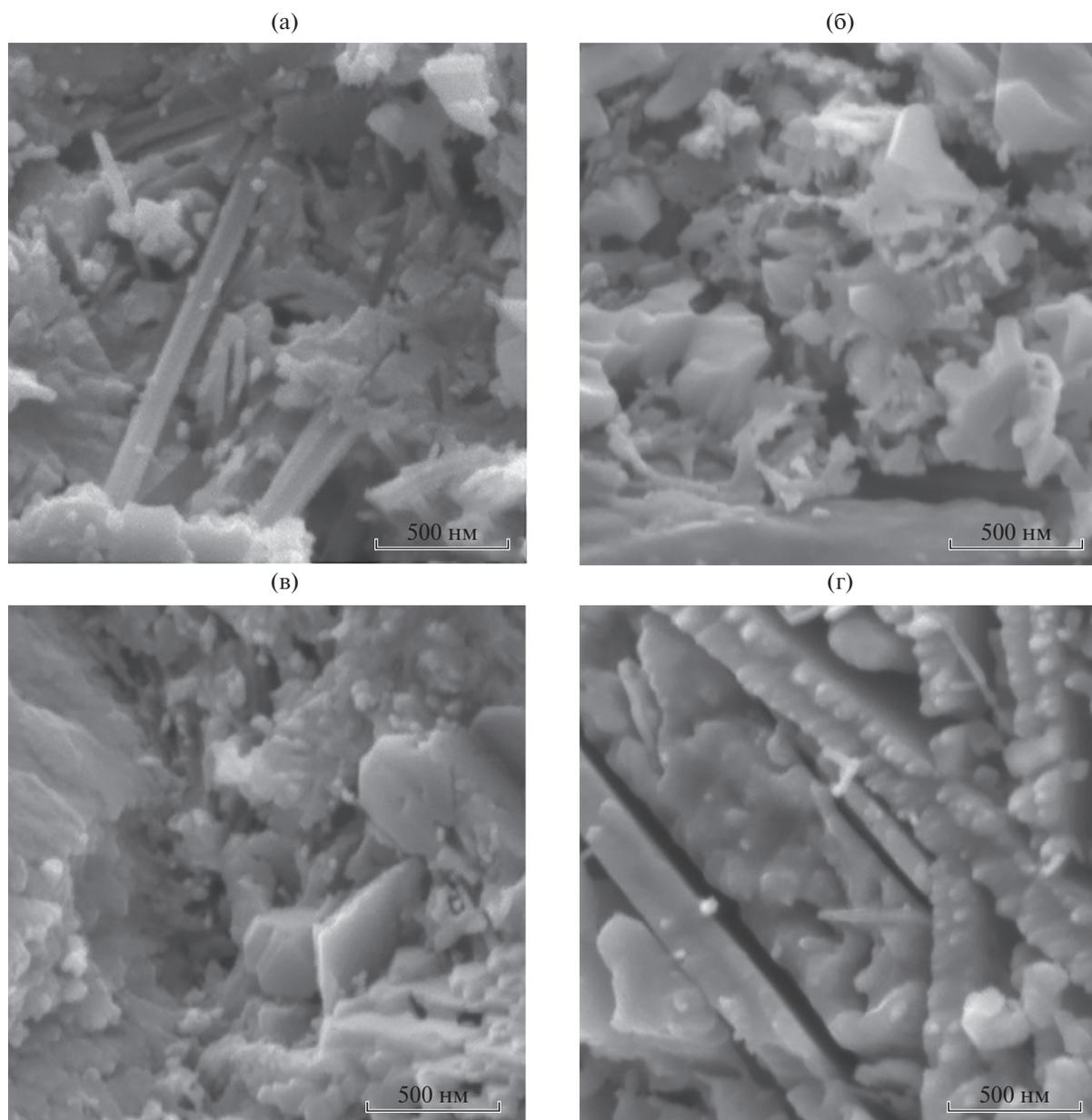
**Рис. 1.** Результаты рентгенодифрактометрических исследований цементных систем для 3D-печати: Ц–В–СП–ИМ–ВЛ (1), Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–МКЛ (2), Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КМ–ПФК (3), Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КНД (4) ( $\text{CaCO}_3$  (3.85, 3.03, 2.09, 1.90, 1.87, 1.60),  $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$  (4.92, 3.05, 2.93, 2.80, 2.31, 1.83),  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (3.77, 2.86, 2.46, 2.10, 1.93, 1.43),  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4.77, 3.01, 2.92, 2.37, 1.96, 1.81),  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (3.95, 3.10, 2.77, 2.03, 1.87, 1.72),  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (4.93, 3.11, 2.63, 1.93, 1.79, 1.69),  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  (5.60, 4.98, 3.88, 3.48, 2.56, 2.20)).

коосновными гидросиликатами кальция ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), портландитом ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), высокосульфатной формой гидросульфатоалюмината кальция ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ). Для системы 3 (Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КМ–ПФК) фазовый состав характеризуется преобладанием высокоосновных гидросиликатов кальция и портландита. В системе 2 (Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–МКЛ) дополнительно фиксируется фаза гидроалюмината кальция ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Для системы 4 (Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КНД) доминирующей фазой является низкоосновный гидросиликат кальция  $(\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , содержание фазы портландита практически не фиксируется. Таким образом, в системах 2 и 4 обеспечивается формирование низкоосновных гидросиликатов кальция с соотношением  $C/S \leq 1.0$  и гидроалюминатов кальция вместо первичных кристаллогидратов типа портландита или высокоосновных гидросиликатов кальция.

Согласно данным электронной микроскопии, для эталонной системы 1 без модификаторов вяз-

кости (рис. 2а) характерно формирование микрокристаллической структуры из мелких волокнисто-игльчатых кристаллов гидросиликатов кальция с включениями крупных иглообразных кристаллов гидросульфатоалюминатной фазы и пластинчато-призматических кристаллов портландита. Полученные результаты хорошо коррелируют с данными рентгенодифрактометрических исследований.

Следует подчеркнуть, что все системы с модификаторами вязкости отличаются меньшей закристаллизованностью гидратных новообразований. В системе 2 (рис. 2б) доминирует слабо закристаллизованная тоберморитная  $C-S-H$ -фаза, при этом фиксируется значительное количество гексагональных пластинчатых кристаллов, что в соответствии с данными РФА подтверждает присутствие в системе гидроалюминатов кальция. В системе 3 (рис. 2в) также доминирует слабо закристаллизованная тоберморитная  $C-S-H$ -фаза, наблюдаются отдельные включения пластинчатых кристаллов портландита, что также коррелирует с данными РФА. Для системы 4 (рис. 2г) характерно формирование низкоосновной геле-



**Рис. 2.** Микрофотографии цементных систем для 3D-печати (время твердения 28 суток): Ц–В–СП–ИМ–ВЛ (а), Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–МКЛ (б), Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КМ–ПФК (в), Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КНД (г).

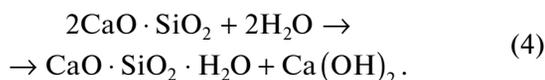
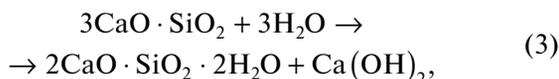
видной *C–S–H*-фазы, закристаллизованные новообразования практически не фиксируются. При этом отмечается выраженное зонирование структуры *C–S–H*-геля.

Полученные данные позволяют предложить два механизма влияния модификаторов вязкости различного химического состава на структурообразование цементных систем. Оксид кремния и МКЛ имеют родственное кристаллохимическое строение с гидратными фазами твердеющего цемента, облегчающее образование молекулярных кластеров и зародышей на частицах как активных центрах кристаллизации. При этом понижение

основности образующихся гидросиликатных фаз обусловлено способностью к химическому взаимодействию данных частиц с клинкерными минералами цемента. Эффективность модификатора повышается с уменьшением размера частиц, т.е. с увеличением их удельной поверхности. В работе [9] показано снижение эффективной энергии активации процесса гидратации цемента в 3 раза при использовании КНД. Кроме того, их предельная концентрация, обеспечивающая максимальное ускорение твердения цемента, также зависит от размера частиц модификатора: чем он меньше, тем меньше требуется добавки.

Суммарный гетерогенный процесс образования гидросиликатных фаз в данном случае можно разделить на две стадии: 1) конгруэнтное растворение и гидратация  $C_3S$ , 2) фазообразование гидратных соединений типа  $CSH$ . Стоит отметить, что именно на второй стадии под воздействием активных наноразмерных частиц происходит формирование соответствующих фаз гидросилката кальция  $CSH$  с  $x = 0.8-1.5$  в случае КНД и гидроалюмината кальция в случае МКЛ.

Механизм влияния комплексной добавки КМ и ПФК связан с взаимодействием этих модификаторов на дисперсионную среду системы. КМ химически инертна, однако способна адсорбировать молекулы воды. ПФК, являясь сильным электролитом, действует сложнее: он не содержит одноименных с вяжущим ионов и его дозировка мала, поэтому он, изменяя ионную силу раствора и повышая его пересыщение, может выступать как ускоритель процесса твердения. С другой стороны, в реакцию с образованием труднорастворимых продуктов вступает только анион добавки, а катион сохраняется в жидкой фазе бетона, при этом повышается рН среды. Очень существенно, что недостающие для образования двойной соли ионы кальция поставляет в раствор  $Ca(OH)_2$ . Таким образом, кинетика структурообразования зависит от того, с какой интенсивностью идет гидратация алита, обеспечивающего необходимую концентрацию в растворе ионов кальция. Здесь протекает сложный многостадийный процесс, который можно условно описать следующими уравнениями:



В результате продукты гидратации системы 3 в основном представлены слабозакристаллизованной волокнистой фазой, характерной для высокоосновных гидросиликатов кальция ( $2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ ) (см. рис. 2в), и крупными кристаллами портландита ( $Ca(OH)_2$ ).

