

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, Номер 8, 2021

Тема номера: Новые материалы и перспективные технологии

Редакторы: Ю.Ф. Каргин, М.А. Севостьянов, А.С. Лысенков

Шестой междисциплинарный научный форум “Новые материалы и перспективные технологии”

М. А. Севостьянов, А. С. Лысенков

937

Синтез и свойства неорганических соединений

Керамика в системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$

Т. В. Сафронова, М. М. Ахмедов, Т. Б. Шаталова, С. А. Тихонова, Г. К. Казакова

940

Церийсодержащие гидроксипатиты с люминесцентными свойствами

*Ю. О. Никитина, Н. В. Петракова, А. Ю. Демина, С. А. Козюхин,
А. С. Лысенков, С. М. Баринов, В. С. Комлев*

951

Влияние шероховатости поверхности на свойства титановых материалов для костных имплантатов

О. К. Камынина, К. С. Кравчук, М. А. Лазов, С. М. Пестов

958

Костные цементы на основе струвита: влияние введения ванкомицина, оценка биосовместимости и остеокондуктивных потенциалов *in vivo*

*П. А. Крохичева, М. А. Гольдберг, Д. Р. Хайрутдинова, О. С. Антонова,
С. А. Ахмедова, В. А. Кирсанова, И. К. Свиридова, Н. С. Сергеева,
А. В. Леонов, А. С. Баикин, И. В. Смирнов, С. М. Баринов, В. С. Комлев*

964

Получение композитных углерод-карбидокремниевых волокон со структурой сердцевина-оболочка

*Е. И. Истомина, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс,
И. М. Беляев, Д. А. Ермакова, А. С. Лысенков*

977

Синтез, структура и свойства МАХ-фаз Ti_3SiC_2 , полученных горячим прессованием

С. Н. Перевислов, В. В. Семенова, А. С. Лысенков

987

Реакционно-диффузионный механизм синтеза в системе алмаз-карбид кремния

В. Я. Шевченко, С. Н. Перевислов

994

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамического материала на основе алюмомагниевого шпинели и дигорида титана

А. П. Чижиков, А. С. Константинов, П. М. Бажин

1002

Электрохимические свойства голландита $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ с углеродным покрытием

Н. В. Горшков, Д. А. Михайлова, М. А. Викулова, М. В. Горбунов, А. В. Гороховский

1009

Гидротермальный синтез и свойства нанокомпозитов хитозан-серебро

*К. С. Гилевская, М. Е. Машкин, А. Н. Красковский, О. В. Кабанова,
Е. А. Степанова, И. И. Кузьминский, В. И. Куликовская, В. Е. Азабеков*

1017

Влияние условий синтеза силикатов кальция на кинетику процесса микробиологической очистки водных сред

С. Б. Ярусова, С. Н. Сомова, У. В. Харченко, П. С. Гордиенко, И. А. Беленева

1025

Влияние добавки Sm_2O_3 на процесс спекания $MgAl_2O_4$ из предкерамического Al, Mg -олигомера

*Д. Д. Титов, Г. И. Щербакова, Е. А. Гуменникова, А. С. Похоренко,
А. С. Лысенков, М. Г. Фролова, Ю. Ф. Каргин*

1032

Физические методы исследования

Исследование фазового поведения наночастиц галлия оптическим методом

В. Н. Курьяков

1040

Физико-химический анализ неорганических систем

- Термодинамический анализ кристаллизационной устойчивости стекол Ge–S–Bi
К. В. Балужева, А. Д. Плехович, А. М. Кутьин, М. В. Суханов 1046
-

Физикохимия растворов

- β -Дикетонаты и карбоксилаты металлов (Gd, In, Nd, Zr) для создания элементсодержащих жидких органических сцинтилляторов
Г. Я. Новикова, В. П. Моргалюк, Е. А. Янович 1054
-

Неорганические материалы и наноматериалы

- Керамические композиты системы тетрагонального диоксида циркония [Yb–TZP] и оксида алюминия, модифицированные катионами кальция
Л. И. Подзорова, А. А. Ильичева, В. Е. Кутузова, В. П. Сиротинкин, О. С. Антонова, А. С. Баикин, А. А. Коновалов, О. И. Пенькова 1063
- Создание барьерных покрытий с помощью термической и термохимической обработки для формирования однонаправленных градиентных структур в двухфазных титановых сплавах
С. В. Скворцова, О. Н. Гвоздева, А. В. Шалин, А. С. Степушин, С. М. Сарычев 1070
- Условия азотирования смешанных ксерогелей из алкоксидов кремния и алюминия
С. Н. Ивичева, А. А. Климашин, Н. А. Овсянников, А. С. Лысенков, Ю. Ф. Каргин 1077
- Влияние газовой атмосферы на образование волокон SiC при силицировании углеродного войлока
М. Г. Фролова, А. С. Лысенков, Д. Д. Титов, К. А. Ким, А. Ю. Иванников, С. Н. Перевислов, Ю. Ф. Каргин 1086
- Свойства 21R-сиалоновой керамики с добавкой оксида самария, полученной горячим прессованием
А. С. Лысенков, Д. Д. Титов, К. А. Ким, М. Д. Мельников, Д. В. Гридин, М. Г. Фролова, Н. В. Петракова, С. Н. Ивичева, Ю. Ф. Каргин 1092
- Синтез и оптические свойства керамики YAG : Ce с высокой концентрацией церия
К. Е. Лукьяшин, А. В. Ищенко 1099
- Влияние дополнительного допирования твердого раствора Cu–Mn–Ce–O на каталитические свойства
И. В. Загайнов 1108
- Размерные эффекты в наночастицах бората железа FeBO₃
Н. И. Снегирёв, И. С. Любутин, С. В. Ягунов, М. А. Чуев, Н. К. Чумаков, О. М. Жигалина, Д. Н. Хмеленин, М. Б. Стругацкий 1114
- Влияние комплексных добавок на основе оксидов железа, кобальта, марганца и силиката натрия на спекание и свойства низкотемпературной керамики 3Y–TZP–Al₂O₃
Т. О. Оболкина, М. А. Гольдберг, О. С. Антонова, С. В. Смирнов, Ю. Б. Тютькова, А. А. Егоров, И. В. Смирнов, А. А. Коновалов, С. М. Баринов, В. С. Комлев 1120
- Кислородопроницаемый мембранный материал Bi_{1,4}Er_{0,6}Ru₂O₇–50 мас. % δ -Bi₂O₃, полученный кристаллизацией из частично расплавленного состояния
П. Е. Дергачева, И. В. Кульбакин, А. А. Ашмарин, Д. Д. Титов, С. В. Федоров 1126
- Низкотемпературный лазерный синтез пленок LiCoO₂ и WO₃ для электрохромного применения
Л. С. Паршина, О. А. Новодворский 1131
- Биологическая деградация желтого (белого) фосфора – вещества первого класса опасности
А. З. Миндубаев, Э. В. Бабынин, Е. К. Бадеева, С. Т. Минзанова, Л. Г. Миронова, Й. А. Акосах 1137
- Получение плотной керамики на основе алюмомагниевого шпинели путем формирования твердых растворов в системе MgAl₂O₄–Ga₂O₃
А. В. Ульянова, М. О. Сенина, Д. О. Лемешев 1143
- Синтез, фазовый состав и свойства керамических материалов AlMgB₁₄, полученных методом искрового плазменного спекания
П. Ю. Никитин, И. А. Жуков, М. С. Болдин, С. Н. Перевислов, В. Н. Чувильдеев 1150
- Получение и свойства модифицированных керамик ниобата калия-натрия
Е. Д. Политова, Г. М. Калева, А. В. Мосунов, Н. В. Садовская, Т. С. Ильина, Д. А. Киселев, В. В. Шварцман 1156
-

УДК 666,661,546,544,543

ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ “НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ”

© 2021 г. М. А. Севостьянов^а, *, А. С. Лысенков^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: cmakp@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2021 г.

После доработки 01.04.2021 г.

Принята к публикации 01.04.2021 г.

Приведены основные итоги Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии” следующих научных секций: наноматериалы и нанотехнологии, неорганические функциональные материалы, конструкционные материалы, биоматериалы и технологии, материалы и технологии для зеленой химии, новые материалы и технологии в нефтегазовой промышленности (газ, нефть, энергетика). В онлайн-режиме форума приняли участие более 700 ученых из России, Азербайджана, Белоруссии, Казахстана, Молдовы, Таджикистана, Узбекистана, Франции и Чехии, что способствовало возникновению не только национальных, но и международных контактов. На форуме было представлено 226 устных докладов, организованы лекции известных ученых. В ходе мероприятия прошли научные секции, круглые столы с участием представителей фондов, промышленности, научных журналов, форсайт-сессии, посвященные проблемам разработки новых материалов и их внедрения и освещения. Тематические направления, включенные в программу работы форума, позволили собрать на одной площадке представителей различных междисциплинарных научных групп, в сферу интересов которых входит создание материалов и их применение в различных отраслях экономики, а также представителей промышленных предприятий, заинтересованных в новейших разработках. Высокий уровень научной подготовки, продемонстрированный российскими и иностранными учеными на форуме, и широкое обсуждение полученных ими оригинальных и значимых результатов являются важным фундаментом для дальнейшего развития наук о материалах и внедрения перспективных технологий, успешной реализации важных приоритетных программ развития науки и технологии.

Ключевые слова: междисциплинарные связи, консорциумы с промышленностью

DOI: 10.31857/S0044457X21080250

Важной составляющей всех отраслей промышленности, строительства, энергетики, сельского хозяйства, медицины является разработка новых материалов и развитие перспективных технологий [1–4]. За последние годы достигнут огромный прогресс в области фундаментальных основ создания новых материалов и перспективных технологий, но остается необходимость подготовки более совершенных и специализированных материалов и технологий. Сегодня многие открытия, технологические решения возникают на стыке областей знаний, носят междисциплинарный характер [5–9].

Форум направлен на активизацию взаимодействия между учеными разных областей наук, формирование консорциумов с промышленностью, заинтересованных в фундаментальных основах создания и исследования новых материалов и развитии перспективных технологий. Материалы

– это ступени нашей цивилизации, а новые материалы – это трамплин для прыжка в будущее, меняющий облик нашего бытия. Новые материалы/материалы будущего – это основа всего окружающего материального мира. Перспективные технологии – это технологии, которые нашли широкое применение в различных сферах науки и техники [10].

Ключевой задачей форума является укрепление междисциплинарных связей в научном сообществе, содействие интеграции науки и промышленности в России по созданию новых материалов и перспективных технологий. Программа форума предполагала обсуждение фундаментальных основ по проблемам создания новых материалов, их применения в промышленности и производстве. В ходе мероприятия прошли научные секции, круглые столы с участием представителей фондов, промышленности, посвященные

разработке фундаментальных основ создания материалов и их внедрения [11].

Секция “*Наноматериалы и нанотехнологии*” включала методы синтеза наноматериалов, применение наноматериалов и нанопокровов в различных отраслях, нанотехнологическое оборудование, моделирование нанопроцессов и наноструктур.

Секция “*Экспериментальные методы исследования материалов и конструкций*” посвящена экспериментальному изучению характеристик и свойств материалов на различных структурных уровнях, особенностям получения и обработки экспериментальных данных; определению механических, физических и эксплуатационных характеристик узлов, агрегатов и элементов конструкций, прогнозированию поведения конструкций во время эксплуатации на основании экспериментальных данных.

Секция “*Биоматериалы и технологии*” охватывала клеточные технологии и тканевую инженерию в медицине, геномные и постгеномные технологии создания лекарственных средств, технологии биоинженерии, биомедицинские технологии, биосенсорные технологии, бионалитические устройства, фармакологию, биоматериалы и изделия из них.

Секция “*Конструкционные материалы*” содержала конструкционные материалы, используемые при производстве изделий, элементов сооружений, деталей машин, воспринимающих силовую нагрузку.

Секция “*Перспективные процессы в металлургии*” была посвящена обогащению и переработке рудного сырья, переработке техногенных отходов и вторичного сырья, теоретическим основам металлургических процессов, автоматизации и моделированию; производству металлов и сплавов, металлообработке.

Секция “*Неорганические функциональные материалы*” включала новые металлические, керамические, композиционные материалы, в том числе стекла, монокристаллы, пленки функционального назначения и иные неорганические материалы, обладающие уникальными электрофизическими, магнитными, оптическими и другими специальными свойствами, включая способы их получения и сферы дальнейшего применения.

Секция “*Органические функциональные материалы*” рассматривала новые подходы в органическом синтезе для получения сложных молекул; катализ в органическом синтезе; перспективные органические молекулы и материалы; органические и гибридные молекулярные системы.

Секция “*Аддитивные технологии*” была посвящена 3D-сканированию и компьютерному моделированию для аддитивного производства, инновационным материалам для 3D-печати, металличе-

ским порошковым композициям для аддитивного производства, в том числе новым методам получения порошковых материалов, инновационным методам аддитивного производства, постобработке и контролю качества.

Секция “*Здоровьесбережение населения: управленческие технологии*” была посвящена организационным технологиям здоровьесбережения в здравоохранении, социальной и научно-образовательной сферах, информационным технологиям здоровьесбережения, оценке эффективности клинических технологий сбережения здоровья.

Секция “*Новые материалы и технологии в нефтегазовой промышленности, газ, нефть, энергетика*” охватывала применение новых материалов и технологий в таких направлениях, как разведка газовых и нефтяных месторождений, проведение изысканий, бурение скважин, добыча нефти и газа, организация транспортировки добытых ресурсов, исследования керна и пластового флюида.

Секция “*Материалы и технологии для сельского хозяйства*” содержала поиск, развитие, расширение экологизированных и биологизированных технологических приемов производства сельскохозяйственной продукции; тканевые и клеточные биотехнологические технологии; геномные и постгеномные технологии создания биологически активных соединений и средств, токсикология культурных растений в рамках окружающей среды, биологически активные материалы и изделия из них для технологических решений по экологизации получаемой сельскохозяйственной продукции.

Секция “*Материалы и технологии для зеленой химии*” включала мягкие методы синтеза, новые реагенты, методы и технологии, используемые для очистки загрязненных природных и техногенных сред, биодизель, энергосбережение.

Круглые столы были посвящены различным проблемам развития научного комплекса и острым вопросам научного междисциплинарного взаимодействия и кооперации, фондам финансовой и организационной поддержки фундаментальных и поисковых научных исследований, наукометрии.

В рамках научных секций Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием “*Новые материалы и перспективные технологии*” представлены устные доклады высокого научного уровня по тематикам научных секций.

Форум стал ежегодным традиционным научным мероприятием по развитию новых материалов и перспективных технологий, а также междисциплинарных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Larry L.H., Julian R.J., Michael B.F.* New materials and technologies for healthcare. London: Imperial College Press, 2014. 511 p.
<https://doi.org/10.1016/j.ultrasmedbio.2013.09.027>
2. *Ashby M.* // Materials and Design. 2014. P. 180.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098205-2.00009-3>
3. *Карабасов Ю.С.* Новые материалы. М.: МИСИС, 2002. 736 с.
4. *Солнцев К.А., Банных О.А., Цветков Ю.В., Иевлев В.М.* // Природа. 2019. № 12. С. 3.
<https://doi.org/10.7868/S0032874X19120019>
5. *Matthews F.L., Rawlings R.D.* Composite Materials: Engineering and Science. London: Woodhead Publishing, 1999. 480 p.
<https://doi.org/10.1016/C2013-0-17714-8>
6. *Zagainov G.I., Lozino-Lozinski G.E.* Composite Materials in Aerospace Design. Netherlands: Springer, 1996. 445 p.
<https://doi.org/10.1007/978-94-011-0575-0>
7. *Cardarelli F.* Materials handbook. London: Springer, 2018. 2302 p.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-38925-7>
8. *Каблов Е.Н.* // Интеллект & Технологии. 2016. № 2. С. 41.
9. *Ashby M. F., Shercliff H., Cebon D.* Materials: engineering, science, processing and design. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2018. 806 p.
10. *Терещенко Г.Ф., Путилов А.В.* // Российский конгресс “Химическая промышленность на рубеже веков: итоги и перспективы” Докл. пленарного заседания. М., 1999.
11. *Журнал “Наука и жизнь”* [Электронный ресурс]. <https://www.nkj.ru/prtnews/39904/>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 666.3:546.32'41'226'185

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$

© 2021 г. Т. В. Сафронова^{a, *}, М. М. Ахмедов^b, Т. Б. Шаталова^a, С. А. Тихонова^a, Г. К. Казакова^a

^aМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^bРоссийский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство),
Садовническая ул., 33, стр. 1, Москва, 117997 Россия

*e-mail: t3470641@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 11.02.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2021 г.

Керамика в системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ была получена из порошковых смесей, приготовленных из гидросульфата калия $KHSO_4$ и гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ при заданных мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1$ и $6/1$. Порошковые смеси готовили в ацетоне в условиях механической активации с использованием планетарной мельницы. После гомогенизации фазовый состав порошковых смесей включал монетит $CaHPO_4$, сингенит $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и гидроксиапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. После обжига в интервале температур $700-900^\circ C$ фазовый состав керамики, изготовленной из порошковых смесей, включал калийзамещенный трикальцийфосфат $Ca_{10}K(PO_4)_7$ и кальциолангбейнит $K_2Ca_2(SO_4)_3$, а при мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$ и $6/1$ еще и сульфат калия K_2SO_4 . Керамические материалы, фазовый состав которых включает кальциолангбейнит $K_2Ca_2(SO_4)_3$ и калийзамещенный трикальцийфосфат $Ca_{10}K(PO_4)_7$, могут быть использованы в качестве резорбируемого пористого материала при лечении дефектов костной ткани методами регенеративной медицины или как матрица при создании люминесцентных/термолюминесцентных материалов. Керамические материалы в системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ были получены впервые, поэтому необходимы дополнительные исследования, определяющие оптимальное соотношение фаз для указанных областей применения.

Ключевые слова: гидроксиапатит, гидросульфат калия, монетит, сингенит, кальциолангбейнит, калийзамещенный трикальцийфосфат

DOI: 10.31857/S0044457X21080249

ВВЕДЕНИЕ

Пористые неорганические матрицы, состоящие из биосовместимых биорезорбируемых фаз, представляют особый интерес для развития методов регенеративной медицины, направленных на лечение дефектов костной ткани [1]. Следует упомянуть следующие биосовместимые и биорезорбируемые фазы керамических материалов: гидроксиапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, структура которого включает катионные и анионные замещения; трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$; пирофосфат кальция $Ca_2P_2O_7$; тромелит $Ca_4P_6O_{19}$; полифосфат кальция $Ca(PO_3)_2$; натрий- и калий-замещенные трикальцийфосфаты $Ca_{10}Na(PO_4)_7$ и $Ca_{10}K(PO_4)_7$; калиевый $KCaPO_4$ и натриевый $NaCaPO_4$ ренаниты; двойные пирофосфаты кальция/калия $CaK_2P_2O_7$ и кальция/натрия $CaNa_2P_2O_7$; силикат кальция $CaSiO_3$; аморфные фазы в системах, содержащих оксиды-стеклообразователи P_2O_5 и SiO_2 ; карбонат кальция $CaCO_3$; сульфат кальция ангидрит $CaSO_4$.

Выбор системы $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ для создания резорбируемой керамики был обусловлен тем, что данной оксидной системе принадлежат такие резорбируемые и биосовместимые фазы, как калийзамещенный трикальцийфосфат $Ca_{10}K(PO_4)_7$, калиевый ренанит $KCaPO_4$ и сульфат кальция ангидрит $CaSO_4$. Все эти фазы относятся к биорезорбируемым и биосовместимым, поскольку при их медленном растворении выделяются биосовместимые катионы и анионы. Следует ограничивать содержание калиевого ренанита $KCaPO_4$ в керамическом материале, предназначенном для имплантирования, поскольку гидролиз данного минерала приводит к повышению pH среды выше нейтрального значения [2]. Была получена и исследована керамика на основе сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$ для костных имплантатов [3–5]. Фаза сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$, обладающего способностью к медленному растворению [6], как правило, вводится с целью управления пределом и скоростью резорбции керамического композиционного ма-

териала, предназначенного для лечения (временной компенсации) дефекта костной ткани в процессе ее восстановления [7]. В научной литературе рассмотрено создание керамических композитов сульфат кальция ангидрит/фосфат кальция для использования в качестве костных имплантатов [8, 9].

В работах [10, 11] термическая устойчивость сульфата кальция $CaSO_4$ указывается как возможная в интервале температур 1000–1400°C. При получении керамики, содержащей сульфат кальция $CaSO_4$ и трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$, температура обжига, после которого фазовый состав не включал бы токсичного для организма оксида кальция CaO , указана как 1050°C [9]. Отмечается, что присутствие других солей или фаз снижает термическую устойчивость сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$ [6]. Таким образом, необходимо применение низкотемпературных спекающих добавок при получении керамических композиционных материалов, в состав которых планируется введение фазы сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$. Керамика на основе сульфата кальция ангидрита была получена с использованием спекающей добавки, представляющей собою измельченное стекло в системе $SiO_2-Na_2O-P_2O_5-CaO$ [12].

Практически во всех статьях, посвященных получению керамики на основе сульфата кальция ангидрита $CaSO_4$, в качестве исходного был использован порошок полуводного гипса $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ [13, 14], доступный как коммерческий реактив. Из порошка $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$, обладающего вяжущими свойствами, с помощью порошковой 3D-печати формовали пористый предкерамический полуфабрикат, который затем обжигали [15].

Известны способы получения керамических материалов, фазовый состав которых формируется благодаря протеканию гетерофазных взаимодействий при термообработке [16]. При получении керамики на основе фосфатов кальция были, например, использованы порошковые смеси гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и пирофосфата кальция $Ca_2P_2O_7$, способные вступать в гетерофазное взаимодействие с образованием трикальцийфосфата $Ca_3(PO_4)_2$ при нагревании (700–800°C) до начала уплотнения [17]. В настоящей работе планировали получить керамику в системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$, используя в качестве исходных компонентов порошки гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (источника оксидов кальция и фосфора) и гидросульфата калия $KHSO_4$ (источника оксидов калия и серы), обладающего низкой температурой плавления ($t_{пл} = 210^\circ C$). Присутствие расплава, образующегося при относительно низкой температуре, позволяло предположить и возможность спекания по жидкофазному механизму, и формирование заданного фазового состава керамики в системе $K_2O-CaO-SO_3-$

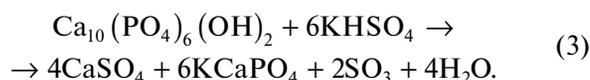
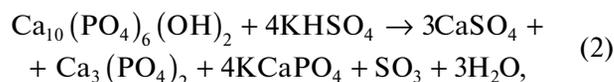
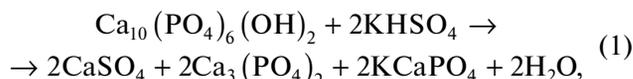
P_2O_5 вследствие гетерофазного взаимодействия компонентов порошковой системы. К сожалению, информация об этой системе в научной литературе представлена ограниченно [18], поэтому при планировании эксперимента мы опирались на известные данные о системах, относящихся к системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$, таких как $CaO-P_2O_5$ [19], $CaO-K_2O-P_2O_5$ [20] и $K_2SO_4-CaSO_4$ [21, 22].

Целью настоящей работы было получение керамического композиционного материала в системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ на основе порошковых смесей, включающих гидроксиапатит кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и гидросульфат калия $KHSO_4$ в различных мольных соотношениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

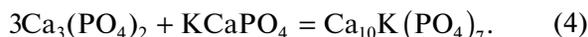
Порошковые смеси для получения керамики готовили из гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (CAS № 1306-06-5, puriss. p.a. $\geq 90\%$, Riedel-deHaen, Sigma-Aldrich Laborchemikalien, 04238, lot 70080, Германия) и гидросульфата калия $KHSO_4$ (ГОСТ 4223-75, Россия). Гидросульфат калия $KHSO_4$ ($t_{пл} = 210^\circ C$), при нагревании превращающийся в пиросульфат калия $K_2S_2O_7$ ($t_{пл} = 420^\circ C$) [23], рассматривали при планировании эксперимента как компонент, способный выступать в роли добавки, обеспечивающей протекание жидкофазного спекания (включая плавление, смачивание, растекание, перегруппировку), а также способный вступать в гетерофазную реакцию, в результате которой формируется заданный фазовый состав.

Количество компонентов в исходной порошковой смеси рассчитывали по следующим реакциям, предполагая возможность их протекания при нагревании:



Эти реакции были использованы для расчета состава исходных смесей исходя из предположения, что взаимодействие гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и гидросульфата калия $KHSO_4$ (пиросульфата калия $K_2S_2O_7$) при обжиге приведет к формированию керамического материала, включающего биосовместимые фазы, такие как сульфат кальция $CaSO_4$, трикальцийфосфат $Ca_3(PO_4)_2$ и калиевый ренанит $KCaPO_4$. Допускали, что взаимодействие трикальцийфосфата

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и калиевого ренанита KCaPO_4 может приводить к образованию калийзамещенного трикальцийфосфата $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$:



Ожидаемый фазовый состав образцов керамики на основе порошковых смесей, состав которых был рассчитан с использованием реакций (1)–(3), а мольные соотношения $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ заданы как 2/1, 4/1 и 6/1, представлен на рис. 1.

Порошки гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и гидросульфата калия KHSO_4 , взятые в заданных соотношениях, мелющие тела из диоксида циркония и ацетон (ГОСТ 2603-79) были помещены в емкости из диоксида циркония. Затем емкости с порошками, мелющими телами и ацетоном закрывали и закрепляли в планетарной мельнице. Обработку порошковых смесей проводили в течение 15 мин в планетарной мельнице при соотношении порошок : мелющие тела = 1 : 5 при скорости вращения 500 об./мин.

После завершения обработки в планетарной мельнице порошковые смеси сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч. После сушки порошковые смеси пропускали через сито с размером ячеек 200 мкм. Из полученных порошковых смесей на ручном прессе Carver Laboratory Press model (США) изготавливали компактные порошковые заготовки в форме дисков диаметром 12 мм и высотой 2–3 мм при удельном давлении прессования 100 МПа без использования временного технологического связующего. Сформованные порошковые заготовки обжигали в печи при температурах в интервале 700–900°C (скорость нагрева 5 град./мин, выдержка при заданной температуре 2 ч, охлаждение вместе с печью).

Линейную усадку и геометрическую плотность образцов керамики определяли, измерив их массу и размеры (с точностью ± 0.05 мм) до и после обжига.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых смесей после обработки в условиях механической активации и образцов после обжига проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для проведения фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF2 [24], а также программу Match!3 (<https://www.crystalimpact.com/>).

Синхронный термический анализ выполняли на термоанализаторе Netzsch STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия) при скорости нагревания 10 град./мин. Масса образца составляла не менее 10 мг. Исследование состава образующейся при разложении образцов газовой фазы проводили при помощи квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия), совмещенного с термоанализатором Netzsch STA 409

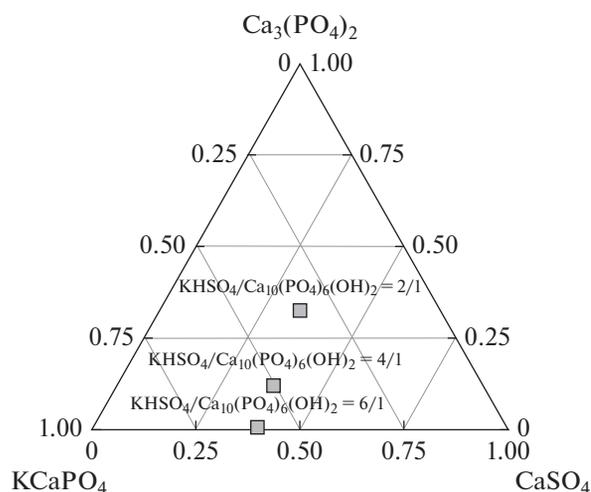


Рис. 1. Ожидаемый фазовый состав (мол. д.) образцов керамики на основе порошковых смесей, содержащих гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и гидросульфат калия KHSO_4 при мольных соотношениях $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1$ и $6/1$.

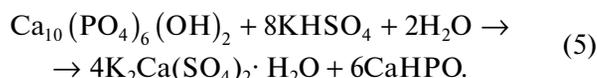
PC Luxx. Масс-спектры записывали для массовых чисел 18 (H_2O) и 64 (SO_2).

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия; автоэмиссионный источник); съемку осуществляли при ускоряющем напряжении 3–20 кВ во вторичных электронах (детектор SE2). На поверхность образцов напыляли слой хрома (до 10 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА (рис. 2), в процессе гомогенизации в среде ацетона при использовании планетарной мельницы в порошковых смесях, в которых мольное соотношение $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ составляло 2/1, 4/1 и 6/1, несмотря на использование ацетона в качестве среды дезагрегации и гомогенизации, произошло взаимодействие компонентов и изменение фазового состава. После обработки в планетарной мельнице порошковые смеси включали следующие компоненты: сингенит $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, монетит CaHPO_4 и гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Формирование такого фазового состава происходило в результате взаимодействия компонентов исходной порошковой смеси, которое может быть отражено реакцией:



Сопоставление реакций (1)–(3) и (5) свидетельствует о том, что мольное соотношение

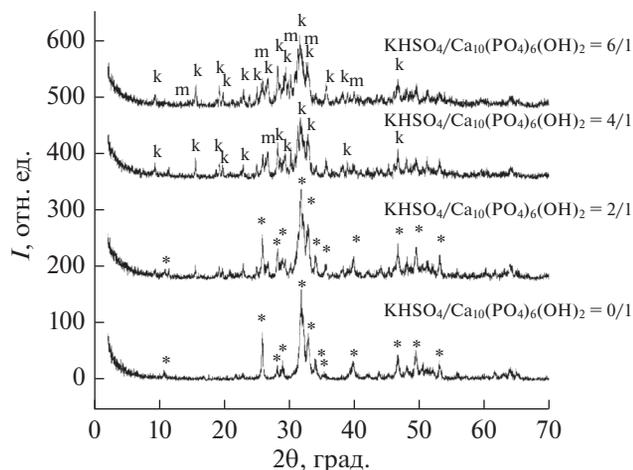


Рис. 2. Данные РФА порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 0/1, 2/1, 4/1$ и $6/1$. * – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, PDF-Card 9-432; m – $CaHPO_4$, PDF-Card 9-80; k – $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, PDF-Card 74-2423.

$KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, заданное для порошковых смесей как 2/1, 4/1 и 6/1, отличается от мольного соотношения $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (8/1) для реакции (5). Гидросульфат калия $KHSO_4$ в подготовленных смесях относительно реакции (5) взят в недостатке. Вода, необходимая для образования сингенита $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, частично поступала из исходных солей как в результате протекания реакции, так и будучи адсорбированной поверхностью частиц исходных порошков. Некоторое количество воды могло также поступать из ацетона, использованного в настоящем эксперименте и доступного на рынке в качестве коммерческого реагента. На рис. 3 представлены соотношения фаз, возможные при протекании реакции (5) в исследуемых смесях.

На рис. 4 представлены микрофотографии порошковых смесей после гомогенизации в ацетоне в планетарной мельнице при мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, заданных как 2/1, 4/1, 6/1. На микрофотографиях можно видеть частицы с формой, близкой к изометрической, размером не более 100 нм, а также частицы в форме небольших игольчатых кристаллов длиной 100–500 нм. Кристаллы сингенита $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ могут иметь подобную игольчатую форму [25]. Форма образовавшихся кристаллов монетита $CaHPO_4$ близка к форме частиц исходного гидроксиапатита, на поверхности которого происходит его образование в условиях механической активации при взаимодействии солей кислой ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$) и основной природы

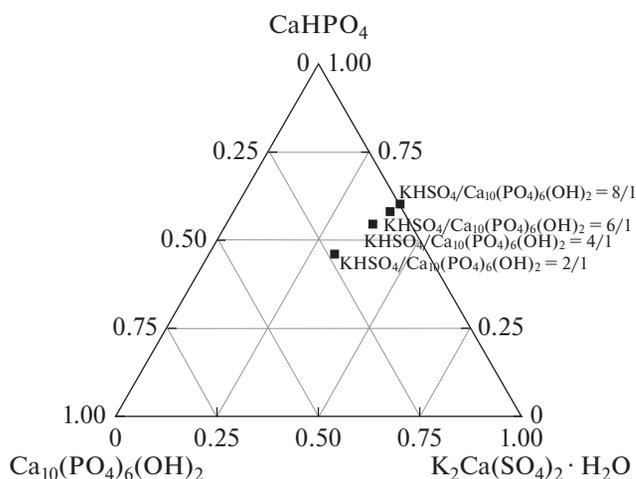
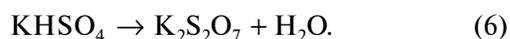


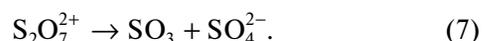
Рис. 3. Расчетный фазовый состав (мол. д.) порошковых смесей после протекания реакции (5) между $KHSO_4$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Мольные соотношения исходных компонентов в порошковых смесях указаны на рисунке.

($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) при механической активации в ацетоне [26].

На рис. 5 представлены данные термического анализа для исходных порошков и порошковых смесей, подготовленных в условиях механической активации в ацетоне. Общая потеря массы при нагревании до $1000^\circ C$ составила: для гидроксиапатита кальция – 4%; для гидросульфата калия – 32%; для порошковых смесей с мольными соотношениями компонентов $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1 - 6\%; 4/1 - 12\%; 6/1 - 13\%$. Изменение массы порошка гидроксиапатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ обусловлено удалением адсорбированной воды в интервале $45-180^\circ C$ с пиком на кривой ионного тока для $m/Z = 18$ при $100^\circ C$ (рис. 6). Кривая, отражающая изменение массы гидросульфата калия $KHSO_4$, имеет несколько ступеней. До $500^\circ C$ изменение массы обусловлено удалением как адсорбированной, так и химически связанной воды. А выше $500^\circ C$ изменение массы может быть обусловлено выделением оксидов серы (в эксперименте ионный ток фиксировали для $m/Z = 64$, что соответствует выделению SO_2). В интервале температур $170-500^\circ C$ присутствует широкий пик сложной формы, который отражает превращение гидросульфата $KHSO_4$ в пиросульфат калия $K_2S_2O_7$ (реакция (6)) [27, 28]:



При нагревании выше $500^\circ C$, по данным [27], возможно протекание реакции (7):



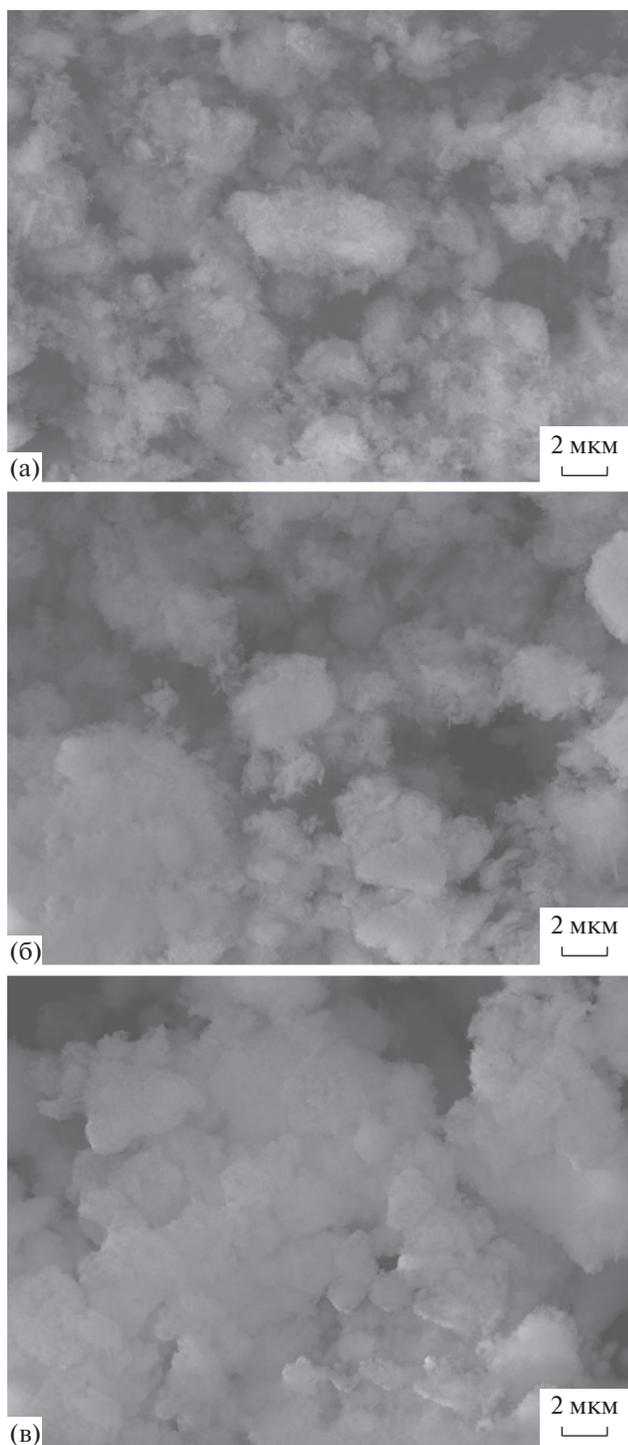


Рис. 4. Микрофотографии порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1$ (а), 4/1 (б), 6/1 (в).

Выделение SO_2 , который рассматривается как дублер SO_3 , для гидросульфата калия KHSO_4 за-

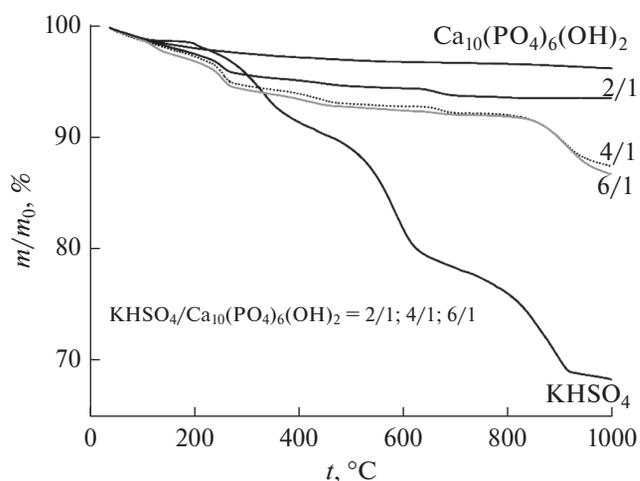
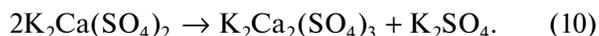


Рис. 5. Данные термического анализа исходных порошков и порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1, 6/1$.

фиксировано на кривой ионного тока для $m/Z = 64$ (SO_2) выше 400°C (рис. 7).

Зависимости массы порошковых смесей от температуры отличаются от кривых для исходных компонентов. Изменение массы порошковых смесей с различным мольным соотношением исходных компонентов в значительной степени обусловлено потерей адсорбированной воды, а также разложением образовавшихся при обработке в планетарной мельнице минералов, а именно сингенита $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\sim 250^\circ\text{C}$, реакция (8)) [29] и монетита CaHPO_4 ($\sim 400^\circ\text{C}$, реакция (9)) [26]. Согласно [29], синтетический сингенит подвергается дегидратации и разложению (реакция (10)) при нагревании выше 240°C :



Таким образом, можно предположить, что в порошковых смесях после 400°C присутствуют следующие компоненты: не вступивший в реакцию при механической активации гидроксипатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; пиррофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, образовавшийся в результате термической конверсии монетита CaHPO_4 ; кальциолангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ и сульфат калия K_2SO_4 , образовавшиеся из сингенита $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При повышении температуры данные компоненты взаимодействуют друг с другом и формируют фазовый состав керамических материалов.

Изменение массы в интервалах $620\text{--}750^\circ\text{C}$ для порошковой смеси с мольным соотношением

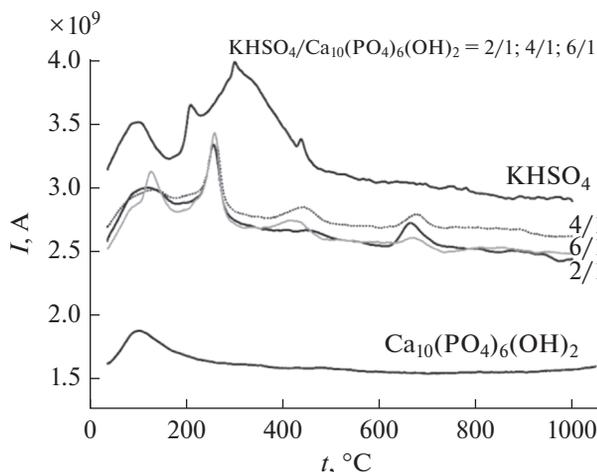


Рис. 6. Зависимость ионного тока для $m/Z = 18$ (соответствует H_2O) для исходных порошков и порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$.

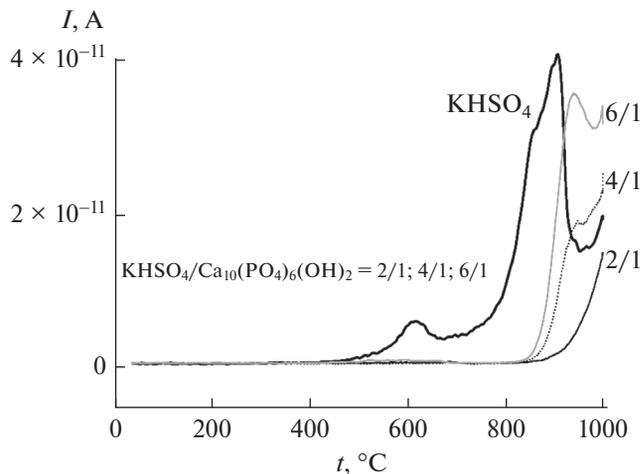
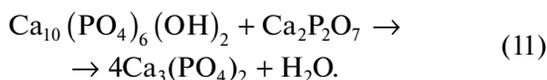


Рис. 7. Зависимость ионного тока для $m/Z = 64$ (соответствует SO_2) для исходных порошков и порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$.

$KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 630-740^\circ C$ для порошковой смеси с мольным соотношением $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$ и $635-730^\circ C$ для порошковой смеси с мольным соотношением $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 6/1$ обусловлено выделением воды (рис. 6), которая, по всей видимости, формируется в результате протекания реакции (11). Степень на кривой изменения массы для порошковой смеси с мольным соотношением $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 6/1$ практически незаметна (рис. 5), а интервал выделения воды наименьший (рис. 6), поскольку в этом порошке после обработки в условиях механической активации количество не вступившего в реакцию гидроксипатита кальция минимальное (рис. 3):

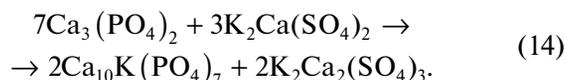
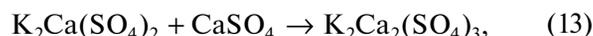
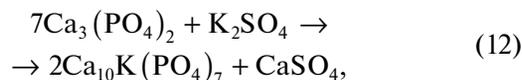


Заметная потеря массы порошковых смесей с мольными соотношениями $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$ и $6/1$ наблюдается выше $830^\circ C$ (рис. 5). Уменьшение массы порошковых смесей с мольными соотношениями $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$ и $6/1$ на 5 и 6% соответственно обусловлено выделением оксидов серы (зафиксировано для $SO_2, m/Z = 64$, рис. 7). Для порошковой смеси $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1$ температура начала выделения оксида серы составляет $865^\circ C$, для порошковой смеси $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1 - 850^\circ C$, а для смеси $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 6/1 - 830^\circ C$ (рис. 7). Выделение SO_2 , по всей видимости, связано с возможным испарением и разложением сульфата калия из расплава, поскольку значения данных температур близки к

температуре эвтектики ($867^\circ C$) в системе $CaSO_4-K_2SO_4$ [21].

Фазовый состав керамики (рис. 8) на основе порошковой смеси $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ с мольным соотношением $2/1$ после обжига в интервале температур $700-900^\circ C$ был представлен калийзамещенным трикальцийфосфатом $Ca_{10}K(PO_4)_7$, на основе порошковых смесей с мольным соотношением $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$ и $6/1 -$ калийзамещенным трикальцийфосфатом $Ca_{10}K(PO_4)_7$, кальциолангбейнитом (двойным сульфатом калия и кальция) $K_2Ca_2(SO_4)_3$ и сульфатом калия K_2SO_4 .

Образование фазы кальциолангбейнита $K_2Ca_2(SO_4)_3$ и сульфата калия K_2SO_4 из $K_2Ca(SO_4)_2$ при нагревании может быть отражено реакцией (10), фаз калийзамещенного трикальцийфосфата $Ca_{10}K(PO_4)_7$ и кальциолангбейнита $K_2Ca_2(SO_4)_3 -$ реакциями (12) и (13) или реакцией (14):



На рис. 9 представлено количественное соотношение фаз (мас. %) в керамике из порошковых смесей, подготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$ после обжига при $900^\circ C$. Количественное соот-

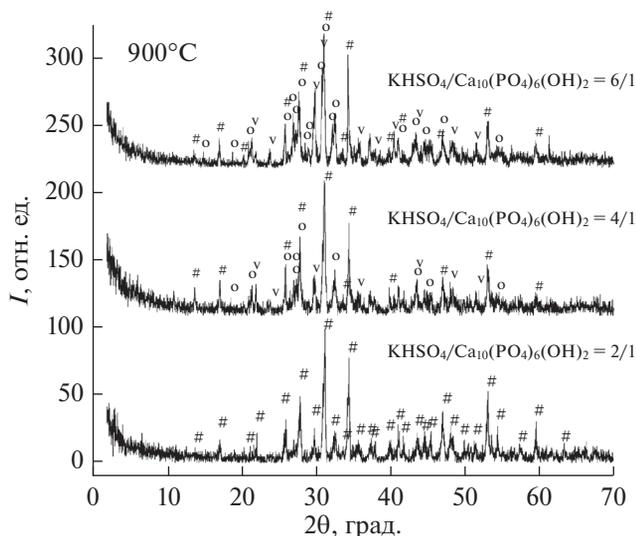


Рис. 8. Данные РФА керамики из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1, 6/1$, после обжига при 900°C : # – $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ (карточка PDF 45-138); o – $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (карточка PDF 20-867); v – K_2SO_4 , (карточка PDF 5-613).

ношение фаз было определено с помощью программы Match!3, <https://www.crystalimpact.com/>. Этот рисунок наглядно показывает, что фазовый состав полученных керамических материалов представлен преимущественно двумя фазами – калийзамещенным трикальцийфосфатом $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ и кальциолангбейнитом $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$. Биосовместимость и резорбируемость калийзамещенного трикальцийфосфата $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ известна из литературы [30]. Кальциолангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ применяли ранее как матрицу для создания люминесцентных/термолюминесцентных материалов при допировании европием Eu или медью Cu [31, 32]. Образование кальциолангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ возможно при производстве цементного клинкера [22]. Стекла в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ рассматривали как возможный компонент минеральных удобрений [18]. Кальциолангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ входит в состав цемента MTA-Angelus® (<https://www.angelusdental.com/>), предназначенного для лечения зубов [33], что, как можно предположить, указывает на биосовместимость этого минерала. Тем не менее необходимо провести дополнительные исследования биосовместимости *in vitro* и *in vivo* керамических материалов, содержащих в значительном количестве фазу кальциолангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$.

На рис. 10 представлена зависимость от температуры диаметра образцов порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях

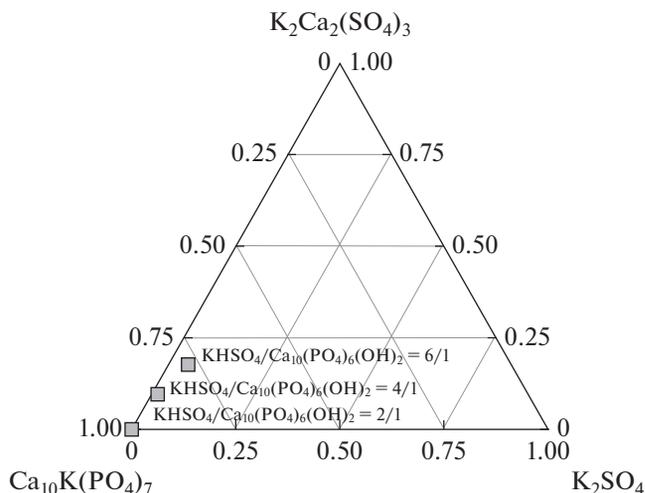


Рис. 9. Фазовый состав керамики (мас. %) из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1, 6/1$, после обжига при 900°C . Используются данные о количественном соотношении фаз, полученные с использованием программы Match!3 (<https://www.crystalimpact.com/>).

$\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1, 6/1$. Для образца порошковой смеси с мольным соотношением $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1$ усадка составила 27%, для образца с $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 4/1$ усадка после обжига при 900°C составила 23%, для образца с мольным соотношением $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 6/1$ усадка составила 21%. Данные о фазовом составе полученных образцов указывают (из-за присутствия K_2SO_4 или эвтектики (867°C) в системе $\text{CaSO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$ [21]) на возможность спекания по жидкофазному механизму. При этом выделение оксидов серы при обжиге выше температуры эвтектики (867°C) в системе $\text{CaSO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$ для порошковых смесей с мольным соотношением $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 4/1$ и $6/1$ несколько препятствует уплотнению (рис. 7). Достигнутая плотность 2.4, 2.1 и 2.0 $\text{г}/\text{см}^3$ (рис. 11) для образцов керамики из порошков, приготовленных при мольном соотношении $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1, 4/1$ и $6/1$ соответственно, после обжига при 900°C значительно меньше, чем расчетная плотность для кальциолангбейнита $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ (2.74 $\text{г}/\text{см}^3$ [34]) или для калийзамещенного трикальцийфосфата $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$ (3.11 $\text{г}/\text{см}^3$ [35]). Внешний вид образца керамики из порошка, приготовленного при мольном соотношении $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 6/1$ (рис. 10), имеет шероховатую поверхность, которая вполне могла сформироваться при выделении газообразного продукта.

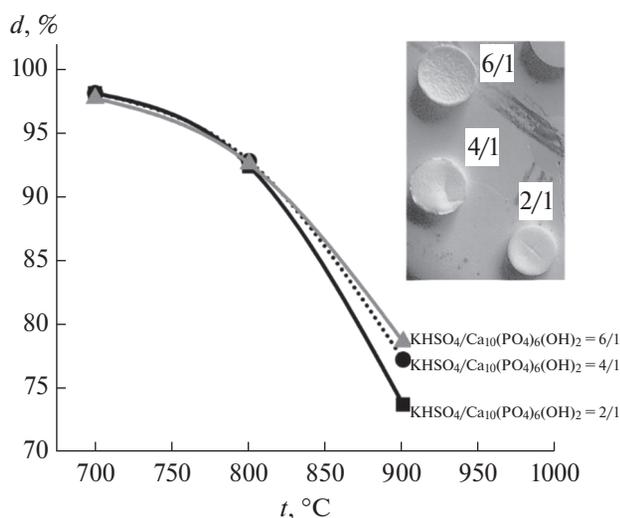


Рис. 10. Зависимость от температуры обжига диаметра образцов керамики из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$.

На рис. 12 представлены микрофотографии сколов образцов керамики из порошковых смесей, подготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1$ (а, б), $4/1$ (в, г), $6/1$ (д, е), после обжига при $900^\circ C$. Микроструктура образцов керамики в системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ существенным образом зависит от состава использованных порошковых смесей. При относительно малом увеличении видно, что образцы керамики из порошковой смеси, приготовленной в условиях механической активации в ацетоне при мольном соотношении $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1$, обладают пористостью с размером пор $3-10$ мкм (рис. 12а). Образцы керамики из порошковой смеси, подготовленной в условиях механической активации в ацетоне при мольном соотношении $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$, обладают пористостью с размером пор $20-60$ мкм (рис. 12в). А образцы керамики из порошковых смесей, подготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольном соотношении $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 6/1$ вообще выглядят не спеченными (рис. 12д, 12е).

Размеры зерен в керамике на основе порошковой смеси с мольным соотношением $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1$ составляют $0.2-0.5$ мкм, на основе порошковой смеси с мольным соотношением $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 4/1$ — $0.5-1$ мкм, а с мольным соотношением $6/1$ — от $0.5-2$ до 10 мкм.

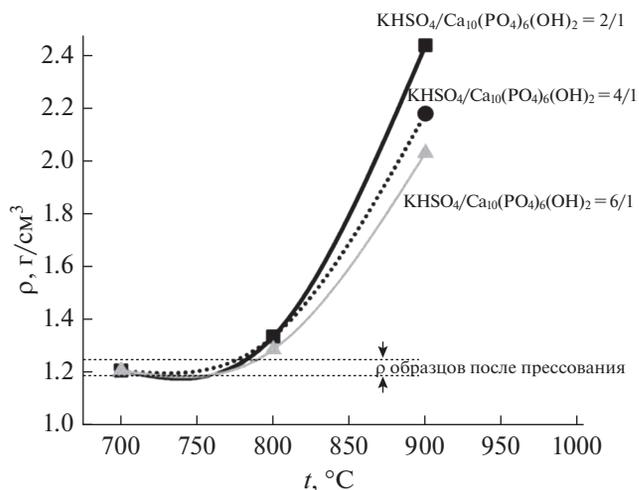


Рис. 11. Зависимость от температуры обжига плотности образцов керамики из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 2/1, 4/1, 6/1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для получения керамики в системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ были использованы обработанные в ацетоне в условиях механической активации в планетарной мельнице порошковые смеси, приготовленные из гидроксипатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (источника оксидов кальция и фосфора) и гидросульфата калия $KHSO_4$ (источника оксидов калия и серы) при различных мольных соотношениях $KHSO_4/Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, заданных как $2/1, 4/1$ и $6/1$. При проведении настоящего исследования впервые была установлена возможность протекания химической реакции в условиях механической активации в ацетоне между гидроксипатитом кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и гидросульфатом калия $KHSO_4$ с образованием сингенита $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ и монетита $CaHPO_4$. Данные термического и рентгенофазового анализа позволяют утверждать, что формирование фазового состава керамических материалов в системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ из подготовленных порошковых смесей происходит при нагревании в результате взаимодействия гидроксипатита кальция $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, пиррофосфата кальция $Ca_2P_2O_7$, кальциолангбейнита $K_2Ca_2(SO_4)_3$ и сульфата калия K_2SO_4 . Получены образцы керамики, фазовый состав которых представлен в основном калийзамещенным трикальцийфосфатом $Ca_{10}K(PO_4)_7$ и кальциолангбейнитом $K_2Ca_2(SO_4)_3$. Образующийся в результате термического разложения сингенита $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ сульфат калия K_2SO_4 ($t_{пл} = 1069^\circ C$, $t_{эвт} = 867^\circ C$ в системе $K_2SO_4-Ca_2SO_4$) может быть рассмотрен как спекающая добавка, позволяющая

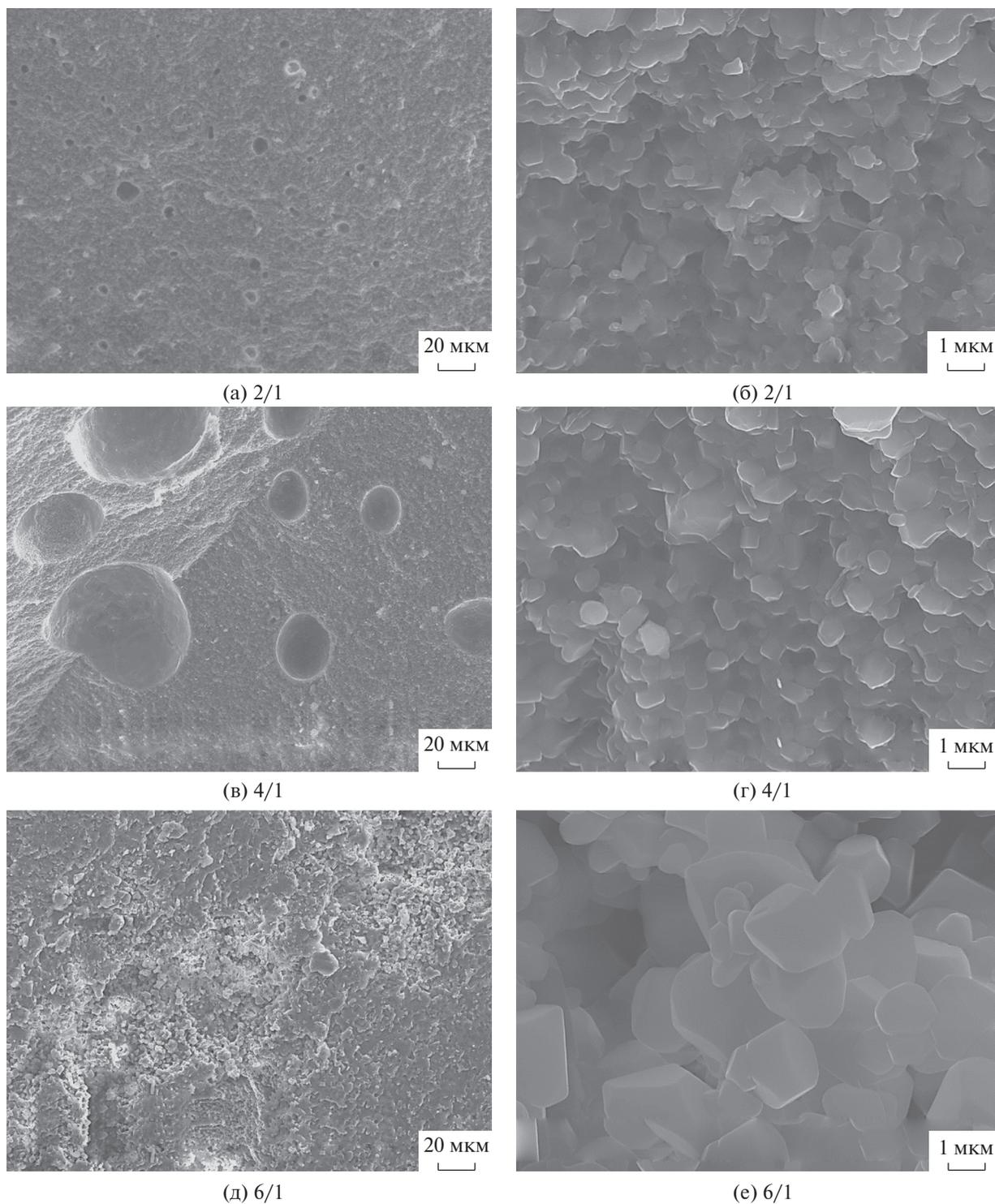


Рис. 12. Микрофотографии сколов образцов керамики из порошковых смесей, приготовленных в условиях механической активации в ацетоне при мольных соотношениях $\text{KHSO}_4/\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 = 2/1$ (а, б), $4/1$ (в, г), $6/1$ (д, е), после обжига при 900°C .

получать керамику при относительно невысокой (900°C) температуре обжига. Керамические материалы, фазовый состав которых включает кальцийлангбейнит $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ и калийзамещенный три-

кальцийфосфат $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, могут быть использованы в качестве резорбируемой пористой матрицы при лечении дефектов костной ткани методами регенеративной медицины или как ос-

нова люминесцентных/термолюминесцентных материалов. Керамические материалы в системе $K_2O-CaO-SO_3-P_2O_5$ были получены впервые, поэтому необходимы дополнительные исследования, определяющие оптимальное соотношение фаз для указанных областей применения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00550).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы подтверждают отсутствие конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Т.В. Сафронова сформулировала цель, подготовила план эксперимента, написала текст статьи; М.М. Ахмедов предложил идею, синтезировал образцы, провел расшифровку данных РФА; Т.Б. Шаталова выполнила термический анализ и его интерпретацию, С.А. Тихонова и Г.К. Казакова провели электронно-микроскопические исследования синтезированных порошков и образцов керамических материалов. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pina S., Ribeiro V.P., Marques C.F. et al. // *Materials*. 2019. V. 12. № 11. P. 1824. <https://doi.org/10.3390/ma12111824>
2. Orlov N.K., Putlayev V.I., Evdokimov P.V. et al. // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 5. P. 500. [Орлов Н.К., Путляев В.И., Евдокимов П.В. и др. // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54. № 5. С. 523.] <https://doi.org/10.1134/S0020168518050096>
3. Chang M.P., Hsu H.C., Tuan W.H. et al. // *J. Med. Biol. Eng.* 2017. V. 37. № 6. P. 879. <https://doi.org/10.1007/s40846-017-0253-1>
4. Zhou J., Gao C., Feng P. et al. // *J. Porous Mater.* 2015. V. 22. № 5. P. 1171. <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9993-x>
5. Chang H.Y., Chen Y.C., Hsu P.Y. et al. // *Adv. Powder Technol.* 2020. V. 31. № 10. P. 4180. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.08.023>
6. Freyer D., Voigt W. // *Monatsh. Chem.* 2003. V. 134. № 5. P. 693. <https://doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3>
7. Zhou J., Yuan F., Peng S. et al. // *Appl. Sci.* 2016. V. 6. № 12. P. 411. <https://doi.org/10.3390/app6120411>
8. Yang D., Yang Z., Li X. et al. // *Ceram. Int.* 2005. V. 31. № 7. P. 1021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.10.016>
9. Yang Z., Yang D.A., Zhao H. // *Key Eng. Mater.* 2007. V. 336. P. 1635. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.336-338.1635>
10. Ostroff A.G., Sanderson R.T. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1959. V. 9. № 1. P. 45. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80009-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80009-9)
11. Collier N.C. // *Ceramics-Silikaty*. 2016. V. 60. № 4. P. 338. <https://doi.org/10.13168/cs.2016.0050>
12. Chang M.P., Tsung Y.C., Hsu H.C. et al. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 1. P. 1155. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.043>
13. Kuo S.T., Wu H.W., Tuan W.H. et al. // *J. Mater. Sci: Mater. Med.* 2012. V. 23. № 10. P. 2437. <https://doi.org/10.1007/s10856-012-4704-5>
14. Hsu P.Y., Chang M.P., Tuan W.H. et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 8. P. 8934. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.088>
15. Dikici B.A., Dikici S., Karaman O. et al. // *Biocybern. Biomed. Eng.* 2017. V. 37. № 4. P. 733. <https://doi.org/10.1016/j.bbe.2017.08.007>
16. Iqbal Y., Lee W.E. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. № 12. P. 3584. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02282.x>
17. Safronova T., Putlayev V., Shekhirev M. // *Powder Metall. Met. Ceram.* 2013. V. 52. № 5-6. P. 357. <https://doi.org/10.1007/s11106-013-9534-6>
18. Ghosh K., Das Mohapatra G.K., Soodbiswas N. // *Phys. Chem. Glasses*. 2003. V. 44. № 4. P. 313. <https://www.ingentaconnect.com/content/sgt/pcg/2003/00000044/00000004/art00010>
19. Ding G.H., Xie W., Jung I.H. et al. // *Acta Phys.-Chim. Sin.* 2015. V. 31. № 10. C. 1853. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201508121>
20. Sandström M.H., Boström D. // *J. Chem. Thermodyn.* 2008. V. 40. № 1. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.06.006>
21. Rowe J.J., Morey G.W., Hansen I.D. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1965. V. 27. № 1. P. 53. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80189-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80189-0)
22. Arceo H.B., Glasser F.P. // *Cem. Concr. Res.* 1990. V. 20. № 6. P. 862. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90047-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90047-2)
23. Eriksen K.M., Fehrmann R., Hatem G. et al. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. № 25. P. 10771. <https://doi.org/10.1021/jp9537441>
24. ICDD (2010). PDF-4+ 2010 (Database), edited by Dr. Soorya Kabekkodu, International Centre for Diffraction

- tion Data. Newtown Square. PA. USA. <http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
25. *Matović V., Erić S., Kremenović A. et al.* // J. Cult. Herit. 2012. V. 13. № 2. P. 175. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2011.09.003>
26. *Safronova T.V., Sadilov I.S., Chaikun K.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1088. [Сафронова Т.В., Садиков И.С., Чайкун К.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 916.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619090171>
27. *Fehrmann R., Hansen N.H., Bjerrum N.J.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. № 26. P. 4009. <https://doi.org/10.1021/ic00168a038>
28. *Diosa J.E., Vargas R.A., Mina E. et al.* // Phys. Status Solidi B. 2000. V. 220. № 1. P. 641. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(200007\)220:1<641::AID-PSSB641>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-3951(200007)220:1<641::AID-PSSB641>3.0.CO;2-X)
29. *Kloprogge J.T., Ding Z., Martens W.N. et al.* // Thermochim. Acta. 2004. V. 417. № 1. P. 143. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.12.001>
30. *Radetzki F., Wohlrab D., Zeh A. et al.* // Biomed. Mater. Eng. 2011. V. 21. № 5-6. P. 307. <https://doi.org/10.3233/BME-2012-0678>
31. *Pandey A., Sonkawade R.G., Sahare P.D.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. V. 35. № 21. P. 2744. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/21/309>
32. *Sahare P.D., Bakare J.S., Dhole S.D. et al.* // Radiat. Meas. 2012. V. 47. № 11-12. P. 1083. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.10.003>
33. *Garcia A., de Lima Machado M.E., Britto M.L.B. et al.* // J. Health. Sci. Inst. 2011. V. 29. № 2. P. 89. https://www.unip.br/presencial/comunicacao/publicacoes/ics/edicoes/2011/02_abr-jun/V29_n2_2011_p89-91.pdf
34. *Pekov I.V., Zelenski M.E., Zubkova N.V. et al.* // Mineral. Mag. 2012. V. 76. № 3. P. 673. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.3.16>
35. *Oralkov S.Yu., Lazoryak B.I., Aziev R.G.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1988. V. 33. № 1. С. 73. [Оралков С.Ю., Лазорьяк Б.И., Азиев Р.Г. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 1. С. 73.]

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 616.77,666.3-187

ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ
С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2021 г. Ю. О. Никитина^а, *, Н. В. Петракова^а, **, А. Ю. Демина^б, С. А. Козюхин^с,
А. С. Лысенков^а, С. М. Баринов^а, В. С. Комлев^а, ***

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

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

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nyo.94@yandex.ru

**e-mail: petrakova.nv@mail.ru

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

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 17.03.2021 г.

Принята к публикации 18.03.2021 г.

Получены порошки церийсодержащих гидроксиапатитов (Ce–ГА) с расчетной концентрацией церия до 0.5 мол. %. Исследовано фазообразование и люминесцентные свойства соединений после температурной обработки в окислительной и восстановительной средах. Показано, что достичь высокой интенсивности люминесценции ГА можно путем предотвращения перехода церий(III) → церий(IV) в восстановительной атмосфере при температурах 900–1200°C, а также путем совместного замещения ионов Ca²⁺ на ионы Ce³⁺ и Li⁺ для компенсации избыточного заряда добавки. Показана зависимость интенсивности люминесценции материалов от температуры обработки и концентрации церия.

Ключевые слова: биоматериалы, фотолюминесценция, гидроксиапатит, редкоземельные элементы, церий

DOI: 10.31857/S0044457X21080171

ВВЕДЕНИЕ

Материалам на основе фосфатов кальция (ФК) уделяется особое внимание благодаря их близости по химическому составу к минеральной компоненте костной ткани. Многообразии химических составов фосфатов кальция, подходящих для медицинского использования, позволило расширить спектр подходов к замещению костных дефектов синтетическими материалами. Регулирование физико-химических характеристик ФК позволяет контролировать процессы, способствующие качественному образованию костной ткани в месте дефекта. Модифицирование структуры ФК путем катионного замещения является эффективным способом придания материалам специфических свойств. В случае гидроксиапатита было изучено замещение ионов кальция на ионы элементов из ряда жизненно-важных для организма человека (Mg, Na, K, Li), элементов, несущих антибактериальные свойства (Ag, Cu, Zn, Fe), а также элементов, способствующих остеоинтеграции (Sr, In, Bi) и др. [1–3]. Развивающимся направлением в изучении катионного замещения ФК является использование редкоземельных

элементов (РЗЭ) [4–6]. Ионы РЗЭ обладают уникальными оптическими, магнитными и каталитическими свойствами, что делает их перспективными для применения в медицине, в том числе в терапии, визуализации и диагностике [7–10].

Известно, что ионы РЗЭ и Ca²⁺ имеют близкие размеры ионных радиусов и координационные числа (КЧ), поэтому ионы РЗЭ способны замещать ионы Ca²⁺ в структуре ГА [1, 3, 11]. Ионный радиус РЗЭ уменьшается в ряду от лантана к лютецию от 1.22 до 0.86 Å для КЧ = 6–9, а ионный радиус Ca²⁺ для тех же чисел составляет 1.00–1.18 Å [12–14]. Тем не менее включение ионов РЗЭ в структуру ГА является сложным процессом, требующим учитывать не только значения ионных радиусов и КЧ, но и механизм замещения, пространственное размещение, валентность. РЗЭ образуют трехвалентные положительные ионы. В этом ряду несколько элементов образуют соединения с аномальной валентностью: церий, празеодим и тербий – IV; самарий, европий и иттербий – II. Исследование гетеровалентных замещений в структуре ГА представляет интерес с точ-

ки зрения фазообразования, влияния на структурные особенности и специфические свойства.

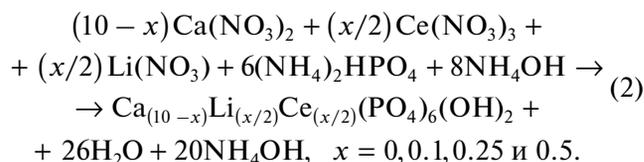
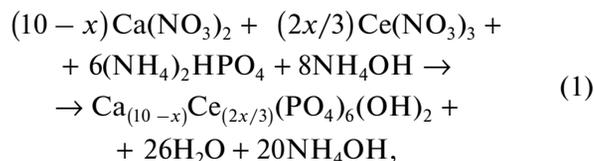
В настоящей работе внимание уделяется замещению ионов кальция на ионы церия, поскольку он проявляет комплекс важных для медицинского применения свойств. В литературе упоминается совместное нахождение церия и кальция в природных соединениях, например, в апатитах [15]. В биологическом аспекте тенденция к образованию совместных осажденных солей церия и кальция в условиях организма демонстрирует сродство церия к минеральной компоненте кости [16, 17]. Предполагается, что церий может участвовать в кальцийзависимых реакциях, стимулировать метаболизм, а также накапливаться в небольших количествах в костной ткани [18, 19]. Бактериостатическое действие соединений церия было показано уже в конце XIX в., что привело к их использованию в качестве местных антисептиков в медицине человека и ветеринарии [15, 20]. Во многих источниках отмечается противоопухолевый эффект соединений церия, в частности оксида церия(IV), их потенциал в качестве антиоксидантов и радиопротекторов для лечения онкологических заболеваний [21–23]. В настоящее время РЗЭ, в том числе церий, являются перспективными визуализирующими агентами в области биоимиджинга для диагностики и лечения поврежденных органов и тканей [24, 25]. На сегодняшний день существует ряд ограничений в этой области, связанных с низкой глубиной проникновения ультрафиолетового (УФ) и видимого возбуждения/излучения в биологических тканях, их повреждения, токсического действия контрастного материала и др. Включение визуализирующих агентов в состав биосовместимых материалов позволит избежать указанных недостатков. В последнее время фосфаты кальция, широко используемые в инженерии костной ткани, привлекают внимание в качестве матрицы, несущей функциональные компоненты, действие которых направлено на доставку лекарственного средства, усиление регенеративных процессов и проявление люминесцентных свойств [26]. Так, ионы церия характеризуются люминесценцией в УФ-области света. Это свойство обусловлено электронным переходом внутри оболочки $4f$ или $4f \rightarrow 5d$ в ионизированном атоме [27–30]. Переход электрона между энергетическими уровнями в стабильном Ce^{3+} сопровождается быстрым и ярким свечением, в Ce^{4+} люминесценция значительно слабее и медленнее [31, 32]. Интенсивность люминесценции церийсодержащего материала зависит от количественного содержания ионов Ce^{3+} , присутствия примесей различной природы и характеристик частиц материала [33, 34]. Следует отметить, что церий присутствует в соединениях в смешанном виде (Ce^{3+} и Ce^{4+}), что обусловле-

но средой внешнего воздействия на материал [35, 36]. Оценить валентное соотношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ можно косвенными методами, например, с помощью анализа люминесцентных свойств материала, при этом усиление интенсивности люминесценции свидетельствует об изменении кислородной стехиометрии и наличии ионов Ce^{3+} в структуре [29]. Прямые методы оценки включают рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и спектроскопию энергетических потерь электронов в условиях вакуума, которые, однако, приводят к частичному восстановлению Ce(IV) до Ce(III) [37–39] и др. Возможно применение химических методов анализа [40].

Настоящая работа направлена на получение церийсодержащих порошков гидроксиапатита и изучение фазообразования и люминесцентных свойств. Основной целью работы являлось предотвращение перехода церий(III) \rightarrow церий(IV) при использовании метода горячего прессования для осуществления восстановительной среды при нагреве, а также за счет введения ионов лития в качестве компенсации заряда при катионном замещении по схеме: $\text{Li}^+ + \text{Ce}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки церийсодержащих ГА (Ce –ГА) были синтезированы методом осаждения из растворов солей согласно реакциям получения гидроксиапатита с учетом замещения ионов кальция на ионы церия (реакция (1)), а также ионов кальция на ионы церия и лития (реакция (2)).



Водный раствор нитрата кальция (0.5 М) смешивали с водными растворами нитратов соответствующих металлов (нитрата церия (0.1 М) или/и нитрата лития (0.1 М)), затем по каплям добавляли раствор гидрофосфата аммония (0.5 М) при постоянном перемешивании. Добавлением водного 25%-ного раствора аммиака поддерживали значение pH 11.0 ± 0.5 . Полученные осадки оставляли на старение в течение 24 ч при комнатной температуре. Осадки отфильтровывали от маточного раствора, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80°C , затем просеивали через капроновую сетку с размером ячейки 100 мкм. Полученные порошки Ce –ГА имели

Таблица 1. Номенклатура и расчетные составы церийсодержащих ГА

Название состава	Расчетное содержание		Формула соединения
	мол. %	мас. %	
ГА–0	0	0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Се–ГА(0.1)	0.10	0.09	$\text{Ca}_{9.990}\text{Ce}_{0.0066}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Се–ГА(0.25)	0.25	0.23	$\text{Ca}_{9.975}\text{Ce}_{0.0166}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Се–ГА(0.5)	0.50	0.46	$\text{Ca}_{9.950}\text{Ce}_{0.033}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Li–Се–ГА(0.25–0.25)	0.25–0.25	0.01–0.35	$\text{Ca}_{9.950}\text{Li}_{0.025}\text{Ce}_{0.025}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Li–Се–ГА(0.5–0.5)	0.50–0.50	0.02–0.70	$\text{Ca}_{9.900}\text{Li}_{0.05}\text{Ce}_{0.05}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

желтоватый оттенок, в отличие от белого порошка ГА. В табл. 1 приведена номенклатура и представлено расчетное содержание добавок в ГА.

Из синтезированных порошков готовили образцы методом двустороннего прессования без введения связки в стальной пресс-форме диаметром и высотой $10 \times 4 \text{ мм}^2$ на гидравлическом ручном прессе при комнатной температуре. Давление прессования составляло 100 МПа. Обжиг заготовок проводили в окислительной среде (воздух) в печи с SiC-нагревателями при нагреве с постоянной скоростью 10 град/мин до 1300°C и выдержкой в течение 60 мин для получения керамических образцов с целью дальнейшей регистрации спектров люминесценции.

Горячее прессование порошков проводили в печи горячего прессования Thermal technology Inc HP 250-3560-20 в углеродной пресс-форме в атмосфере азота при давлении 30 МПа и температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C с выдержкой 60 мин.

Изучение фазового состава материалов проводили на приборе Shimadzu XRD-6000 на предварительно измельченных в порошок образцах при монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2θ 10° – 60° с шагом 0.02° при скорости движения счетчика 2 град/мин.

Спектры возбуждения и люминесценции керамических образцов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрометра Perkin Elmer LS55 с диапазоном возбуждения (λ_{exc}) 200–800 нм, диапазоном эмиссии (λ_{em}) 300–800 нм с разрешением 0.5 нм и спектрофлуориметра Horiba Fluorolog 3D, $\lambda_{\text{exc}} = 200$ – $850 \pm 0.5 \text{ нм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Се-содержащие ГА, окислительная среда

После синтеза и термообработки при 1000°C в окислительной среде церийсодержащие ГА соответствуют структуре гидроксиапатита со следовым содержанием оксида церия(IV) в соединениях Се–ГА(0.25) и Се–ГА(0.5) (рис. 1). Увеличение температуры обработки до 1300°C приводит к по-

вышению степени закристаллизованности материалов, о чем свидетельствует сужение рефлексов на дифрактограммах и увеличение их интенсивности, в том числе для фазы CeO_2 ($2\theta = 28.5^\circ$, № 81-0792 JCPDS). Известно, что при изменении валентности церия (III \rightarrow IV) снижается размер его ионного радиуса, что может внести вклад в процессы перераспределения фаз [35]. По данным РФА установлено, что в процессе синтеза Ce^{3+} не полностью входит в структуру ГА, и при термической обработке в условиях окислительной среды сегрегируется в отдельную фазу CeO_2 . Это подтверждают спектры люминесценции, полученные для ряда материалов: CeO_2 , чистого ГА и Се-содержащих ГА (рис. 2). При возбуждении $\lambda = 270 \text{ нм}$ для CeO_2 наблюдаются полосы люминесценции при 420 и 485 нм, подобные описанным в [29]. Все полученные спектры плохо разрешены и имеют сложный вид. Таким образом, полученные обжигом в окислительной среде церийсодержащие ГА не люминесцируют при УФ-облучении ($\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ нм}$), так как добавка сосредоточена в отдельной примесной фазе оксида церия(IV) с низким уровнем свечения.

Се-содержащие ГА, полученные в восстановительной среде

Для создания восстановительной среды обжига материалов на основе ГА был использован метод горячего прессования (ГП) образцов в углеродной пресс-форме в защитной атмосфере азота. Согласно данным РФА, основной фазой материалов Се–ГА(0.25) и Се–ГА(0.5), полученных в условиях ГП при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C , является ГА; повышение температуры от 1100 до 1200°C приводит к образованию фазы СаО до 2 мас. %. Церийсодержащие фазы не обнаружены. Полученные после обжига материалы обладают значительным свечением, зависящим от температуры обработки и концентрации вводимого при синтезе церия (рис. 3). В связи с высокой интенсивностью свечения регистрацию проводили при сниженных значениях спектраль-

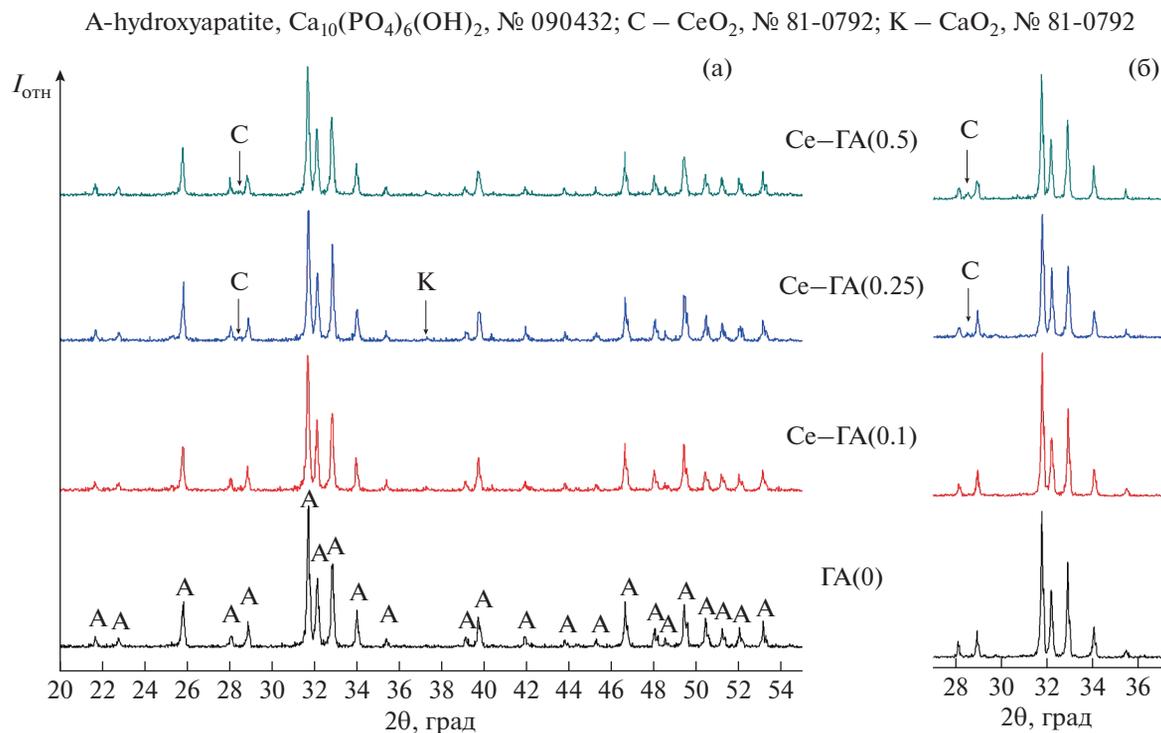


Рис. 1. Дифрактограммы Се–ГА, термообработанных при 1000 (а) и 1300°С (б).