Результатом реализации рассмотренных механизмов являются отличия в кинетике схватывания, гидратации и твердения, а также прочности цементных систем для 3D-печати.

**Кинетика схватывания цементных систем.** Начало процесса схватывания исследованных цементных систем, по данным стандартной оценки на приборе Вика, изменяется в диапазоне 105–157 мин. Минимальное время начала процесса схватывания наблюдается в системе 4 и составляет 105 мин. В системе 2 – 110 мин, в системе 3 – 157 мин, в эталонной системе 1 – 150 мин. При этом значения пластической прочности систем,

соответствующие времени начала схватывания, существенно различаются и лежат в диапазоне  $P_{пл} = 68-568$  кПа (рис. 3). Согласно кинетическим кривым схватывания (см. рис. 3), наибольшая скорость схватывания характерна для систем 4 и 2, что обусловлено действием наноразмерных частиц  $SiO_2$  ( $d = 2-10$  нм, система 4) и микроразмерных частиц  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$  ( $d = 1000-5000$  нм, система 2).

В целом, введение модификаторов вязкости способствует повышению пластической прочности. Наибольшим значением  $P_{пл} = 568$  МПа характеризуется система 4 (Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КНД). Частицы КНД и МКЛ, размещаясь между цементными зёрнами, создают более плотную пространственную упаковку, что и способствует увеличению пластической прочности твердой фазы. В системе 3 повышение пластической прочности может быть обусловлено тем, что камедь увеличивает плотность и вязкость дисперсионной среды. Но это одновременно сопровождается снижением активности молекул воды, необходимых для гидратации цементного клинкера, и соответствующим замедлением процессов схватывания системы. В то же время ПФК как добавка-электролит способствует повышению текучести системы. В результате значения  $P_{пл}$  в данной системе приблизительно в 2 раза ниже, чем в системах с добавкой МКЛ и КНД, но выше, чем в эталонной системе.

**Кинетика гидратации и твердения цементных систем.** Согласно данным рентгенодифрактометрических исследований, в цементных системах с модификаторами наблюдается увеличение степени гидратации цемента, достигаемое к 28 суткам твердения (табл. 4). Максимальная степень гидратации наблюдается в системах 4 ( $C_r = 95\%$ ) и 2 ( $C_r = 90\%$ ) по сравнению с  $C_r = 82\%$  в эталонной системе 1 и с  $C_r = 85\%$  в системе 3.

В результате (табл. 4) в модифицированных системах 2 и 4 уже к третьим суткам твердения прочность составляет 43.2–44.9 МПа, что в 1.5 раза выше достигаемой в это время прочности эталонной системы. После 28 суток твердения предел прочности при сжатии эталонной системы составляет 49.5 МПа, а для систем с модификаторами – от 56.6 до 65.6 МПа. При этом максимальные значения прочности при сжатии характерны для систем 2 и 4, а наименьшее – для системы 3.

Зафиксированное ускорение процессов схватывания, гидратации и твердения исследованных систем закономерно связано с интенсификацией гетерогенных процессов фазообразования гидратных соединений. Для систем 2 и 4 это обусловлено влиянием частиц  $SiO_2$  и  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , обладающих повышенными значениями удельной поверхностной энергии и родственными кристаллохимическим строением с минералами цементного клин-

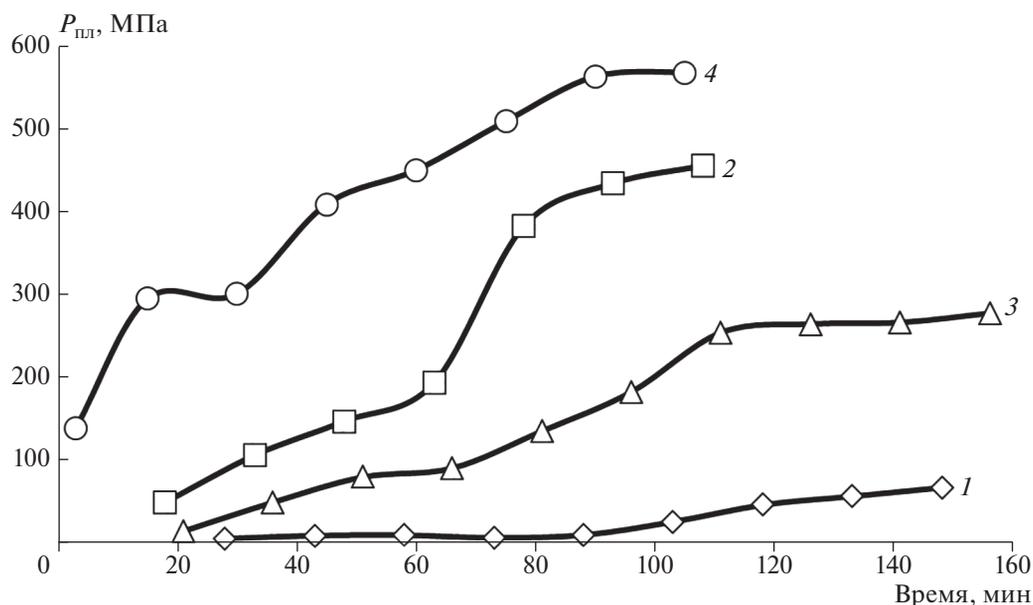


Рис. 3. Зависимость пластической прочности цементных систем для 3D-печати от времени: Ц–В–СП–ИМ–ВЛ (1), Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–МКЛ (2), Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КМ–ПФК (3), Ц–В–СП–ИМ–ВЛ–КНД (4).

Таблица 4. Экспериментальные данные по степени гидратации и кинетике прочности модифицированных цементных систем для 3D-печати

Система	В/Ц	$C_r$ , % (28 сут)	Предел прочности при сжатии, МПа				
			1 сут	3 сут	7 сут	14 сут	28 сут
1	0.44	82	17.1	30.8	41.3	47.8	49.5
2	0.39	90	25.7	44.9	51.1	58.1	62.9
3	0.40	85	18.2	37.8	51.0	55.4	56.6
4	0.37	95	26.9	43.2	50.3	59.9	65.6

кера, а для системы 3 – ролью ПФК как сильного электролита, изменяющего ионную силу раствора и повышающего его пересыщение. Повышение прочности систем с модификаторами обеспечивается за счет повышения степени гидратации и изменения состава гидратных новообразований, прочностные характеристики которых зависят от состава и морфологии отдельных фаз. Высокая прочность систем 3 и 4 обусловлена высокой плотностью структуры гелевидной низкоосновной  $C-S-H$ -фазы, системы 2 – наличием прочной кристаллической гидроалюминатной фазы. Подчеркнем, что в системах 2 и 4 отсутствует малопроцная портландитовая фаза, негативно влияющая на прочность систем 1 и 3.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При введении модификаторов вязкости различного состава пластическая прочность цементных систем повышается в 3–5 раз. При этом ин-

тенсификация процессов структурообразования и твердения, а также повышение прочности на сжатие происходят только при применении силикатных и алюмосиликатных нано- и микроразмерных модификаторов. Это определяется их родственными кристаллохимическим строением с гидратными фазами цементных систем. Введение этих модификаторов ускоряет процессы гидратации цемента, образования высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция с соотношением  $C/S \leq 1.0$  и гидроалюминатов кальция, а также повышает плотность  $C-S-H$ -геля.

Влияние комплексного модификатора камеди и ПФК определяется его воздействием на дисперсионную среду цементной системы. Роль камеди состоит в увеличении ее плотности и вязкости при одновременном снижении гидратационной активности молекул воды; роль ПФК как сильного электролита заключается в изменении ионной силы раствора и повышении его пересыщения. В результате введение данного модификатора эф-