ной ширины щели. Так, для состава Се–ГА(0.25) интенсивность люминесценции была значительной и повышалась с ростом температуры обработки от 900 до 1000°С, при дальнейшем увеличении температуры до 1200°С она оставалась почти неизменной (рис. 3а). Это может быть обусловлено как влиянием размеров частиц, слагающих материал, так и процессами, сопровождающими

включение ионов Ce^{3+} в структуру ГА. Состав Се–ГА(0.5) обладает более низкой интенсивностью люминесценции по сравнению с Се–ГА(0.25), что, вероятно, обусловлено эффектом концентрационного гашения (рис. 3б). Во всех спектрах присутствует пик при 485 нм подобно пику для фазы CeO_2 на рис. 2, который может быть отнесен к наличию ионов Ce^{4+} . Можно предположить, что в условиях ГП при нагреве выше 900°С происходит совместно частичное восстановление $\text{Ce}(\text{IV}) \rightarrow \text{Ce}(\text{III})$, перераспределение ионов церия в кристаллической решетке ГА за счет процессов массопереноса при обжиге, также церий частично остается в состоянии $\text{Ce}(\text{IV})$, но в решетке матрицы ГА. Это можно соотнести с появлением побочной фазы CaO при температурах выше 1100°С, что объясняется вытеснением избытка ионов кальция при замещении на ионы церия в структуре ГА. Повышение температуры способствует вхождению добавки и ее равномерному распределению в кристаллической решетке ГА, что приводит к снижению интенсивности люминесценции материалов в виде эффекта концентрационного гашения.

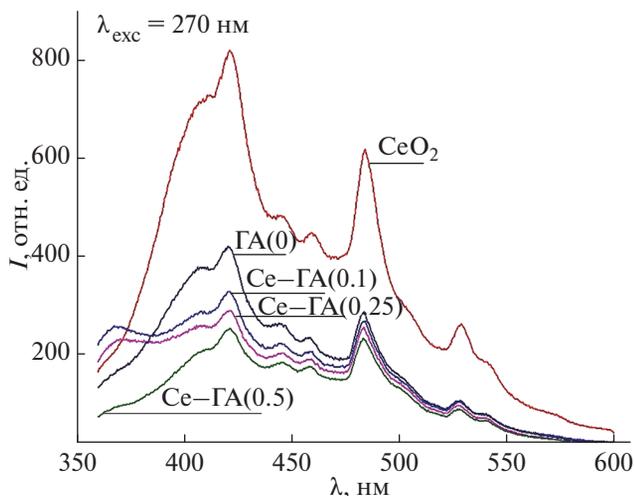


Рис. 2. Спектры люминесценции CeO_2 , ГА–0 и ряда Се–ГА после термообработки при 1300°С в окислительной среде (воздух).

Двойное замещение Li–Ce–ГА

Для изучения влияния замещения ионов кальция на ионы лития и церия на процессы формирования фаз и распределения церия в ГА была

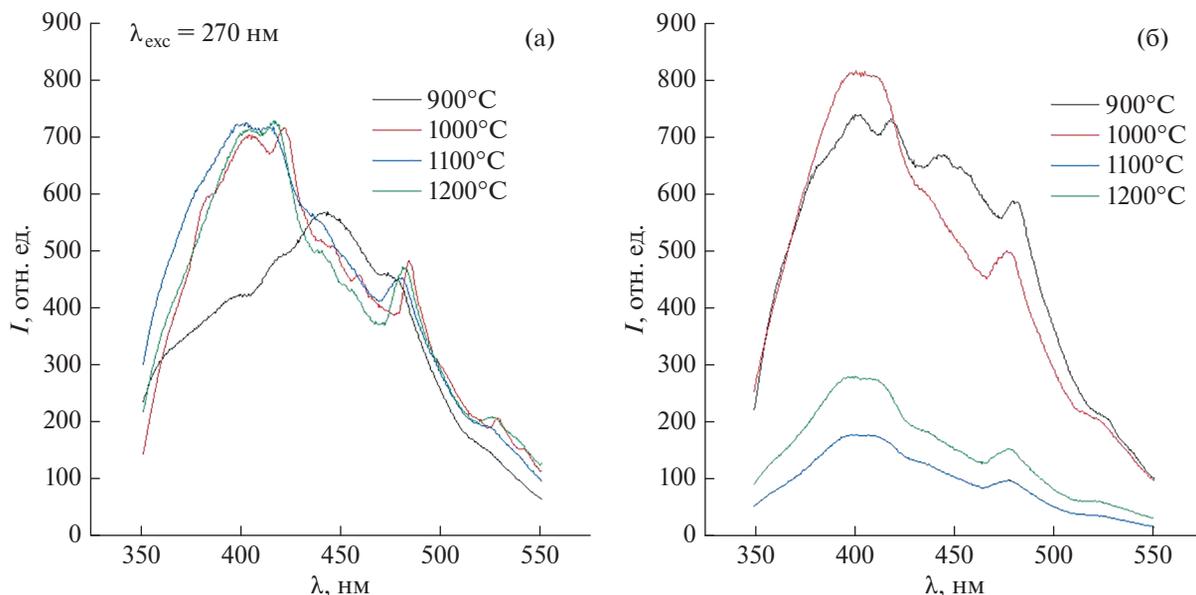


Рис. 3. Спектры люминесценции Ce–ГА после термообработки при температурах 900, 1000, 1100 и 1200°C в восстановительной среде (ГП): а – Ce–ГА(0.25); б – Ce–ГА(0.5).

синтезирована серия составов: ГА, Li–ГА(0.25), Ce–ГА(0.25), Li–Ce–ГА(0.25–0.25), Li–Ce–ГА(0.5–0.5). Согласно данным РФА проб материалов после термообработки при 1300°C в воздушной среде, составы ГА и Li–ГА полностью соответствуют ГА; полученные Li–Ce–ГА представляют собой ГА с примесью α -ТКФ до 10 мас. %. Отмечается присутствие фазы CeO_2 в следовом количестве.

Был проведен спектрально-люминесцентный анализ с помощью прибора Horiba Fluorolog 3D (рис. 4). Образец Li–ГА демонстрировал максимальную интенсивность свечения при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 280$ нм, максимум интенсивности находился в области 330 нм. Для составов Li–Ce–ГА максимальная интенсивность люминесценции была в области 340 нм при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 267$ –270 нм. Отмечено, что интенсивность люминесценции Li–ГА выше, чем чистого ГА, предположительно, за счет рекомбинационного излучения, связанного с литием. Обнаружено, что материалы с двойным замещением Li–Ce–ГА (0.25–0.25) проявляют интенсивное свечение, превышающее в 15 раз свечение Ce–ГА (0.25). Увеличение вдвое концентрации добавок приводит к усилению интенсивности люминесценции материалов почти в два раза. Это обусловлено особенностями гетеро-валентного замещения в решетке гидроксиапатита по схеме: $\text{Li}^+ + \text{Ce}^{3+} = 2\text{Ca}^{2+}$. В [41] указано, что при замещении ионов кальция в структуре ГА на трехвалентные ионы дисбаланс заряда компенсируется либо образованием свободных катионных позиций, либо потерей протона в ОН-группах.

Важным фактором для формирования оптических и других свойств в соединениях с РЗЭ является образование кислородных вакансий и захват ими электронов [31]. Мы предполагаем, что вводимые в процессе синтеза методом осаждения из растворов ионы Ce^{3+} и Li^+ встроились в структуру ГА на катионные позиции. В дальнейшем в процессах массопереноса в условиях термической активации со вкладом высокой подвижности ионов лития более равномерно распределяется в решетке матрицы ГА и, вероятно, остается в структуре в исходной степени окисления. С другой стороны, вклад лития сопровождается усилением эффекта образования кислородных вакансий в анионной подрешетке, которые имеют значение для формирования люминесцентных центров различных типов. Установление механизма замещения требует дальнейших более глубоких исследований свойств и уточнения полученных структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Церийсодержащие гидроксиапатиты (Ce–ГА) получены осаждением из водных растворов нитратов кальция и церия(III) и гидрофосфата аммония. Количество вводимого церия составляло 0.1, 0.25, 0.5 мол. %. Установлено, что во время термообработки Ce–ГА в окислительной среде (воздух) церий окисляется с переходом $\text{Ce(III)} \rightarrow \text{Ce(IV)}$ и сегрегируется в отдельную фазу – CeO_2 . Такие материалы характеризуются отсутствием люминесценции при УФ-облучении. Создание восстановительной атмосферы термообработки посред-

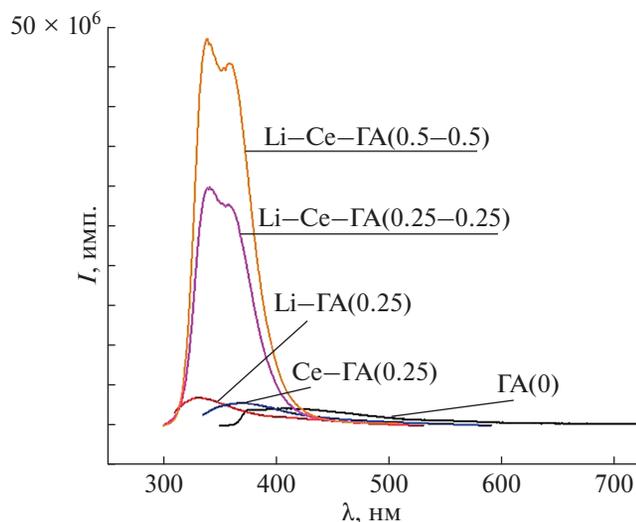


Рис. 4. Спектры люминесценции Li–Ce–ГА.

ством горячего прессования образцов Ce–ГА препятствует окислению церия, формированию ГА с включением Ce^{3+} в структуру, что выражается в значительной интенсивности люминесценции таких материалов, зависящей от температуры обработки и концентрации вводимого при синтезе церия. Значительное увеличение интенсивности люминесценции Ce–ГА было также достигнуто совместным включением в структуру ГА добавок Ce^{3+} и Li^+ , при этом свечение материалов усиливалось с увеличением концентрации добавок.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование люминесцентных свойств выполнено в рамках госзадания фундаментальных исследований ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90235.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tite T., Popa A.-C., Balescu L.M. et al. // *Materials*. 2018. V. 11. № 11. P. 1. <https://doi.org/10.3390/ma11112081>

2. Šupová M. // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 8. P. 9203. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.316>

3. Yilmaz B., Alshemary A.Z., Evis Z. // *Microchem. J.* 2019. V. 144. P. 443. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.007>

4. Uskoković V. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 8. P. 11443. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.001>

5. Mondal S., Nguyen V.T., Park S. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 18. P. 29249. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.099>

6. Yasukawa A., Gotoh K., Tanaka H. et al. // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* 2012. V. 393. P. 53. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.10.024>

7. Graeve O.A., Kanakala R., Madadi A. et al. // *Biomaterials*. 2010. V. 31. P. 4259. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.02.009>

8. Doat A., Fanjul M., Pellé F. et al. // *Biomaterials*. 2003. V. 24. P. 3365. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00169-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00169-8)

9. Sun R., Chen K., Wu X. et al. // *CrystEngComm*. 2013. V. 15. P. 3442. <https://doi.org/10.1039/C3CE26973F>

10. Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Ustinov A.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 2. P. 179. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19020211>

11. Alexandroaei M., Ignat M., Sandu I.G. // *Revista de Chimie*. 2013. V. 64. № 10. P. 1100.

12. Серебрянников В.В. Химия редкоземельных элементов, Томск. 1959. 531 с.

13. Спицына В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия редкоземельных элементов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. 21 с.

14. Evans C.H. *Biochemistry of the Lanthanides*. N.Y.: Springer Science + Business Media, 2013. 444 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8748-0>

15. Jakupec M.A., Unfried P., Keppler B.K. // *Rev. Physiol., Biochem. Pharmacol.* 2005. V. 153. P. 101. <https://doi.org/10.1007/s10254-004-0024-6>

16. Jowsey J., Rowland R.E., Marshall J.H. // *Radiat. Res.* 1958. V. 8. № 6. P. 490. <https://doi.org/10.2307/3570441>

17. Ewaldsson B., Magnusson G. et al. // *Acta Radiol. Ther. Phys. Biol.* 1964. V. 2. P. 65. <https://doi.org/10.3109/00016926109175132>

18. Furie B.C., Mann K.G., Furie B. // *J. Biol. Chem.* 1976. V. 251. P. 3235.

19. Wang S., Huang T.D., Yan R. et al. // *Earth Sci.* 2020. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00230>

20. Qi M., Li W., Zheng X. et al. // *Frontiers in Materials*. 2020. V. 7. P. 213. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00213>

21. Kamrava M.R., Michener C.M., Kohn E.C. // *Pharm News*. 2002. V. 9. № 6. P. 435.

22. Clark A., Zhu A., Sun K. et al. // *J. Nanopart. Res.* 2011. V. 13. № 10. P. 5547. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0544-3>

23. Baskar G., Lalitha K., Aiswarya R. et al. // *Indian J. Eng. Mater. Sci.* 2018. V. 25. № 93. P. 809. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.051>

24. Lu Y., Wang E. // Rare Earth Coord. Chem.: Fundamentals and Applications. 2010. P. 193.
<https://doi.org/10.1002/9780470824870.ch5>
25. Mondal S., Nguyen V.T., Park S. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. P. 16020.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.152>
26. Игнатов А.В., Гетьман Е.И., Лобода С.Н. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія. 2011. № 17. С. 71.
27. Chen F., Huang P., Zhu Y.-J. et al. // Biomaterials. 2012. V. 33. P. 6447.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.05.059>
28. Victor S.P., Paul W., Vineeth V.M. et al. // Colloids Surf., B. 2016. V. 145. P. 539.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.05.067>
29. Бажукова И.Н., Мышкина А.В., Соковнин С.Ю. и др. // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. В. 5. С. 975.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2019.05.47604.16F>
30. Bazin H., Préaudat M., Trinquet E. et al. // Spectrochim. Acta, Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2001. V. 57. № 11. P. 2197.
[https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(01\)00493-0](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(01)00493-0)
31. Окрушко Е.Н., Семинько В.В., Максимчук П.О. и др. // Физика низких температур. 2017. Т. 43. № 5. С. 795.
32. Jia M., Wen J., Luo W. et al. // J. Lumin. 2020. V. 221. P. 117063.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117063>
33. Tiseanu C., Parvulescu V.I., Sanchez-Dominguez M. et al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 112. P. 013521.
34. Maksimchuk P.O., Seminko V.V., Bepalova I.I. et al. // Functional Mater. 2014. V. 3. P. 255.
<https://doi.org/10.15407/fm22.03.255>
35. Ciobanu G., Borgan A.M., Luca C. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 12192.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.040>
36. Masalov A., Viagin O., Maksimchuk P. et al. // J. Lumin. 2014. V. 145. P. 61.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.07.020>
37. Lijun Wu, Wiesmann H.J., Moodenbaugh A.R. et al. // Phys. Rev. 2004. V. 69. P. 125415.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.125415>
38. Allahgholi A., Flege J.I., Thieß S. et al. // ChemPhys-Chem. 2015. V. 16. P. 1083.
<https://doi.org/10.1002/cphc.201402729>
39. Tsunekawa S., Sivamohan R., Ito S. et al. // Antioxidants. 2018. V. 7. № 8. P. 141.
<https://doi.org/10.3390/antiox7080097>
40. Стоянов А.О., Иванов В.К., Шербаков А.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 2. С. 139.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X14020196>
41. Cawthray J.F., Creagh A.L., Haynes C.A. et al. // Inorg. Chem. 2015. V. 54. № 4. P. 1440.
<https://doi.org/10.1021/ic502425e>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 615.477+621.762

ВЛИЯНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НА СВОЙСТВА
ТИТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

© 2021 г. О. К. Камынина^а, * К. С. Кравчук^б, М. А. Лазов^с, С. М. Пестов^с

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, Черноголовка, 142432 Россия

^бТехнологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
ул. Центральная, 7а, Троицк, 108840 Россия

^сМИРЭА – Российский технологический университет, пр-т Вернадского, 78, Москва, 119571 Россия

*e-mail: sci-secretary@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 05.02.2021 г.

После доработки 18.03.2021 г.

Принята к публикации 19.03.2021 г.

Недавние исследования показали, что использование наноструктурированных поверхностей металлов, особенно титана и титановых сплавов, способствует росту костной ткани. Учитывая эти результаты, в настоящей работе проведена оценка возможности создания заданной шероховатости поверхности образцов титановых материалов (титана Grade 4 и сплава титана Ti₆Al₇Nb) для костных имплантатов методами ионно-кластерной технологии (gas cluster ion beam (GCIB) treatment). Результаты воздействия различных режимов ионно-кластерной обработки (GCIB treatment) на модификацию поверхности оценивали методами атомно-силовой, сканирующей электронной и рентгеновской фотоэлектронной микроскопии. Определение токсичности образцов из титана и титанового сплава проводили на основании исследования жизнеспособности и роста субстратзависимых клеток-предшественников костной ткани на поверхности данных материалов. Показана перспективность использования методов ионно-кластерной технологии для получения заданной шероховатости материалов на основе титана Grade 4 и титанового сплава Ti₆Al₇Nb для костных имплантатов.

Ключевые слова: ионно-кластерная обработка, модификация поверхности, клеточная адгезия, имплантат

DOI: 10.31857/S0044457X21080109

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в медицине используется широкий спектр материалов на основе титана и титановых сплавов: медицинские и хирургические инструменты, имплантаты для ортопедии и стоматологии, стенты и искусственные клапаны для кардиологии и т.д. [1–3]. В зависимости от назначения материалы на основе титана различаются по химическому составу, механическим и физическим параметрам [3]. Известно, что для повышения остеоинтеграции биоматериалов, улучшения соединения кость–имплантат существуют разнообразные подходы: анодная оксидация и механическая обработка, увеличивающие толщину природного слоя оксида, пескоструйная обработка или кислотное травление, создающие шероховатость поверхности и способствующие улучшению адгезии и выживанию клеток [4–6]. Альтернативным подходом является использование биохимических методик: покрытие поверхности коллагеном I типа [7], альгинатом гидроге-

лей [8], получение материалов с заданной пористой структурой [9] и т.п. В последнее время основополагающим подходом к повышению остеоинтегративных свойств имплантатов является активная модификация поверхности имплантата, создание микро- и наномасштабной шероховатости, которая обеспечивает максимальную площадь контакта с прилегающей костной тканью и одновременно обладает остеокондуктивным эффектом [10, 11]. За счет придания поверхности имплантата высокой степени шероховатости, определенной пористости, развитой морфологии и структурной гетерогенности достигаются условия высокой степени адгезии, скорости роста (пролиферации) клеток ткани и интеграции с костной тканью, создавая прочное закрепление имплантатов в организме и, следовательно, скорейшее возвращение пациента к активной жизни [11–13]. Недавние исследования показали, что использование наноструктурированных поверхностей металлов, особенно из титана и титановых сплавов, способствует росту

костной ткани, поскольку такие поверхности лучше имитируют характерные размеры компонентов кости [14]. В результате имитации естественной наноструктуры кости уменьшается инфицирование, воспаление и увеличивается способность к остеоинтеграции [15], что улучшает долговечность ортопедических имплантатов. Технически шероховатость достигается созданием трехмерной пористой поверхности различными методами: пескоструйной обработкой, спеканием, осаждением, электродуговым или плазменным напылением, микровзрывной техникой, коррозированием и др., а также комбинацией этих методов [5, 16–20]. В качестве поверхностного слоя (покрытия) могут выступать оксиды титана, тантала, кальций-фосфатные или полимерные материалы, углерод [21, 22].

Целью данной работы является определение возможности получения заданной шероховатости поверхности титановых материалов (титана Grade 4 и сплава титана Ti_6Al_7Nb) для костных имплантатов методом ионно-кластерной технологии.

К настоящему времени накоплен значительный массив экспериментальных данных, свидетельствующий о том, что на основе процессов взаимодействия ускоренных кластерных пучков с поверхностью разнообразных материалов могут быть созданы технологии для различного вида наноструктурирования этих поверхностей [23–26]. Особенностью данного метода обработки поверхности является минимальная глубина нарушенного поверхностного слоя по сравнению с другими методами модификации поверхности [24]. Однако подбор оптимальных режимов в случае любого нового материала требует проведения многочисленных экспериментов, что связано со значительными затратами времени и материальных ресурсов. Это обусловлено как новизной данных технологий (история ионно-кластерной технологии насчитывает всего тридцать лет) [23, 24], так и достаточно узкой направленностью посвященных им теоретических исследований (например, ионно-кластерная технология первоначально была ориентирована прежде всего на обработку материалов для микроэлектроники: кремния, меди и т.д.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали образцы изделий, изготовленных из титана Grade 4 (стандарт ASTM F67) и титанового сплава Ti_6Al_7Nb (стандарт ASTM F1295) в виде дисков толщиной 2 мм и диаметром 8 мм. Обработку поверхности проводили ионно-кластерными пучками из аргона. Параметры обработки: ускоряющее напряжение 20 кВ, среднее число атомов аргона в кластере 2500, по-

ток аргона через сопло 200 мл/с, плотность тока пучка кластерных ионов 4 мкА/см².

Исследование топологии образцов проводили в сканирующей зондовой лаборатории Интегра Прима (НТ-МДТ, Россия). Сканирование осуществляли в полуконтактной моде. Использовали кантилеверы HA_NC (ScanSens, резонансная частота 235 кГц, радиус заострения острия не более 10 нм, скорость сканирования 0.5 Гц). Постобработка включала вычитание наклонной плоскости. Вычисление статистических параметров проводили с помощью программного обеспечения Gwyddon.

Рельеф поверхности образцов исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), структуру образцов – сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ-изображения получены на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 3D FEG с термополевым катодом.

Исследование электронной структуры и валентных состояний образцов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре Escalab MK2 (VG Scientific) с немонохроматизированным рентгеновским источником MgK_{α} ($E = 1253.6$ эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование топологии поверхности образцов выполнено методом атомно-силовой микроскопии. Классическими параметрами, используемыми для характеристики шероховатости поверхности, являются S_q (среднеквадратичная шероховатость), S_a (среднеарифметическая шероховатость) и S_z (максимальная высота рельефа поверхности, определяемая как разность высот между самой высокой и самой низкой точками поверхности на выборочной площади). Результаты изменения шероховатости поверхности образцов приведены на рис. 1.

Один и тот же режим обработки поверхности, например режим 1 (табл. 1), приводит к увеличению шероховатости образцов из титана и уменьшает шероховатость поверхности титановых сплавов Ti_6Al_7Nb . Увеличение дозы кластернопучковой обработки приводит к снижению шероховатости образцов из титана и увеличению шероховатости поверхности образцов из титановых сплавов Ti_6Al_7Nb (табл. 2).

Несмотря на то, что средние значения шероховатости поверхности образцов титана и титанового сплава близки, исследование микроструктуры поверхности образцов показало различие в топологических характеристиках данных материалов (рис. 2, 3). Сравнение микроструктуры образцов из титана Grade 4 и титанового сплава Ti_6Al_7Nb до и после пучково-кластерной обработки показало,

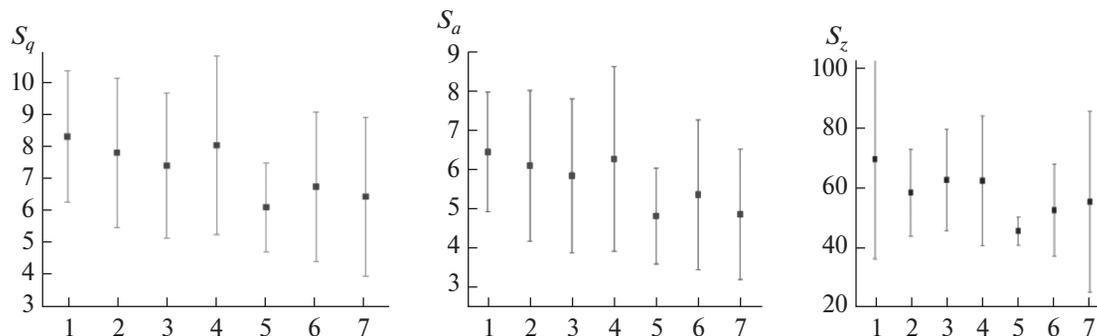


Рис. 1. Шероховатость образцов (нм), исследованная методом АСМ. 1 – Ti Grade 4 (режим 1); 2 – Ti Grade 4 (режим 2); 3 – Ti Grade 4 (режим 3); 4 – Ti Grade 4 (режим 4); 5 – Ti₆Al₇Nb (режим 1); 6 – Ti₆Al₇Nb (режим 2); 7 – Ti₆Al₇Nb (режим 3).

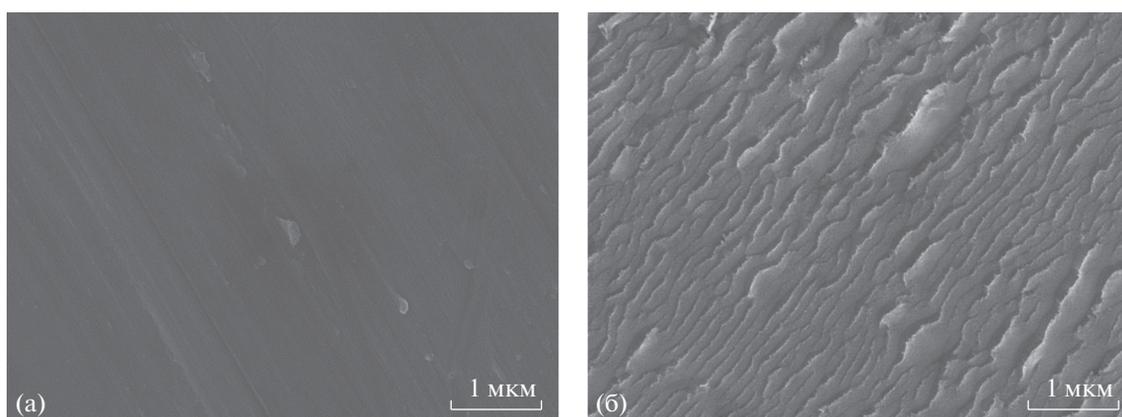


Рис. 2. Поверхность образца из титана Grade 4 до облучения (а) и после кластерной обработки в режиме 3 (б), увеличение $\times 50000$.

что в обоих случаях после обработки формируется волнообразный рельеф с характерными размерами 150–500 нм. Однако в случае образца из титана более четко выражен характер неоднородностей и расстояние между высотами больше, чем на поверхности образца из титанового сплава.

Для определения качественного состава поверхности измеряли обзорный спектр в диапазоне энергий связи 0–1200 эВ с шириной полосы пропускания анализатора 50 эВ и шагом измере-

ния 0.5 эВ. В обзорных спектрах образцов титана присутствуют пики, соответствующие углероду (линия C 1s, по которой происходила нормировка энергии связи, и оже-пики), кислороду (O 1s и оже-пики), титану (Ti 2p, Ti 2s, Ti 3p, Ti 3s). В некоторых случаях при измерении образцов без предварительной очистки обнаружены пики, соответствующие азоту (N 1s) и кремнию (Si 2p, Si 2s), что свидетельствует о загрязнении поверхности образца титана поверхностно-активными веще-

Таблица 1. Режимы пучково-кластерной обработки поверхности объектов исследования

Режим	Доза (атом/см ²)	Вид пучка	Дополнительная обработка поверхности
1	5×10^{16}	ИКП*	Ионная очистка
2	1×10^{17}	ИКП	Создание микрошероховатости
3	2×10^{17}	ИКП	
4	1×10^{17}	АКП**	

* ИКП – ионно-кластерный пучок. ** АКП – атомно-кластерный пучок.

Таблица 2. Средние значения шероховатости поверхности образцов при выбранных режимах кластерно-пучковой обработки

Образец	Режим обработки	S_q , нм	S_a , нм	S_z , нм
Ti Grade 4	1	8.33 ± 2.03	6.45 ± 1.51	69.52 ± 33.29
Ti Grade 4	3	7.43 ± 2.24	5.86 ± 1.94	62.56 ± 17.02
Ti ₆ Al ₇ Nb	1	6.15 ± 1.37	4.84 ± 1.21	45.55 ± 14.66
Ti ₆ Al ₇ Nb	3	6.47 ± 2.45	4.87 ± 1.65	55.29 ± 30.22

ствами, используемыми при очистке поверхности (рис. 4).

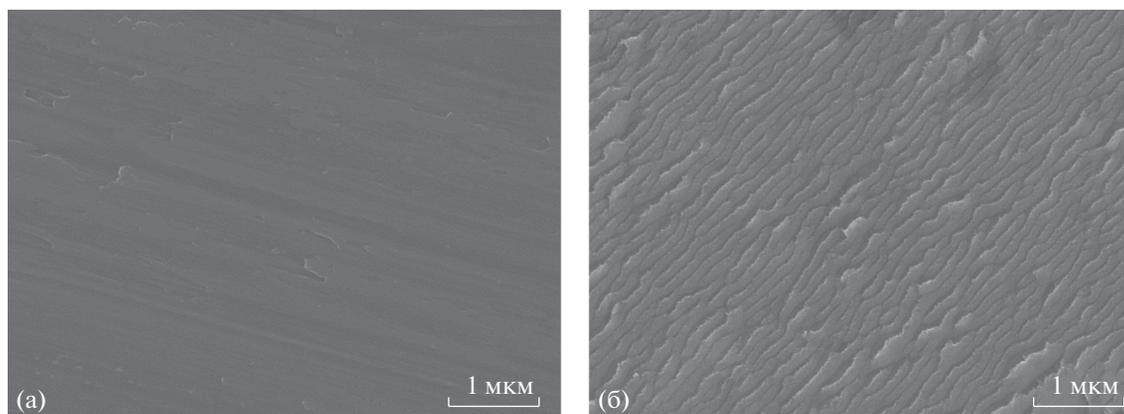
Результаты измерений показали, что образец почти не заряжается, изменение энергии может соответствовать недостаточной калибровке спектрометра. Почти полное отсутствие зарядки можно объяснить малой толщиной оксидной пленки TiO₂, которая превышает аналитическую глубину (~3 СДСП), но не препятствует стеканию заряда с поверхности. Таким образом, толщина слоя TiO₂ на поверхности превышает 5.3 нм. При рассмотрении тонкой структуры линии Ti2p определено содержание оксидных форм титана. Тонкая пленка поверхности у всех образцов содержала 95–100% диоксида титана и 0–5% металлического титана, это подтверждено значениями энергии связи главного пика (458.59 и 459.1 эВ, что значительно больше энергии связи металла и низших оксидов), а также спин-орбитальным расщеплением пиков в дублете (5.84 и 5.62 эВ при 5.7 эВ для высшего оксида и 6.15 для металлического титана). Показано, что ионно-кластерная обработка снижает содержание углерода, азота и кремния в поверхностном слое титановых образцов по сравнению с необработанными.

Оценку токсичности образцов из титана и титанового сплава проводили на основе исследования жизнеспособности и роста субстратзависимых

клеток-предшественников костной ткани на поверхности данных материалов.

Экспериментальное исследование остеодифференцировки проводили на клетках линии Th27, культивированных на образцах из титана Grade4 и сплава Ti₆Al₇Nb с разными режимами кластерно-пучковой обработки. Экспериментальные клетки культивировали в индукционной среде в течение 7 и 21 сут и исследовали на каждом сроке; контролем для опыта служили клетки, культивированные в неиндукционной среде. Согласно отработанной методике, окрашивание клеток проводили антителами против остеокальцина и Runx2 по стандартному протоколу двойного окрашивания и при разведении антител.

При длительном культивировании на экспериментальных образцах наблюдали активную пролиферацию клеток и образование плотного монослоя. Значительных различий в количестве клеток при культивировании на экспериментальных образцах из титана Grade 4 и сплава Ti₆Al₇Nb выявлено не было (рис. 5). Численность клеток заметно варьировали между отдельными образцами в группах образцов из титана и титанового сплава, и выделить тенденцию по стабильному увеличению количества клеток на каком-либо образце было трудно. На 7 сутки культивирования в остеогенной среде выявлено больше клеток

**Рис. 3.** Поверхность образца из титанового сплава Ti₆Al₇Nb до облучения (а) и после кластерной обработки в режиме 3 (б), увеличение ×50000.

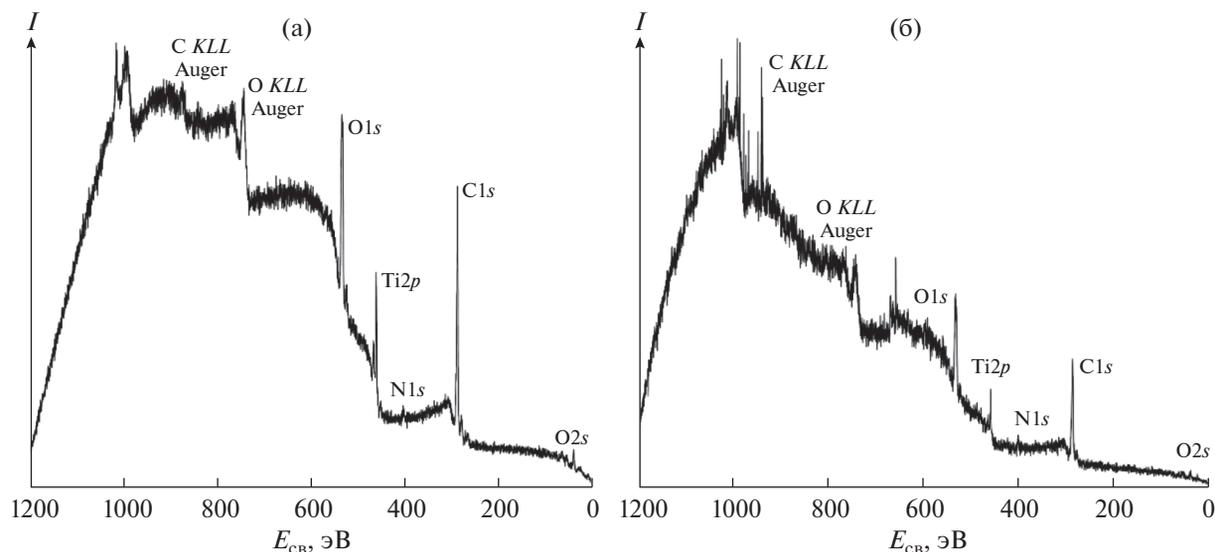


Рис. 4. РФЭС-спектры образца из титана Grade 4 до обработки (а) и после кластерной обработки в режиме 3 (б).

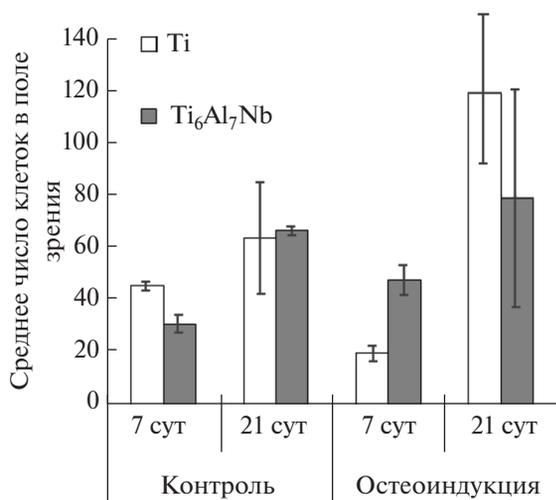


Рис. 5. Адгезия клеток на поверхности образцов до пучково-кластерной обработки (контроль) и после (остеоиндукция).

на сплаве, чем на титане, но на 21 сутки наблюдалась противоположная картина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные экспериментального исследования показали перспективность использования методов ионно-кластерной технологии для получения заданной шероховатости материалов на основе титана Grade 4 и титанового сплава Ti₆Al₇Nb. Показано, что ионно-кластерная обработка приводит к снижению содержания углерода, азота и кремния на поверхности титановых образцов по сравнению с необработанными материалами.

Учитывая общие механизмы адгезии субстратзависимых клеток, можно утверждать, что выбор эффективных режимов кластерно-пучковой обработки поверхности имплантатов обеспечивает увеличение остеointegrативных свойств поверхности материалов для костных имплантатов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России. Соглашение № 14.579.21.0157. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57918X0157.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Titanium alloys – Towards achieving enhanced properties for diversified applications / Ed. Nurul Amin A.K.M. Rijeka: InTech, 2012. 238 p. ISBN: 978-953-51-0354-7
2. Chen Q., Thouas G.A. // Mater. Sci. Eng., R. 2015. V. 87. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
3. Balazic M., Kopac J., Jackson M.J., Ahmed W. // Int. J. Nano and Biomater. 2007. V. 1. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.1504/IJNBVM.2007.016517>

4. *Liua X., Chub P.K., Ding Ch.* // Mater. Sci. Eng., R. 2004. V. 47. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001>
5. *Yang H., Yu M., Wang R. et al.* // Acta Biomater. 2020. V. 116. P. 400.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.09.005>
6. *Gittens R.A., Scheideler L., Rupp F. et al.* // Acta Biomater. 2014. V. 10. P. 2907.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.03.032>
7. *Morra M., Cassinelli C., Cascardo G. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2011. V. 96. P. 449.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.32948>
8. *Pullisaar H., Tiainen H., Landin M.A. et al.* // J. Tissue Eng. 2013.
<https://doi.org/10.1177/2041731413515670>
9. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Buravlev I.Yu. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 263.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620020138>
10. *Zhao G., Schwartz Z., Wieland M. et al.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2005. V. 74. P. 49.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.30320>
11. *Karazis D., Petronis S., Agheli H. et al.* // Acta Biomater. 2017. V. 53. P. 559.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.02.026>
12. *Herrero-Climent M., Lázaro P., Vicente Rios J. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2013. V. 24. P. 2047.
<https://doi.org/10.1007/s10856-013-4935-0>
13. *Souza J.C.M., Sordi M.B., Kanazawa M. et al.* // Acta Biomater. 2019. V. 94. P. 112.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.05.045>
14. *Webster T.J., Ejiogor J.U.* // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 4731.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.12.002>
15. *Liu H., Webster T.J.* // Biomaterials. 2007. V. 28. P. 354.
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.08.049>
16. *Tang D., Yang L.Y., Ou K.L. et al.* // Front. Bioeng. Biotechnol. 2017. V. 5. P. 77.
<https://doi.org/10.3389/fbioe.2017.00077>
17. *Chrcanovic B.R., Martins M.D.* // Materials Res. 2014. V. 17. № 2. P. 373.
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392014005000042>
18. *Lan G., Li M., Tan Y. et al.* // J. Mater. Sci. Technol. 2015. V. 31. P. 182.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.08.007>
19. *Huang Y., Zha G., Luo Q. et al.* // Sci. Rep. 2014. № 4. P. 6172.
<https://doi.org/10.1038/srep06172>
20. *Priyadarshini B., Rama M., Vijayalakshmi C. et al.* // J. Asian Cer. Soc. 2019. V. 7. № 4. P. 397.
<https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1669861>
21. *Grishchenko D.N., Slobodyuk A.B., Kuryavyi V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1606.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620100083>
22. *Asri R.I.M., Harun W.S.W., Samykano M. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 77. P. 1261.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.102>
23. *Ieshkin A., Ermakov Y., Chernysh V. et al.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2015. V. 795. P. 395.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.06.026>
24. *Yamada I.* // Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci. 2015. V. 19. P. 12.
<https://doi.org/10.1016/j.cossms.2014.11.002>
25. *Kirkpatrick A., Kirkpatrick S., Walsh M. et al.* // Nucl. Instrum. Methods, B. 2013. V. 307. P. 281.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.084>
26. *De Vido M., Ertel K., Jonathan Ph.P. et al.* // Optic. Mater. Expr. 2017. V. 7. № 9. P. 3303.
<https://doi.org/10.1364/OME.7.003303>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 666.3-127;546.41

КОСТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СТРУВИТА: ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ
ВАНКОМИЦИНА, ОЦЕНКА БИОСОВМЕСТИМОСТИ
И ОСТЕОКОНДУКТИВНЫХ ПОТЕНЦИЙ *IN VIVO*

© 2021 г. П. А. Крохичева^{а, *}, М. А. Гольдберг^а, Д. Р. Хайрутдинова^а, О. С. Антонова^а,
С. А. Ахмедова^б, В. А. Кирсанова^б, И. К. Свиридова^б, Н. С. Сергеева^б, А. В. Леонов^с,
А. С. Баикин^а, И. В. Смирнов^а, С. М. Баринов^а, В. С. Комлев^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

^бНациональный медицинский исследовательский центр радиологии

Министерства здравоохранения Российской Федерации, ул. Королева, 4, Обнинск, 249036 Россия

^сМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: polinariakroh@gmail.com

Поступила в редакцию 10.02.2021 г.

После доработки 17.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

В последние годы магний-кальцийфосфатные материалы рассматриваются в качестве альтернативы материалам на основе фосфатов кальция в реконструктивно-восстановительной хирургии. Работа посвящена созданию и изучению костных цементов на основе системы фосфаты кальция–фосфаты магния, образующих при взаимодействии с цементной жидкостью в качестве основной фазы струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$). Полученные материалы обладают прочностью при сжатии до 54 ± 5 МПа, временем схватывания ~6–7 мин и нейтральным значением pH. Исследовано влияние введения в цементные материалы ванкомицина. Изучение кинетики выделения ванкомицина показало, что в течение 21 сут происходит выделение антибиотика в количестве до 98%. Материалы проявляют выраженную антибактериальную активность в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. При введении ванкомицина зона подавления роста бактерий возрастает более чем в 2 раза по сравнению с контрольными образцами. Проведены исследования *in vivo* и рассчитаны структурные факторы на основе результатов микро-КТ. По макро- и микропризнакам цементные материалы являются полностью биосовместимыми, к 6-ой неделе наблюдается образование новой костной ткани.

Ключевые слова: фосфат магния, фосфат кальция, костные цементы, антибактериальные свойства, ванкомицин, микро-КТ, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*

DOI: 10.31857/S0044457X21080110

ВВЕДЕНИЕ

Разработка основ создания новых композиционных магний-кальцийфосфатных цементных (МКФЦ) материалов, предназначенных для замещения и регенерации костных тканей, является актуальной задачей современного материаловедения. В настоящее время значительные усилия направлены на изучение костных цементов на основе минералов фосфата магния, таких как струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) или ньюберит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$), перспективных в качестве альтернативы кальцийфосфатным цементам (КФЦ) [1]. Это связано с их способностью к более высокой кинетике растворения в условиях *in vivo*, что приводит к более быстрой резорбции и remodelированию костной ткани благодаря высвобождению ионов магния [2, 3]. Такие материалы характеризуются

биосовместимостью и остеокондуктивностью, что было продемонстрировано на модели костного дефекта кролика [4], а также большеберцовой кости овцы [5].

Инфекции, связанные с имплантацией, являются серьезной проблемой в реконструктивно-восстановительной хирургии. Грамположительные бактерии (*Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Enterococcus* spp., *Streptococcus* spp.) являются основными возбудителями инфекций костей и суставов, на долю грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli* (*E. coli*), *Pseudomonas aeruginosa*) приходится 10–22% всех случаев инфицирования [6]. Основным методом локальной антибиотикотерапии при инфекциях костной ткани, в том числе в качестве дополнения к системной терапии [7], является использование замещающего кость материала с введенным

в него антимикробным препаратом широкого спектра действия [8, 9]. При использовании такого метода осуществляется локальная антибактериальная терапия, которая обеспечивает надежную локализованную доставку антибиотика к очагу поражения. На практике широко используются несколько видов антибиотиков: гентамицин, тобрамицин, ванкомицин [10]. Основные достижения в этой области были достигнуты при использовании костных цементов на основе полиметилметакрилата (ПММА) [11, 12]. Одним из существенных недостатков костных цементов на основе ПММА является экзотермическая реакция при затвердевании, поэтому одним из главных требований, предъявляемых к выбору антибиотика, является его термостабильность. Также антибиотик должен обладать широким спектром бактерицидной активности при низких концентрациях, а антибактериальный эффект импрегнированного препаратом материала, препятствующий размножению бактерий и формированию микробных биопленок, должен составлять 14–21 сут для обеспечения процессов первичного заживления костного дефекта [13].

По сравнению с материалами на основе ПММА, КФЦ обладают osteoconductive свойствами, биорезорбируемостью и высокой способностью к адсорбированию лекарственных препаратов [14]. Их основное преимущество – способность не только служить агентом доставки, но и способствовать восстановлению костной ткани вследствие близости химического состава кальцийфосфатных материалов к минеральной составляющей костей. В работе [15] в исследованиях *in vivo* на модели костного дефекта крысы было показано, что при введении 10% антибиотика в цементы на основе ПММА и КФЦ материалы имеют одинаковую эффективность для лечения и профилактики остеомиелита, однако цемент на основе фосфата кальция ускоряет заживление костного дефекта за счет улучшенного ремоделирования костной ткани в условиях остеомиелита.

В то же время при смешении цементного порошка и цементной жидкости происходит химическая реакция, которая может привести к деградации антимикробного препарата из-за его окисления или восстановления, это приводит к тому, что антимикробный препарат в КФЦ зачастую вводят методом пропитки схватившихся образцов [14]. Необходимо отметить, что введение антибиотика в виде порошка или жидкости непосредственно в цементный материал, а не методом пропитки готового затвердевшего образца, позволяет сохранить основные преимущества костных цементов как класса остеозамещающих материалов, в том числе способность к заполнению костного дефекта сложной формы *in situ* пластичной пастой с ее последующим схватыванием и твердением. В связи с вышесказанным важным

является изучение влияния формы введения ванкомицина в костный цемент, а также выявление антимикробных свойств после прохождения схватывания и твердения материала.

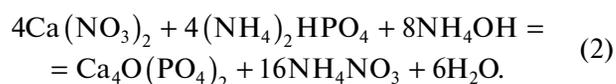
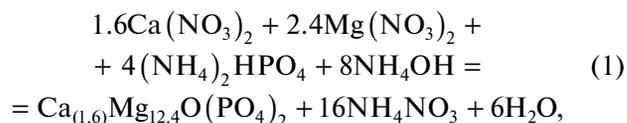
В то же время работы, посвященные введению ванкомицина в МКФЦ, единичны. В работе [16] были получены цементные материалы, преимущественно состоящие из брушита и ньюберита, в качестве метода введения ванкомицина авторы использовали пропитку и введение через цементный порошок, которое показало аномально быстрое выделение препарата по сравнению с пропиткой. Была показана антимикробная активность в отношении *S. aureus*. Также были исследованы импрегнированные ванкомицином коммерческие магнийфосфатные цементы, где в качестве основного компонента цементного порошка выступал MgO, но данных о фазовом составе и механических свойствах цементов не было представлено [17]. Ванкомицинсодержащие цементы показали отсутствие цитотоксичности и антимикробную активность в отношении *S. aureus*.

В связи с вышесказанным целью настоящей работы – получение нового МКФЦ и изучение его микроструктуры и фазового состава, исследование влияния введения антимикробного препарата широкого спектра действия – ванкомицина на физико-химические и механические свойства костных цементов на основе струвита, выявление антибактериальной активности костных цементов в отношении грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных бактерий (*E. coli*), а также исследование кинетики выделения препарата в модельную жидкость. В исследованиях *in vivo* оценивали биосовместимость и osteoconductive потенции полученных цементных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез цементных порошков

Синтез цементных порошков с соотношением $(Ca + Mg)/P = 2$ и 60 мол. % замещения Mg проводили методом осаждения из водных растворов солей согласно уравнению (1), описанному в нашей предыдущей статье [18]. В качестве контрольного материала исследовали цементы, полученные на основе известного в литературе тетракальциевого фосфата (ТетКФ) [19], $Ca/P = 2$, 0 мол. % Mg, синтезированного согласно реакции (2).



В качестве основных фаз, формирующихся при синтезе магнийзамещенного фосфата, были получены MgO и $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$, $Ca_{2.589}Mg_{0.411}(PO_4)_2$, что соответствует диаграмме состояния $CaO-P_2O_5-MgO$ [20].

Осажденные порошки выпаривали для сохранения заданного химического состава, включая избыток катионов [21], сушили на воздухе, подвергали термообработке при $300^\circ C$ в течение 6 ч для удаления NH_4NO_3 и прокаливали при $1150^\circ C$ на воздухе в течение 2 ч для образования кристаллической фазы. Полученные спеченные блоки перетирали в агатовой ступке и измельчали в планетарной шаровой мельнице в течение 20 мин в среде изопропилового спирта. После помола порошки сушили на воздухе.

Получение цементных материалов

Цементные материалы готовили смешением исходных компонентов (цементный порошок, цементная жидкость) в стерильных условиях на предметном стекле с помощью шпателя в соотношении 2 : 1. Цементная жидкость была синтезирована на основе фосфата аммония $(NH_4)_3PO_4$ и двузамещенного фосфата магния $MgHPO_4$ с контролируемым значением рН 4.6.

Согласно литературным данным, период полувыведения ванкомицина составляет от 6 до 12 ч, а терапевтический уровень сохраняется при введении через сыворотку, содержащую от 15 до 20 мг/л антибиотика, уровень содержания ванкомицина ниже 10 мг/л приводит к развитию резистентности [22]. Однако введение ванкомицина для локальной антибактериальной терапии приводит к значительному превышению минимальной ингибирующей концентрации, что позволяет снизить количество вводимого препарата [23]. На основании исследований, проведенных в работе [24], были выбраны две концентрации ванкомицина (Ванкомицин Эльфа, Elfa Laboratories, Индия): 160 и 100 мг/г (16 и 10% соответственно) на расчет массы образца, полученного при смешении цементного порошка с цементной жидкостью.

Выбранные концентрации ванкомицина вводили в цементное тесто двумя способами: добавлением в цементную жидкость (образование суспензии) и в цементный порошок. С технологической точки зрения метод введения ванкомицина в цементный порошок обеспечивал более равномерное распределение компонентов.

Физико-химические свойства материалов

Гранулометрический состав полученных цементных порошков исследовали на лазерном анализаторе частиц FRITSCHE Analysis 22. Фазовый состав материалов определяли методом рентге-

нофазового анализа (РФА, Shimadzu XRD-6000, CuK_{α} -излучение, диапазон углов 2θ от 10° до 70° , шаг 0.02°) по базе данных ICDD, PDF2. Количественный фазовый анализ проводили по методу Ритвелда согласно методике, описанной в работе [25], с использованием программного обеспечения PHAN%. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ, Tescan Vega II) проводили исследования размера частиц цементных порошков, а также микроструктуры цементных материалов.

Время схватывания цементных материалов определяли путем погружения иглы Вика с диаметром индентора 1.0 мм (400 г) в образец до тех пор, пока игла не переставала образовывать полное круглое углубление на цементном образце в соответствии с ISO 9917 (2007). Значения рН экстрактов определяли через 1, 7 и 28 сут инкубации затвердевших в течение 24 ч при 100%-ной влажности цементных образцов в модельных жидкостях: растворе Kokubo Simulated Body Fluid (SBF) [26] и в фосфатно-солевом буферном растворе Дульбекко без кальция и магния (DPBS) (Thermo Scientific) в соотношении 0.2 г/мл при комнатной температуре.

Механические исследования при одноосном сжатии проводили согласно ASTM D695-91 на оборудовании Instron 5581 со скоростью нагружения 1 мм/мин (погрешность измерения скорости 0.2%, погрешность измерения нагрузки 0.5%), окончательные статистические расчеты проводили по пяти образцам цементных материалов.

Исследование антибактериальных свойств и кинетики выделения ванкомицина

Исследование кинетики выделения ванкомицина проводили методом спектрофотометрии в соответствии с [27]. Образцы помещали в раствор DPBS при отношении образец/жидкость = 0.003 г/мл на срок до 21 сут и подвергали термостатированию при $37^\circ C$. Отбор проб осуществляли в объеме 4 см^3 экстракта в чистую сухую кварцевую кювету с длиной оптического пути 1 см после выдержки в течение 1, 2, 6, 12, 24 ч и 2, 7, 14, 21 сут. Оптическую плотность экстракта измеряли при длинах волн 230 и 280 нм (спектрофотометр Lambda 25, 0083 ОС, 2007), затем количественно переносили экстракт из кюветы во флакон, из которого он был отобран перед измерением. Расчет концентрации ванкомицина в экстракте реализовывали по заранее построенной градуировочной зависимости.

Исследование антибактериальной активности проводили в отношении штаммов грамположительных бактерий *S. aureus* (ATCC 6538) и грамотрицательных бактерий *E. coli* (XL1-Blue) в соответствии с ГОСТ ISO 20645. На поверхность застывшего агара накладывали испытуемые тест-образцы. Аккуратно придавливали их стериль-

ным шпателем, чтобы добиться полного контакта образцов с агаром. Чашки Петри помещали в термостат при 37.0°C. Учет результатов антибактериальной активности проводили через 24 ч. Величину зоны задержки роста тест-микроорганизмов определяли путем измерения расстояния от края тест-образца до границы роста микроорганизмов вокруг теста, а также путем отсутствия или присутствия бактериального роста в зоне контакта образца с агаровой средой.

Исследования in vivo по оценке биосовместимости цементных образцов на модели их подкожной имплантации

Все испытания *in vivo* проводили в соответствии с национальными нормативными актами, регламентирующими принципы работы с лабораторными животными. Биосовместимость разработанных составов цементных материалов проводили на модели подкожной имплантации образцов МКФЦ мышам-самцам линии BDF1 согласно ГОСТ Р ИСО 10993-6-2009 (“Исследование местного действия после имплантации”) и ГОСТ Р ИСО 10993-2-2009 (“Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Ч. 2. Требования к обращению с животными”). Через 2, 4, 8 и 12 недель после операции мышам выводили из эксперимента, извлекали образцы материалов и проводили плановые морфологические исследования.

Исследования in vivo по изучению остеокондуктивных потенциалов цементных образцов на модели костного дефекта у крыс

Остеокондуктивные потенциалы свежесозданных МКФЦ *ex tempore* исследовали на модели костного дефекта (краевая резекция большеберцовой кости) у крыс-самцов линии Wistar. Было сформировано две опытные группы животных по 7 голов в каждой и контрольная группа (костный дефект без материала). Исследования проводили на контрольном цементе без ванкомицина и магния – цементе на основе порошка ТеТКФ и на образце, содержащем ванкомицин и магний, выбранном на основании данных предварительных исследований.

Через 3, 6 и 12 недель после формирования дефектов проводили плановые морфологические исследования оперированных конечностей. После приготовления гистологических срезов их окрашивали гематоксилин-эозином и проводили световую микроскопию.

Рентгеновская компьютерная микротомография

Для оценки процесса образования новой костной ткани в динамике на образцах после исследо-

ваний *in vivo* в модели краевой резекции большеберцовой кости у крыс была произведена экстракция участков кости с дефектом после 6 и 12 нед. эксперимента. Для исследования использовали лабораторную систему Микро-КТ Skyscan 1275 (Bruker, Бельгия). Было выбрано ускоряющее напряжение 20 кВ и ток пучка 175 мкА. Установлен эффективный размер пикселя 4.5 мкм. В диапазоне 360° было получено 1200 проекций по углам. В каждом угловом положении было получено девять изображений с выдержкой 0.6 с. После реконструкции с помощью программного обеспечения производителя полученный набор данных был импортирован в программное обеспечение VGStudio MAX 2.1 для визуализации и сегментации интересующих структур (например, соотношение объема кости к объему ткани (**BV/TV**) и соотношение объема цементного материала к объему ткани (**CV/TV**)) [28].

Объем костной ткани (**BV**) и объем цементного материала (**CV**) получают путем умножения количества вокселей (voxels), соответствующих характеристикам поглощения рентгеновского излучения в томографе рассматриваемого материала, на объем одного вокселя. Объем ткани (**TV**) – это объем, занимаемый всеми материалами в рассматриваемом наборе данных. Соотношения **BV/TV** и **CV/TV** вычисляли с помощью умножения полученных значений на разрешение микротомографа и выражали в процентном соотношении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика цементных порошков

После измельчения цементных порошков проводили измерение гранулометрического состава на лазерном анализаторе частиц, данные представлены в табл. 1.

Согласно данным РФА, после синтеза и термообработки при 1150°C основная фаза цементного порошка с 60 мол. % замещения Mg представлена в количестве 49 мас. % MgO (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 4.216(9) \text{ \AA}$). В количестве 34 мас. % присутствует фаза станфилдита ($Mg_3Ca_3(PO_4)_4$ JCPDS 73-1182) – фосфат кальция и магния моноклинной модификации, обогащенный магнием, с параметрами $a = 22.841(1)$, $b = 9.994(3)$, $c = 17.087(5) \text{ \AA}$, а также магнийзамещенный витлокит ($Ca_{2.589}Mg_{0.411}(PO_4)_2$ – JCPDS 87-1582) в количестве 17 мас. % (тригональная сингония, $a = 10.328(5)$, $c = 37.244(2) \text{ \AA}$), рис. 1а. Цементный порошок, содержащий 0 мол. % замещения Mg, представляет собой фазу ТеТКФ (JCPDS 25-1137) с параметрами $a = 7.022(1)$, $b = 11.986(3)$, $c = 9.472(4) \text{ \AA}$, пр. гр. $P2_1$ (рис. 1б).

По данным РЭМ, цементные порошки, содержащие 60 мол. % Mg, характеризуются наличием частиц призматической морфологии размером 10–20 мкм и более мелких частиц пластинчатой

Таблица 1. Распределение частиц по размеру цементного порошка (Ca + Mg)/P = 2, 60 мол. % Mg и 0 мол. % Mg

Цементный порошок	(Ca + Mg)/P соотношение, согласно данным энергодисперсионного анализа (± 0.1)	Mg, мол. %	Распределение частиц, мкм		
			D_{10}	D_{50}	D_{90}
(Ca + Mg)/P = 2, 60 мол. % Mg	2.0	60	1.3	10.0	35.5
TeTKФ	2.0	0	0.5	17.7	35.4

морфологии размером 2–5 мкм (рис. 2а). Цементные порошки, содержащие 0 мол. % Mg, после помола представляют собой более крупные призматические частицы размером 20–40 мкм (рис. 2б).

Характеристика цементных материалов

Обозначения цементных материалов системы (Ca + Mg)/P = 2, чистых и с добавлением антибиотика – ванкомицина, полученных согласно эксперименту, представлены в табл. 2. Следует отметить, что получить цементный материал на основе TeTKФ путем добавления антибиотика в суспензию не удалось вследствие быстрого времени схватывания цементной массы (~1 мин). Среднее время схватывания цементов составляет 6 мин, при введении ванкомицина в суспензию происходит уменьшение времени схватывания, влияние количества вводимого ванкомицина на скорость схватывания не выявлено. Известно, что оптимальное время схватывания костных цементов составляет 3–10 мин, что соответствует требованиям при проведении медицинского вмешательства [29].

Исследование значений pH экстрактов модельных жидкостей цементных материалов системы (Ca + Mg)/P = 2 в динамике наблюдения показало нейтральные значения pH (7.1–7.8), что

характерно для МКФЦ на основе струвита [30]. Для экстрактов цементов на основе порошка TeTKФ наблюдалась щелочная реакция (8.4–9.8) в растворах DPBS и SBF. Введение ванкомицина в цементные материалы не приводило к значительным изменениям значений pH.

Исследование фазового состава цементных материалов, содержащих 60 мол. % Mg, показало образование новой основной фазы – струвита ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), JSPDS 77-2303, пр. гр. $Pmn2_1$, $a = 6.958(3)$, $b = 6.148(1)$, $c = 11.240(9)$ Å (рис. 16). Необходимо отметить, что различия в фазовом составе между материалами, в которые вводили лекарственный препарат в виде порошка или в виде жидкости, не наблюдалось (табл. 3).

При контакте фосфатных солей $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ и MgHPO_4 с водным раствором происходит диссоциация молекул и в течение нескольких секунд образуется цементная жидкость, насыщенная ионами, в соответствии с реакциями (3)–(5):

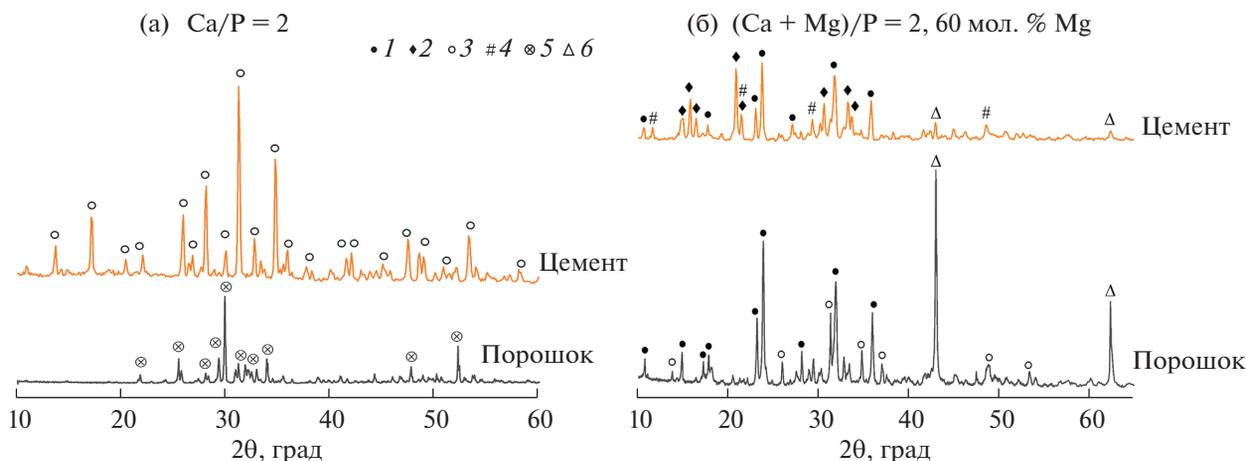
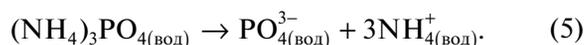
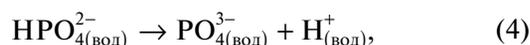
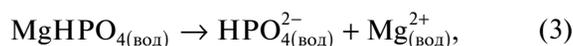


Рис. 1. Дифрактограммы цементных порошков и затворенных цементных материалов системы Ca/P = 2 (а) и системы (Ca + Mg)/P = 2, 60 мол. % (б): 1 – станфилдит $\text{Mg}_3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$, 2 – струвит $\text{MgNH}_4\text{PO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$, 3 – магнийзамещенный витлокит $(\text{Ca}_{2.589}\text{Mg}_{0.411})(\text{PO}_4)_2$, 4 – брушит $\text{CaHPO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, 5 – TeTKФ, 6 – оксид магния MgO .

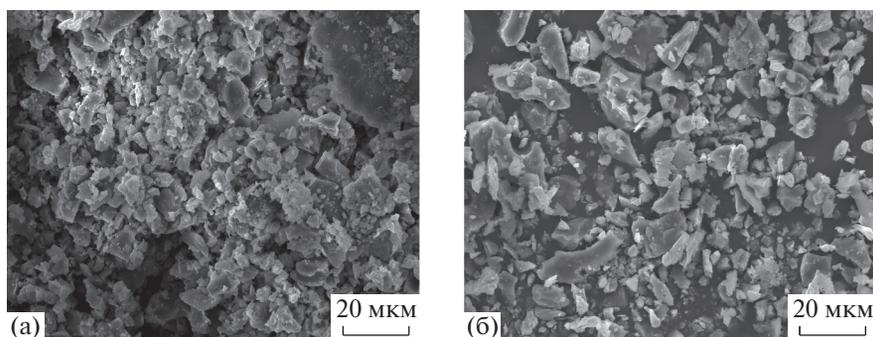
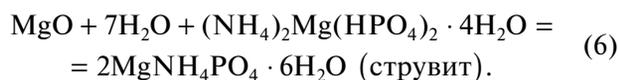


Рис. 2. Микрофотографии цементных порошков после помола: система $(Ca + Mg)/P = 2$ (а) и система $Ca/P = 2$ (б).

При контакте цементного порошка с цементной жидкостью происходит взаимодействие ионов с основной фазой – оксидом магния MgO по реакции (6), в результате чего образуется цементный материал на основе струвита. Схожий механизм фазообразования был продемонстрирован для цементов, содержащих оксид магния, в работе [19].



Процесс фазообразования протекает в несколько этапов и приводит к образованию кристаллогидратов в структуре цементных материалов (рис. 3).

Таким образом, частицы MgO реагируют с ионами раствора на основе фосфатов, образуя цементирующие фазы в процессе схватывания, где некоторые частицы остаются несвязанными. Небольшое количество непрореагировавших частиц MgO может играть роль упрочняющей фазы, которая контролирует распространение трещин в микроструктуре и увеличивает вязкость разрушения цементного материала. По данным РФА, во всех образцах цементных материалов содержание оксида магния составляет 2–3 мас. %. Авторами [21] было показано, что, напротив, большое содержа-

ние частиц оксида магния приводит к нестабильности структуры цементного материала и отрицательно влияет на механические свойства.

Формирование фазы дикальцийфосфата дигидрата (брушит) связано с перекристаллизацией магнийсодержащих станфилдита и витлокита в присутствии фосфат-ионов, содержащихся в цементной жидкости.

Необходимо отметить, что в связи с высоким содержанием фосфатных групп и катионов магния в цементной жидкости происходит полная перекристаллизация основной фазы цементных материалов на основе $TeTK\Phi$ в фазу магнийзамещенного витлокита $Ca_{2.589}Mg_{0.411}(PO_4)_2$ (рис. 1а). Из работ [31, 32] известно, что магний стабилизирует структуру β -трехкальциевого фосфата (витлокита) при синтезе гидроксиапатита и спекании бифазной керамики, в нашей работе мы наблюдаем аналогичный процесс при схватывании и твердении костных цементов.

Согласно РЭМ, полученные магнийсодержащие цементы S0 представляют собой плотные структуры, образованные цементной фазой, которая покрывает исходные частицы (рис. 4). Цементы на основе $TeTK\Phi$ (T0) характеризуются формированием каркаса на основе цементирую-

Таблица 2. Обозначение цементных материалов системы $(Ca + Mg)/P = 2$ и их характеристики

Образец	Mg, мол. %	Метод введения ванкомицина	Концентрация ванкомицина, мг/г	Соотношение П : Ж	Время схватывания ± 1 , мин	Предел прочности, МПа
S0		—	0		6	54 ± 5
V1	60	Через порошок	160	2 : 1	6	32 ± 2
V2			100		7	39 ± 2
V3			160		4	38 ± 2
V4			100		5	41 ± 3
T0		—	0		2	8 ± 1
V5	0	Через порошок	160	1 : 1	2	< 5
V6			100		2	< 5

Таблица 3. Зависимость фазового состава цементных материалов системы $(Ca + Mg)/P = 2$ от способа и концентрации введенного лекарственного средства ванкомицина

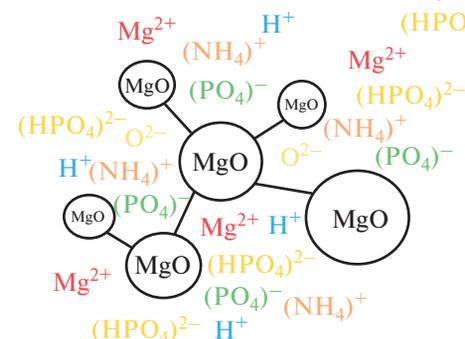
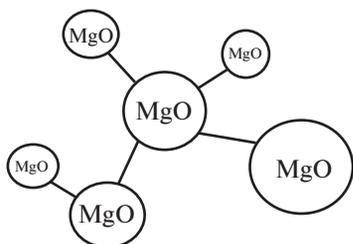
Образец	Содержание фаз, мас. %				
	витлокит $\beta-(Ca_{2.589}Mg_{0.411})(PO_4)_2$	станфилдит $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$	MgO	брушит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	струвит $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$
V0	1	18	1	4	76
V1	1	17	1	4	77
V2	1	20	1	3	75
V3	1	23	2	3	71
V4	1	22	2	3	72
TeTKФ	100	—	—	—	—
V5	100	—	—	—	—
V6	100	—	—	—	—

шей фазы, соответствующего подобным материалам [18].

При введении ванкомицина в концентрации 100 мг/г образуется плотная и равномерная структура (V2, V4), близкая к микроструктуре цементов, не содержащих антибиотик (S0). С увеличением концентрации до 160 мг/г происходит формирование более рыхлой и пористой матрицы, формирующей цементные материалы (V1, V3). На

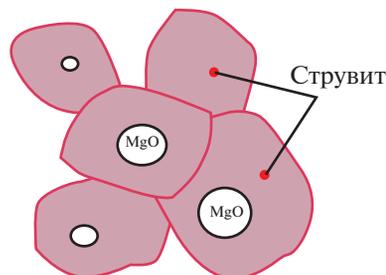
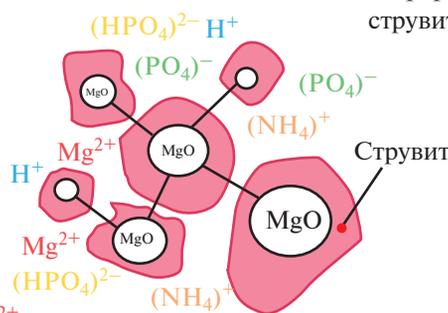
микрофотографии образца V1 видна внутренняя ячеисто-слоистая структура, характерная для кристаллогидратов. С увеличением содержания ванкомицина увеличивается количество аморфной фазы на поверхности материалов. Наблюдалось формирование более рыхлой за счет присутствия инертного наполнителя и, следовательно, менее прочной структуры цементов, в которые ванкомицин вводили через порошок, по сравне-

I Цементный порошок



II Цементный порошок после добавления цементной жидкости

III Происходит растворение MgO начинается формирование струвита



IV MgO продолжает растворяться, увеличивается формирование струвита

Рис. 3. Графическое изображение процессов формирования фазы струвита при взаимодействии цементного порошка с цементной жидкостью.

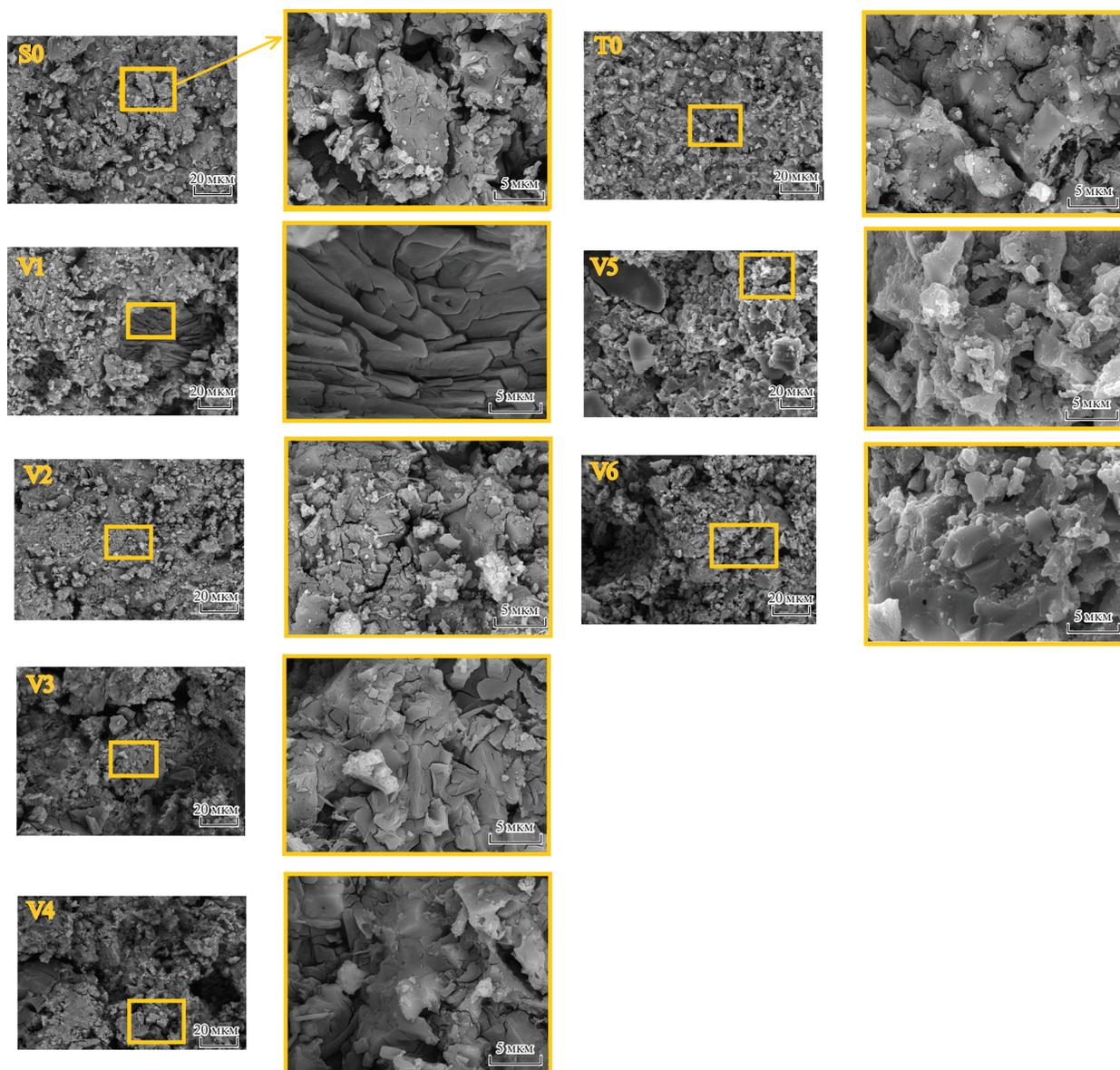


Рис. 4. Микроструктура цементных материалов.

нию с материалами, для которых была предварительно подготовлена суспензия ванкомицина на основе цементной жидкости. В случае материалов, в которые препарат был введен через жидкость (V3, V4), наблюдается формирование более связанной структуры кристаллов, обволакивающих частицы исходной фазы.

Микроструктура цементных материалов на основе ТеТКФ с добавлением антибиотика, введенного через порошок (V5, V6), схожа с микроструктурой чистого цемента (T0), увеличение концентрации препарата приводит к росту пористости.

Исследование прочности при сжатии образцов показало, что материалы, содержащие 60 мол. %

Mg без ванкомицина, характеризуются прочностью при сжатии до 54 ± 5 МПа (табл. 2). Известные цементные материалы на основе струвита обладают прочностью при сжатии в диапазоне 45–65 МПа [33]. При введении ванкомицина в цементные материалы происходит снижение прочности на 15–30%. С увеличением концентрации ванкомицина до 160 мг/г происходит более значительное падение прочности, что связано, по данным РЭМ, с ростом пористости образцов. При введении ванкомицина в цементный материал через суспензию значение прочности выше, чем для материалов, в которых ванкомицин ввели через порошок. Полученные результаты подтверждают предыдущие исследования. Так, авторы в работе [34] отмечали, что при введении антибиотика в ко-

личестве 30% от объема цементного материала прочность на сжатие составляет <11 МПа, т.е. ниже значений нормальной губчатой кости. По данным [35], увеличение содержания антибиотика в КФЦ увеличивает время схватывания и снижает его прочность при сжатии. В то же время полученные в данной работе материалы, содержащие ванкомицин, характеризуются приемлемыми характеристиками прочности (>30 МПа), сопоставимыми и превышающими прочность брушито-вых КФЦ [36] и кальцийсульфатных цементов [37] благодаря формированию струвита.

Результаты исследований кинетики высвобождения ванкомицина

Исследование кинетики высвобождения ванкомицина, проведенное методом спектрофотометрии, показало, что из цементов, содержащих 60 мол. % Mg, высвобождается достоверно больше ванкомицина (более 80% за 504 ч), чем из цементов на основе ТеТКФ (рис. 5). Это связано с сохранением антимикробного препарата при взаимодействии между цементным порошком, содержащим в качестве активного компонента оксид магния, и цементной жидкостью, в то время как при взаимодействии более щелочного ТеТКФ возможно разрушение молекулы препарата.

Антибактериальные исследования

Исследованы антимикробные свойства цементных материалов с добавлением ванкомицина с концентрацией 160 мг/г путем введения в поро-

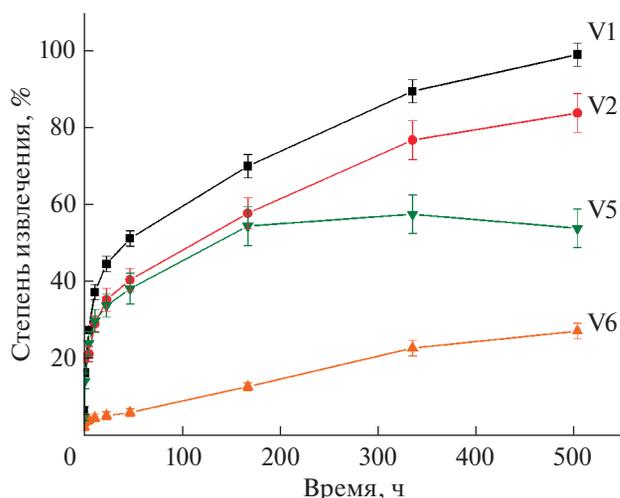


Рис. 5. Результаты исследований кинетики высвобождения ванкомицина.

шок, а также образцы цементных материалов без ванкомицина (табл. 4).

Для материалов системы $(Ca + Mg)/P = 2$ выявлен антимикробный эффект в отношении *S. aureus*, который наблюдался даже для чистого МКФЦ без добавления антибиотика (S0). Работы, подтверждающие способность струвита оказывать антимикробное действие в отношении *S. aureus*, известны в литературе (например, [38]). При введении ванкомицина зона подавления роста бактерий возрастала более чем в 2 раза, достигая величины 11 мм (V1, V5). Исследование антимикробных свойств на штамме *E. coli* также продемонстрировало хорошие антимикробные свой-

Таблица 4. Зона подавления роста бактерий и оценка эффективности антибактериального препарата

Образец	Концентрация тест-культуры: 1.0×10^8 КОЕ/мл (10 ед. по ОСО)		
	зона подавления роста, мм	рост бактерий под образцом	оценка
<i>Staphylococcus aureus</i> , ATCC 6538			
S0	5	Подавлен полностью	Хороший эффект
V1	11	Подавлен полностью	Хороший эффект
T0	0	Средний рост	Недостаточный эффект
V5	11	Подавлен полностью	Хороший эффект
<i>Escherichia coli</i> , XL1-Blue			
S0	0	Средний рост	Недостаточный эффект
V1	9	Подавлен полностью	Хороший эффект
T0	0	Средний рост	Недостаточный эффект
V5	9	Подавлен полностью	Хороший эффект

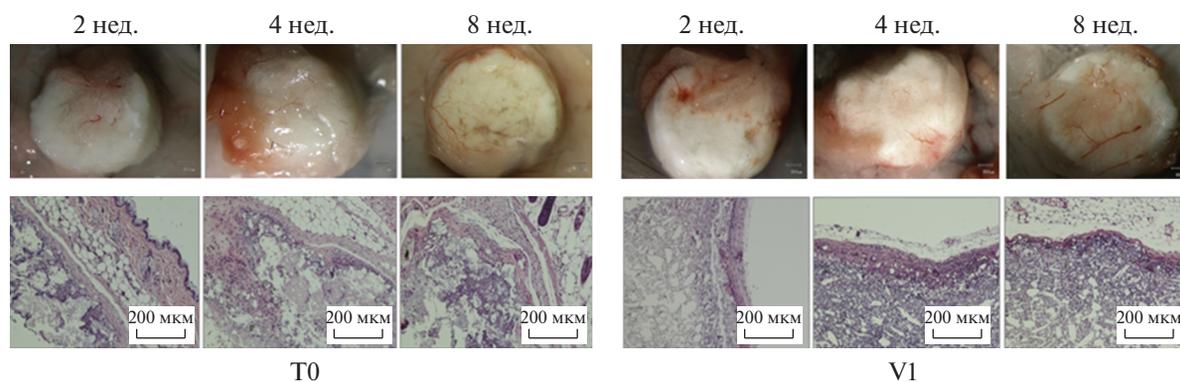


Рис. 6. Внешний вид подкожных капсул и их гистологические срезы в динамике эксперимента.