фективно регулирует только реологические характеристики цементной системы.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные данные получены с использованием оборудования Центра коллективного пользования имени профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paul S.C., Tay Y.W. D., Panda B., Tan M.J.* Fresh and Hardened Properties of 3D Printable Cementitious Materials for Building and Construction // *J. Arch. Civil Mech Eng.* 2018. V. 18. № 1. P. 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2017.02.008>
2. *Zhang Y., Zhang Y., She W., Yang L. et al.* Rheological and Harden Properties of the High-Thixotropy 3D Printing Concrete // *Constr. Build. Mater.* 2019. V. 201. P. 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.061>
3. *Lu B., Weng Y., Li M., Qian Y.* A Systematical Review of 3D Printable Cementitious Materials // *Constr. Build. Mater.* 2019. V. 207. P. 477–490. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.144>
4. *Le T.T., Austin S.A., Lim S., Buswell R.A., Gibb A.G.F., Thorpe T.* Mix Ddesign and Fresh Properties for High-Performance Printing Concrete // *Mater. Struct.* 2012. V. 8. № 45. P. 1221–1232. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9828-z>
5. *Ngo T.D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K., Hui D.* Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges // *Compos. Part B.* 2018. V. 143. P. 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
6. *Mechtcherine V., Bos F.P., Perrot A., Leal da Silva W.R., Nerella V. N., Fataei S., Wolfs R.J. M., Sonebi M., Rousel N.* Extrusion-Based Additive Manufacturing with Cement-Based Materials – Production Steps, Processes, and Their Underlying Physics: A Review // *Cem. Concr. Res.* 2020. V. 132. P. 106037. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106037>
7. *Славчева Г.С., Артамонова О.В.* Критериальная оценка реологических характеристик цементных систем для строительной 3D-печати // *Инж.-стр. журнал.* 2018. № 8(84). С. 97–108. <https://doi.org/10.18720/MCE.84.10>
8. *Slavcheva G.S., Artamonova O.V.* Rheological Behavior and Mix Design for 3d Printable Cement Paste // *Key Eng. Mater.* 2019. V. 799. P. 282–287. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.799.282>
9. *Артамонова О.В.* Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных компози- тов. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.
10. *Lootens D., Joussett O., Matinje L., Roussel N., Flatt R.J.* Yield Stress During Setting of Cement Pastes from Penetration Test // *Cem. Concr. Res.* 2009. V. 39. P. 401–408. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.01.012>
11. *Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A., Nonat A., Scherer G.W., Schweitzer J.S., Scrivener K.L., Thomas J.J.* Mechanisms of Cement Hydration // *Cem. Concr. Res.* 2011. V. 41. P. 1208–1223. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>

УДК 539.379:536.4

## МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Al–Mg–Sc–Zr, ПОДВЕРГНУТОГО ИНТЕНСИВНОЙ ДЕФОРМАЦИИ КОВКОЙ И ПРОКАТКОЙ

© 2021 г. О. Ш. Ситдииков<sup>1</sup>, Е. В. Автократова<sup>1</sup>, С. В. Крымский<sup>1</sup>,  
Р. Р. Ильясов<sup>1</sup>\*, М. В. Маркушев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук,  
ул. Степана Халтурина, 39, Уфа, 450001 Россия

\*e-mail: [ilyasov@imsp.ru](mailto:ilyasov@imsp.ru)

Поступила в редакцию 13.04.2020 г.

После доработки 31.08.2020 г.

Принята к публикации 02.09.2020 г.

Изучено влияние термомеханической обработки, сочетавшей одно- или двухэтапную изотермическую всестороннюю ковку (ВК) и листовую прокатку, на структуру и механические свойства сплава 1570С (Al–5Mg–0.18Mn–0.2Sc–0.02Zr (мас. %)). Одноэтапную ВК проводили при температуре 325°C до истинной деформации ( $\epsilon$ ) около 12. При двухэтапной ВК деформирование продолжили при 250°C до  $\epsilon \approx 6$  (до общей деформации около 18). Последующую теплую прокатку с суммарной степенью  $\epsilon \approx 1.6$  (относительная деформация около 80%) проводили при соответствующих температурах каждого этапа ВК, а холодную прокатку – при комнатной температуре. На обоих этапах ВК формировались сравнительно однородные (ультра)мелкозернистые структуры с размерами зерен 2.2 и 1.9 мкм соответственно. Дальнейшая теплая прокатка приводила к дополнительному измельчению зерен в этих структурах, тогда как холодная прокатка обеспечивала формирование сильно деформированных (нагартованных) (ультра)мелкозернистых структур с высокой плотностью решеточных дислокаций. Наилучший комплекс эксплуатационных и технологических свойств, включая параметры прочности, пластичности, сверхпластичности и термостабильности, был получен в листах после одноэтапной (высокотемпературной) ВК. Снижение температуры деформации на втором этапе ВК обеспечило дополнительное повышение прочности сплава, однако ухудшило его прокатываемость при комнатной температуре и привело к практически полной деградации сверхпластических свойств полученных листов.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, всесторонняя ковка, прокатка, микроструктура, прочность, сверхпластичность

DOI: 10.31857/S0002337X21010139

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что комплекс прочностных и пластических свойств металлов и сплавов может быть значительно улучшен за счет формирования в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры (размер зерен  $< 1$  мкм) при использовании интенсивной пластической деформации (ИПД) [1, 2]. Всесторонняя ковка (ВК) [1] является одним из наиболее простых и эффективных методов ИПД, разработанных для получения объемных УМЗ-заготовок. Ее принцип заключается в проведении свободнойковки за несколько циклов (ковка + протяжка) с изменением в каждом проходе направления оси приложения нагрузки. Поскольку заготовка практически не изменяет свою форму и размеры при ВК, в процессе обработки могут быть накоплены большие деформации. При этом

активизирующиеся процессы измельчения зерен обеспечивают возможность получения однородной УМЗ-структуры [2].

Изготовление листов с высокими технологическими и служебными свойствами само по себе является сложной материаловедческой и технологической задачей. В основном это вызвано тем, что подавляющее большинство процессов прокатки листов в промышленности реализуется однонаправленной деформацией, что имеет решающее значение для контроля структуры и свойств листов, в частности их анизотропии [3, 4]. Кроме того, при прокатке исходно крупнозернистых заготовок, как правило, формируется металлографическая текстура и наблюдается разнотекстурность как по толщине, так и по длине листов. Данные проблемы могут быть успешно решены путем измельчения зерен сплавов перед прокат-

кой, в том числе при использовании методов ИПД [5, 6]. Так, в работах [2, 6] было показано, что изотермическая прокатка УМЗ-заготовок, подвергнутых ВК, является эффективным способом изготовления листов с однородной УМЗ-структурой и повышенными прочностными и сверхпластическими характеристиками из ряда сплавов на основе магния, меди, титана и циркония. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для достижения высокого уровня свойств требуются контроль и оптимизация структурно-фазового состояния сплавов на всех этапах обработки. Некоторые сведения об использовании данного подхода применительно к промышленным алюминиевым сплавам представлены в работе [5]. Однако для успешной разработки технологии получения алюминиевых УМЗ-листов с требуемым комплексом свойств необходимо проведение дальнейших исследований, направленных на оптимизацию структуры заготовок под прокатку и непосредственно режимов прокатки.

Целью данной работы являлось исследование влияния режимов обработки, сочетающей ВК и прокатку, на изменение зеренной структуры и механических свойств промышленного алюминиевого сплава 1570С. Отметим, что этот сплав относится к труднодеформируемым материалам [7]. Он может легко деформироваться до больших степеней при повышенных температурах, тогда как его холодная деформация затруднительна из-за высокого предела текучести и сильного деформационного упрочнения [5, 7, 8]. В этой связи в работе использовали многоэтапную деформацию со снижением температуры ВК и прокатки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Заготовки под ВК размерами  $\varnothing 80 \times 150$  мм вырезали из промышленного слитка сплава 1570С (Al–5Mg–0.18Mn–0.2Sc–0.08Zr (мас. %)), гомогенизированного при  $360^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. ВК проводили на гидравлическом прессе ПА2638 (630 т), оснащенном изотермическим штамповым блоком УИШБ 350 с плоскими бойками и резистивным нагревателем, при температуре  $325^\circ\text{C}$  до общей (суммарной) деформации  $\Sigma e \approx 12$ , а затем при  $250^\circ\text{C}$  до  $\Sigma e \approx 18$ . Оба этапа включали несколько циклов деформирования заготовок – последовательных операций осадки и протяжки с изменением оси нагружения, согласно схеме, представленной в [1, 2]. Последующую изотермическую прокатку с общей степенью деформации  $e \approx 1.6$  (около 80%) осуществляли при температурах, соответствующих ВК (т.е. при  $325$  и  $250^\circ\text{C}$ ), и при комнатной температуре (далее теплая и холодная прокатка соответственно) на лабораторном шестивалковом изотермическом прокатном стане. Оба процесса прокатки реализовывали за несколько

проходов с однократной относительной степенью деформации 10 и 5% соответственно.

Микроструктуру сплава исследовали с использованием стандартных методов оптической, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, включая анализ дифракции обратного рассеяния электронов (EBSD). Оптическую металлографию проводили на микроскопе Nikon L-150. Тонкую структуру сплава изучали при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEOL 2000EX. EBSD-анализ был выполнен с использованием растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMN, оснащенного программным комплексом HKL Channel 5. На EBSD-картах межкристаллитные границы с углами разориентировок ( $\Theta$ ) между соседними точками  $2^\circ \leq \Theta < 15^\circ$ , соответствующие малоугловым границам (МУГ), были отмечены серыми тонкими линиями, тогда как высокоугловые границы (ВУГ) с  $\Theta \geq 15^\circ$  маркированы толстыми черными линиями. Размер кристаллитов был получен из данных EBSD анализа и рассчитывался как “эквивалентный диаметр” (средний диаметр кругов, равновеликих измеряемым площадям кристаллитов) [9]. Размер субзерен и зерен определяли как размер кристаллитов, окруженных границами с разориентировками от  $2^\circ$  и  $15^\circ$  соответственно. Также на картах EBSD темным цветом были выделены сильнодеформированные области матрицы, содержащие мелкие зерна, внутренний угол непрерывного искажения кристаллической решетки которых превышал  $1.5^\circ$  [9]. Согласно [10], величина таких искажений решетки внутри зерен соответствовала высокой плотности накопленных решеточных дислокаций ( $\rho \geq 10^{14} - 2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ ).