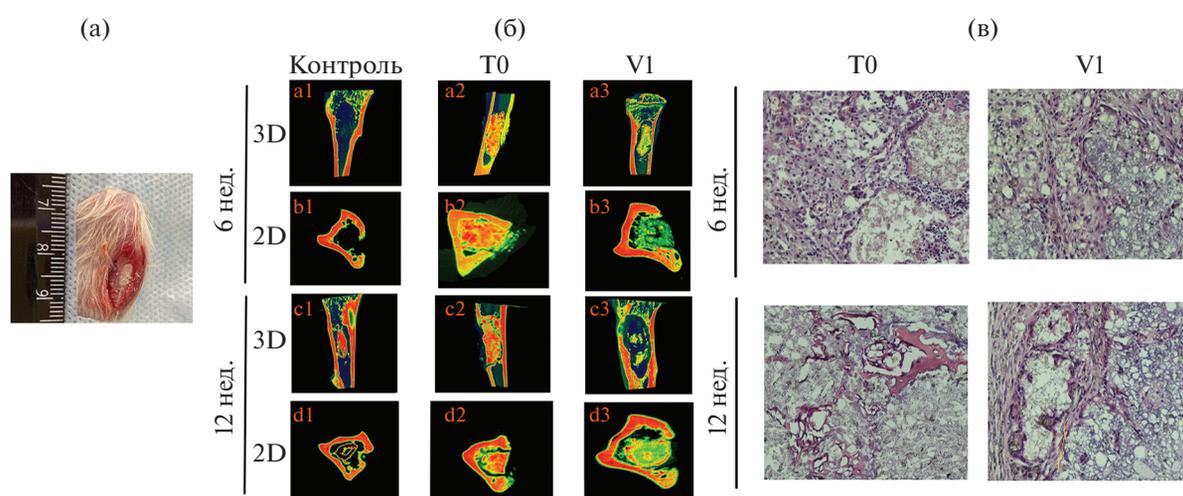


Рис. 7. Закрытая область дефекта с использованием цементных материалов (а), микро-КТ цементных образцов T0, V1 и контрольного образца без цемента в 3D- и 2D-проекциях через 6 и 12 нед. исследования (б), гистологические срезы цементных образцов T0 и V1 через 6 и 12 нед. исследования, окраска – гематоксилин-эозин, увеличение $\times 200$ (в).

ства, величина зоны подавления роста бактерий составляла 9 мм. Для материалов, не содержащих ванкомицина, зоны подавления роста бактерий не наблюдалось.

Результаты исследований *in vivo* на модели подкожной имплантации

Согласно данным эксперимента *in vivo* (рис. 6), через две недели после имплантации вокруг образцов исследуемых цементных материалов образуется прозрачная, тонкая, прилегающая капсула с отчетливым капиллярным рисунком по поверхности разной степени выраженности.

При световой микроскопии гистологических препаратов образца костного цемента на основе ТеТКФ(T0) через две недели после его подкожной имплантации обнаружена тонкая (4–5 слоев), правильно организованная соединительно-

тканная капсула, количество слоев которой нарастает с увеличением сроков наблюдения. Слабая лимфоидная инфильтрация выявлена только на раннем сроке опыта. Цементный образец, содержащий 160 мг/г ванкомицина (V1), обладает плотной толстой капсулой на первых двух сроках и более упорядоченной – на поздних. Структура цементного материала после декальцинации ячеистая, прорастает с периферии соединительной тканью.

Результаты исследований *in vivo* на модели резекции большеберцовой кости у крыс

На рис. 7а представлена закрытая область дефекта (большеберцовая резекция кости) у крыс с использованием цементных материалов. На рис. 7б показаны микро-КТ изображения участков кости с дефектом после 6 и 12 недель эксперимента в

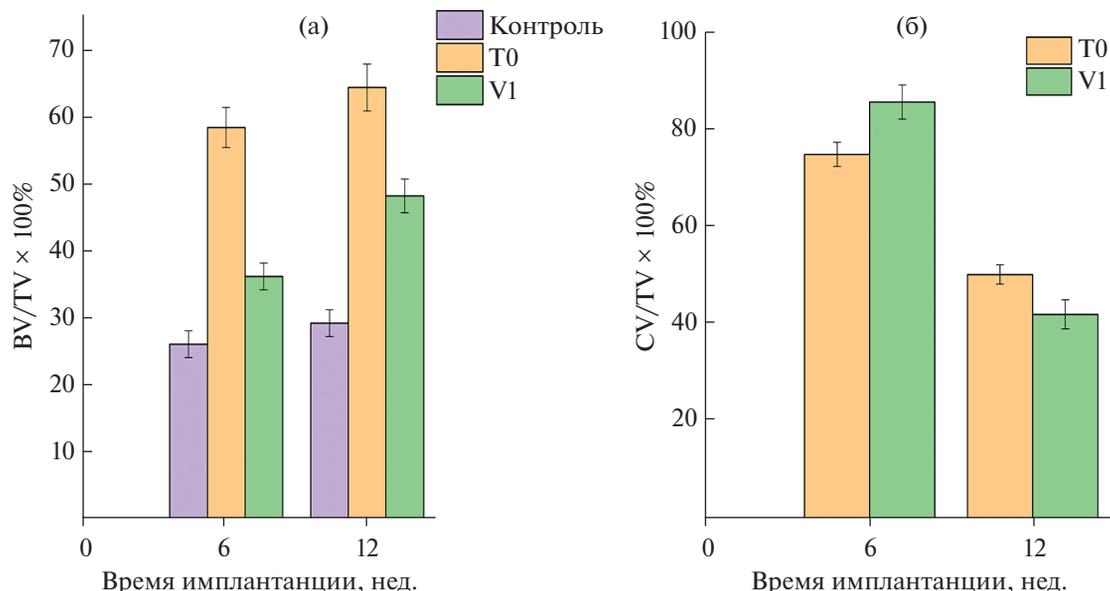


Рис. 8. Динамика образования костной ткани и растворения цементного материала по данным микро-КТ: гистограммы BV/TV (а) и CV/TV (б).

3D- и 2D-проекциях. По данным микро-КТ было установлено, что цементные материалы в изученные сроки показывают постепенную резорбцию. В качестве визуального контроля использовали образец с дефектом без цементного материала.

При световой микроскопии гистологических препаратов (рис. 7в) у цементного образца на основе ТеТКФ(Т0) наблюдается формирование нежной ячеистой структуры и активное прорастание фибробластоподобными клетками в межгранулярном пространстве. Так, через 6 недель после операции имплантат фрагментирован и окружен соединительной тканью с гигантскими клетками инородных тел. Между фрагментами цемента визуализируется небольшое количество лейкоцитов, в отдельных полях в межгранулярном пространстве формируются кровеносные сосуды. Через 12 нед. наблюдения снаружи область дефекта закрыта многослойной соединительной тканью. О начале остеогенеза в этот срок свидетельствует формирование *de novo* единичных костных балок со стороны материнского ложа.

МКФЦ с добавлением ванкомицина (V1) на ранних сроках наблюдения (6 нед.) с периферии замещен невазуляризированной соединительной тканью, в которую вкраплены небольшие частицы цемента (декальцинация полная и равномерная). На этом сроке и через 12 нед. после операции центральная область дефекта представлена бесклеточной мелкоячеистой структурой. Отличия гистопрепаратов на сроке 12 нед. заключаются в формировании новых сосудов в толще соединительной ткани и островков неоостеогенеза с периферии имплантата (рис. 7в).

К 12 нед. эксперимента происходит образование новой костной ткани на фоне деградации всех цементных материалов согласно сегментации данных микро-КТ (рис. 8). Интенсивнее образование костной ткани наблюдается у образца на основе ТеТКФ (Т0), к 12 нед. прирост составляет 10%. У образца МКФЦ (V1) на фоне быстрой деградации цементного материала из-за присутствия ванкомицина прирост костной ткани составляет 7%. Гистологические данные подтверждают, что образцы, содержащие ванкомицин, растворяются быстрее, чем образцы, не содержащие антибиотик. Прирост костной ткани у контрольного образца составляет 3%, известно, что дефекты размером меньше критического обладают способностью самостоятельно восстанавливать костную ткань [39].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены МКФЦ на основе струвита, которые характеризуются прочностью до 54 ± 5 МПа, временем схватывания 6–7 мин, нейтральным значением pH вытяжек для реконструктивно-восстановительной хирургии. Показано, что такие цементные материалы могут являться носителем лекарственных средств (ванкомицина) и проявлять антимикробные свойства в течение 21 сут в отношении грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных бактерий (*E. coli*). По макро- и микропризнакам, полученные цементные материалы являются биосовместимыми: отсутствуют признаки воспаления, лимфоидной инфильтрации, отека окружающих тканей. Нали-

чие клеток инородных тел, фрагментация цементных дисков, их прораствание соединительной тканью в сроки 3–12 нед. являются косвенным подтверждением процесса разрушения (деструкции/биодеградаци) цементных материалов различных составов, наиболее динамично протекающих в группах образцов, в состав которых включен антибиотик – ванкомицин.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00328-21-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haque M.A., Chen B.* // *Materialia*. 2020. V. 13. P. 100852. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100852>
2. *Nabiyouni M., Brückner T., Zhou H. et al.* // *Acta Biomaterialia*. 2018. V. 66. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.11.033>
3. *Северин А.В., Рудин В.Н., Пауль М.Э.* // *Журн. неорг. химии*. 2020. Т. 65. № 9. С. 1283. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20090172>
4. *Zeng D., Xia L., Zhang W. et al.* // *Tissue Engineering, Part A*. 2012. V. 18. № 7–8. P. 870. <https://doi.org/10.1089/ten.tea.2011.0379>
5. *Kanter B., Vikman A., Brückner T. et al.* // *Acta Biomaterialia*. 2018. V. 69. P. 352. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.01.035>
6. *Murillo O., Grau I., Lora-Tamayo J. et al.* // *Clinical Microbiology and Infection*. 2015. V. 21. № 3. P. 254.e1. <https://doi.org/10.1016/j.cmi.2014.09.007>
7. *Niikura T., Lee S.Y., Iwakura T. et al.* // *J. Orthopaedic Sci.* 2016. V. 21. № 4. P. 539. <https://doi.org/10.1016/j.jos.2016.05.003>
8. *Li T., Fu L., Wang J. et al.* // *Infection and Drug Resistance*. 2019. V. 12. P. 2191. <https://doi.org/10.2147/IDR.S203740>
9. *Lee J.H., Shin S.J., Cho S.N. et al.* // *J. Arthroplasty*. 2020. V. 35. № 3. P. 864. <https://doi.org/10.1016/j.arth.2019.10.023>
10. *Божкова С.А., Новокшионова А.А., Конев В.А.* Современные возможности локальной антибиотикотерапии перипротезной инфекции и остеомиелита (обзор литературы). М., 2015.
11. *Boelch S.P., Jordan M.C., Arnholdt J. et al.* // *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*. 2017. V. 28. P. 104. <https://doi.org/10.1007/s10856-017-5915-6>
12. *Bishop A.R., Kim S., Squire M.W. et al.* // *J. Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2018. V. 87. P. 80. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.06.033>
13. https://www.rfbr.ru/rffi/portal/books/o_2089037
14. *Loca D., Sokolova M., Locs J. et al.* // *Mater. Sci. Eng., C*. 2015. V. 49. № 1. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.12.075>
15. *Boyle K.K., Sosa B., Osagie L. et al.* // *PLOS ONE* 2019. V. 14. № 9. P. E0222034. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0222034>
16. *Cabrejos-Azama J., Alkhraisat M.H., Rueda C. et al.* // *Mater. Sci. Eng., C*. 2016. V. 61. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.092>
17. *Roller B.L., Stoker A.M., Cook J.L.* // *J. Clinical Orthopaedics and Trauma*. 2020. V. 11. P. S729. <https://doi.org/10.1016/j.jcot.2020.06.011>
18. *Goldberg M.A., Krohicheva P.A., Fomin A.S. et al.* // *Bioactive Materials*. 2020. V. 5. № 3. P. 644. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.03.011>
19. *Tsai C.H., Lin R.M., Ju C.P. et al.* // *Biomaterials*. 2008. V. 29. № 8. P. 984. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.10.014>
20. *Hill W.L., Faust G.T., Reynolds D.S. et al.* // *Am. J. Sci.* V. 242. № 9. P. 457. <https://doi.org/10.2475/ajs.242.9.45721>
21. *Goldberg M.A., Smirnov V.V., Antonova O.S. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. № 3. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.05.034>
22. *Klapkova E., Nescakova M., Melichercik P. et al.* // *Folia Microbiologica*. 2020. V. 65. № 3. P. 475. <https://doi.org/10.1007/s12223-019-00752-w>
23. *Cervera C., Castaneda X., de la Maria C.G. et al.* // *Clinical Infectious Diseases*. 2014. V. 58. № 12. P. 1668. <https://doi.org/10.1093/cid/ciu183>
24. *Joosten U., Joist A., Gosheger G. et al.* // *Biomaterials*. 2005. V. 26. № 25. P. 5251. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.01.001>
25. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // *Programs for X-Ray Analysis of Polycrystals*, 2000.
26. *Abe Y., Kokubo T., Yamamuro T.* // *J. Mater. Sci.: Materials in Medicine*. 1990. V. 1. № 4. P. 233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/BF00701082>
27. *Казайкин В.Н., Пономарев В.О., Вохминцев А.С. et al.* // *Практическая медицина*. 2016. Т. 1. С. 85.
28. *Komlev V., Mastrogiacomo M., Pereira R. et al.* // *Eur. Cells Mate*. 2010. V. 19. P. 136. <https://doi.org/10.22203/ecm.v019a14>

29. *Großardt C., Ewald A., Grover L.M. et al.* // *Tissue Engineer. A.* 2010. V. 16. № 12. P. 3687.
<https://doi.org/10.1089/ten.tea.2010.0281>
30. *Ostrowski N., Roy A., Kumta P.N.* // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2016. V. 2. № 7. P. 1067.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.6b00056>
31. *Kannan S., Lemos I.A.F., Rocha J.H.G. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 10. P. 3190.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.08.003>
32. *Chaudhry A.A., Goodall J., Vickers M. et al.* // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. № 48. P. 5900.
<https://doi.org/10.1039/b807920j>
33. *Vorndran E., Ewald A., Müller F.A. et al.* // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2011. V. 22. № 3. P. 429.
<https://doi.org/10.1007/s10856-010-4220-4>
34. *Chen G., Liu B., Liu H. et al.* // *Orthopaedics and Traumatology: Surgery and Res.* 2018. V. 104. № 8. P. 1271.
<https://doi.org/10.1016/j.otsr.2018.07.007>
35. *Sakamoto Y., Ochiai H., Ohsugi I. et al.* // *J. Craniofacial Surgery.* 2013. V. 24. № 4. P. 1447.
<https://doi.org/10.1097/SCS.0b013e31829972de>
36. *Mestres G., Ginebra M.P.* // *Acta Biomaterialia.* 2011. V. 7. № 4. P. 1853.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.12.008>
37. *Uskoković V., Graziani V., Wu V.M. et al.* // *Mater. Sci. Eng., C.* 2019. V. 94. P. 798.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.10.028>
38. *Smirnov V.V., Khayrutdinova D.R., Smirnov S.V. et al.* // *Dokl. Chem.* 2019. V. 485. № 1. P. 100.
<https://doi.org/10.1134/S0012500819030029>
39. *Schemitsch E.H.* // *J. Orthopaedic Trauma.* 2017. V. 31. P. S20.
<https://doi.org/10.1097/BOT.0000000000000978>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.261546.282.3-31

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОД-КАРБИДОКРЕМНИЕВЫХ
ВОЛОКОН СО СТРУКТУРОЙ СЕРДЦЕВИНА–ОБОЛОЧКА

© 2021 г. Е. И. Истомина^{а, *}, П. В. Истомин^а, А. В. Надуткин^а, В. Э. Грасс^а,
И. М. Беляев^а, Д. А. Ермакова^а, А. С. Лысенков^б

^аИнститут химии ФИЦ Коми научный центр УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982 Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: istomina-ei@yandex.ru

Поступила в редакцию 27.01.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 10.03.2021 г.

Предложен новый подход к получению композитных волокон C/SiC со структурой сердцевина–оболочка путем высокотемпературного силицирования углеродных волокон газом SiO в лабораторном реакторе полузакрытого типа с использованием гранулированной смеси 9Si + SiO₂ в качестве твердофазного реакционного источника газа SiO. Предложенная схема проведения процесса обеспечивает равномерность силицирования материала по всему объему реактора, при этом степень конверсии углеродных волокон может варьироваться в широком диапазоне в зависимости от параметров загрузки реактора. Показано, что формирование композитной структуры сердцевина–оболочка происходит в результате роста слоя SiC вглубь волокна и может сопровождаться образованием глубоких продольно-радиальных трещин в случаях, когда толщина оболочки SiC превышает 0.7–0.8 мкм. При меньшей степени конверсии растрескивания оболочки SiC не происходит, и полученные композиционные волокна C/SiC сохраняют целостность.

Ключевые слова: углеродные волокна, композитные волокна C/SiC, силицирование, газ SiO

DOI: 10.31857/S0044457X21080080

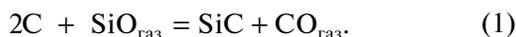
ВВЕДЕНИЕ

Карбидокремниевые (SiC) волокна обладают высокой огнеупорностью, химической стойкостью, а также имеют хорошие прочностные свойства [1–3]. Композитные материалы с керамическими, металлическими и полимерными матрицами, армированными волокнами на основе SiC, способны длительное время работать в условиях высоких температур и агрессивных сред, сохраняя на высоком уровне свои эксплуатационные характеристики, что позволяет использовать их в аэрокосмической технике, ядерной энергетике, а также в других высокотехнологичных отраслях промышленности [4–9]. Кроме того, волокна на основе SiC рассматриваются как перспективный материал функционального назначения, например, для изготовления электродов электрохимических биосенсоров [10–12]. Технический прогресс в активно развивающихся областях техники позволяет ожидать высокую востребованность карбидокремниевых волокон. В частности, согласно экономическим прогнозам [13], мировой рынок волокон SiC будет демонстрировать годовой рост на уровне 40% и к 2026 г. его объем превысит шесть миллиардов долларов США. В на-

стоящее время для коммерческого производства волокон SiC используются два основных подхода: 1) синтез методом химического осаждения паров мелилхлорсиланов на вольфрамовый или углеродный монофиламент при температуре 1200°C, позволяющий получать карбидокремниевые волокна диаметром 80–140 мкм [14–18]; 2) синтез методом пиролиза поликарбосилановых прекурсоров, позволяющий получать нити, содержащие 500–1600 карбидокремниевых волокон диаметром 8–14 мкм [19–25]. Однако серьезным сдерживающим фактором, препятствующим промышленному использованию волокон SiC, является чрезмерно высокая стоимость, которая обусловлена сложностью их получения указанными методами. В связи с этим поиск альтернативных, экономически обоснованных подходов сохраняет актуальность.

В настоящее время известно несколько альтернативных методов синтеза карбидокремниевых волокон, в том числе пиролиз полимерных кремнийсодержащих волокон, полученных методом электроспиннинга [26, 27], силицирование углеродных волокон в расплаве кремния [28, 29], карботермическое восстановление гибридных

волокон на основе оксида кремния и фенольной смолы [30], а также силицирование углеродных волокон в атмосфере газа SiO [31–34]. Последний подход представляется наименее деструктивным для микроструктуры материала, поскольку согласно уравнению реакции (1), описывающей силицирование углерода газом SiO, число атомов в твердом продукте остается неизменным:



Ранее реакция (1) была использована нами для получения волокон SiC из углеродных волокон в лабораторном реакторе открытого типа, предполагающем свободный отвод газа CO из реакционного объема [35]. Такой подход показал эффективность с химической точки зрения, поскольку при избытке газа SiO позволял успешно провести полную конверсию углерода в карбид кремния. Однако полученные волокна SiC имели характерный микроструктурный дефект в виде глубоких продольно-радиальных трещин по всей длине волокна, причиной возникновения которых, по-видимому, являлась разница мольных объемов исходного углеродного волокна, с одной стороны, и формирующегося слоя SiC – с другой, приводящая к развитию растягивающих тангенциальных напряжений в слое SiC по мере его роста. Как следствие, полученные волокна сильно уступали коммерческим волокнам SiC по прочностным характеристикам [36].

В этой связи представляется, что предложенный подход, основанный на силицировании углеродных волокон газом SiO по реакции (1), будет более перспективен для получения композитных волокон C/SiC со структурой сердцевина–оболочка. Волокна такого строения, как и полностью карбидокремниевые волокна, должны обладать хорошей совместимостью с матрицами различной химической природы и могут использоваться как компоненты высокотемпературных композиционных материалов различного назначения. При этом следует ожидать, что эффекта растрескивания удастся избежать, если толщина слоя SiC не будет превышать некоторого критического значения, величина которого для углеродных волокон может существенно различаться в зависимости от их пористости и прочих особенностей микроструктуры.

Известны подходы к получению композитных волокон C/SiC со структурой сердцевина–оболочка, которые заключаются в использовании методов формирования слоя SiC непосредственно на поверхности углеродных волокон с применением химического осаждения паров [37–41], карботермического восстановления [42–50] и реакционного спекания [51]. Кроме того, известны работы [52–54], в которых формирование слоя SiC на поверхности углеродных волокон осуществлялось с использованием реакции (1). Од-

нако в этом случае силицированию газом SiO подвергалось не само волокно, а предварительно нанесенный на него слой пиролитического углерода, служащий шаблоном при формировании слоя SiC, обеспечивая равномерность его толщины по всей длине волокна.

Очевидно, что обеспечение равномерности толщины оболочки SiC при силицировании углеродного волокна по реакции (1) без предварительного нанесения темплатного слоя пиролитического углерода является серьезной проблемой. В частности, как показано в работе [35], при проведении процесса в реакторе открытого типа толщина слоя SiC у волокон, расположенных на разном удалении от источника газа SiO, значительно различается. Такое неравномерное силицирование волокон, по-видимому, связано с возникновением концентрационных градиентов вдоль потока газов SiO и CO при использовании открытого реактора. Удачным химико-технологическим решением проблемы неравномерного силицирования углеродных волокон представляется проведение процесса в реакторе полузакрытого типа, обеспечивающем затрудненный отвод газов из реакционного объема, что позволит минимизировать газовый поток и добиться выравнивания концентраций газов SiO и CO внутри реактора. Можно ожидать, что в подобных условиях формирующаяся оболочка SiC будет достаточно равномерной по толщине, при этом толщина оболочки будет определяться степенью конверсии материала углеродного волокна в SiC.

Цель настоящей работы – изучение особенностей синтеза композитных волокон C/SiC со структурой сердцевина–оболочка путем неполной конверсии материала углеродных волокон при силицировании газом SiO в специально разработанном лабораторном реакторе полузакрытого типа, обеспечивающем высокую степень равномерности силицирования материала углеродного волокна по всему объему реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного углеволоконного материала использовали нарезанные на отрезки длиной 125 мм нити из углеродных волокон марки UMT-430 (UMATEX Group, ГК “Росатом”, РФ), содержащие 12000 монофиламентов со средним диаметром 5 мкм с массовой долей аппрета 1.4%. В качестве твердофазного реакционного источника, генерирующего при нагревании газ SiO, использовали гранулированную смесь порошков кремния (ОО “Платина”, РФ; 99.9%, 5 мкм) и диоксида кремния (АО “Уральский завод химических реагентов”, РФ; 99.8%, 5 мкм), взятых в мольном соотношении 9 : 1 с добавлением 2.4 мас. % поливинилового спирта (ПВС) в качестве временной технологической связки (размер

гранул 1.6–2.5 мм). В качестве высокотемпературного химического поглотителя газа SiO использовали активированный уголь марки БАУ-А, предварительно прокаленный в вакуумной печи при 1500°C в течение 5 ч.

Синтез проводили в лабораторном полузакрытом реакторе периодического действия, размещенном в рабочей камере вакуумной печи СНВЭ-1,3.1/16-ИЗ. Схема реактора представлена на рис. 1. Для проведения синтеза гранулированную смесь SiO₂ + 9Si в количестве от 10 до 60 г загружали в цилиндрический корундовый тигель (1) объемом 100 см³, выполнявший функцию секции химического газообмена и имевший ряд щелевидных прорезей, расположенных на равном расстоянии друг от друга по всей высоте тигля, для обеспечения свободного движения газов. Загруженный тигель (1) прикрывали крышкой из графитовой фольги (2) и помещали внутрь цилиндрического корундового тигля большего диаметра (3). Свободное пространство между стенками тиглей (1) и (3) объемом 370 см³, служившее секцией силицирования, неплотно заполняли углеродными волокнами в количестве от 20 до 60 г. Загруженный тигель (3) в перевернутом виде ставили на корундовый поддон (4), тем самым создавая полузакрытый (негерметично закрытый) объем, благодаря чему удаление газов из секции силицирования было существенно затруднено. Полученную сборку помещали внутрь цилиндрического корундового тигля (5); пространство между стенками тиглей (3) и (5), служившее адсорбционной секцией, заполняли активированным углем в количестве 25 г для улавливания и химического связывания в SiC той части газа SiO, которая вместе с другими газами покидала секцию силицирования. Эту процедуру использовали для предотвращения образования трудноудаляемого налета на различных частях печного оборудования в результате конденсации газа SiO при температуре ниже 800–1200°C. Режим термообработки включал: нагрев со скоростью 200 град/ч до температуры 450°C; со скоростью 100 град/ч до температуры 540°C; со скоростью 200 град/ч до температуры 950°C; нагрев со скоростью 100 град/ч до температуры 1290°C; со скоростью 50 град/ч до температуры 1340°C; со скоростью 20 град/ч до температуры 1380°C; изотермическую выдержку при 1380°C в течение 1–3 ч; охлаждение со скоростью 200 град/ч до остывания печи. Такой сложный характер подъема температуры был обусловлен необходимостью поддерживать достаточно низкое давление в рабочей камере вакуумной печи в ходе всего процесса за счет ограничения скорости протекания газообразовательных реакций.

Синтез проводили при различной загрузке углеродных волокон (m_{CF}) и реакционного источника газа SiO (m_{SiO}). Параметры загрузки представле-

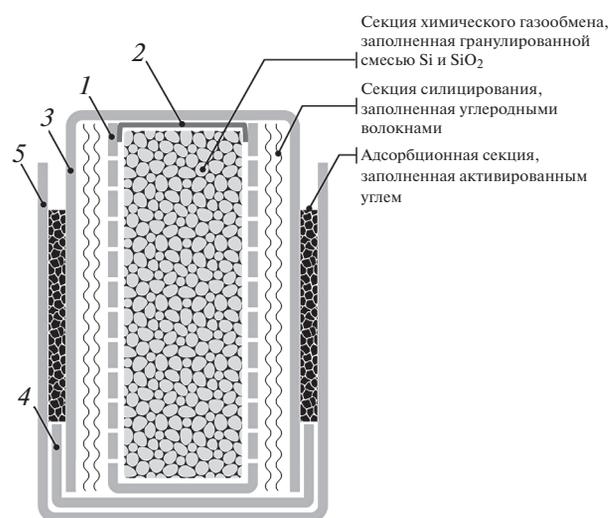


Рис. 1. Схема полузакрытого реактора для силицирования углеродных волокон.

ны в табл. 1 вместе с данными по относительному изменению массы материалов после термической обработки и степени конверсии углеродного волокна в SiC (α), рассчитанной по изменению массы волокна в результате силицирования в соответствии с реакцией (1). Фазовый состав продуктов термической обработки исследовали методом порошковой рентгеновской дифрактометрии (рентгенофазовый анализ (РФА)) на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) с использованием CuK α -излучения. Количественное содержание кристаллических фаз в образцах оценивали по рентгеновским данным методом Ритвельда. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Vega3 SBU (TESCAN, Чехия). Локальный элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-act (Oxford Instruments, Великобритания), совмещенного с электронным микроскопом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая обработка сопровождалась выделением газов из реактора, которое проявлялось в изменении давления в рабочей камере вакуумной печи. Типичная барограмма процесса представлена на рис. 2. Наблюдаемый интенсивный рост давления в вакуумной камере в интервале температур 460–500°C связан с пиролизом органических добавок, а именно аппрета, содержащегося в углеродном волокне в количестве 1.4 мас. %, и ПВС, введенного в состав реакционного источника газа SiO при гранулировании в количестве 2.4 мас. %. После завершения пиролитического

Таблица 1. Весовой анализ исходных материалов и продуктов синтеза: загрузка углеродных волокон (m_{Cf}) и реакционного источника газа SiO (m_{SiO}); отношение массы реакционного источника газа SiO к массе углеродных волокон (m_{SiO}/m_{Cf}); относительные изменения массы волокон (δm_{Cf}) и реакционного источника газа SiO (δm_{SiO}) после термической обработки; степень конверсии углеродного волокна в SiC (α)

Эксперимент	m_{Cf} , Г	m_{SiO} , Г	m_{SiO}/m_{Cf}	δm_{Cf} , %	δm_{SiO} , %	α , %
1	59.6	10.0	0.17	5.6	-48.3	8.4
2	60.0	20.0	0.33	9.8	-43.4	14.7
3	58.8	30.1	0.51	14.9	-48.0	22.4
4	59.0	40.2	0.68	19.1	-46.6	28.6
5	59.4	50.1	0.84	23.5	-47.2	35.3
6	47.6	60.0	1.26	34.8	-44.8	52.2
7	37.6	60.0	1.60	43.2	-47.6	64.8
8	29.4	60.0	2.04	55.4	-45.2	83.2
9	24.5	60.0	2.45	63.3	-49.1	95.0

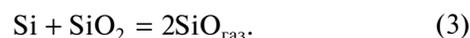
разложения органических компонентов и удаления газообразных продуктов пиролиза вакуум в рабочей камере печи восстанавливался до исходного уровня. Начиная с 1200–1250°C наблюдался плавный рост давления в вакуумной камере, который указывал на начало процессов образования газа SiO и силицирования углеродных волокон по реакции (1). По мере нагревания процессы газообразования постепенно усиливались вплоть до достижения температуры изотермической выдержки 1380°C. Далее в течение периода изотермической выдержки наблюдалось постепенное замедление процессов газообразования до полного их прекращения и восстановления вакуума в рабочей камере печи. Резкое снижение давления, наблюдаемое на стадии охлаждения, было обусловлено исключительно физическим эффектом сжатия газов при уменьшении температуры.

Важно отметить, что, судя по характеру барограммы, количество газа CO, покинувшего реактор на стадии силицирования, было намного меньше ожидаемого в соответствии с реакцией (1).

В частности, на это указывало то, что, в отличие от случая силицирования углеродных волокон в открытом реакторе [35], рост давления на стадии силицирования был существенно ниже пика, связанного с пиролизом органических добавок. Такая ситуация объясняется взаимодействием кремния с газом CO по следующей реакции:



В условиях затрудненного удаления газов, реализуемых в реакторе полузакрытого типа, используемом в настоящей работе, газ CO, не имея возможности свободно покинуть реакционный объем, расходовался на генерирование новых порций газа SiO в соответствии с реакцией (2). При этом сохранялась возможность образования газа SiO по хорошо известной реакции взаимодействия кремния и диоксида кремния:



Для утилизации большей части газа CO непосредственно внутри реактора в настоящей работе вместо эквимольной смеси Si + SiO₂, обычно ис-

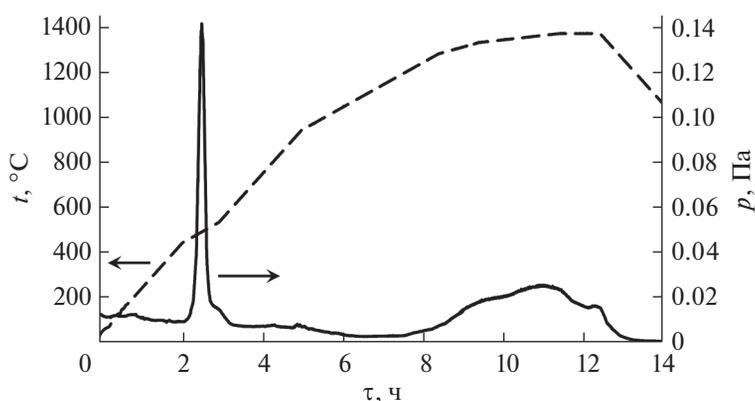


Рис. 2. Типичная барограмма процесса термической обработки.

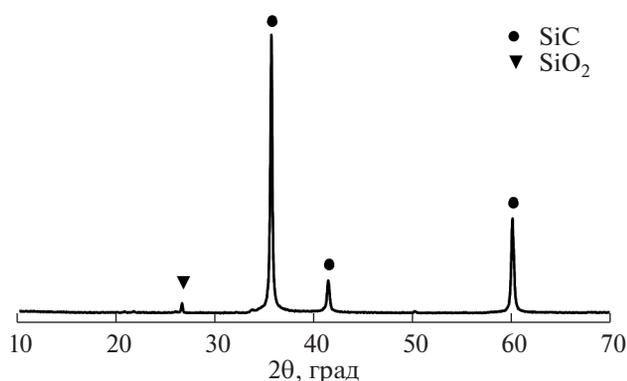
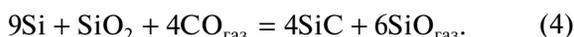


Рис. 3. Типичная рентгенограмма реакционного источника газа SiO после термической обработки.

пользуемой в качестве реакционного источника газа SiO, использовали смесь, в составе которой доля кремния была существенно увеличена, а именно — до соотношения Si : SiO₂ = 9 : 1. В этом случае две трети газа SiO образовывалось по реакции (2) и только одна треть — по реакции (3). Таким образом, суммарная реакция для генерирования газа SiO имела следующий вид:



Уменьшение массы реакционного источника газа SiO после термической обработки, рассчитанное по реакции (4) с учетом того, что исходная смесь содержала дополнительно 2.4 мас. % ПВС в качестве временной связки, должно составлять 49.9%. Экспериментально наблюдаемые потери массы реакционного источника газа SiO, представленные в табл. 1, достаточно хорошо совпадают с расчетным значением, что подтверждает предполагаемый механизм генерирования газа SiO. Другим подтверждением этого служат данные РФА. Типичная рентгенограмма реакционного источника газа SiO после термической обработки показана на рис. 3. Во всех случаях единственным твердофазным продуктом, обнаруживаемым в реакционном источнике газа SiO после термической обработки, являлась кубическая модификация карбида кремния (β -SiC), содержание которой было близко к 100%, тогда как исходные компоненты реакционной смеси присутствовали только в следовых количествах.

Из данных весового анализа, представленных в табл. 1, следует, что в результате силицирующей обработки наблюдалось закономерное увеличение массы волокон. Это позволило количественно оценить степень конверсии углеродного волокна в SiC исходя из предположения, что SiC образуется строго в соответствии с реакцией (1). На рис. 4 показана взаимосвязь между степенью конверсии углеродных волокон и относительным количеством реакционного источника газа SiO. Как

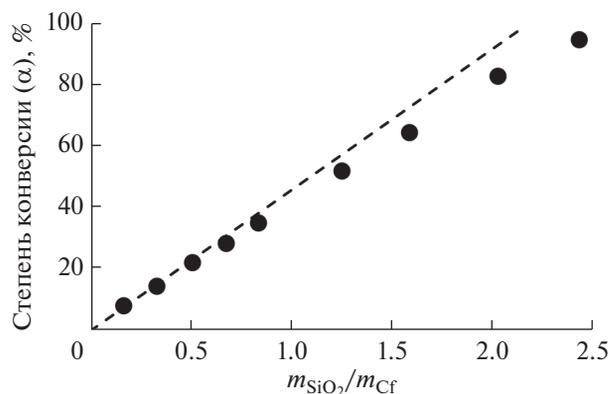


Рис. 4. Степень конверсии углеродных волокон в зависимости от относительного количества реакционного источника газа SiO: теоретическая кривая (пунктирная линия), экспериментальные данные (точки).

видно из рис. 4, теоретически ожидаемая зависимость, построенная исходя из реакций (1) и (4), достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными с учетом того, что некоторая часть газа SiO покидала реакционный объем, не принимая участия в силицировании волокон, поскольку процесс проводили в неполностью закрытом реакторе. На частичное удаление газа SiO из секции силицирования также указывает образование небольшого количества SiC в адсорбционной секции реактора в результате химического связывания газа SiO активированным углем, сопровождающееся соответствующей прибавкой массы адсорбционного материала.

Волокна, полученные в результате термической обработки, были исследованы методами РФА, СЭМ и РСМА. На рис. 5 приведены результаты картирования по элементам методом СЭМ—РСМА, а на рис. 6 — рентгенограммы волокон, полученных в экспериментах 1 и 7. Микроструктура волокон показана на рис. 7. Представленные данные подтверждают, что во всех случаях, независимо от параметров загрузки реактора, взаимодействие углеродных волокон с газом SiO приводит к формированию на их поверхности равномерного по длине волокна слоя SiC. Поперечное сечение волокон, как показало картирование по элементам, имеет четко выраженную композитную структуру типа сердцевина—оболочка, в которой оболочка содержит атомы кремния и углерода, т.е. образована частицами SiC, тогда как в элементном составе сердцевины присутствуют только атомы углерода. При этом, судя по данным РФА, единственной кристаллической фазой, присутствующей в силицированных волокнах помимо исходного графитизированного углерода, является β -SiC, характерной кристаллографической особенностью которого является наличие в его

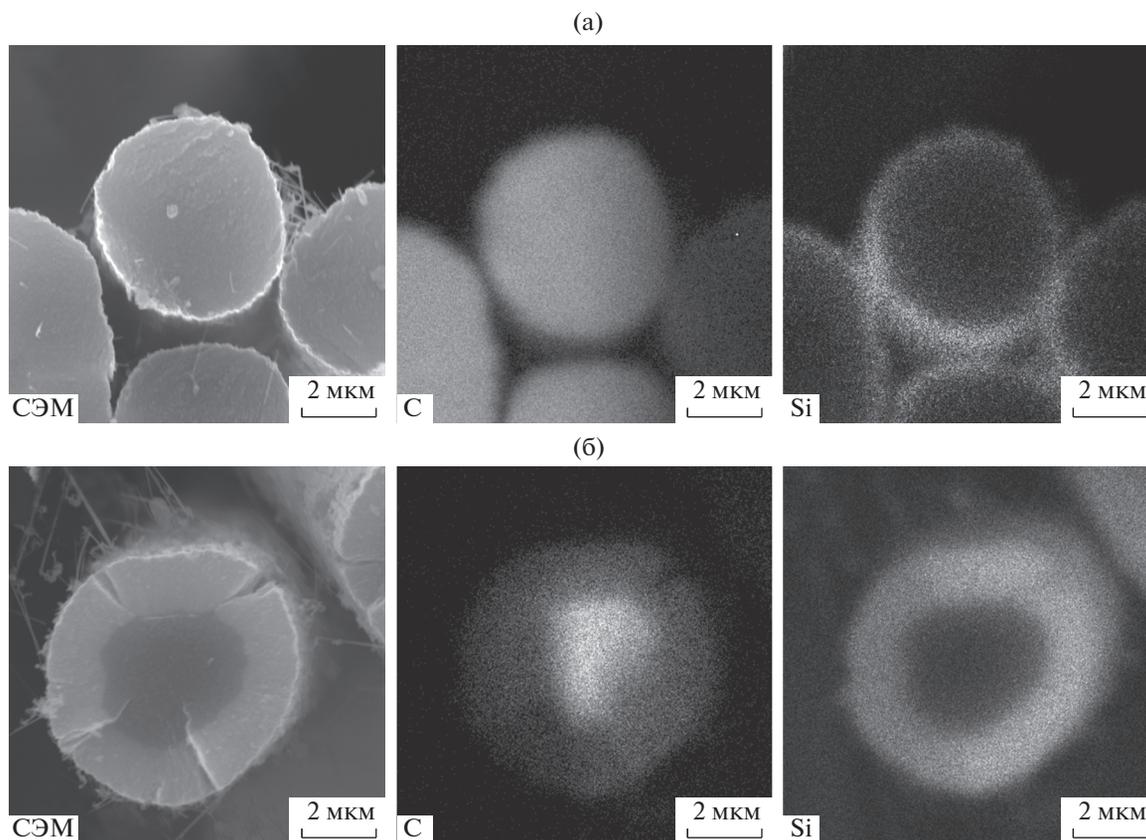


Рис. 5. Картирование по элементам методом СЭМ–PCMA поперечного сечения композитных волокон C/SiC, синтезированных в экспериментах 1 (а) и 7 (б).