Термическую стабильность сформированной структуры оценивали по результатам часового отжига в интервале температур  $325 - 500^\circ\text{C}$ . Испытания на растяжение при комнатной и повышенной температурах проводили на универсальном динамометре Instron-1185, используя плоские образцы с размерами рабочей части  $1.5 \times 3 \times 6$  мм [11]. При этом ось растяжения образцов была параллельна направлению прокатки. Микротвердость сплава после ВК и прокатки измеряли по методу Виккерса при комнатной температуре при нагрузке 0.5 Н с использованием твердомера “Метротест ИТВ-1-М”. Для получения статистически значимых результатов для каждого состояния сплава проводили не менее 10 измерений микротвердости и испытывали не менее трех образцов на растяжение.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Структурные изменения.** В исходном состоянии сплав имел равноосную зеренную структуру с размером зерна около 25 мкм (рис. 1а) и содержал равномерно распределенные наноразмерные ко-

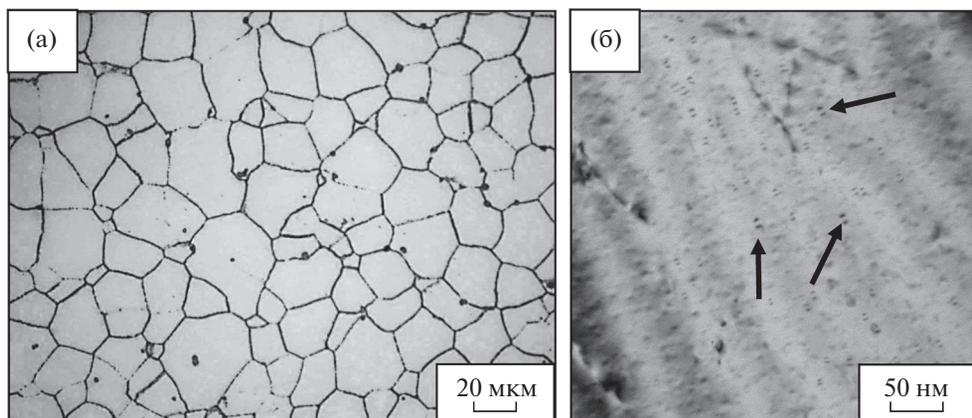


Рис. 1. Исходная структура сплава 1570С: оптическая металлография (а), тонкая структура (б).

герентные выделения  $Al_3(Sc, Zr)$  диаметром около 15 нм (рис. 1б).

Ковка при 325°C (рис. 2а, 2г, 2ж и 4) и 250°C (рис. 3а, 3г, 3ж и 4) привела к формированию сравнительно однородной УМЗ-структуры с объемной долей 80–85% и размерами новых зерен (субзерен) 2.2 (1.9) и 2.0 (1.6) мкм соответственно. При этом средний угол разориентировки межкуристаллитных границ ( $\Theta_{cp}$ ) и доля ВУГ ( $f_{ВУГ}$ ) после обоих этапов ВК составили около 30° и 75–80% (рис. 5а, 5б).

При последующей теплой прокатке происходило дальнейшее измельчение зерен, сформированных при ВК (рис. 2б, 2д, 2з и 3б, 3д, 3з). Это могло происходить при развитии как геометрической динамической рекристаллизации [12], так и фрагментации новых мелких и оставшихся исходных зерен за счет формирования в них новых МУГ и их трансформации в ВУГ, что сдвигало спектр распределения разориентировок межкуристаллитных границ в сторону меньших углов и приводило к уменьшению размеров (суб)зерен (см. рис. 4 и 5). В результате более однородные и мелкозернистые структуры с долей УМЗ около 90%, долей ВУГ около 60%, со средним углом разориентировки около 25° (рис. 5в, 5г) и с размерами зерен (субзерен) 1.8 (1.4) и 1.6 (1.1) мкм были получены в листах, прокатанных соответственно после первого и второго этапов ВК (рис. 4). При этом в последнем случае прокатка при более низкой температуре ожидаемо привела к более нагартованной структуре, содержащей области с повышенной плотностью решеточных дислокаций (рис. 3д) [9, 10].

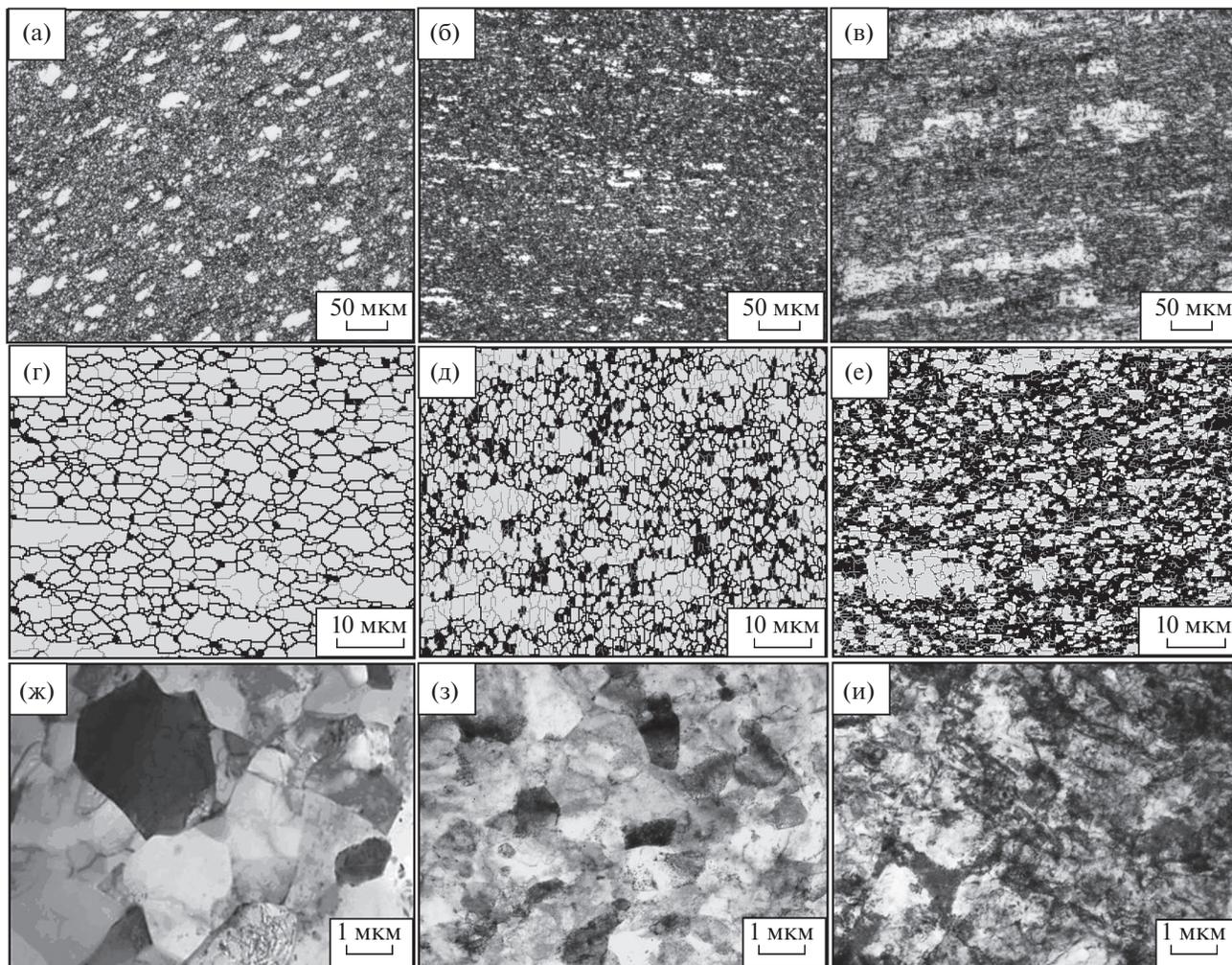
Было обнаружено, что УМЗ-структура, сформировавшаяся после первого этапа ВК (рис. 2), обеспечила достаточную технологическую пластичность сплава для получения тонких листов без макроскопических дефектов при холодной прокатке (рис. 6а). В то же время, прокатка сплава

при комнатной температуре после второго этапа ВК потребовала значительно больших трудозатрат из-за формирования приповерхностных трещин, которые приходилось удалять на промежуточных этапах обработки. Большая склонность сплава к трещинообразованию, очевидно, была вызвана формированием при прокатке более развитой деформационной структуры с большей плотностью решеточных дислокаций (рис. 2в, 2е, 2и и 3в, 3е, 3и).

Следует отметить, что в отличие от теплой прокатки крупные зерна, сохранившиеся в структуре сплава после ВК, слабо изменялись в процессе последующей холодной прокатки. Некоторое увеличение размера зерен в плоскости прокатки было обусловлено их расплющиванием и вытягиванием вдоль оси прокатки (рис. 2в и 3в).

EBSD-анализ (рис. 2е и 3е) показал, что основным процессом изменения структуры на мезоуровне при холодной прокатке являлась полигонизация, приводившая к более чем полуторакратному уменьшению фракции ВУГ (рис. 5д, 5е). При этом средний размер мелких зерен практически не изменялся (и даже увеличивался в плоскости прокатки), а размер субзерен уменьшался до 1.2 и до 1.0 мкм после первой и второй ступеней ВК соответственно (рис. 4). Формирующаяся структура характеризовалась значительной объемной долей нагартованных областей (с повышенной плотностью дислокаций), величина которой достигала 35 и 50% в заготовках после первой и второй ступеней ВК (см. рис. 2е и 3е).

Анализ тонкой структуры после холодной прокатки подтвердил то, что равновесная УМЗ-структура, сформированная ВК, замещалась сильнодеформированной структурой (рис. 2и, 3и), которая была неоднородной и содержала области, где присутствовали (суб)зерна размером до 1.5 мкм, а также ячейки размером до 0.4 мкм.



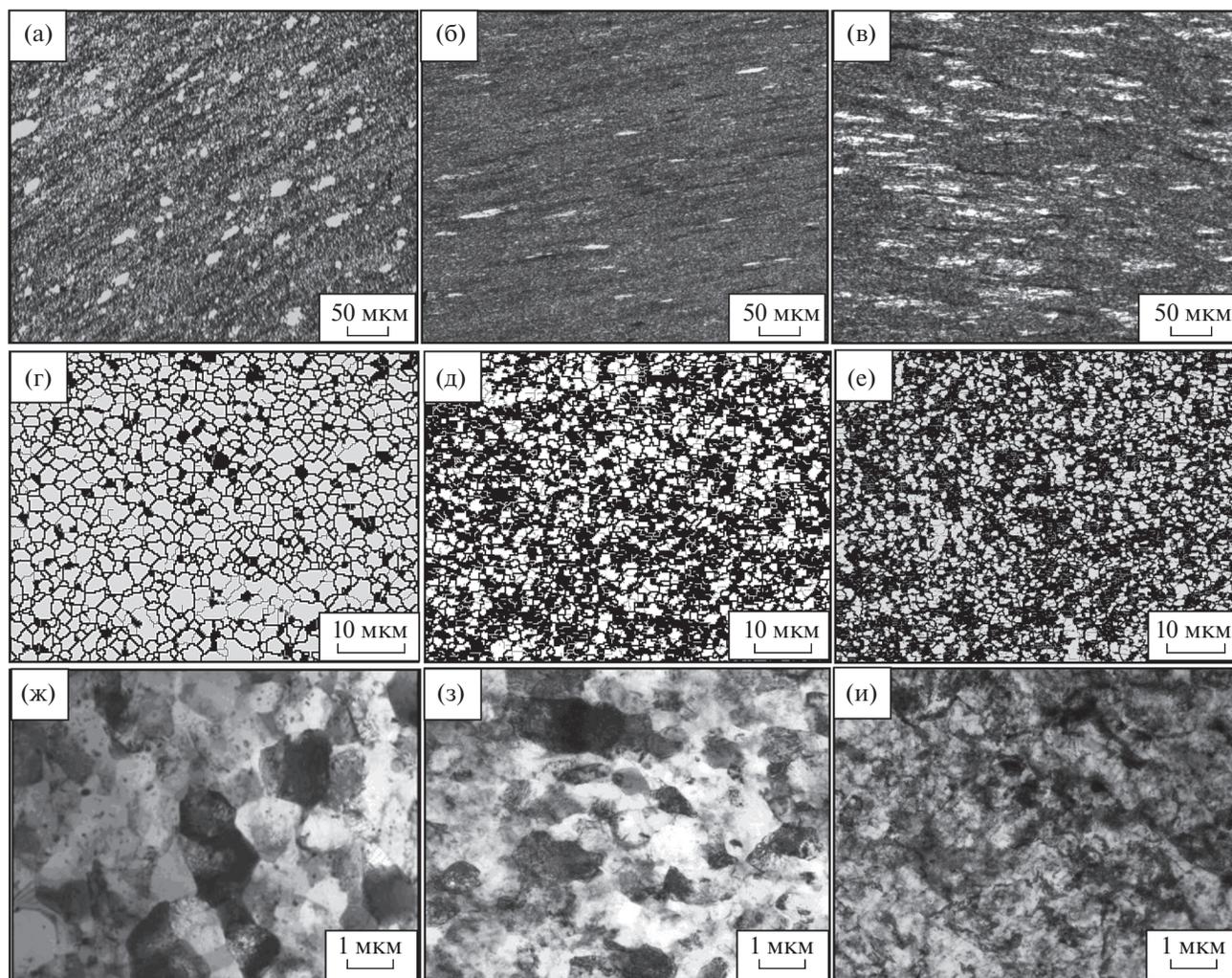
**Рис. 2.** Структура сплава 1570С после первого этапа ВК при 325°С (а, г, ж) и последующих теплой (б, д, з) и холодной (в, е, и) прокатки: оптическая металлография (а–в), комбинированные карты EBSD, показывающие распределение межкристаллитных границ и областей деформированной структуры (г–е), тонкая структура (ж–и).

**Механические свойства при комнатной температуре.** В табл. 1 приведены данные механических испытаний сплава после различных этапов обработки. Необходимо отметить, что эффект ВК уже был ранее подробно описан в работе [11] и оказался не столь значим с точки зрения повышения прочности сплава. Однако ВК привела к повышению пластичности по сравнению с исходным литым состоянием с 28 до 38 и 33% после первого и второго этаповковки соответственно.

После теплой прокатки характеристики прочности сплава, зафиксированные после обоих этапов ВК, значительно возросли. Так, прокатка после ВК при 325°С приводила к увеличению твердости на 12%, предела текучести на 30%, предела прочности на 11% на фоне небольшого снижения удлинений до разрушения. А прокатка при 250°С увеличивала твердость на 12%, предел текучести почти на 40% и предел прочности на 15%.

Однако при этом пластичность сплава уменьшалась на треть.

Существенное повышение параметров прочности сплава происходило в результате холодной прокатки. А именно, по сравнению с ВК твердость и пределы текучести и прочности сплава увеличивались соответственно почти в 1.5, 2.0 и 1.4 раза после первого, и в 1.4, 1.8 и 1.5 раза после второго этапаковки. А их абсолютные значения достигали при этом уникально высоких для термически неупрочняемых алюминиевых сплавов величин: пределы текучести и прочности – 475 и 540 МПа соответственно. Следует отметить, что такие прочностные характеристики сплава 1570С оказались на уровне, достигаемом в холоднокатаных листах из высокопрочных дисперсионно-твердеющих алюминиевых сплавов типа 7075 [13]. При этом важно отметить, что удлинения образцов также оставались высокими: на уровне 15–20%.



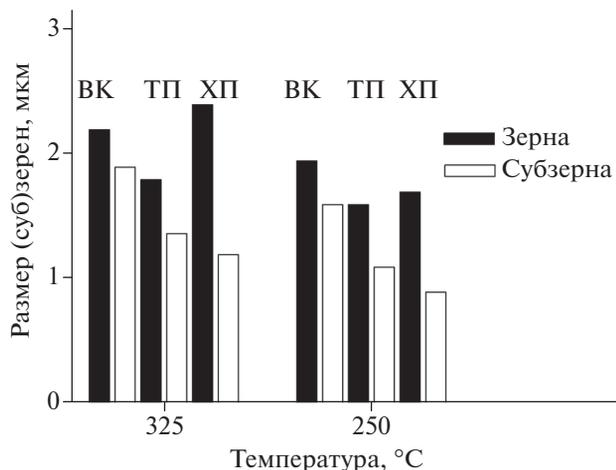
**Рис. 3.** Структура сплава 1570С после второго этапа ВК при 250°С (а, г, ж) и последующих теплой (б, д, з) и холодной (в, е, и) прокатки: оптическая металлография (а–в), комбинированные карты EBSD, показывающие распределение межкристаллитных границ и областей деформированной структуры (г–е), тонкая структура (ж–и).

В результате можно констатировать, что УМЗ-сплав 1570С в холоднокатаном состоянии демонстрировал уникальное для алюминиевых сплавов сочетание прочности и пластичности при комнатной температуре.

Такое поведение сплава можно объяснить следующим. Достигнутый уровень прочности после обработки, включавшей ВК и холодную прокатку, был обусловлен комбинированным эффектом структурного упрочнения сплава от измельчения

**Таблица 1.** Механические свойства алюминиевого сплава 1570С ( $t_{\text{комн}}$ ) после ВК и последующей прокатки

Этапы обработки	$HV$	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Исходное состояние	105	240 ± 5	355 ± 5	28 ± 2
ВК 325°С	105	235 ± 5	360 ± 5	38 ± 3
ВК 325°С + ТП 325°С	118	315 ± 10	400 ± 10	32 ± 3
ВК 325°С + ХП	162	460 ± 10	515 ± 10	17 ± 2
ВК 250°С	115	260 ± 5	370 ± 5	33 ± 4
ВК 250°С + ТП 250°С	129	360 ± 10	425 ± 10	22 ± 3
ВК 250°С + ХП	157	475 ± 10	540 ± 10	20 ± 2