структуре множественных нарушений регулярности укладки атомных слоев кубической упаковки. На рентгенограммах эта особенность проявляется в виде дополнительного пика в области $2\theta = 33.6^\circ$ (отмечен стрелкой на рис. 6) и резкого уменьшения интенсивности пика (200) в области $2\theta = 41.1^\circ$ [55]. Следует отметить, что такая нерегулярность укладки атомных слоев упаковки типична для кубической модификации SiC, образующейся в процессах с участием газа SiO, в том числе при карботермическом восстановлении SiO₂ [56, 57].

Анализ микроструктуры полученных волокон показал, что формирование композитной структуры сердцевина–оболочка происходит в результате роста слоя SiC вглубь волокна. При этом, как видно из рис. 7, внешний диаметр волокон после силицирующей обработки практически не меняется, оставаясь в среднем равным 5 мкм, тогда как толщина оболочки SiC закономерно растет по мере увеличения степени силицирования. Важно отметить, что толщина оболочки SiC у всех волокон, полученных в каждом отдельном эксперименте, примерно одинаковая, что указывает на равномерность силицирования волокон по всему объему реактора. Кроме того, во всех случаях на-

блюдается хорошая связанность карбидокремниевой оболочки с материалом углеродной сердцевины, что позволяет рассматривать полученные волокна как композитный материал.

Эффект растрескивания, характерный для волокон, полученных методом силицирования углеродных материалов газом SiO с использованием реактора открытого типа [35], также проявляется в исследованных образцах в случаях, когда степень конверсии превышает 40–50% и толщина оболочки SiC больше 0.7–0.8 мкм. При этом растрескиванию подвергается только оболочка SiC, а сердцевина остается неповрежденной. Трещины имеют выраженную продольно-радиальную направленность и фактически разрывают оболочку SiC на отдельные сегменты. Такой характер растрескивания подтверждает, что причиной образования трещин является развитие в слое SiC растягивающих тангенциальных напряжений, обусловленных разницей молярных объемов углеродного волокна и слоя SiC. Очевидно, при степени конверсии ниже 40–50% величина растягивающих напряжений в слое SiC сравнительно невелика. Как следствие, композиционные волокна C/SiC с толщиной оболочки SiC

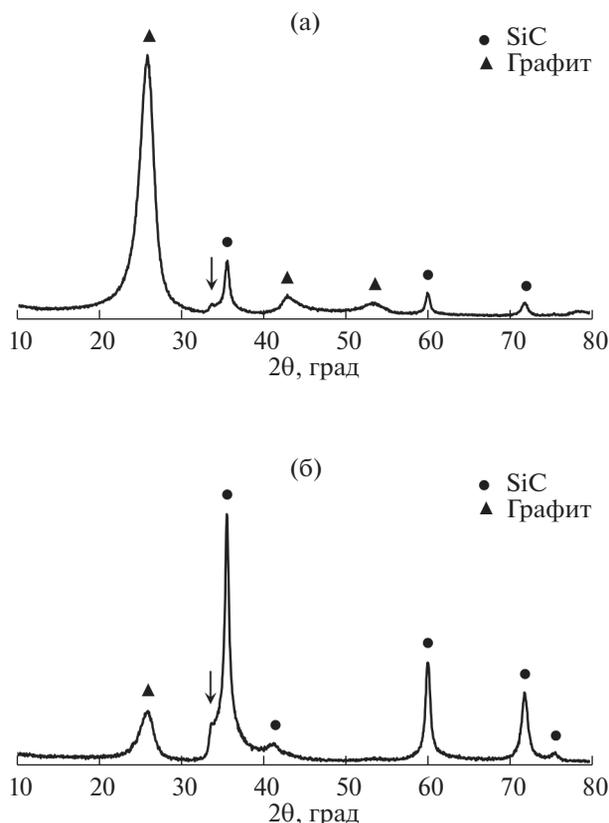


Рис. 6. Рентгенограммы композитных волокон C/SiC, синтезированных в экспериментах 1 (а) и 7 (б).

<0.7–0.8 мкм сохраняют целостность и не имеют никаких признаков растрескивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Композитные волокна C/SiC со структурой сердцевина–оболочка получены путем силицирования углеродных волокон газом SiO по реакции (1). Синтез проводили в специально разработанном лабораторном реакторе полузакрытого типа при температуре 1380°C с использованием гранулированной смеси 9Si + SiO₂ в качестве твердофазного реакционного источника газа SiO. Показано, что степень конверсии углеродных волокон может варьироваться в широком диапазоне и линейно зависит от относительного количества реакционного источника газа SiO. Установлено, что при проведении процесса в условиях затрудненного удаления газов из секции силицирования генерирование газа SiO происходит преимущественно в результате взаимодействия кремния с газом CO по реакции (2), что позволяет утилизировать большую часть газа CO непосредственно внутри реактора. Показано, что проведение силицирования в реакторе полузакрытого типа дает возможность минимизировать газовые потоки и добиться выравнивания концентраций газов

SiO и CO внутри реактора, что, в свою очередь, обеспечивает равномерность силицирования материала по всему объему реактора. Установлено, что формирование композитной структуры сердцевина–оболочка происходит в результате роста слоя SiC вглубь волокна. При этом в случаях, когда степень конверсии превышает 40–50% и толщина оболочки SiC больше 0.7–0.8 мкм, наблюдается образование глубоких продольно-радиальных трещин, тогда как композиционные волокна C/SiC с толщиной оболочки SiC <0.7–0.8 мкм сохраняют целостность и не имеют признаков растрескивания.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Химия” Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным

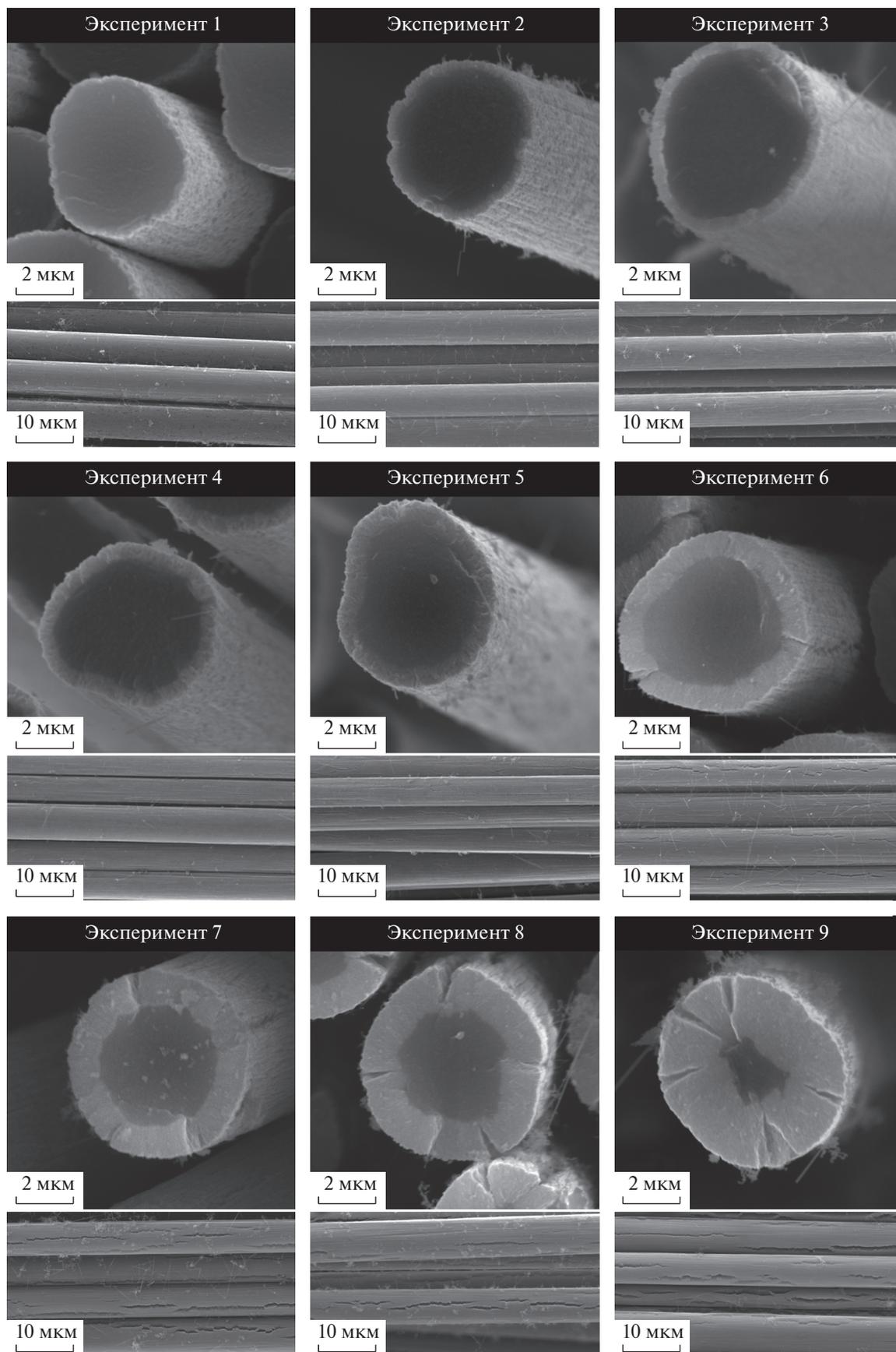


Рис. 7. Микроструктура композитных волокон C/SiC.

участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bunsell A.R., Piant A.* // J. Mater. Sci. 2006. V. 41. P. 823.
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-6566-z>
2. *Schawaller D., Clauß B., Buchmeiser M.R.* // Macromol. Mater. Eng. 2012. V. 297. P. 502.
<https://doi.org/10.1002/mame.201100364>
3. *Liu Y., Fu Q., Li L. et al.* // Adv. Appl. Ceram. 2016. V. 115. P. 449.
<https://doi.org/10.1080/17436753.2016.1186856>
4. *DiCarlo J.A., Yun H.M.* // Handbook of Ceramic Composites / Ed. Bansal N.P. Boston: Springer, 2005. P. 33.
https://doi.org/10.1007/0-387-23986-3_2
5. *Flores O., Bordia R.K., Nestler D. et al.* // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 16. P. 621.
<https://doi.org/10.1002/adem.201400069>
6. *Kowbel W., Withers J.C., Loufy R.O. et al.* // J. Nucl. Mater. 1995. V. 219. P. 15.
[https://doi.org/10.1016/0022-3115\(94\)00393-9](https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)00393-9)
7. *Li M., Zhou X., Yang H. et al.* // Scripta Mater. 2018. V. 143. P. 149.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.03.001>
8. *Ishikawa T.* Ceramic Fibers and Their Applications. Singapore: Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2019. 108 p.
<https://doi.org/10.1201/9780429341885>
9. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nikolaev V.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1456.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110202>
10. *Singh S., Buchanan R.C.* // Mater. Sci. Eng. C. 2007. V. 27. P. 551.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.05.053>
11. *Oliveros A., Guiseppi-Elie A., Sadow S.E.* // Biomed. Microdevices. 2013. V. 15. P. 353.
<https://doi.org/10.1007/s10544-013-9742-3>
12. Silicon Carbide Biotechnology: A Biocompatible Semiconductor for Advanced Biomedical Devices and Applications / Ed. Sadow S.E. Elsevier Inc., 2016. 356 p.
<https://doi.org/10.1016/C2014-0-03629-5>
13. Maximize Market Research PVT. Ltd., Global Silicon Carbide Fiber Market – Industry Analysis and Forecast (2019–2026) by Form, by Usage, by End-Use Industry and by Geography. <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/silicon-carbide-fiber-market/489>, 2018.
14. *Galasso F., Basche M., Kuehl D.* // Appl. Phys. Lett. 1966. V. 9. P. 37.
<https://doi.org/10.1063/1.1754590>
15. *Smith P.R., Gambone M.L., Williams D.S. et al.* // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 5855.
<https://doi.org/10.1023/A:1004478804694>
16. *Zhao C., Wang Y., Zhang G. et al.* // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. P. 1378.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.02.009>
17. *Luo X., Guo P., Yang Y. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2015. V. 647. P. 265.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.09.019>
18. *Liu S., Yang Y., Luo X. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 5656.
<https://doi.org/10.1111/jace.16434>
19. *Yajima S., Okamura K., Hayashi J. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V. 59. P. 324.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10975.x>
20. *Okamura K., Shimoo T., Suzuya K. et al.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 2006. V. 114. P. 445.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.114.445>
21. *Gou Y., Wang H., Jian K. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 517.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.023>
22. *Yoon B.I., Choi W.C., Kim J.I. et al.* // Compos. Res. 2017. V. 30. P. 116.
<https://doi.org/10.7234/composres.2017.30.2.116>
23. *Gan Y., Wang X., Wang J. et al.* // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 17453.
<https://doi.org/10.1039/C8RA01816B>
24. *Wang P., Gou Y., Wang H. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 2295.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.038>
25. *Heiss C., Travitzky N., Greil P.* // Adv. Eng. Mater. 2012. V. 14. P. 162.
<https://doi.org/10.1002/adem.201100192>
26. *Lu P., Huang Q., Mukherjee A., Hsieh Y.-L.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 1005.
<https://doi.org/10.1039/C0JM02543G>
27. *Yao B., Lu B., Huang Q. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 9894.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.265>
28. *Bazhenov A.V., Brantov S.K., Kolchin A.A. et al.* // Compos. Sci. Technol. 2004. V. 64. P. 1203.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2003.09.023>
29. *Brantov S.K., Borisenko D.N.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2018. V. 9. P. 595.
<https://doi.org/10.1134/S2075113318040068>
30. *Hasegawa I., Nakamura T., Motojima S. et al.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. P. 577.
<https://doi.org/10.1007/BF02436902>
31. *Okada K., Kato H., Nakajima K.* // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. P. 1691.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb09782.x>
32. *Lee J.C., Park M.J.* // Carbon. 1999. V. 37. P. 1075.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00303-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00303-0)
33. *Ryu Z., Zheng J., Wang M. et al.* // Carbon. 2002. V. 40. P. 715.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00159-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00159-2)
34. *McHugh K.M., Garnier J.E., Griffith G.W.* // ASME 2011 Small Modular Reactors Symp. Washington, DC, USA, 2011. P. 165.
<https://doi.org/10.1115/SMR2011-6584>
35. *Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. P. 787.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518080095>
36. *Frolova M.G., Titov D.D., Lysenkov A.S. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 18101.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.130>

37. Marx G., Martin P.W., Meyer N. et al. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1993. V. 346. P. 181.
<https://doi.org/10.1007/BF00321409>
38. Piquero T., Vincent H., Vincent C. et al. // *Carbon*. 1995. V. 33. P. 455.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00170-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00170-5)
39. Kusakabe K., Sea B.-K., Hayashi J.-I. et al. // *Carbon*. 1996. V. 34. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00166-2](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00166-2)
40. Zhao X., Wang X., Xin H. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 450. P. 265.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.164>
41. Yang X., Ying L., Hua-Fei C., Feng C. // *Compos. Part B: Eng.* 2015. V. 79. P. 204.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.04.028>
42. Zhang Y., Wang Z., Zhang B. et al. // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. P. 9684.
<https://doi.org/10.1039/C5TC01987G>
43. Mun S.Y., Lim H.M., Lee D.J. // *Thermochim. Acta*. 2015. V. 600. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.025>
44. Gadiou R., Serverin S., Gibot P. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. P. 2265.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.02.022>
45. Lee C.-W., Kim I.-H., Lee W. et al. // *Surf. Interface Anal.* 2010. V. 42. P. 1231.
<https://doi.org/10.1002/sia.3495>
46. Lee Y.J. // *Diam. Relat. Mater.* 2004. V. 13. P. 383.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.062>
47. Shimoo T., Okamura K., Akizuki T. et al. // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. P. 3387.
<https://doi.org/10.1007/BF00349884>
48. Wang H.J., Gao P.Z., Jin Z.H. // *Mater. Lett.* 2005. V. 59. P. 486.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.10.028>
49. Xia K., Lu C., Yang Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 265. P. 603.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.056>
50. Ahn S.B., Nguyen M.D., Bang J.W. et al. // *Thin Solid Films*. 2020. V. 694. P. 137748.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137748>
51. Kang P.C., Chen G.Q., Zhang B. et al. // *Surf. Coat. Tech.* 2011. V. 206. P. 305.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.07.016>
52. Ouyang H., Li H., Qi L. et al. // *Carbon*. 2008. V. 46. P. 1339.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.05.017>
53. Li H., Ouyang H., Qi L. et al. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2010. V. 26. P. 211.
[https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(10\)60035-7](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(10)60035-7)
54. Ouyang H., Li H., Qi L. et al. // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 4618.
<https://doi.org/10.1007/s10853-008-2664-4>
55. Pujar V.V., Cawley J.D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. P. 774.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08246.x>
56. Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V. // *Inorg. Mater.* 2013. V. 49. P. 984.
<https://doi.org/10.1134/S0020168513090070>
57. Seo W.-S., Koumoto K. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. P. 1777.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb07995.x>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 666.3-122

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАХ-ФАЗ Ti_3SiC_2 , ПОЛУЧЕННЫХ
ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

© 2021 г. С. Н. Перевислов^{а, *}, В. В. Семенова^а, А. С. Лысенков^б

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: perevislov@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2021 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 04.03.2021 г.

Для синтеза Ti_3SiC_2 методом горячего прессования при температуре 1400°C в течение 15 и 30 мин при давлении 30 МПа использовали разные смеси исходных порошков. Наиболее используемыми порошковыми смесями являются Ti/Si/TiC и Ti/TiSi₂/TiC. Количество синтезированной из образцов этих составов фазы Ti_3SiC_2 составляет 94.0 и 95.9 об. % соответственно при температуре горячего прессования 1400°C в течение 30 мин. Фаза Ti_3SiC_2 кристаллизуется в виде вытянутых зерен. Определено влияние времени горячего прессования на образование МАХ-фазы Ti_3SiC_2 из исходных порошков Ti/Si/TiC. Карбид титана и небольшое количество карбида кремния (для составов, содержащих исходные порошки карбида кремния) как промежуточные фазы присутствуют в конечных продуктах. Избыток кремния способствует образованию наибольшего количества фазы Ti_3SiC_2 .

Ключевые слова: МАХ-фазы, синтез Ti_3SiC_2 , горячее прессование, микроструктура, фазовый состав, свойства

DOI: 10.31857/S0044457X21080213

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время так называемые МАХ-материалы нашли широкое применение в машиностроении, авиакосмической и атомной промышленности. МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений, отвечающих условной формуле $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), где М – переходный металл *d*-группы; А – металл *p*-группы; X – углерод или азот [1–3]. МАХ-материалы проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики: малую плотность; высокую тепло- и электропроводность; высокую прочность; превосходную коррозионную стойкость в агрессивных жидких средах; стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам; легко подвергаются механической обработке; имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000°C и выше [1].

Одной из наиболее распространенных МАХ-фаз является сложный карбид титана-кремния (Ti_3SiC_2) [4–8], имеющий слоистую гексагональную структуру, в которой слои Ti разделены слоями Si и атомами C, расположенными в октаэдрических точках слоев Ti [1]. Этот материал легкий (плотность 4.52 г/см³) и относительно мягкий

($HV = 4$ ГПа), имеет высокую температуру плавления (3200°C) и модуль упругости (322 ГПа), а также высокую пластичность, что определяет значительный уровень прочностных свойств композиций на основе МАХ-фаз. По некоторым показателям свойств они превосходят материалы на основе карбида титана [9], карбида кремния [10–12], карбида бора [13–16] и нитрида кремния [17].

Плотные материалы состава Ti_3SiC_2 можно синтезировать разными способами: химическим осаждением из газовой фазы (CVD) [18], самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (SHS) [19] и горячим прессованием (HP) [20]. В работе [21] показано, что МАХ-материалы с высоким содержанием основной фазы Ti_3SiC_2 (98.0 об. %) можно получить методом горячего изостатического прессования при температурах 1400–1600°C в течение длительного времени. Материалы с высоким содержанием фазы Ti_3SiC_2 (98.5 об. %) можно также получить методом искрового плазменного спекания (SPS) [22, 23].

Для конструкционного и высокотемпературного применения чистота и содержание МАХ-фаз в конечном синтезированном продукте являются решающими факторами, влияющими на эксплуатационные характеристики.

Цель настоящей работы – изучение синтеза МАХ-фаз состава Ti_3SiC_2 , полученных из разных исходных компонентов методом горячего прессования, и анализ свойств полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали Ti марки ПТМ-1 (содержание основной фазы 99.0%, ООО “Плазмотерм”, Россия); Si (содержание основной фазы 99.8%, размер $d < 20$ мкм, ООО “Плазмотерм”, Россия); SiC марки М5 (размер $d_{0.5} = 3.7$ мкм, АО “Волжский абразивный завод”, Россия); TiC (содержание основной фазы 99.5%, размер $d = 3–5$ мкм, ООО “Плазмотерм”, Россия); $TiSi_2$ (содержание основной фазы 99.85%, размер $d = 10.5$ мкм, ООО “Плазмотерм”, Россия); TiH_2 марки А100 (содержание основной фазы 99.3%, размер $d = 100$ мкм, ООО “Плазмотерм”, Россия); углерод марки К-354 (ООО ТПК “Инфрахим”, Россия). Размер исходных и измельченных частиц порошков определяли на лазерном анализаторе дисперсности MasterSizer 2000. Исходные порошки (кроме углерода) измельчали в вибрационной мельнице мелющими телами из высокоплотного карбида кремния в среде изопропилового спирта до размера $d = 0.8–1.0$ мкм. Намол мелющих тел составлял не более 0.4%, что учитывалось при расчете составов исходных компонентов. Измельченные порошки в необходимом соотношении перемешивали в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта в течение 12 ч, в качестве мелющих тел использовали шары из высокоплотного карбида кремния. Суспензии сушили до влажности 4–5% и гранулировали просеиванием через сито с размером ячеек 100 мкм. Из порошков формовали образцы в металлических пресс-формах при давлении 80 МПа. Образцы сушили при температуре 110°C в течение 5 ч и спекали с одновременным уплотнением методом горячего прессования (установка Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20) при температуре 1400°C в вакууме в течение 15 и 30 мин при давлении 30 МПа.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с CuK_{α} -излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру исследовали на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH.

Для оценки количества МАХ-фазы в горячепрессованных образцах использовали метод Ритвельда, содержание фазы Ti_3SiC_2 вычисляли по уравнению [24]:

$$W_{Ti_3SiC_2} (\text{об. \%}) = \frac{1.80}{1.80 + (I_{TiC}/I_{Ti_3SiC_2})} \times 100\%, \quad (1)$$

где I_{TiC} и $I_{Ti_3SiC_2}$ – интегрированные интенсивности дифракционных пиков TiC {200} и Ti_3SiC_2 {104}.

Согласно тройной фазовой диаграмме состояния Ti–Si–C [25], термодинамически к образованию фазы Ti_3SiC_2 могут привести следующие соотношения компонентов: 3Ti/Si/2C, Ti/Si/2TiC, 3Ti/SiC/C, 2Ti/SiC/TiC, Ti/TiSi₂/4TiC, 3TiH₂/SiC/C.

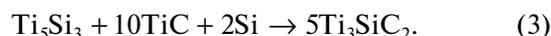
Исходя из результатов термического анализа [26], в интервале температур 20–1500°C наблюдается несколько пиков, соответствующих эндотермическим эффектам реакции с максимумами при температурах 820°C (отвечает образованию TiC), 1115°C (отвечает образованию $TiSi_2$), 1270°C (отвечает образованию Ti_5Si_3) и 1385°C (отвечает образованию Ti_3SiC_2). Согласно работе [27], разложение Ti_3SiC_2 происходит в соответствии с реакцией:



При анализе рентгенофазовых дифрактограмм синтезированных образцов обнаружены пики, соответствующие Ti_3SiC_2 в качестве основной фазы, а также пики, соответствующие вторичным фазам – TiC и SiC (рис. 1). При температуре синтеза 1430°C, превышающей температуру плавления Si (1414°C), начинается сильное испарение кремния. Небольшое испарение кремния наблюдается уже при 1400°C, что приводит к меньшему количеству синтезируемой фазы Ti_3SiC_2 в конечном продукте. Чтобы восполнить недостаток кремния, в последующих экспериментах в материалы вводили избыточное количество Si.

В табл. 1 приведено количественное содержание и плотность горячепрессованных материалов при температуре 1400°C в течение 15 и 30 мин в зависимости от исходного соотношения компонентов. Количество фазы Ti_3SiC_2 определяли из уравнения (1).

Дифракционные пики, соответствующие исходным углероду, титану и кремнию, в образцах не обнаружены (рис. 1). На первой стадии спекания материалов при температуре выше 800°C происходит синтез карбида титана состава TiC_x в результате взаимодействия углерода с Ti (для систем Ti/Si/C или Ti/SiC/C). Стехиометрический карбид титана формируется при температуре выше 840°C. Обогащенные кремнием и титаном силициды $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 соответственно образуются при температурах 1115 и 1270°C. По данным [7], выше температуры 1200°C Ti и Si в свободном состоянии в материале практически не обнаруживаются. Авторы работы [21] показали, что Ti_5Si_3 , TiC и Si являются обязательными реагентами для синтеза Ti_3SiC_2 в соответствии с реакцией:



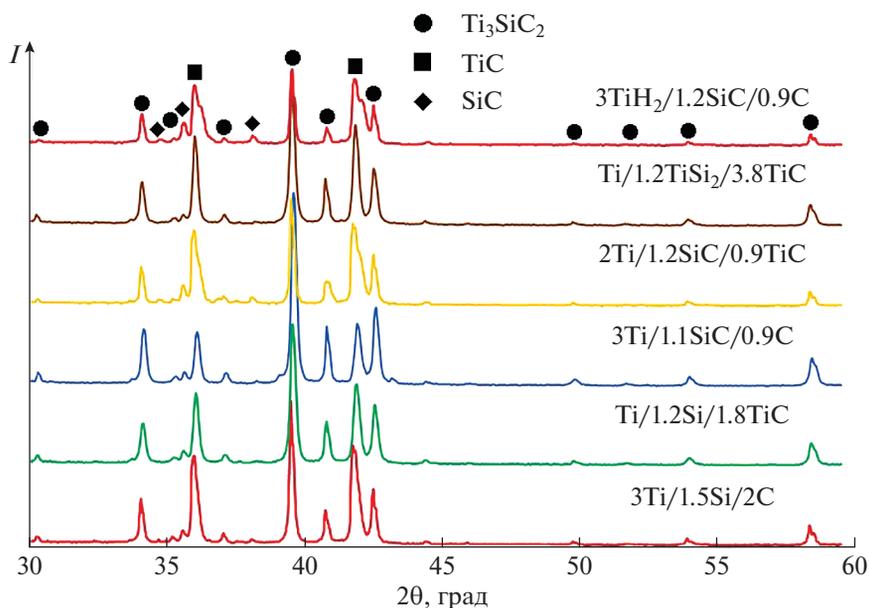


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа образцов, синтезированных горячим прессованием при температуре 1400°C в течение 30 мин.

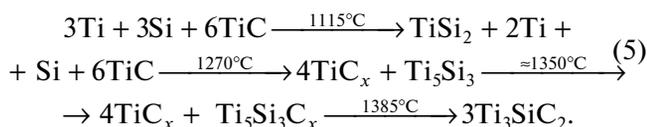
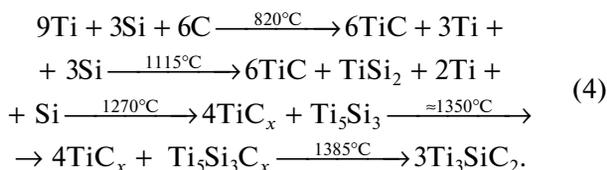
При температуре спекания выше 1385°C Ti_3SiC_2 является основной синтезируемой фазой. Однако при 1430°C начинается интенсивное испарение Si и разложение фазы Ti_3SiC_2 на TiC и $Ti_3Si_{1-x}C_2$, а при температуре выше 1480°C – на TiC и газообразный Si. Оптимальные условия процесса горячего прессования для получения

материала, содержащего большое количество фазы Ti_3SiC_2 : температура синтеза 1400°C , 30 мин, мольное отношение $Ti/Si/TiC = 1 : 1.2 : 1.8$ и $Ti/TiSi_2/TiC = 1 : 1.2 : 3.8$ (табл. 1). Однако даже в материалах с наивысшими свойствами – с наибольшим содержанием фазы Ti_3SiC_2 (95.9 об. %) – присутствует небольшое количество TiC и SiC.

Таблица 1. Относительная плотность и содержание фазы Ti_3SiC_2 , синтезированной горячим прессованием при температуре 1400°C в течение 15 и 30 мин при давлении 30 МПа

Состав исходных компонентов	Мольное отношение компонентов	Синтез при 1400°C в течение 15 мин		Синтез при 1400°C в течение 30 мин	
		Ti_3SiC_2 , об. %	относительная плотность, %	Ti_3SiC_2 , об. %	относительная плотность, %
Ti/Si/C	3 : 1 : 2	83.3	87.9	83.7	88.2
	3 : 1.2 : 2	87.5	90.6	88.1	91.3
	3 : 1.5 : 2	92.4	94.3	92.7	95.1
Ti/Si/TiC	1 : 1 : 2	84.1	88.7	84.7	89.2
	1 : 1.2 : 2	90.6	93.9	91.2	94.5
	1 : 1.2 : 1.8	93.3	95.6	94.0	96.3
Ti/SiC/C	3 : 1 : 1	81.1	87.5	81.5	88.1
	3 : 1.2 : 0.9	88.5	92.0	88.9	92.7
Ti/SiC/TiC	2 : 1 : 1	82.4	87.6	83.0	88.2
	2 : 1.2 : 0.9	91.7	93.8	92.3	94.7
Ti/TiSi ₂ /TiC	1 : 1 : 4	89.6	91.9	90.2	92.5
	1 : 1.2 : 3.8	95.3	96.6	95.9	97.4
TiH ₂ /SiC/C	3 : 1 : 1	80.4	87.5	81.0	88.2
	3 : 1.2 : 0.9	87.7	93.6	88.1	94.3

Реакции синтеза Ti_3SiC_2 из разных исходных компонентов можно описать следующим образом:



Увеличение времени выдержки процесса горячего прессования до 30 мин при температуре $1400^\circ C$ приводит к повышению содержания фазы Ti_3SiC_2 (табл. 1). Для предотвращения термического разложения Ti_3SiC_2 при высокой температуре парциальное давление Si в процессе синтеза должно быть стабильным, что достигается введением избыточного (по сравнению со стехиометрическим содержанием) количества кремния (табл. 1), кроме того, это может способствовать (при температуре $>1270^\circ C$) образованию богатой кремнием фазы Ti_5Si_3 и ее взаимодействию с TiC_x с образованием фазы Ti_3SiC_2 .

Смесь исходных компонентов Ti/Si/C

При стехиометрическом отношении $3Ti/Si/2C$ процентное содержание Ti_3SiC_2 в конечном продукте увеличивается с повышением времени выдержки при горячем прессовании. Максимальное содержание Ti_3SiC_2 (92.7 об. %) получено для порошковой смеси $Ti/Si/C$ при мольном отношении компонентов $3 : 1.5 : 2$ и температуре процесса горячего прессования $1400^\circ C$ в течение 30 мин. Избыточное количество кремния в исходном составе (для компенсации испарения Si) позволяет получить наибольшее количество фазы Ti_3SiC_2 по сравнению с материалом, содержащим стехиометрическое отношение исходных компонентов (табл. 1). Относительная плотность получаемых материалов достигает 95.1%. При дальнейшем увеличении исходного количества Si в конечном продукте, вероятнее всего, появится вторичная фаза Ti_5Si_3 .

Смесь исходных компонентов Ti/Si/TiC

Содержание фазы Ti_3SiC_2 в конечном продукте увеличивается до 94.0 об. % при снижении количества карбида титана и повышении количества Si в исходном составе, т.е. при переходе к нестехиометрическому отношению компонентов ($1 : 1.2 : 1.8$), что согласуется с ранее получен-

ными данными [21]. Относительная плотность консолидированных материалов достигает 96.3%.

Смесь исходных компонентов Ti/SiC/C

В конечном продукте синтеза из порошков $Ti/SiC/C$ при стехиометрическом отношении компонентов $3 : 1 : 1$, так же как и в предыдущих случаях, наблюдается малое содержание фазы Ti_3SiC_2 (до 81.5 об. %) в условиях горячего прессования при температуре $1400^\circ C$ в течение 30 мин. Однако при нестехиометрическом отношении компонентов ($3 : 1.2 : 0.9$) содержание основной фазы Ti_3SiC_2 увеличивается до 88.9 об. %.

Смесь исходных компонентов Ti/SiC/TiC

Отношение исходных компонентов $Ti/SiC/TiC$ выбрано с условием небольшого избытка карбида кремния и недостатка карбида титана ($2 : 1.2 : 0.9$). При температуре $1400^\circ C$ в течение 30 мин содержание фазы Ti_3SiC_2 в горячепрессованных материалах составляет 92.3 об. % при относительной плотности образцов 94.7% (табл. 1).

Смесь исходных компонентов Ti/TiSi₂/TiC

Использование в качестве исходных компонентов $TiSi_2$ и TiC способствует облегчению синтеза и наиболее полному прохождению реакции с получением большего содержания фазы Ti_3SiC_2 (95.5 об. %). Относительная плотность горячепрессованных при температуре $1400^\circ C$ в течение 30 мин материалов составляет 94.7% (табл. 1).

Смесь исходных компонентов TiH₂/SiC/C

Аналогично предыдущим системам в синтезируемых материалах количество фазы Ti_3SiC_2 увеличивается при уменьшении количества углерода и увеличении карбида кремния. Максимальная относительная плотность образцов составляет 94.3% при содержании фазы Ti_3SiC_2 88.1 об. %.

Авторы работы [28] показали, что материал с наименьшим содержанием примеси TiC (после синтеза) получен из смеси порошков $Ti/Si/TiC$, где жидкая фаза при синтезе представляет собой твердый раствор титана в кремнии, который контролирует реакционно-диффузионный процесс синтеза фазы Ti_3SiC_2 по сравнению с синтезом из смеси других исходных порошков.

На рис. 2 показана микроструктура поверхности излома образцов, полученных горячим прессованием при температуре $1400^\circ C$ в течение 30 мин. Зерна Ti_3SiC_2 образуются и растут из частиц карбида титана. Эпитаксиальный рост Ti_3SiC_2 определяет высокую анизотропию материала. Также можно видеть, что зерна Ti_3SiC_2 не

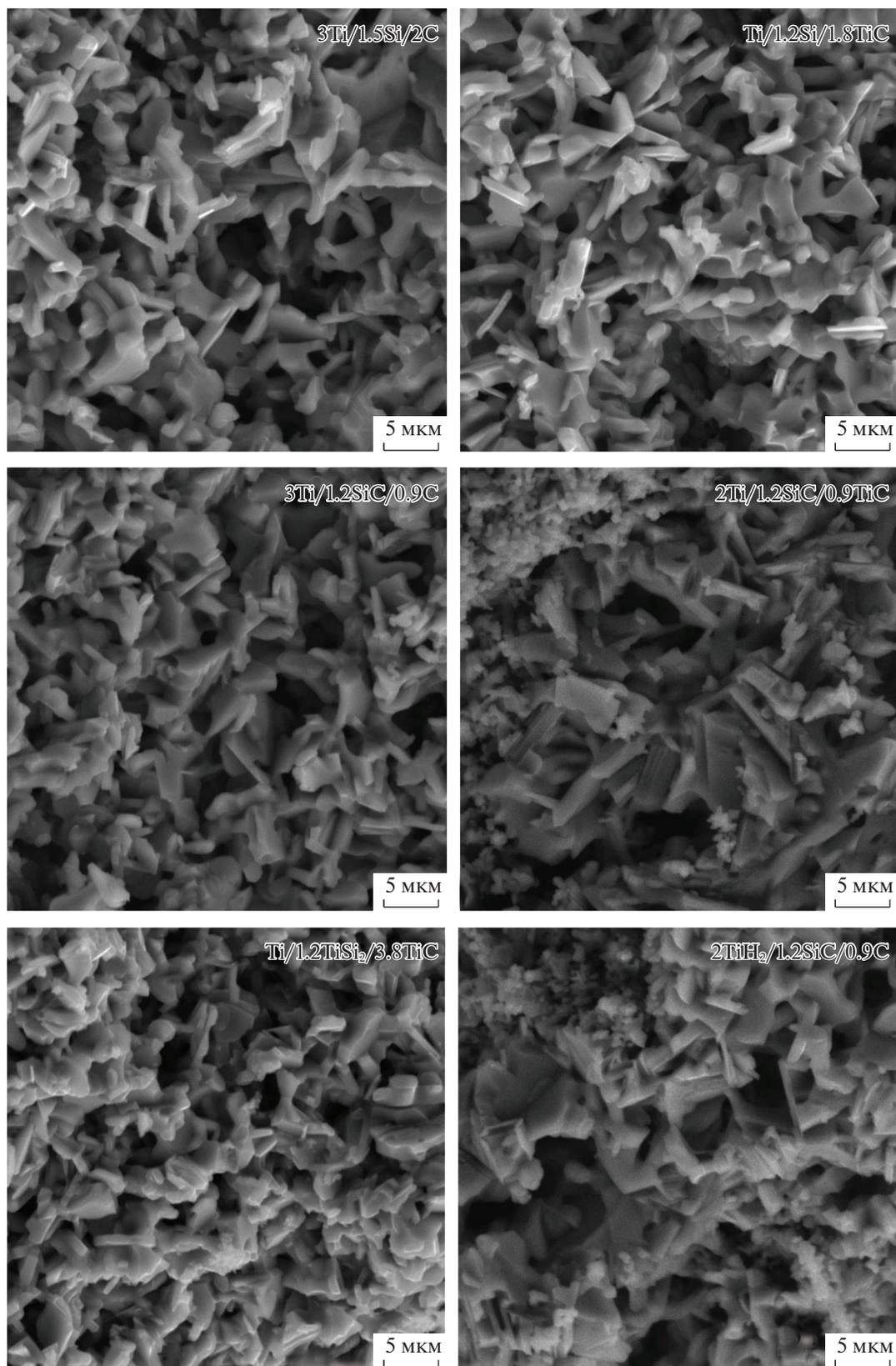


Рис. 2. Фрактограммы образцов, синтезированных методом горячего прессования при температуре $1400^{\circ}C$ в течение 30 мин.

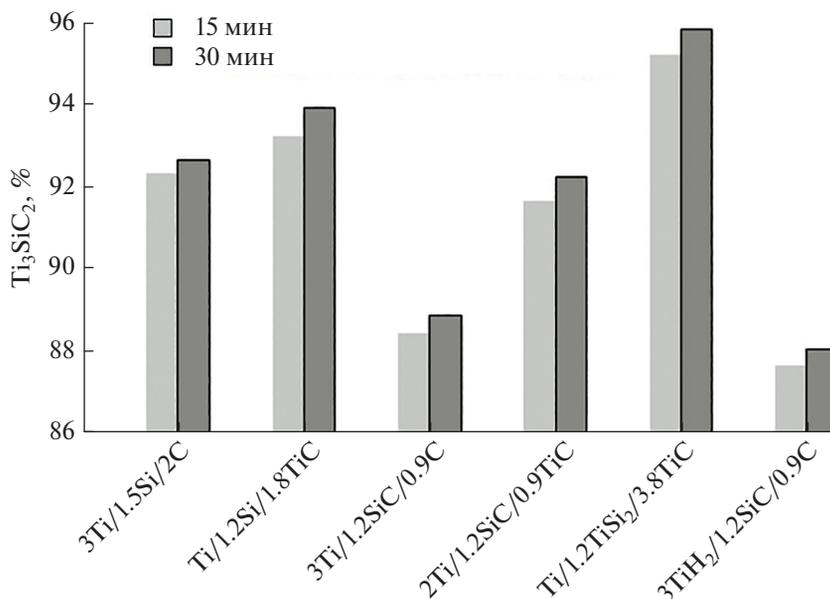


Рис. 3. Количественное содержание фазы Ti_3SiC_2 для материалов, синтезированных при разном времени процесса горячего прессования.

растут из каждой частицы TiC , следовательно, их формирование определяется двумя процессами: зарождением и ростом. Зарождение фазы Ti_3SiC_2 на зернах TiC может происходить благодаря близости параметров кристаллических решеток TiC $\{111\}$ и SiC $\{111\}$ (0.25161 и 0.24970 нм, несоответствие размеров кристаллических решеток составляет всего 0.76%).

Из-за хорошей смачиваемости расплавом Si частиц Ti , TiC и C жидкий кремний при высокой температуре может легко двигаться и перемещаться в объеме пористой заготовки из “ Ti и C ” или “ TiC и C ”, реагируя в первую очередь с TiC или Ti , что приводит к образованию силицидов титана $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 . С появлением $TiSi_2$ высокая температура синтеза (1115°C) вызывает образование эвтектики $Ti-Si$, богатой кремнием, которая растекается по поверхности частиц TiC и графита. Образующийся Ti_5Si_3 может реагировать с углеродом с получением новых зерен TiC нестехиометрического состава (с большим числом углеродных вакансий, чем у исходного TiC) и образованием фазы $Ti_5Si_3C_x$. Значимость появления эвтектики $Ti-Si$ заключается в увеличении скорости диффузии между Ti_5Si_3 и TiC_x , а также $Ti_5Si_3C_x$ и TiC_x с последующим образованием фазы Ti_3SiC_2 . Изменение фазового состава можно объяснить тем, что при полном расходовании исходного Si фаза Ti_3SiC_2 перестает расти. Аналогичные результаты получены в работе [29].

На рис. 3 представлена диаграмма, отражающая количественное содержание фазы Ti_3SiC_2 в

материалах, консолидированных при температуре 1400°C и разном времени выдержки. Наибольшее содержание фазы Ti_3SiC_2 получается в материалах при более длительном синтезе методом горячего прессования.

Вытянутая форма синтезируемых зерен Ti_3SiC_2 размером $\sim 2-3 \times 5$ мкм (рис. 2) позволяет ожидать высокую пластичность МАХ-фаз. Плотность образцов некоторых составов достигает 4.32–4.34 г/см³, что довольно близко к теоретической плотности материалов Ti_3SiC_2 (4.52 г/см³).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы с высоким содержанием фазы Ti_3SiC_2 получены методом горячего прессования при температуре 1400°C в течение 30 мин при давлении 30 МПа. Синтез Ti_3SiC_2 из компонентов $Ti/Si/TiC$ проходит в несколько стадий, характеризующихся образованием промежуточных соединений: TiC (820°C), $TiSi_2$ (1115°C), Ti_5Si_3 (1270°C), $Ti_5Si_3C_x$ (1350°C), Ti_3SiC_2 (1385°C). Почти во всех образцах после синтеза присутствуют фазы TiC и SiC . Избыток Si способствует более полному прохождению синтеза с образованием фазы Ti_3SiC_2 . При температуре выше 1430°C Ti_3SiC_2 разлагается на TiC и $Ti_3Si_{1-x}C_2$, а при температуре выше 1480°C – на TiC и газообразный Si . Микроструктура синтезированных материалов содержит вытянутые зерна (фаза Ti_3SiC_2). Максимальные плотность синтезированных образцов и содержание фазы Ti_3SiC_2 наблюдаются у матери-

алов состава $Ti/TiSi_2/TiC$ при мольном отношении компонентов 1 : 1.2 : 3.8.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ–Росатом № 20-21-00056).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Medvedeva N.I., Enyashin A.N., Ivanovskii A.L.* // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. № 4. P. 785. <https://doi.org/10.1134/S0022476611040226>
2. *Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 8. P. 1058. <https://doi.org/10.1134/S0036023612080062>
3. *Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 6. P. 624. <https://doi.org/10.1134/S0036023613060119>
4. *Whittle K.R., Blackford M.G., Aughterson R.D. et al.* // Acta Mater. 2010. V. 58. № 13. P. 4362. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.04.029>
5. *Le Flem M., Liu X., Doriot S. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2010. V. 7. № 6. P. 766. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2010.02523.x>
6. *Uttili M., Agostini M., Coccoluto G. et al.* // Nucl. Eng. Des. 2011. V. 241. № 5. P. 1295. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2010.07.038>
7. *Wang Q., Hu C., Cai S. et al.* // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2014. V. 11. № 5. P. 911. <https://doi.org/10.1111/ijac.12065>
8. *Zhu Y., Zhou A., Ji Y. et al.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 5. P. 6950. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.150>
9. *Rumyantsev I.A., Perevislov S.N.* // Refract. Ind. Ceram. 2017. V. 58. № 4. P. 405. <https://doi.org/10.1007/s11148-017-0119-7>
10. *Nesmelov D.D., Kozhevnikov O.A., Ordan'yan S.S. et al.* // Glass Ceram. 2017. V. 74. № 1-2. P. 43. <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9925-0>
11. *Frolova M.G., Leonov A.V., Kargin Y.F. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 9. № 4. P. 675. <https://doi.org/10.1134/S2075113318040123>
12. *Perevislov S.N., Panteleev I.B., Shevchik A.P. et al.* // Refract. Ind. Ceram. 2018. V. 58. № 5. P. 577. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0148-x>
13. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Vikhman S.V.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 4. P. 376. <https://doi.org/10.1134/S0020168517040148>
14. *Perevislov S.N., Shcherbak P.V., Tomkovich M.V.* // Refract. Ind. Ceram. 2018. V. 59. № 1. P. 32. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0178-4>
15. *Perevislov S.N., Shcherbak P.V., Tomkovich M.V.* // Refract. Ind. Ceram. 2018. V. 59. № 2. P. 179. <https://doi.org/10.1007/s11148-018-0202-8>
16. *Perevislov S.N.* // Refract. Ind. Ceram. 2019. V. 60. № 2. P. 168. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00330-0>
17. *Lukianova O.A., Khmara A.N., Perevislov S.N. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 7. P. 9497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.198>
18. *Jacques S., Fakh H., Viala J.C.* // Thin Solid Films. 2010. V. 518. № 18. P. 5071. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.02.059>
19. *Meng F., Liang B., Wang M.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.005>
20. *Zhu Y.Y., Jia J., Zhou A.G. et al.* // Key Eng. Mater. – Trans. Tech. Publications Ltd. 2015. V. 655. P. 68. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.655.68>
21. *Zhang Z.F., Sun Z.M., Hashimoto H.* // Metall. Mater. Trans. A. 2002. V. 33. № 11. P. 3321. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0320-1>
22. *Islak B.Y., Ayas E.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 12297. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.144>
23. *Magnus C., Sharp J., Rainforth W.M.* // Tribology Trans. 2020. V. 63. № 1. P. 38. <https://doi.org/10.1080/10402004.2019.1657534>
24. *Zhou Y., Sun Z., Chen S. et al.* // Mater. Res. Innovations. 1998. V. 2. № 3. P. 142. <https://doi.org/10.1007/s100190050076>
25. *Viala J.C., Peillon N., Bosselet F. et al.* // Mater. Sci. Eng., A. 1997. V. 229. № 1–2. P. 95. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00002-6)
26. *Kero I., Antti M. L., Odén M.* // International Conference on Advanced Ceramics and Composites: 27/01/2008–01/02/2008. John Wiley & Sons, 2009. P. 21. <https://doi.org/10.1002/9780470456361.ch3>
27. *Racault C., Langlais F., Naslain R.* // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. № 13. P. 3384. <https://doi.org/10.1007/BF00352037>
28. *Sun Z., Zou Y., Tada S. et al.* // Scripta Mater. 2006. V. 55. № 11. P. 1011. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.08.019>
29. *Fan X., Yin X., Wang L. et al.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. V. 45. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.02.006>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 666.3-122

РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ АЛМАЗ–КАРБИД КРЕМНИЯ

© 2021 г. В. Я. Шевченко^а, С. Н. Перевислов^{а, *}

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2,
Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: perevislov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 10.03.2021 г.

Получены композиционные материалы алмаз–SiC методом пропитки газообразным и жидким Si. Изучены механизмы пропитки и уплотнения композитов алмаз–карбид кремния. Показано влияние реакционно-диффузионного механизма Тьюринга на спекание материалов алмаз–SiC, формирование микроструктуры и механические характеристики.

Ключевые слова: механизм Тьюринга, графитизация алмаза, микроструктура, механические характеристики

DOI: 10.31857/S0044457X21080262

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе алмазных частиц представляют большой интерес для промышленности благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокие твердость и теплопроводность, а также повышенная износостойкость, что позволяет значительно увеличить срок службы изделий на их основе при работе в условиях экстремальных нагрузок [1, 2]. Наиболее распространенные методы получения таких материалов включают использование высоких температур и давлений, например, горячее изостатическое прессование [3–5], искровое плазменное спекание [6–8] и спекание в камерах высокого давления [9–13]. Альтернативным методом является реакционное спекание (пропитка расплавом Si пористых заготовок), приводящее к формированию структуры, состоящей из алмазных частиц и SiC [14–20]. В этом случае образуется прочный скелет [21, 22] из алмазных частиц, заполненный фазой карбида кремния, по аналогии с реакционно-спеченным (силицированным) карбидом кремния [21, 23, 24].

Частицы алмаза хорошо смачиваются жидким кремнием при температуре выше 1450°C, что обеспечивает хорошую пропитку и получение беспористого материала. Синтезированный SiC в процессе пропитки заготовки кремнием и взаимодействия его с углеродом может закрывать каналы пор и препятствовать дальнейшей пропитке в объем материала.

В работах [23, 25] показано, что пропитка жидким кремнием пористых заготовок возможна, если исходный размер частиц алмаза больше 10–20 мкм. Заготовки материалов с меньшим размером частиц пропитываются на глубину 2–3 мм. Композиты алмаз–карбид кремния с малым содержанием алмазов получают только в виде градиентных или слоистых материалов со слоем алмаз–SiC толщиной 1–3 мм на подложке из SiC, пропитанной Si.

Большой интерес представляет возможность (особенно учитывая когенетичность алмаза и карбида кремния) реализации реакционно-диффузионного процесса Тьюринга для синтеза регулярных (трижды периодических) микроструктур [26, 27]. Идея такого синтеза впервые апробирована в работе [28].

Несмотря на большой интерес к композитам алмаз–SiC и подробное изучение их структуры, фазового состава и механических свойств, положительно влияющих на эксплуатационные характеристики, на данный момент не изучены физико-химические особенности взаимодействия алмаза с кремнием, не объяснен реакционно-диффузионный механизм Тьюринга и его влияние на синтез регулярных микроструктур, состоящих из трижды периодических поверхностей минимальной энергии.

В работе показана роль реакционно-диффузионного механизма Тьюринга при взаимодействии компонентов в системе алмаз–карбид кремния, а также при формировании микроструктуры мате-

Таблица 1. Состав материалов, исследуемых в работе (технический углерод не обнаружен)

№ состава	Количество алмазных порошков, об. %		Давление формования заготовок, МПа
	фракции 20/28 мкм (D_s)	фракции 200/250 мкм (D_b)	
1	30	70	100
2	25	70	100
3	30	70	50

риала, обладающего повышенными механическими характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В связи с тем, что условия реализации реакции Тьюринга сильно зависят от условий технологического процесса, а также для сравнения наших результатов с данными работ [12–20, 23–25, 29] целесообразно детально исследовать синтез в системе углерод (алмаз)–карбид кремния и технологию композитов, разработанную нами ранее [30, 31].

В качестве исходных компонентов использовали следующие материалы: Si марки “КР00” (Россия), смесь алмазных порошков размерами 20–28 мкм (D_s) и 225–250 мкм (D_b), технический углерод марки “К-354”. Кремний дробили в установке КИД-60 до размера $d_{0,5} = 1–2$ мм.

Для получения материалов методом реакционного спекания и анализа их механических свойств были выбраны составы со следующим отношением компонентов: 30 об. % D_s + 70 об. % D_b (составы 1 и 3) и 25 об. % D_s + 70 об. % D_b + 5 об. % технического углерода (состав 2) (табл. 1). Исходные порошки D_s и D_b в сухом виде перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч с мелющими телами из спеченного SiC. Смеси порошков пластифицировали 35%-ным спиртовым раствором фенолформальдегидной смолы и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 315 мкм. Пластифицированные порошки сушили на воздухе при температуре 80°C в течение 1 ч. Методом полусухого формования прессовали образцы размером 5 × 5 × 50 мм при давлении 100 (составы 1 и 2) и 50 МПа (состав 3). Заготовки образцов сушили в воздушном сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 5 ч. Пиролиз фенолформальдегидной смолы проводили в вакуумной печи сопротивления при температуре 800°C в течение 5 ч.

Процесс пропитки заготовок образцов проводили в печи сопротивления при температуре 1600°C в вакууме в течение 10 мин. Образцы при реакционном спекании укладывали в графитовые контейнеры на подложки из $\text{VN}_{\text{гекс}}$, сверху засыпали порошок кремния для осуществления процесса реакционного спекания согласно реакции:



Спеченные образцы поступали на пескоструйную обработку для удаления излишков кремния с поверхности материалов.

Плотность (ρ) спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Рентгенофазовый анализ материалов проводили с отшлифованной поверхности образцов на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру прессованных заготовок и спеченных материалов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3 SBH. Предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) определяли на разрывной машине Shimadzu AG-300kNX. Модуль упругости (E) и скорость распространения звука в материале (ν) определяли резонансным методом на установке ЗВУК-130. Твердость по Виккерсу (HV) определяли методом индентирования на микротердометре ПМТ-3М при нагрузке до 0.7 кг, коэффициент трещиностойкости (K_{IC}) рассчитывали исходя из измерений длины трещин (a), исходящих из угла отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке (P) по формуле:

$$K_{\text{IC}} = 0.073Pa^{1/2}/a^2 \quad (2)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В 1952 г. А. Тьюринг (A. Turing) показал математически, что двухкомпонентная реакционно-диффузионная система с диффузией и нелинейными условиями реакции показывает спонтанное формирование периодических структур, если выполняются определенные условия среды, т.е. могут формироваться повторяемые (самоорганизационные) материи (структуры Тьюринга), создающие связь между реакционно-диффузионными уравнениями, геометрией и топологией микроструктуры [32].

Химические принципы морфогенеза (морфогены – частицы (кластеры) вещества, между которыми происходит реакция и диффузия) следуют из уравнений Тьюринга и включают в себя отношение между концентрациями, коэффициентами диффузии реагирующих веществ, температурой реак-

ции, скоростью превращения веществ и другими техническими условиями.

В работе [33] предположено, что в неорганических средах взаимодействие некоторых когенетических компонентов может идти в соответствии с реакционно-диффузионным механизмом Тьюринга. Следовательно, при определенных условиях среды (концентрация компонентов, температура процесса, давление среды) можно получать различные материалы из полидисперсных компонентов с регулируемой микроструктурой, образующие единый монолитный материал. Важным обстоятельством является также подбор так называемых когенетических пар, взаимопределяемых структурным и химическим сродством. Такая пара наблюдается в системе углерод (алмаз)–кремний, в которой можно синтезировать композит алмаз–карбид кремния.

После пиролиза пористые заготовки пропитывали кремнием при температуре 1600°C в вакууме. Газообразный Si проникал в поровые каналы заготовок, реагируя с пироуглеродом на поверхности алмазных частиц. Кинетика пропитки парами Si пористой заготовки подробно рассмотрена в работе [34]. Поскольку в исследуемой заготовке диаметр пор находится в диапазоне размеров 5–20 мкм, можно предположить, что диффузия сочетает в себе как молекулярную, так и кнудсеновскую диффузию. Глубина пропитки газообразным Si пористых заготовок является одним из наиболее важных факторов, обеспечивающих высокую плотность спеченных композитов.

Расчетное значение диаметра пропитки (d_{\min}) газообразным Si пористых заготовок при температуре 1600°C составляет ≥ 1 мкм. Анализируя микроструктуру материала на основе алмазных частиц (рис. 1), можно заключить, что при диаметре пор заготовки > 5 мкм пропитка газообразным Si должна пройти полностью.

Давление насыщенного газообразного Si при температуре 1600°C составляет 1 Па, следовательно, Si с большой скоростью проникает в пористую заготовку и, контактируя с углеродом, образует карбид кремния. Реакция образования SiC между газообразным кремнием и углеродом проходит в несколько десятков раз быстрее, чем между жидким Si и углеродом. Насыщение газообразным Si ослабевает, в то время как жидкий Si начинает пропитывать заготовку, и прекращается тогда, когда заполняются все поверхностные каналы заготовки кремниевым расплавом.

Насыщение жидким кремнием происходит за счет капиллярной пропитки пористой заготовки на глубину h согласно уравнению:

$$h^2 = \frac{r\gamma\tau}{2\eta} \cos \theta, \quad (3)$$

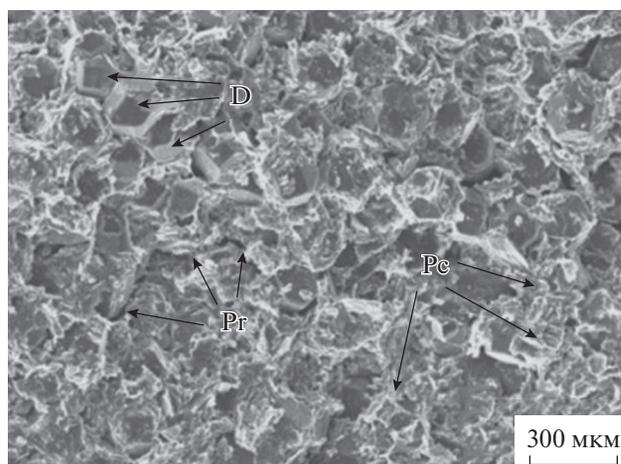


Рис. 1. Микрофотография пористой заготовки: D – алмазные частицы, Pr – пористость, Pc – пироуглерод.

где h – глубина проникновения расплава Si; τ – время проникновения; r – радиус пор; γ – поверхностное натяжение; η – вязкость расплава Si; θ – угол смачивания. Исходя из данных [34], жидкий кремний при температуре 1600°C обладает следующими свойствами: $\gamma = 0.82$ Н/м; $\theta = 10^\circ$; $\eta = 0.7$ мПа с. При радиусе пор до 10 мкм (рис. 1) и $\tau = 1$ расплав жидкого кремния легко пропитывает заготовки толщиной до $h = 76$ мм.

На начальной стадии пропитки количество углерода превосходит количество Si. Для изучения реакции взаимодействия углерода с жидким кремнием заготовки пропитывали при 1450°C в течение 1 ч, при указанной температуре проникновения газообразного Si в заготовки практически не происходит. Процесс образования SiC можно объяснить с точки зрения анализа реакционно-диффузионного механизма Тьюринга. На первом этапе пропитки образуется тонкий слой SiC на поверхности заготовки вследствие контакта жидкого Si с углеродом. Дальнейшая реакция взаимодействия кремния с углеродом, вероятно, осуществляется путем диффузии Si через слой SiC. Следовательно, процесс реакции включает диффузию атомов кремния через слой карбида кремния и реакцию между Si и углеродом. Кинетика реакции очень медленная из-за низких коэффициентов диффузии C и Si в SiC, что приводит к образованию плотных слоев SiC, состоящих из наноразмерных зерен.

При формировании SiC по реакционно-диффузионному механизму диаметр каналов заготовки и скорость роста SiC в течение времени τ считаются постоянными, поэтому при пропитке будут формироваться слои карбида кремния толщиной d_{SiC} , вычисляемой по формуле:

$$d_{\text{SiC}} = \sqrt{D_{\text{эф}}\tau}, \quad (4)$$

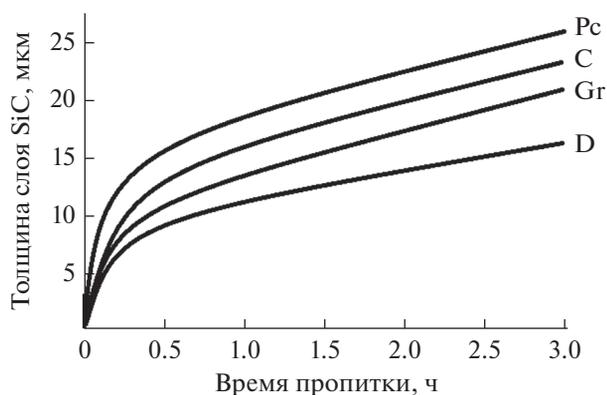


Рис. 2. Скорость формирования слоя SiC на частицах алмаза в результате взаимодействия жидкого Si с пироуглеродом (Pc), техническим углеродом (C), графитом (Gr) и алмазом (D).

$$D_{\text{эф}} = D_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right), \quad (5)$$

где R — газовая постоянная, Q — энергия активации. Согласно [35], $D_0 = 2 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$, $Q = 132 \text{ кДж/моль}$, отсюда $D_{\text{эф}} = 4.168 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$. Однако для малых капиллярных каналов и длительного времени пропитки размер пор уменьшается со временем, для этого случая толщина слоя SiC может быть выражена как:

$$d_{\text{SiC}} = \sqrt{2D_{\text{эф}}\tau \frac{M_{\text{C}}\rho_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}}\rho_{\text{C}}}}, \quad (6)$$

где M_{C} , M_{Si} , ρ_{C} и ρ_{Si} — атомные массы и плотность углерода и кремния. Согласно уравнениям (4) и (6), толщина реакционного слоя SiC как функция времени представлена на рис. 2. Скорость роста слоя SiC для разных углеродных материалов отличается в зависимости от их плотности. Источником углерода в материалах на основе только алмазных частиц является пироуглерод от пиролиза органического связующего и графит, который при высокой температуре может частично образовываться на поверхности алмазных частиц. Скорость роста SiC в данном случае меньше, чем в материалах, в которых дополнительно добавлен углерод. Рост наноразмерных зерен SiC на поверхности алмаза происходит в результате реакционно-диффузионного механизма взаимодействия Тьюринга газообразного Si с пироуглеродом. Толщина слоя SiC на поверхности алмаза рассчитывается из уравнения (4). В других областях материала скорость роста SiC также подчиняется реакционно-диффузионному механизму Тьюринга, а толщина слоя SiC находится из уравнения (6). В соответствии с полученными данными при условии пропитки кремнием материала на основе алмаза при температуре 1450°C в течение 1 ч формируются слои SiC толщиной до

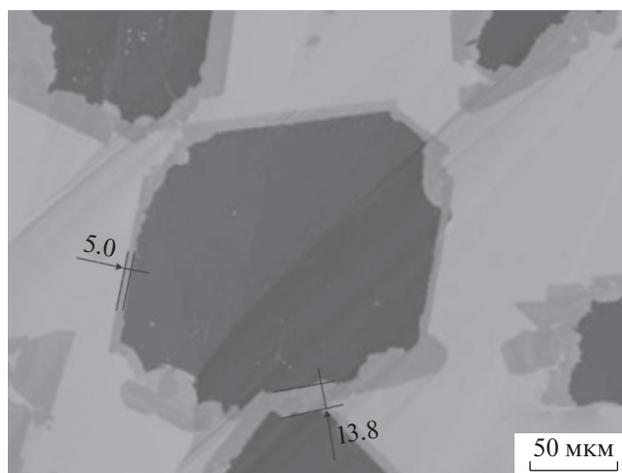


Рис. 3. Микрофотография реакционно-спеченного композита алмаз—карбид кремния. Образование слоя SiC в результате графитизации алмаза.

~12.25 мкм (рис. 2). Экспериментально подтверждено образование слоя SiC на поверхности частиц алмаза толщиной от 5.0 до 13.8 мкм (рис. 3). На более поздней стадии пропитки скорость реакционно-диффузионного взаимодействия резко снижается из-за полного закрытия поверхностного слоя заготовки образовавшимся SiC.

Исходя из реакционно-диффузионного механизма Тьюринга, на поверхности алмазных частиц формируются наноразмерные зерна SiC при диффузии газообразного Si в пористую заготовку. При пропитке расплавом жидкого кремния и растворении частиц пироуглерода и частично алмаза формируются микронные зерна SiC, образуя в обоих случаях “забор” Тьюринга.

Наслаивание на алмазные частицы карбида кремния (формирование “забора” Тьюринга) приводит к обволакиванию всех алмазных частиц плотными слоями синтезируемого карбида кремния до заполнения всего порового пространства между алмазами, образующими каркас образца, и получения монолитного композиционного материала алмаз—карбид кремния (рис. 4).

В алмазе существуют некоторые “слабые” кристаллографические плоскости или направления, которые преимущественно вовлечены в процесс графитизации. Поверхностная плотность атомов на кристаллографической грани алмаза {211} очень близка к грани графита {0001} и подвержена высокой степени графитизации. Грани {111} и {100} наиболее устойчивы в отношении графитизации.

Максимального уплотнения заготовок можно добиться, используя исходные частицы алмаза правильной формы, например, усеченного октаэдра (рис. 5). В данном случае можно получить реакционно-спеченный материал, состоящий

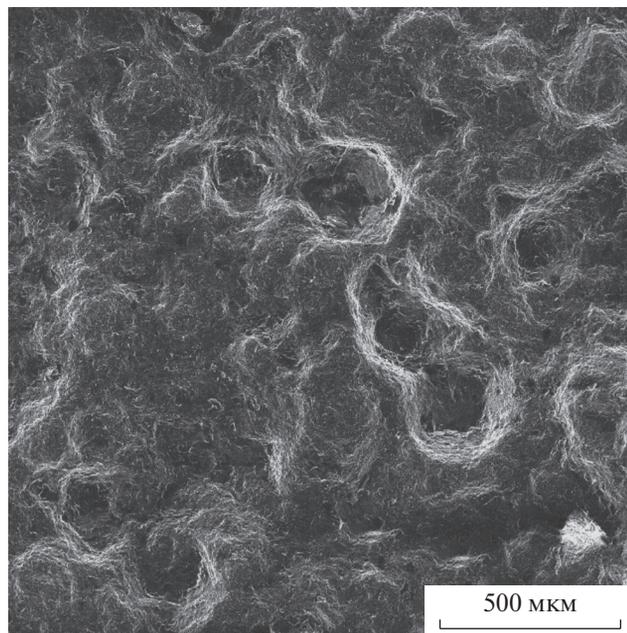


Рис. 4. Микрофотография, показывающая формирование слоев карбида кремния (“забор” Тьюринга) на алмазных частицах в композиционном материале алмаз–карбид кремния.

только из алмазных частиц и частиц карбида кремния. При создании определенных условий (концентрация компонентов, температура пропитки, давление среды и т.д.) реакционно-диффузионного взаимодействия Тьюринга в системе алмаз–карбид кремния на частицах алмаза в процессе пропитки жидким кремнием формируются зерна SiC (“забор” Тьюринга) преимущественно октаэдрической формы (рис. 6).

Значительный уровень механических свойств может быть достигнут на материалах, характеризующихся высокой плотностью и низкой пористостью, как и для реакционно-спеченного карбида кремния [36]. Для композита алмаз–карбид

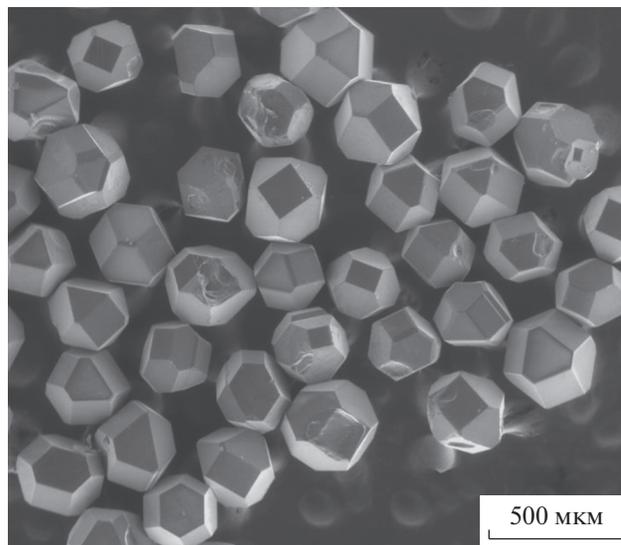


Рис. 5. Микрофотография алмазных частиц фракции 250/200 мкм (общий вид).

кремния при условии получения практически беспористого материала определяющими факторами, влияющими на значение плотности, являются: форма исходных частиц алмаза, оптимальный дисперсный состав алмазных порошков (двух-, трехфракционный), необходимые давление формования заготовок и температура пропитки жидким кремнием, что приводит к получению материалов со структурой, состоящей из трижды периодических поверхностей минимальной энергии, обладающих наивысшими механическими характеристиками (табл. 2).

При давлении формования 50 МПа (материал состава 3) заготовки характеризуются повышенной пористостью, а реакционно-спеченные материалы – высоким содержанием свободного кремния ($Si_{св}$). На модуль упругости и прочность при изгибе композита сильно влияет наличие $Si_{св}$ в его составе, что делает материал хрупким и

Таблица 2. Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе алмаза, SiC, V_4C_3 , Si_3N_4

Материал	ρ , г/см ³	E , ГПа	ν , км/с	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{1C} , МПа м ^{1/2}	HV , ГПа
Алмаз–SiC, состав 1	3.40	720	15.0	420	4.7	63
Алмаз–SiC, состав 2	3.36	700	14.8	425	4.8	60
Алмаз–SiC, состав 3	3.34	670	14.5	405	4.5	56
Реакционно-спеченный SiC [37, 38]	3.05–3.10	380–410	10.2	380–400	3.5–4.0	20–21
Реакционно-спеченный V_4C_3 [39, 40]	2.60–2.65	380–420	11.8	350–380	3.2–3.5	28–30
Спеченный Si_3N_4 [41]	3.15–3.18	300–320	8.5	500–550	5.5–6.0	17–18

Примечание. ρ – плотность, $E_{упр}$ – модуль упругости, ν – скорость звука, $\sigma_{изг}$ – прочность при изгибе, K_{1C} – коэффициент трещиностойкости, HV – твердость по Виккерсу.

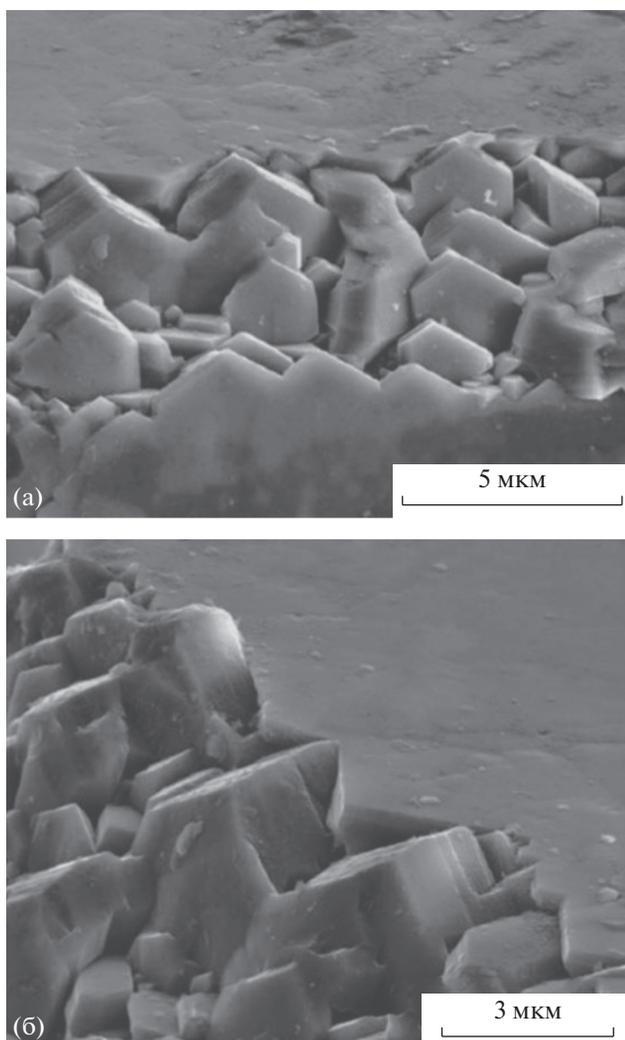


Рис. 6. Микрофотографии ступенчатых и зубчатых зерен SiC (“забор” Тьюринга). Увеличение 5600* (а) и 7400* (б).

уменьшает его механические характеристики. Свободный кремний также снижает высокотемпературную прочность композита алмаз–карбид кремния.

Дифрактограмма образца после пропитки Si при температуре 1600°C в течение 1 ч показана на рис. 7 состав 1. На дифрактограмме присутствуют пики β-SiC и алмаза, пики Si и α-SiC отсутствуют. Это говорит о том, что образующийся в процессе пропитки β-SiC, полученный в результате взаимодействия углерода и кремния, имеет высокую кристалличность. Однако, несмотря на экзотермическую реакцию фазового перехода β-SiC в α-SiC, полной графитизации алмаза не происходит. В образцах с высокой пористостью заготовок после пропитки помимо перечисленных фаз присутствует Si_{св} (рис. 7 состав 3). Количества пироуглерода после пиролиза фенолформальдегидной

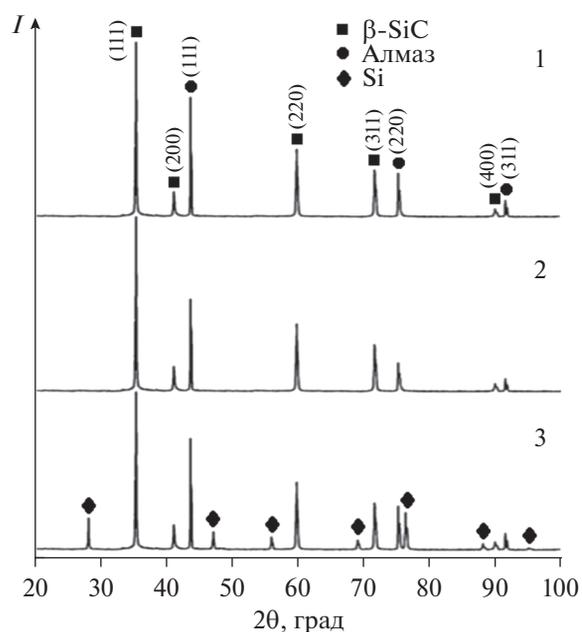


Рис. 7. Дифрактограммы реакционно-спеченных материалов на основе алмаза, составы 1–3.

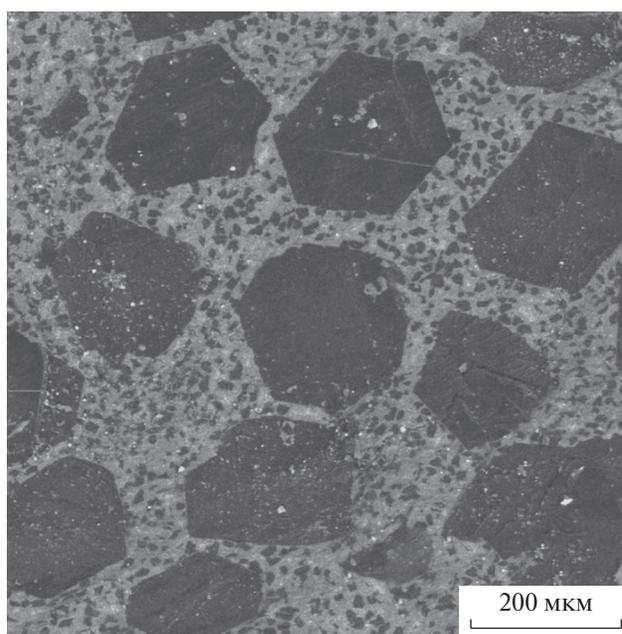


Рис. 8. Микрофотография излома реакционно-спеченного материала алмаз–карбид кремния.

смолы достаточно для образования карбида кремния и полного заполнения им всех пор в материале.

На рис. 8 изображена фрактограмма композита алмаз–карбид кремния. Темные фазы соответствуют частицам алмаза, темно-серые — β-SiC. Кристаллы алмаза правильной формы равномер-

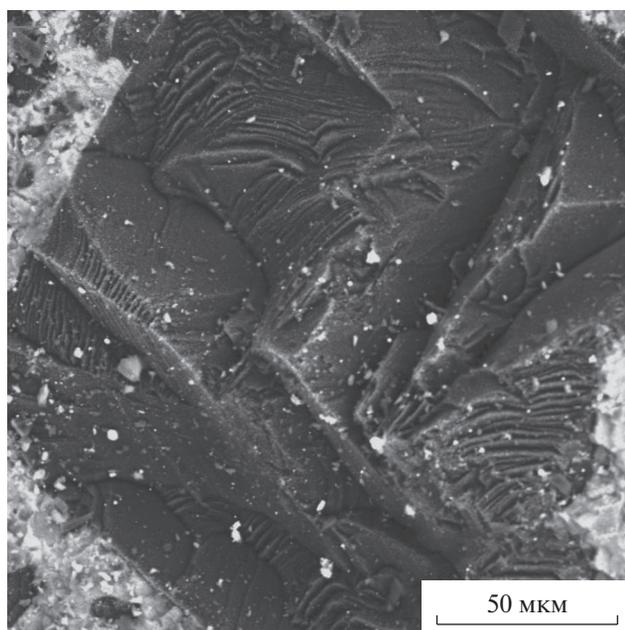


Рис. 9. Поверхность разрушения алмазной частицы.

но распределены в композите. Пор в материале практически нет, что говорит о прочной межфазной связи между алмазом и SiC.

Химическое сродство углерода (алмаза) и кремния позволяет синтезировать монолитный композиционный материал алмаз–карбид кремния без четкой переходной границы между частицами алмаза и синтезируемыми зернами карбида кремния. Разрушение такого композиционного материала характеризуется в основном транскристаллитным характером (трещина движется сквозь алмазные частицы) (рис. 9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые на примере композитов алмаз–карбид кремния при создании определенных условий (концентрации компонентов, ограничения алмазных частиц, температуры пропитки, давления среды и т.д.) для прохождения реакционно-диффузионного механизма Тьюринга получен материал с регулярной микроструктурой, образующей трижды периодические поверхности минимальной энергии. Исходя из реакционно-диффузионного механизма Тьюринга, на поверхности алмазных частиц формируются наноразмерные зерна SiC при диффузии газообразного Si в пористую заготовку. При пропитке расплавом жидкого кремния и растворении частиц пироуглерода и частично алмаза формируются микронные зерна SiC, образуя в обоих случаях “забор” Тьюринга.