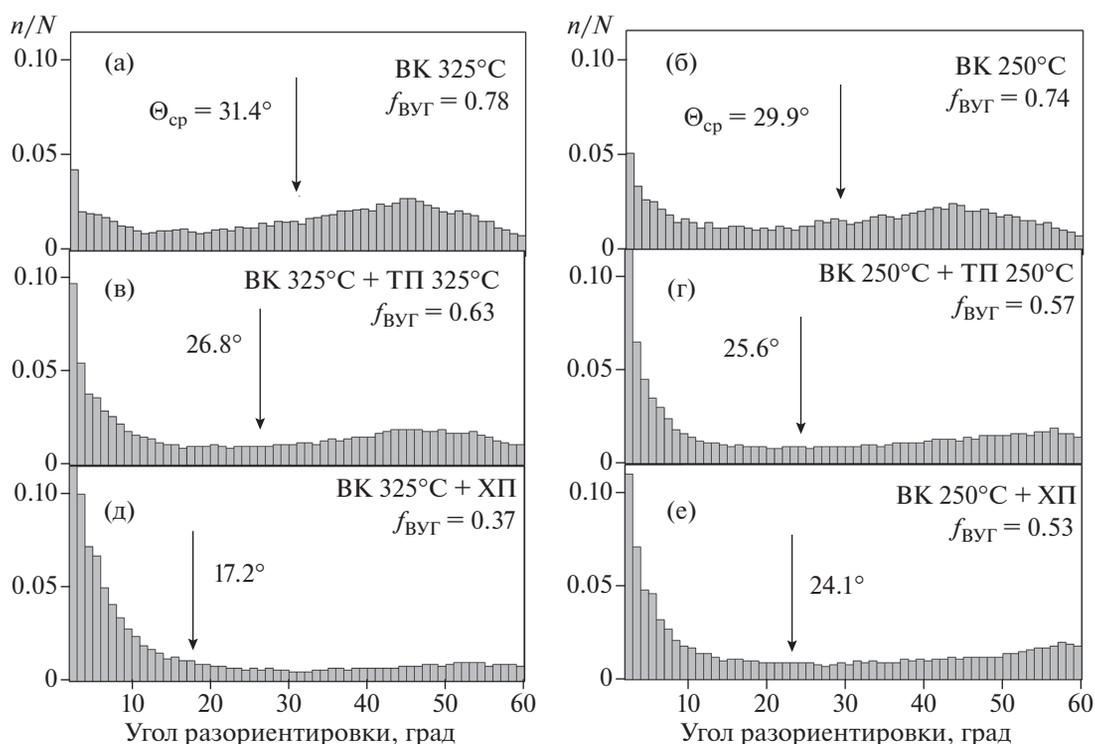
**Рис. 4.** Размер (суб)зерен, формирующихся в процессе теплой и холодной прокатки после различных этапов ВК (на рисунках и в табл. 1: ТП – теплая прокатка, ХП – холодная прокатка).

зерен (согласно соотношению Холла-Петча [14]), дисперсионного твердения (благодаря формированию когерентных наноразмерных дисперсоидов  $Al_3(Sc, Zr)$  высокой плотности и их однородному распределению [11, 14] (см. рис. 1)), а также деформационного упрочнения (за счет высокой плотности дислокаций и их конфигураций [14]

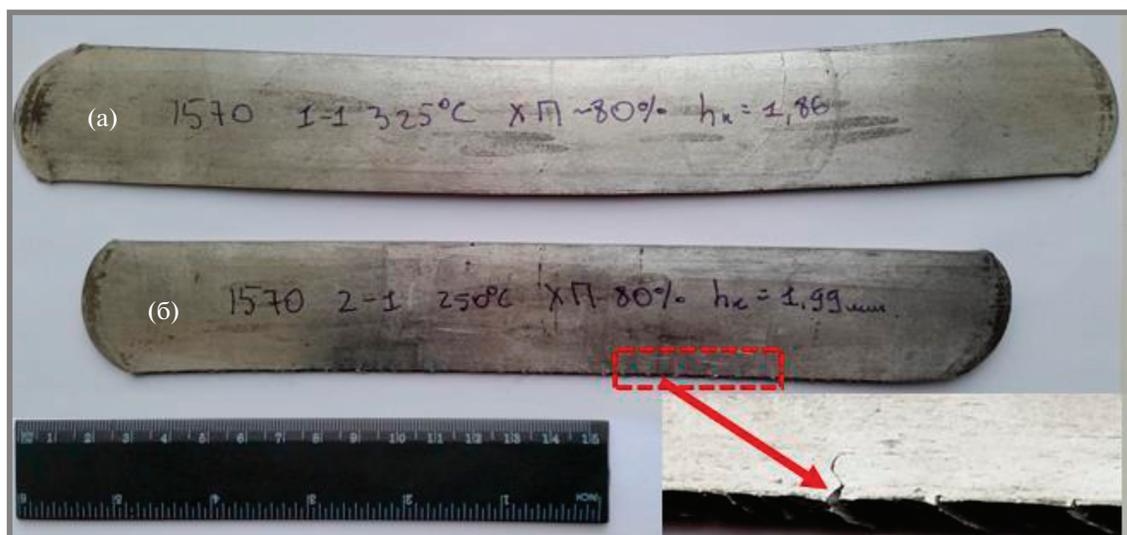
(см. рис. 2 и 3)). Относительно высокий уровень пластичности в свою очередь был обусловлен главным образом уменьшением размера кристаллитов (зерен и субзерен), а также однородным распределением дисперсоидов [14].

**Термическая стабильность полученной структуры.** Анализ изменений структуры при пост-деформационном отжиге показал, что структура, сформированная на первом этапе ВК и при последующих теплой и холодной прокатках, имела высокую термостабильность (рис. 7). Так, более равновесная и менее наклепанная структура, полученная теплой прокаткой (рис. 2б, 2д, 2з), оставалась мелкозернистой до  $500^\circ C$ , тогда как в более нагартванной структуре после холодной прокатки процессы нормального роста зерен начинались уже при  $425^\circ C$  (рис. 7).

Нормальный рост зерен также имел место и после второго этапа ВК и холодной прокатки, однако в этом случае он начинался уже при  $325^\circ C$  (рис. 7), что, по-видимому, было связано с большей наклепанностью и неоднородностью структуры, формирующейся в заготовке, ковальной при более низкой температуре (рис. 3в, 3е, 3и). В состоянии после второй ступени ВК и теплой прокатки сплав при той же температуре отжига был подвержен аномальному росту зерен (рис. 7). В целом, более высокая движущая сила для интенсивной миграции границ отдельных зерен после



**Рис. 5.** Распределение углов разориентировки межкристаллитных границ в сплаве 1570С, формирующихся на различных этапах ВК (а, б) и при последующих теплой (в, г) и холодной (д, е) прокатках.



**Рис. 6.** Вид листовых заготовок из УМЗ-сплава 1570С, полученного обработкой, включавшей ВК и последующую холодную прокатку: после первого этапа ВК (при 325°C) (а), после второго этапа ВК (при 250°C) (б) (на увеличенном фрагменте показаны трещины, формирующиеся на торцевой поверхности).

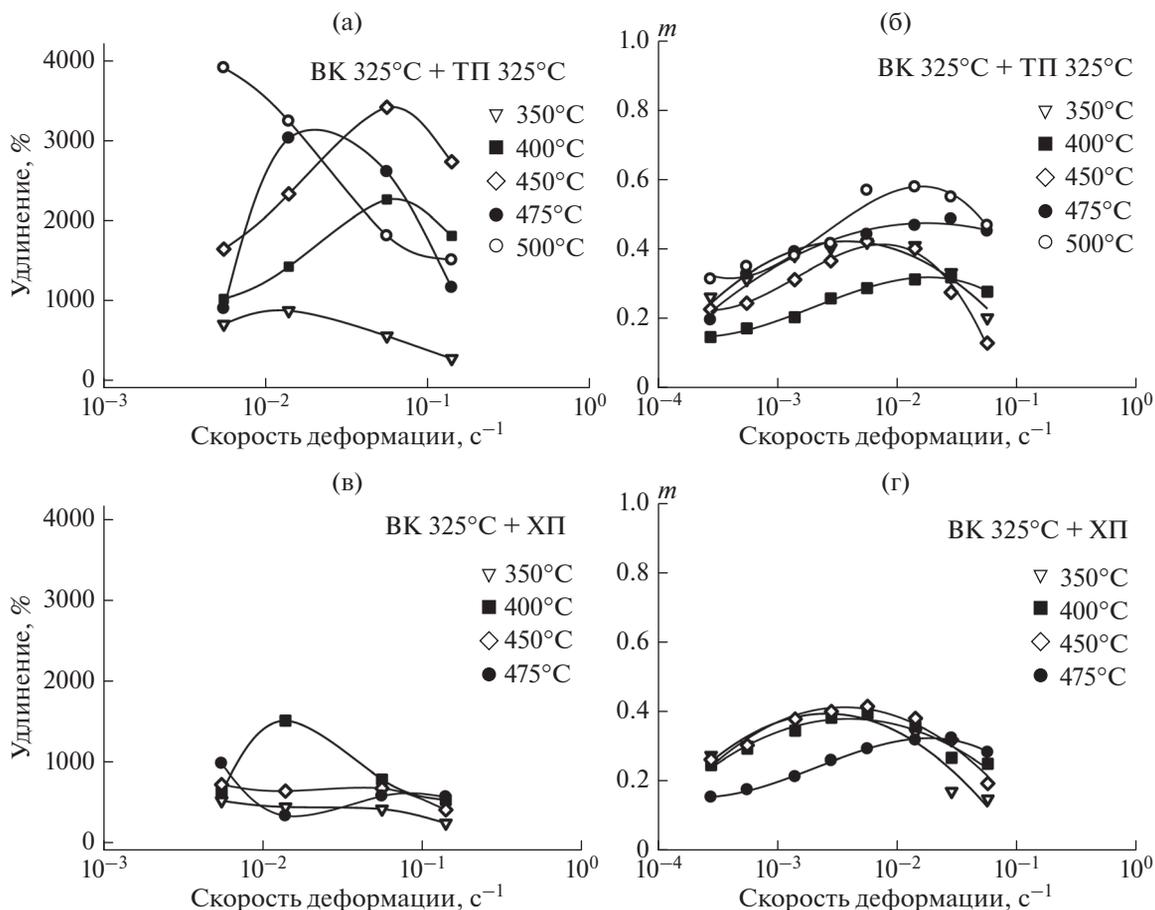
	ВК 325°C + ТП 325°C	ВК 325°C + ХП	ВК 250°C + ТП 250°C	ВК 250°C + ХП
325°C				
425°C				
475°C			—	—

**Рис. 7.** Термическая стабильность микроструктуры, формирующейся в сплаве 1570С при различных режимах ВК и последующей прокатки (мелкозернистая и крупнозернистая структуры представлены темными и светлыми областями соответственно).

ВК при 250°C и последующей прокатки, очевидно, связана с большей плотностью дислокаций и большей неоднородностью распределения дислокационных структур, возникающей при более низкой температуре, а также с большей протяженно-

стью деформационно-индуцированных межкристаллитных границ (рис. 3).

**Характеристики сверхпластичности.** Зависимости удлинений до разрушения и значений коэффициента скоростной чувствительности напря-



**Рис. 8.** Зависимости удлинений до разрушения (а, в) и значений коэффициента скорости чувствительности (б, г) от температуры и скорости деформации для листовых заготовок, полученных теплой (а, б) и холодной (в, г) прокаткой после первого этапа ВК.

жений течения  $m$  от температуры и скорости деформации для листовых заготовок, полученных теплой (а, б) и холодной (в, г) прокаткой после первого этапа ВК, приведены на рис. 8. На рис. 9 показан внешний вид образцов, которые продемонстрировали максимальные удлинения после испытаний при различных температурах растяжения. Видно, что максимальные значения коэффициента  $m$  после ВК и теплой прокатки увеличивались от 0.3 до 0.6 с ростом температуры испытаний от 350 до 500°C (рис. 8б). При этом наибольшие значения коэффициента  $m$  монотонно смещались в сторону больших скоростей деформации при увеличении температуры. Повышение температуры испытаний также приводило к увеличению относительных удлинений (рис. 8а), причем до 450°C пиковые значения удлинений смещались в сторону больших скоростей деформации, а при более высоких температурах — в сторону меньших скоростей. Равномерное удлинение образцов до разрушения наблюдалось при всех температурах начиная от 400°C (рис. 9а). При этом максимальные удлинения достигали экстраординарных

значений: около 3500% при  $5.6 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и 450°C и 4000% при  $5.6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и 500°C. После холодной прокатки максимальные значения коэффициента  $m = 0.3\text{--}0.4$  были зафиксированы при всех температурах испытаний лишь в узкой области скоростей деформации — от  $1.4 \times 10^{-3}$  до  $1.4 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (рис. 8г). При этом максимум удлинений до разрушения не превышал 1500% и наблюдался при 400°C и  $1.4 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  (рис. 8в, 9б).

Иное поведение сплав демонстрировал после второго этапа ВК и последующей прокатки (рис. 10 и 11). Вид зависимостей, полученных после испытаний образцов в интервале температур 350–400°C после как теплой, так и холодной прокатки (рис. 10), больше характерен для обычной горячей деформации, чем для сверхпластического течения. Это следовало из значений коэффициента  $m$  и удлинений, не превышавших соответственно 0.3 и 250%. При этом образцы разрушались “с шейки” (рис. 11). Такое поведение было вызвано быстрым увеличением размера зерна вследствие низкой термической стабильности структуры

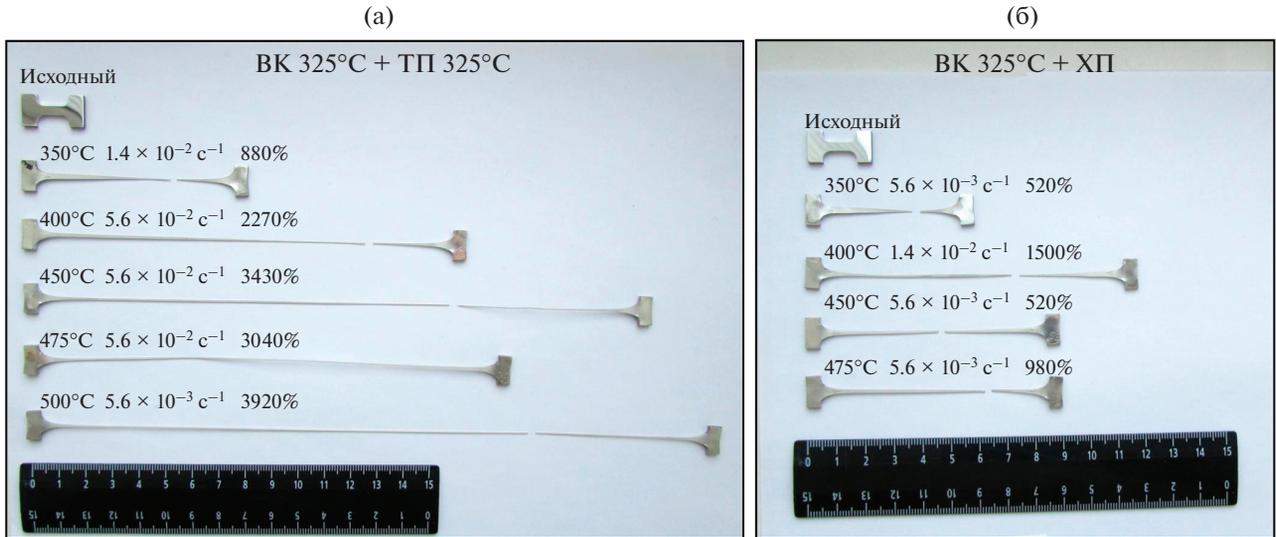


Рис. 9. Вид образцов из сплава 1570С, полученных после первого этапа ВК и последующей теплой (а) и холодной (б) прокатки, до и после механических испытаний в интервале температур 350–500°С.

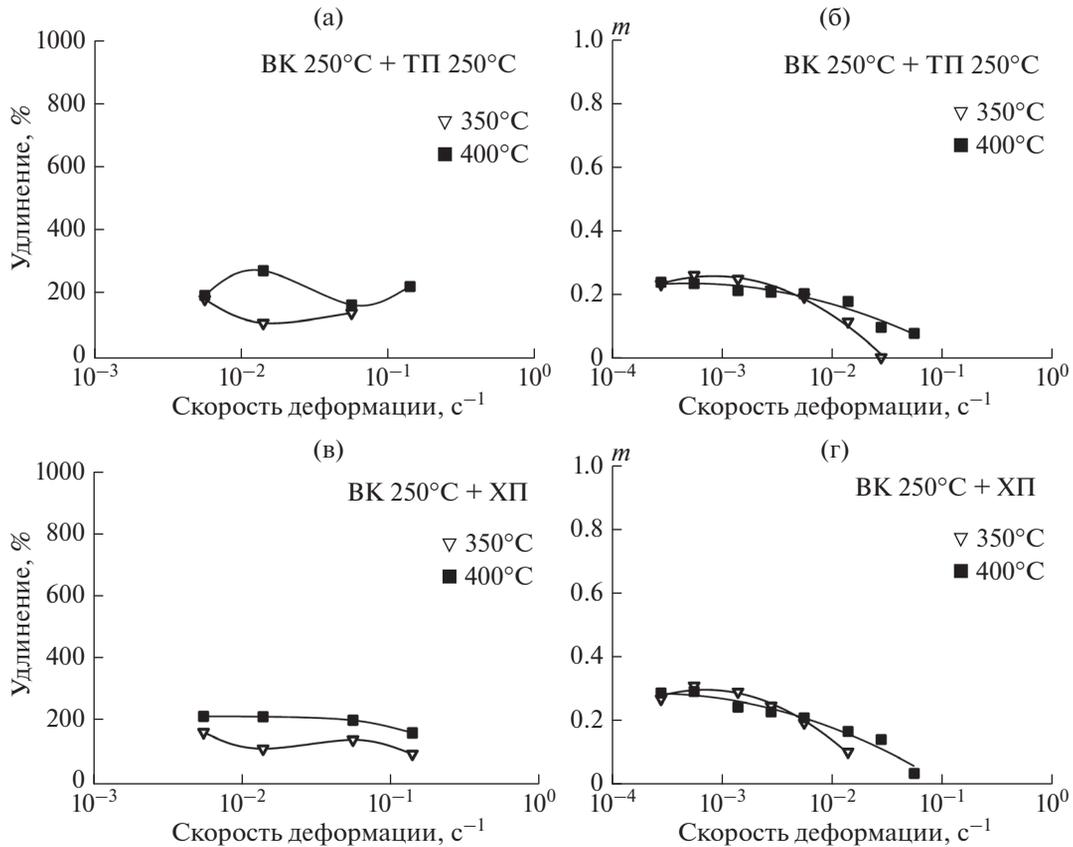


Рис. 10. Зависимости удлинений до разрушения (а, в) и значений коэффициента скоростной чувствительности (б, г) от температуры и скорости деформации для листовых заготовок, полученных теплой (а, б) и холодной (в, г) прокаткой после второго этапа ВК.

(см. рис. 7). С понижением скорости деформации коэффициент  $m$  несколько увеличился и мог даже превысить граничное для сверхпластического течения значение 0.3 [2]. Однако это было

возможно лишь при очень низких скоростях деформации, не представляющих интереса для промышленного использования. Таким образом, и теплая, и холодная прокатки сплава после второ-

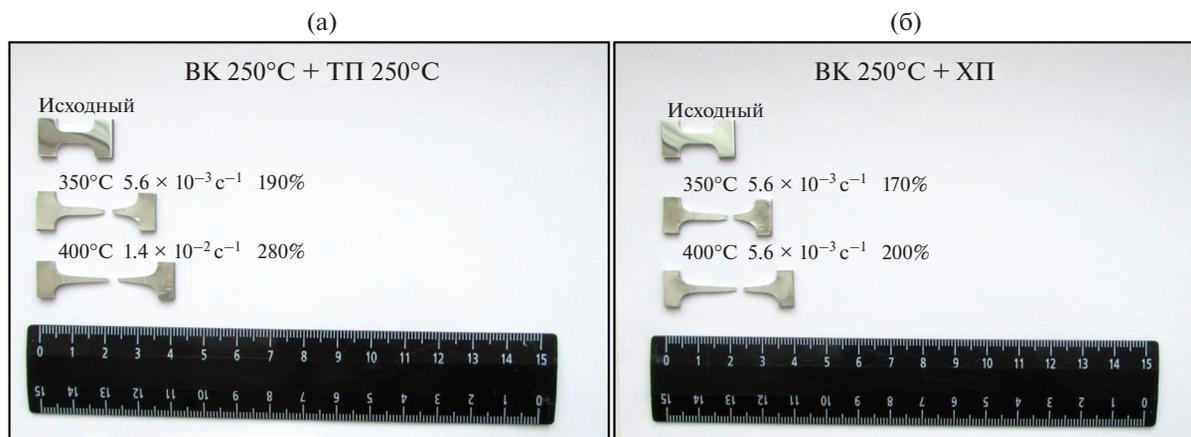


Рис. 11. Вид образцов из сплава 1570С, полученных после второго этапа ВК и последующей теплой (а) и холодной (б) прокатки, до и после механических испытаний в интервале температур 350–500°С.

го этапа ВК приводили к полной деградации показателей его структурной сверхпластичности.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены теплая и холодная прокатки заготовок, полученных ВК по двум схемам: до суммарной деформации  $\Sigma\epsilon \approx 12$  при 325°С и при последующем деформировании до  $\Sigma\epsilon \approx 18$  при 250°С. Оценены структура, термостабильность и механические свойства полученных листовых заготовок.

Установлено, что УМЗ-структура со средним размером зерна 2.2 мкм, сформированная после первого этапа ВК, повышала технологическую пластичность сплава при комнатной температуре и позволяла получить холоднокатаные (со степенью 1.6) листовые заготовки без дефектов. В то же время, несмотря на дальнейшее измельчение зерен до 1.9 мкм после второго этапа ВК, одновременное повышение плотности дислокаций ухудшало технологическую пластичность сплава.

Теплая прокатка, проведенная при температуре соответствующего этапа ВК, повышала однородность УМЗ-структуры. При этом при прокатке после первого и второго этапов ВК доля ВУГ достигала 60%, а размер зерен – 1.8 и 1.6 мкм соответственно.

При холодной прокатке после первого и второго этапов ВК в сплаве формировалась сильнодеформированная УМЗ-структура с долей ВУГ до 50% и средним размером (суб)зерен 1.2 и 1.0 мкм соответственно, содержащих ячейки размером до 300–400 нм.

Теплая прокатка заметно повышала прочностные характеристики сплава. По сравнению с первым этапом ВК последующая прокатка при 325°С приводила к увеличению твердости на 12%, пре-

дела текучести на 30%, предела прочности на 11% на фоне понижения удлинений до разрушения с 38 до 32%. Прокатка, проводимая при 250°С после второго этапа ВК, привела к увеличению твердости на 12%, предела текучести на 40%, предела прочности на 15% при снижении удлинений с 33 до 22%.

Существенное повышение характеристик прочности наблюдалось после холодной прокатки. По сравнению с ВК твердость, пределы текучести и прочности сплава увеличились после прокатки соответственно в 1.5, 2.0 и 1.4 раза после первого, и в 1.4, 1.8 и 1.5 раза после второго этапа ВК. При этом характеристики прочности в обоих состояниях достигали нетипично высоких для термически неупрочняемых алюминиевых сплавов величин: предел текучести 475 МПа, предел прочности 540 МПа на фоне относительных удлинений до 20%.

При пост-деформационном часовом отжиге структура сплава, сформировавшаяся после первого этапа ВК, а также последующей теплой и холодной прокатки, оставалась стабильной и не демонстрировала ощутимого роста зерен вплоть до 500 и 425°С соответственно. Напротив, прокатка, проведенная после второй ступени ВК, снижала термостабильность структуры. При отжиге при 325°С отмечали либо нормальный (после холодной прокатки), либо аномальный (после теплой прокатки) рост зерен.

Высокоскоростная сверхпластичность прокатанных листов с удлинениями более 1000% была получена только для сплава после первого этапа ВК. При этом после теплой прокатки сплав демонстрировал экстраординарные характеристики сверхпластичности: удлинения 3500% при  $5.6 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  и 450°С; 4000% при  $5.6 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  и 500°С. Проведение двухэтапной ВК и последую-

шей прокатки приводило к деградации показателей сверхпластичности. После как теплой, так и холодной прокатки коэффициент  $m$  и удлинения до разрушения не превышали 0.3 и 250% соответственно.

По уровню и соотношению характеристик прочности и пластичности при комнатной температуре, термической стабильности структуры и сверхпластических свойств наилучший результат показали листовые заготовки из сплава 1570С, прокатанные после высокотемпературной ступени ВК. Понижение температуры ВК, несмотря на более значимое измельчение зеренной структуры, снижало прокатываемость сплава при комнатной температуре и приводило к практически полной деградации его сверхпластических свойств, однако обеспечивало уникально высокую для термически неупрочняемого сплава прочность полученных листов.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда по гранту № 16-19-10152-П (Проведение ВК и механические испытания при комнатной температуре) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по государственному заданию ИПСМ РАН № АААА-А19-119021390107-8 (Анализ сверхпластичности).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. Bulk Nanostructured Materials from Severe Plastic Deformation // Prog. Mater. Sci. 2000. V. 45. № 2. P. 103–189.
2. Мулюков Р.Р., Имаев Р.М., Назаров А.А., Имаев М.Ф., Имаев В.М. Сверхпластичность ультрамелкозернистых сплавов: Эксперимент, теория, технологии. М.: Наука, 2014. 284 с.
3. Hirsch J.R. Texture Evolution During Rolling of Aluminium Alloys // TMS Light Met. 2008. P. 1071–1077.
4. Lee J.B., Konno T.J., Jeong H.G. Grain Refinement and Texture Evolution in AZ31 Mg Alloys Sheet Processed by Differential Speed Rolling // Mater. Sci. Eng. B. 2009. V. 161. № 1–3. P. 166–169.
5. Avtokratova E.V., Sitdikov O.Sh., Markushev M.V. Superplasticity of Al–Mg–Sc(Zr) Alloys, Subjected to Intense Plastic Deformation // Mater. Phys. Mech. 2017. V. 33. № 1. P. 19–28.
6. Markushev M.V., Nugmanov D.R., Sitdikov O., Vinogradov A. Structure, Texture and Strength of Mg–5.8Zn–0.65Zr Alloy after Hot-to-Warm Multi-Step Isothermal Forging and Isothermal Rolling to Large Strains // Mater. Sci. Eng. A. 2018. V. 709. P. 330–338.
7. Filatov Yu.A., Yelagin V.I., Zakharov V.V. New Al–Mg–Sc Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 280. № 1. P. 97–101.
8. Sitdikov O., Avtokratova E., Sakai T. Microstructural and Texture Changes during Equal Channel Angular Pressing of an Al–Mg–Sc Alloy // J. Alloys Compd. 2015. V. 648. P. 195–204.
9. Oxford Instruments HKL, Channel 5 (Hobro, Denmark: Oxford Instruments HKL 2007).
10. Liu Q., Juul Jensen D., Hansen N. Effect of Grain Orientation on Deformation Structure in Cold-Rolled Polycrystalline Aluminium // Acta Mater. 1998. V. 46. № 16. P. 5819–5838.
11. Sitdikov O.Sh., Avtokratova E.V., Mukhametdinova O.E., Garipova R.N., Ilyasov R.R., Markushev M.V. Microstructure, Mechanical properties and Thermal Stability of the Ultrafine Grained Al–Mg–Sc–Zr Alloy Processed by Multy-Directional Isothermal Forging // Mater. Phys. Mech. 2017. V. 33. № 1. P. 137–151.
12. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. N.Y.: Elsevier, 2004. P. 628.
13. Data from website: <http://ru.nbaluminum.com/aluminum-cladding-sheets/22218447.html>
14. Russell A.M., Lee K.L. Structure Property Relations in Nonferrous Metals. N.Y.: John Wiley & Sons, 2005. Inc. 503 p.