Проанализирован процесс графитизации алмазных частиц при спекании композитов алмаз–

карбид кремния. Показано, что химическое сродство углерода (алмаза) и кремния позволяет синтезировать монолитный композиционный материал алмаз–карбид кремния без четкой переходной границы между частицами алмаза и синтезируемыми зернами карбида кремния, что значительно повышает его механические характеристики.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 20-13-00054).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Riedel R.* Handbook of ceramic hard materials. 2000. 1020 p.
2. *Schäfer L.* // Diamond Business. 2011. P. 22.
3. *Shimono M., Kume S.* // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 4. P. 752. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00752.x>
4. *Ohtaka O., Shimono M., Ohnishi N. et al.* // Phys. Earth Planet. Interiors. 2004. V. 143. P. 587. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2003.05.003>
5. *Ohtaka O., Ohnishi N., Kubo K. et al.* // High Press. Res. 2005. V. 25. № 1. P. 11. <https://doi.org/10.1080/08957950412331325580>
6. *He Z., Katsui H., Goto T.* // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 6. P. 1862. <https://doi.org/10.1111/jace.14199>
7. *Kitiwan M., Katsui H., Goto T.* // Mater. Today: Proceedings. 2017. V. 4. № 11. P. 11453. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.09.027>
8. *Wolfrum A.K., Quitzke C., Matthey B. et al.* // Wear. 2018. V. 396. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.10.021>
9. *Kume S., Suzuki K., Yoshida H. et al.* // Rev. High Press. Sci. Technol. 1998. V. 7. P. 1010. <https://doi.org/10.4131/jshpreview.7.1010>
10. *Ko Y.S., Tsurumi T., Fukunaga O., Yano T.* // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. № 2. P. 469. <https://doi.org/10.1023/A:1004840915607>
11. *Qian J., Voronin G., Zerda T.W. et al.* // J. Mater. Res. 2002. V. 17. № 8. P. 2153. <https://doi.org/10.1557/JMR.2002.0317>
12. *Voronin G.A., Zerda T.W., Gubicza J.* // J. Mater. Res. 2004. V. 19. № 9. P. 2703. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0345>

13. *Nauyoks S., Wieligor M., Zerda T.W.* // *Comp. Part A: App. Sci. Manufacturing*. 2009. V. 40. № 5. P. 566. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.02.006>
14. *Zhu C., Lang J., Ma N.* // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. № 8. P. 6131. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.04.062>
15. *Liu Y., Hu C., Feng W. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2014. V. 34. № 15. P. 3489. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.05.042>
16. *Liu Y., Hu C., Men J. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. № 8. P. 2233. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.009>
17. *Matthey B., Kunze S., Hörner M. et al.* // *J. Mater. Res.* 2017. V. 32. № 17. P. 3362. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.218>
18. *Li J., Liu Y., Nan B. et al.* // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. № 5. P. 1800765. <https://doi.org/10.1002/adem.201800765>
19. *Chen C., Liu Y., Wang C. et al.* // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. № 5. P. 1800640. <https://doi.org/10.1002/adem.201800640>
20. *Taylor A., Klimša L., Kopeček J. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 800. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.016>
21. *Knippenberg W.F.* Growth phenomena in silicon carbide // *Philips Res. Report*. 1963. V. 18. P. 161.
22. *Gordeev S.K., Zhukov S.G., Danchukova L.V. et al.* // 24th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures: A: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken: John Wiley & Sons, 2000. P. 753.
23. *Mlungwane K., Sigalas I.J., Herrmann M.* // *Ind. Diamond Rev.* 2005. № 4. P. 62.
24. *Mlungwane K., Sigalas I., Herrmann M. et al.* // *Ceram. Int.* 2009. V. 35. № 6. P. 2435. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.019>
25. *Mlungwane K., Herrmann M., Sigalas I.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 1. P. 321. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.06.010>
26. *Shoji H., Ohta T.* // *Phys. Rev. E.* 2015. V. 91. № 3. P. 032913. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.032913>
27. *Andersson S., Hyde S.T., Larsson K. et al.* // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. № 1. P. 221. <https://doi.org/10.1021/cr00083a011>
28. *Shevchenko V.Y., Gordeev S.K., Oryshchenko A.S. et al.* // *Glass Phys. Chem.* 2018. V. 44. № 6. P. 518. <https://doi.org/10.1134/S1087659618060196>
29. *Herrmann M., Matthey B., Höhn S. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. № 9. P. 1915. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.005>
30. *Ковальчук М.В., Орыщенко А.С., Шевченко В.Я. и др.* Пат. № 2731703. 2020. Заявка № 2019136844 от 15.11.2019.
31. *Ковальчук М.В., Орыщенко А.С., Шевченко В.Я. и др.* Пат. № 2732258. 2020. Заявка № 2019143480 от 19.12.2019 г.
32. *Turing A.* // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B.* 1952. V. 237. № 641. P. 37. <https://doi.org/10.1007/BF02459572>
33. *Shevchenko V.Y., Koval'chuk M.V., Oryshchenko A.S.* // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. № 6. P. 412. <https://doi.org/10.1002/ijch.201900153>
34. *Yang Z., He X., Wu M. et al.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. № 4. P. 869. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.010>
35. *Fitzer E., Gadow R.* // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1986. V. 65. № 2. P. 326.
36. *Antipov A.V., Pavelko R.G., Sevast'yanov V.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 10. P. 1517. <https://doi.org/10.1134/S0036023611100032>
37. *Nesmelov D.D., Perevislov S.N.* // *Glass Ceram.* 2015. V. 71. № 9–10. P. 313. <https://doi.org/10.1007/s10717-015-9677-7>
38. *Frolova M.G., Leonov A.V., Kargin Y.F. et al.* // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. V. 9. № 4. P. 675. <https://doi.org/10.1134/S2075113318040123>
39. *Perevislov S.N., Lysenkov A.S., Vikhman S.V.* // *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. № 4. P. 376. <https://doi.org/10.1134/S0020168517040148>
40. *Perevislov S.N.* // *Refract. Ind. Ceram.* 2019. V. 60. № 2. P. 168. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00330-0>
41. *Lukianova O.A., Khmara A.N., Perevislov S.N. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 7. P. 9497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.198>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.45,666.76

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ
ШПИНЕЛИ И ДИБОРИДА ТИТАНА

© 2021 г. А. П. Чижиков^{а, *}, А. С. Константинов^а, П. М. Бажин^а

^аИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

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

Поступила в редакцию 28.01.2021 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 10.03.2021 г.

Целью настоящей работы был синтез керамических композиционных материалов на основе алюмомагниевого шпинели, упрочненной частицами диборида титана, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), изучение характеристик горения синтезированных материалов, их микроструктуры и фазового состава. В качестве исходных веществ для синтеза материалов были использованы порошки оксида бора, алюминия, магния и титана. Показано, что при изменении соотношения магния и алюминия в составе исходной шихты происходит изменение фазового состава продуктов синтеза. В результате синтеза получены композиционные материалы на основе алюмомагниевого шпинели с различным содержанием катионов алюминия: $MgAl_3O_4$, $MgAl_2O_4$, $MgAlO_4$, $Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$. Установлено, что при увеличении температуры горения исследуемых составов происходит изменение морфологии частиц полученных порошков с композиционной структурой. Показано, что в результате СВС формируются кристаллиты алюмомагниевого шпинели размером ~50 нм.

Ключевые слова: оксидная керамика, огнеупорные материалы, горение, наноструктура, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

DOI: 10.31857/S0044457X21080031

ВВЕДЕНИЕ

В современной металлургии, машиностроении и химической промышленности широко используются огнеупорные, тугоплавкие и химически стойкие материалы. Такие материалы применяются для футеровок высокотемпературных печей, изготовления высокотемпературных тиглей для плавки металлов, чехлов для термопар, высокотемпературных электроизоляторов и т.д. Одним из перспективных и широко используемых видов высокотемпературной керамики является керамика на основе алюмомагниевого шпинели. Алюмомагниевого шпинель представляет собой смешанный оксид магния и алюминия состава $MgAl_2O_4$, хотя встречаются также шпинели с другим соотношением катионов металлов [1]. Такая керамика обладает высокой температурой плавления (2135°C), достаточно большой твердостью (13–16 ГПа), высокими химической стойкостью и сопротивлением термическому удару, а также перспективными оптическими свойствами [2–4]. Перспективным также является создание композиционных материалов, состоящих из алюмомаг-

ниевого шпинели, а также боридов переходных металлов [5, 6], сложных оксидных композиций [7, 8], соединений кремния [9, 10] и др.

На сегодняшний день различные методы получения материалов позволяют осуществлять синтез алюмомагниевого шпинели: метод гидротермального синтеза [11–14], метод химического соосаждения [15, 16], золь-гель метод [17, 18], метод горения растворов [19, 20], метод твердофазного реакционного спекания [21, 22] и др.

В настоящей работе синтез материалов осуществляли методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод СВС представляет собой процесс послойного прохождения волны экзотермической химической реакции по образцу. При этом выделяемая энергия передается следующему слою, инициируя в нем химическую реакцию [23–25]. На сегодняшний день методом СВС синтезировано большое количество различных материалов, в том числе различных видов керамики, композиционных материалов, интерметаллидов, огнеупоров и др. Метод СВС обладает рядом преимуществ. Сре-

Таблица 1. Соотношение исходных компонентов

Состав	Мольное соотношение				Массовое соотношение, мас. %			
	B ₂ O ₃	Al	Mg	Ti	B ₂ O ₃	Al	Mg	Ti
1	1	1	1.5	1	38.5	14.9	20.1	26.5
2	3	4	3	3	39.1	20.3	13.7	26.9
3	2	3	1.5	2	39.5	23	10.4	27.1
4	3	5	1.5	3	39.9	25.8	7	27.4

ди них отсутствие необходимости использования внешнего нагрева, высокая температура и скорость процесса, рафинирование исходных материалов в процессе синтеза.

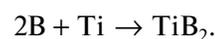
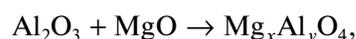
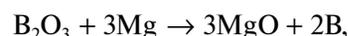
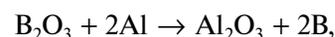
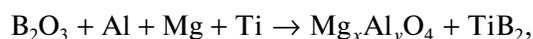
Цель настоящей работы – синтез керамических композиционных материалов на основе алюмомагниевого шпинели, упрочненной частицами диборида титана, методом СВС, изучение характеристик горения синтезированных материалов, их микроструктуры и фазового состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза материалов в настоящей работе использовали исходные порошки оксида бора ($\geq 99\%$, < 1 мкм), алюминия ($\geq 99.5\%$, < 5 мкм), магния ($\geq 99\%$, 140–250 мкм) и титана (98%, 280 мкм). Предварительно просушенные порошки смешивали в шаровой мельнице в течение 12 ч. Смешение проводили в соотношениях, приведенных в табл. 1, где составы размещены в порядке увеличения содержания алюминия. В качестве базового состава был выбран стехиометрический состав 3. Другие составы были получены путем уменьшения или увеличения содержания алюминия по сравнению с магнием в базовом составе. Во всех исследуемых исходных составах содержание оксида бора и титана было примерно одинаковым, изменялось содержание алюминия и магния. Указанные соотношения выбирали таким образом, чтобы получить различное соотношение шпинели и диборида титана в конечном продукте. Изменение содержания алюминия и магния в исходных составах проводили с целью получения шпинелей с различным содержанием катионов металлов.

Полученные порошковые смеси прессовали в цилиндрические заготовки массой 30 г до относительной плотности 0.6–0.7. Температуру горения (T_r) исследуемых материалов измеряли термометрическим методом с использованием вольфрам-ренийского термопар.

Синтез материалов осуществляли методом СВС. Ниже показан предполагаемый путь химической реакции:



В ходе СВС за счет алюмо- и магниитермического восстановления оксида бора происходило образование оксидов алюминия и магния, которые при высокой температуре должны были образовать шпинель. Выделившийся свободный бор должен был вступить в химическую реакцию с титаном с образованием диборида титана.

Расчет адиабатической температуры горения ($T_{ад}$) осуществляли с помощью программного пакета ISMAN-Thermo. Указанный программный пакет позволяет проводить оценку вероятного состава продуктов реакции (в различных фазовых состояниях) и адиабатической температуры горения системы путем расчета термодинамического равновесия в многокомпонентных неорганических системах. В основе расчета равновесия лежит использование внутренней энергии и концентрации всех выбранных химических соединений для минимизации термодинамического потенциала исследуемой системы. Минимизация термодинамического потенциала исследуемой системы осуществляется с помощью метода локальной оптимизации, а именно метода градиентного спуска.

Изучение фазового состава полученных материалов осуществляли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М. Микроструктуру полученных материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss LEO 1450 VP. Результаты энергодисперсионного анализа приведены в массовых процентах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам термодинамических расчетов, приведенным в табл. 2, исследуемые составы обладают высокими значениями адиабатической температуры горения (2712–2827°C). Такие высокие значения адиабатической температуры обусловлены тем, что синтез материала

проходит за счет восстановления оксида бора алюминием и магнием. Эти термитные реакции обладают высоким тепловым эффектом. Выделяющийся в ходе восстановления свободный бор реагирует с титаном с образованием диборида титана. Данная реакция также обладает высоким тепловым эффектом. При расчете адиабатической температуры горения принято допущение, что в результате СВС выбранных составов образуются следующие фазы: Al_2O_3 , MgO , TiB_2 , $\text{Mg}_x\text{Al}_y\text{O}_4$.

Реальные температуры горения исследуемых составов (табл. 2) ниже адиабатических. Значительное снижение температуры горения по сравнению с адиабатическими значениями связано с высокой величиной теплоотвода, возникающего при контакте образца со стенками стальной оснастки, в которой проводят измерения температуры горения, и со склонностью оксида бора выгорать в процессе СВС. В сочетании с примесными газами, например с водородом, присутствующим в титане в виде гидрида, это приводит к достаточно обильному газовыделению в ходе горения. Выделяющиеся газы разрыхляют продукты синтеза, ускоряя таким образом их охлаждение. Полученный в результате синтеза рыхлый агломерат легко размалывается в порошок и поддается дальнейшей обработке, в отличие от спеков, которые обычно получают в результате СВС. Обильное газовыделение приводит к неравновесному протеканию процесса синтеза, в результате чего в продуктах образуются побочные фазы.

Согласно результатам РФА (рис. 1), в ходе синтеза получены материалы различного фазового состава. Основными фазами, образующимися в результате СВС в составе **1**, являются шпинель MgAl_2O_4 и диборид титана. На дифрактограмме присутствуют также пики оксида титана(II) и метабората магния $\text{Mg}(\text{BO}_2)_2$. Пики оксида титана соответствуют пикам пероксида магния MgO_2 , однако температура разложения данного соединения составляет 350°C , в то время как температура горения состава **1** – 1944°C . Таким образом, в составе продуктов синтеза идентифицирован именно монооксид титана.

Согласно результатам РФА продуктов горения состава **2** с более высоким содержанием алюминия, чем в составе **1**, основными фазами также являются диборид титана и алюмомагниева шпинель. Однако в этом случае получена шпинель с уменьшенным содержанием катионов алюминия – MgAlO_4 . Оксид титана и дититанат магния также присутствуют в продуктах синтеза состава **2**. Снижение количества магния в данном случае препятствует образованию боратов магния, поэтому в результате СВС указанного состава получена шпинель $\text{Mg}_{1,5}\text{Ti}_{1,5}\text{O}_4$ с увеличенным содержанием катионов магния.

Таблица 2. Характеристики горения исследуемых материалов

Состав	1	2	3	4
$T_{\text{ад}}, ^\circ\text{C}$	2827	2814	2757	2712
$T_{\text{г}}, ^\circ\text{C}$	1944	1987	2053	1951

При дальнейшем увеличении содержания алюминия по сравнению с магнием (состав **3**) основными фазами после синтеза также являются алюмомагниева шпинель и диборид титана. Однако шпинель образуется с увеличенным содержанием катионов алюминия – MgAl_3O_4 . Бораты, согласно данным РФА, в результате СВС состава **3** не образуются. По-видимому, это связано с тем, что за счет увеличенного содержания алюминия в исходной шихте в ходе синтеза происходит полное восстановление оксида бора, препятствующее образованию боратов. Это также объясняет наиболее высокую температуру горения данного состава (табл. 2). На рентгенограмме продуктов синтеза (состав **3**) помимо следов оксида титана получены пики шпинели MgTi_2O_4 и дититаната магния MgTi_2O_5 . В ходе горения состава **3** образуются оксиды титана и магния, во-первых, за счет восстановления оксида бора, во-вторых, за счет окисления металлов, поскольку процесс протекает на воздухе. Образование оксидов титана и магния способствует образованию описанных выше тройных соединений. Например, в работе [26] описан синтез шпинели MgTi_2O_4 в результате твердофазной реакции при высокой температуре в системе $\text{MgO-TiO}_2\text{-Ti}$. В работе [27] показана возможность образования дититаната магния в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Состав **4** с наибольшим содержанием алюминия и наименьшим содержанием магния в исходной шихте состоит, помимо диборида титана, в основном из шпинели $\text{Mg}_{0,36}\text{Al}_{2,44}\text{O}_4$. Из-за низкого содержания магния продукты синтеза данного состава не содержат других шпинелей на основе магния и боратов магния, описанных выше. Продукты синтеза исходного состава **4** содержат следы дититаната магния и оксида титана.

Результаты изучения микроструктуры полученных материалов показали, что они имеют композиционную структуру. На рис. 2 приведены микрофотографии частиц полученных порошков. Как видно из рис. 2, полученные материалы имеют различную морфологию частиц. В состав порошка, полученного на основе состава **1**, входят как крупные частицы размером ~ 150 мкм, так и мелкие, размерами < 50 мкм. Форма частиц при этом преимущественно оскольчатая, однако присутствуют и частицы губчатой формы. Частицы порошков **2** и **3** в основном губчатой морфологии

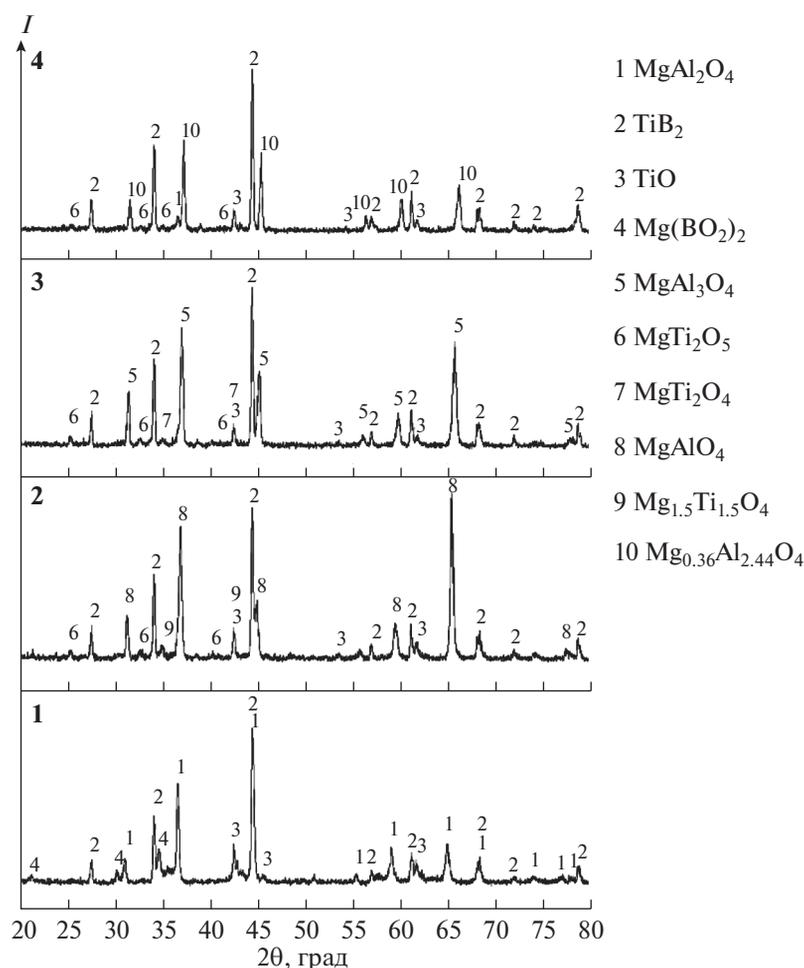


Рис. 1. Результаты РФА исследуемых составов.

и крупного размера (150–300 мкм). Порошок, полученный на основе состава **4** имеет наиболее выраженную оскольчатую морфологию частиц. При этом размер большей части частиц < 100 мкм. Такое различие в морфологии частиц можно объяснить тем, что составы **2** и **3** имеют наибольшую температуру горения, что приводит к наиболее интенсивному газовыделению и, как следствие, образованию пористой губчатой структуры.

Микрофотографии полученных порошков при большем увеличении показали, что частицы имеют композиционную структуру. На рис. 3 видно, что алюмомагниева шпинель является матрицей. В указанной матрице по всему объему распространены пластинчатые частицы. Более светлые пластинчатые частицы, по-видимому, соответствуют монооксиду титана (спектры S1 и S2), более темные — боратам, поскольку для боратов характерна пластинчатая морфология [28]. По данным СЭМ (рис. 3), полученные после синтеза частицы состоят из кристаллитов, размер кото-

рых в среднем составляет ~50 нм. По-видимому, это наноразмерные кристаллиты шпинели, поскольку для шпинелей характерна октаэдрическая морфология частиц.

Структура полученных порошков на основе всех составов аналогична — представляет собой шпинельную матрицу с распределенными в ней частицами боридов, оксидов и боратов. На рис. 4 приведена микроструктура порошка, полученного в результате СВС, состава **2**, где отображена область скопления частиц диборида титана, распределенных в матрице на основе шпинели. Для диборида титана характерно формирование частиц в форме многогранников [29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований методом СВС получены композиционные материалы на основе алюмомагниева шпинели с различным содержанием катионов алюминия: MgAl_3O_4 ,

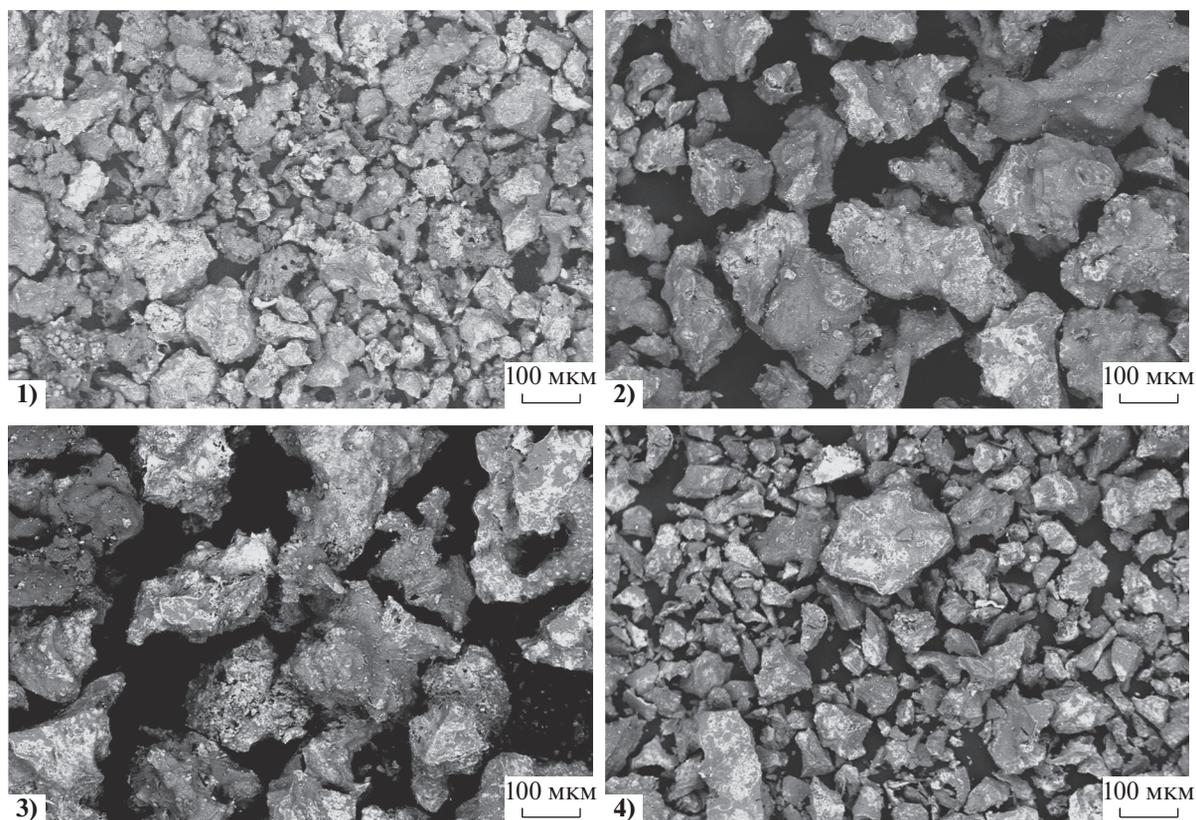


Рис. 2. Общий вид морфологии полученных порошков.

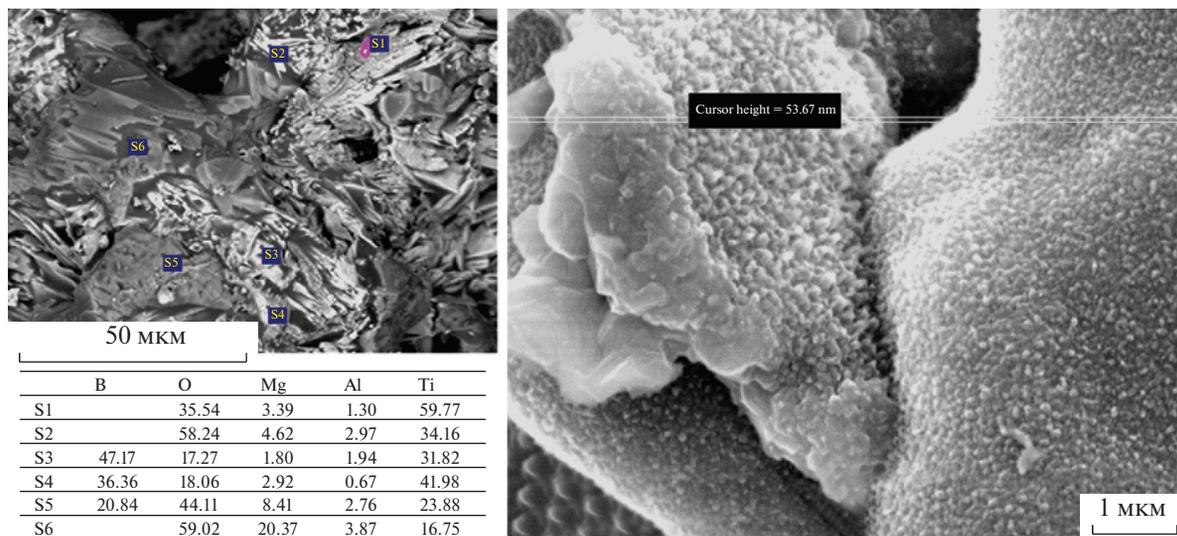
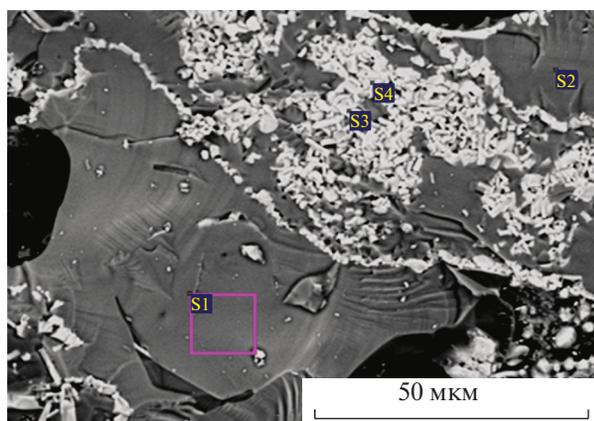


Рис. 3. Микроструктура порошка, полученного в результате СВС, состава 1.

$MgAl_2O_4$, $MgAlO_4$, $Mg_{1.5}Ti_{1.5}O_4$. Показано, что при изменении соотношения магния и алюминия в составе исходной шихты происходит изменение фазового состава продуктов синтеза.

Экспериментально установлено, что увеличенное содержание магния по сравнению с алюминием способствует образованию помимо шпинели боратов магния, а увеличение содержания алюми-



	B	O	Mg	Al	Ti
S1		43.92	13.84	39.66	2.58
S2		46.57	14.41	37.20	1.82
S3	24.26		0.59	1.64	73.51
S4	26.45				73.55

Рис. 4. Микроструктура материала, полученного в результате СВС, состава 2.

ния по сравнению с магнием приводит к образованию алюмомагниевого шпинели с различным содержанием катионов алюминия, также образуются шпинель $MgTi_2O_4$ и дититанат магния $MgTi_2O_5$.

Установлено, что при увеличении температуры горения исследуемых составов происходит изменение морфологии частиц полученных порошков от осколчатой к губчатой за счет более интенсивного газовыделения в ходе синтеза.

Показано, что частицы полученных порошков имеют композиционную структуру, а именно матрицу на основе алюмомагниевого шпинели с распределенными в ней частицами диборида титана, боратов магния и оксидов. В результате СВС формируются кристаллиты алюмомагниевого шпинели размером ~ 50 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (Russian Science Foundation) (проект № 20-73-00235).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen J.C., Zeng H.Y., Gohi B.F.C.A. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2020. V. 20. P. 5555. <https://doi.org/10.1166/jnn.2020.17875>
2. Liu Q., Jing Y., Su S. et al. // Opt. Mater. 2020. V. 104. P. 109938. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109938>
3. Ganesh I. // Int. Mater. Rev. 2013. V. 58. P. 63. <https://doi.org/10.1179/1743280412y.0000000001>
4. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1135. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080069>
5. Radishevskaya N., Lepakova O., Karakchieva N. et al. // Metals. 2017. V. 7. P. 295. <https://doi.org/10.3390/met7080295>
6. Yeh C.-L., Chen Y.-C. // Crystals. 2020. V. 10. P. 210. <https://doi.org/10.3390/cryst10030210>
7. Yang F., Yuan Y., Li J. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2020. V. 31. P. 17375. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04293-8>
8. Wang X., Tian Y., Hao J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 6149. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.008>
9. Nassajpour-Esfahani A.H., Emadi R., Alhaji A. // J. Alloys Compd. 2020. V. 830. P. 154588. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154588>
10. Yeh C.-L., Chen Y.-C. // Molecules. 2019. V. 25. P. 83. <https://doi.org/10.3390/molecules25010083>
11. Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Danchevskaya M.N. et al. // Dokl. Chem. 2019. V. 487. P. 218. <https://doi.org/10.1134/s0012500819080019>
12. Hao Y., Wang S., Zhang K.B. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 253. P. 123323. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123323>
13. Hormozi R.A., Tavakkoli H., Shabari A.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1093. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070104>
14. Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Voroshilov I.L. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 89. P. 592. <https://doi.org/10.1134/S0036024415040196>
15. Baqiya M.A., Taufiq A., Sunaryono et al. Synthesis, Properties and Applications. Rijeka: Intech Europe, 2017. 303 p. <https://doi.org/10.5772/66293>
16. Wang Y., Li H.X., Li X.G. et al. // Rsc. Advances. 2020. V. 10. № 67. P. 40815. <https://doi.org/10.1039/d0ra08387a>
17. Motloung S.V. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 11. P. 116327. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab51ca>
18. Hao Y., Wu K.P. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2019. V. 30. № 14. P. 13151. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01678-2>
19. Ozdemir H., Oksuzomer M.A.F. // Powder Technol. 2020. V. 359. P. 107. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.001>
20. Halder R., Bandyopadhyay S. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 235. P. 121736. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121736>

21. *Ren X.M., Ma B.Y., Zhang G.L. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 252. P. 123309.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123309>
22. *Obradovic N., Fahrenholtz W.G., Filipović S. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 9. P. 12015.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.095>
23. *Shaikh N., Patel K., Pandian S. et al.* // Arab. J. Geosci. 2019. V. 12. № 17. P. 538.
<https://doi.org/10.1007/s12517-019-4696-2>
24. *Merzhanov A.G.* // Dokl. Phys. Chem. 2010. V. 434. P. 159.
<https://doi.org/10.1134/s0012501610100015>
25. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al.* // Int. Mater. Rev. 2017. V. 64. № 4. P. 203.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
26. *Isobe M., Ueda Y.* // J. Alloys Compd. 2004. V. 383. P. 85.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.013>
27. *Huang J., Zhou H., Wang N. et al.* // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 4565.
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6092-y>
28. *Sun T., Xiao H.N., Cheng Y. et al.* // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 3. P. 1051.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.04.017>
29. *Bazhin P.M., Stolin A.M., Konstantinov A.S. et al.* // Dokl. Chem. 2019 V. 488. P. 246.
<https://doi.org/10.1134/S0012500819090039>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.6

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОЛЛАНДИТА $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$
С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ

© 2021 г. Н. В. Горшков^{а, *}, Д. А. Михайлова^б, М. А. Викулова^а,
М. В. Горбунов^б, А. В. Гороховский^а

^аСаратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина,
ул. Политехническая, 77, Саратов, 410054 Россия

^бЛейбницкий институт исследований твердого тела и материалов,
Гельмгольцштрассе, 20, Дрезден, 01069 Германия

*e-mail: gorshkov.sstu@gmail.com

Поступила в редакцию 07.02.2021 г.

После доработки 13.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

Твердофазным методом синтезирован титанат калия, допированный железом, со структурой голландита. Для снижения контактного сопротивления и увеличения коэффициента диффузии ионов калия на поверхность полученного титаната в атмосфере аргона нанесено проводящее углеродное покрытие. Образование композиционного материала подтверждено методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии. Собранные на основе полученного композита полужайки с металлическим калием в корпусе CR2025 подвержены электрохимическому тестированию с последующим расчетом удельной емкости, плотности мощности и плотности энергии. Установлено, что для малых скоростей развертки (1 и 3 мВ с⁻¹) удельная емкость электрода с углеродным покрытием выше на 10–15%. Показано, что применение углеродных покрытий способствует увеличению коэффициента диффузии калия до 1.77×10^{-14} см² с^{-1/2}.

Ключевые слова: диффузия, импеданс, сложный оксид, композит

DOI: 10.31857/S0044457X21080079

ВВЕДЕНИЕ

Совершенствование синтеза электродных материалов электрохимических накопителей энергии позволяет достичь величин удельной емкости, близких к теоретическим значениям [1–5]. С момента открытия литий-ионных аккумуляторов разработано большое число литийсодержащих положительных электродов различного состава. Последние достижения в этой области связаны с композитами LiFePO₄–LiMn₂O₄ и LiFePO₄–LiNi_{0.82}Co_{0.18}O₂ [6] и LiTaO₃ [7]. При этом альтернативой литию может быть калий как один из щелочных металлов, имеющих сходные физико-химические свойства и обильные запасы. Ионы калия обладают превосходными интеркалирующими/деинтеркалирующими свойствами в различных электроактивных материалах. Более того, потенциал калиевого анода, в отличие от натрия, наиболее близок к потенциалу литиевого анода. Следовательно, калиевые батареи могут использоваться в качестве устройства накопления альтернативной энергии, поэтому важно исследовать и разрабатывать для них новые эффективные электродные материалы [8–10].

Для электрохимических накопителей энергии применяются различные полупроводниковые сложные оксиды щелочных, щелочноземельных и переходных металлов с различной морфологией, среди которых многочисленны голландитоподобные материалы, в том числе на основе титана, привлекают внимание благодаря химической стабильности, биологической инертности, ионообмену и хорошей ионной проводимости [11], что позволяет разработать серию новых функциональных керамических материалов [12]. Многие работы направлены на исследование возможности использования калийсодержащих структур на основе TiO₂ как электродных материалов с более высокой электрохимической емкостью (табл. 1).

Для материалов со столбчатой морфологией, которой зачастую обладают голландитоподобные соединения, при соотношении длины к диаметру >10 задача равномерного распределения электронного контакта по объему трехкомпонентного (активный материал–электронный проводник–полимерное связующее) электродного материала становится технологически сложной. Известны

Таблица 1. Электрохимическая емкость титанатов калия различного состава и структуры

№ п/п	Материал электрода	Электрохимическая емкость, мАч г ⁻¹	Литература
1	K _x Ti ₈ O ₁₆ (0 < x < 2)	160.0	[13]
2	K ₂ Ti ₈ O ₁₇	181.5	[14]
3	K ₂ Ti ₆ O ₁₃	186.0	[15]
4	K _x Ti ₈ O ₁₆	260.0	[16]

такие решения, как применение углеродных нанотрубок, сложный и многостадийный помол и др.

Титанаты калия со структурой голландита имеют высокую подвижность ионов калия в каналах титан-кислородных октаэдров, но при этом обладают низкой электропроводностью (до 10⁻⁸ См/см) [17, 18]. Варьирование методов и режимов синтеза голландита K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O₁₆ позволяет получать частицы столбчатой морфологии различного размера и чистоты [18–23]. В рамках настоящей работы предлагается использовать гетероструктурированный материал на основе голландита состава K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O₁₆ с углеродным покрытием.

В связи с этим целью работы является исследование электрохимических свойств материала состава K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O₁₆ (KFTO(H)) со структурой голландита с углеродным покрытием, полученного с использованием электропроводящей сажи (Carbon Black (CB)).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез голландита KFTO(H) проводили по методике, описанной в работе [23], в расплаве KCl (Sigma-Aldrich) при 1200°C для стехиометрической смеси TiO₂ (Sigma-Aldrich) и Fe₂O₃ (Sigma-Aldrich). Структуру и состав синтезированного голландита изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL X'tra марки "Thermo Scientific" (Швейцария).

Голландит с углеродным покрытием (KFTO(H)/CB) получали обработкой сухой смеси порошка KFTO(H) (95 мас. %) и сажи CB (5 мас. %) в атмосфере сухого аргона в кварцевой трубке со скоростью потока 10 л/мин в течение 10 ч при температуре 600°C аналогично методике [24]. При этом массовая доля углерода 5% для получения образцов KFTO(H)/CB была выбрана по аналогии с работой [25]. Исследование поверхности и структуры полученных материалов осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенной системой для энергодисперсионного анализа EXplorer (Aspex Corporation).

Получайки с металлическим калием и электродом на основе KFTO(H) и KFTO(H)/CB были собраны в корпусе coin cell CR2025. Электродная масса состояла из восьми частей KFTO(H) или KFTO(H)/CB, одной части CB и одной части поливинилиденфторида (Sigma-Aldrich) и была нанесена на стальные сетки методом подпрессовки. Сепаратор Whatman (Sigma-Aldrich) был пропитан электролитом – 1М раствором KPF₆ (Sigma-Aldrich) в пропиленкарбонате.

Термогравиметрические исследования проводили на приборе синхронного термического анализа Netzsch SDT 449 F3 Jupiter. Проводили электрохимическое тестирование образцов. Циклические вольтамперограммы получали с помощью потенциостата Bio-logic FRA Biologic SP-300 по двухэлектродной схеме. Из результатов циклических вольтамперограмм оценивали удельную емкость одного электрода по уравнению (1):

$$C_{эл} = \frac{\int Idv}{mV\Delta v}, \Phi \text{ г}^{-1}, \quad (1)$$

где $\int Idv$ – интеграл кривой тока графика циклической вольтамперограммы; m – активная масса электрода, г; V – окно потенциала кривой циклической вольтамперограммы, В; Δv – скорость развертки потенциала, мВ с⁻¹; I – величина тока гальваностатического разряда, мА.

Для расчета плотности мощности и плотности энергии использовали соответственно уравнения (2) и (3) с учетом ранее рассчитанной удельной емкости ($\Phi/\text{г}$):

$$E = \frac{C_{эл}\Delta V^2}{7.2}, \text{ Вт ч кг}^{-1}, \quad (2)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t}, \text{ Вт кг}^{-1}, \quad (3)$$

где $C_{эл}$ – удельная емкость, $\Phi \text{ г}^{-1}$; ΔV – окно потенциала, В; Δt – время разряда, с.

Вклад диффузионной составляющей емкости и емкости двойного электрического слоя оценивали по коэффициентам уравнения для силы тока:

$$i(v) = av + bv^{1/2}, \text{ А}, \quad (4)$$

где a – коэффициент поверхностных емкостных эффектов, b – коэффициент процессов интеркаляции-деинтеркаляции, контролируемых диффузией.

Для анализа использовали график, соответствующий зависимости:

$$i(v)/v = a + bv^{-1/2}, \quad (5)$$

где тангенс угла наклона прямолинейной зависимости графика (вставки на рис. 5а и 5б) соответствует коэффициенту b процессов интеркаляции-

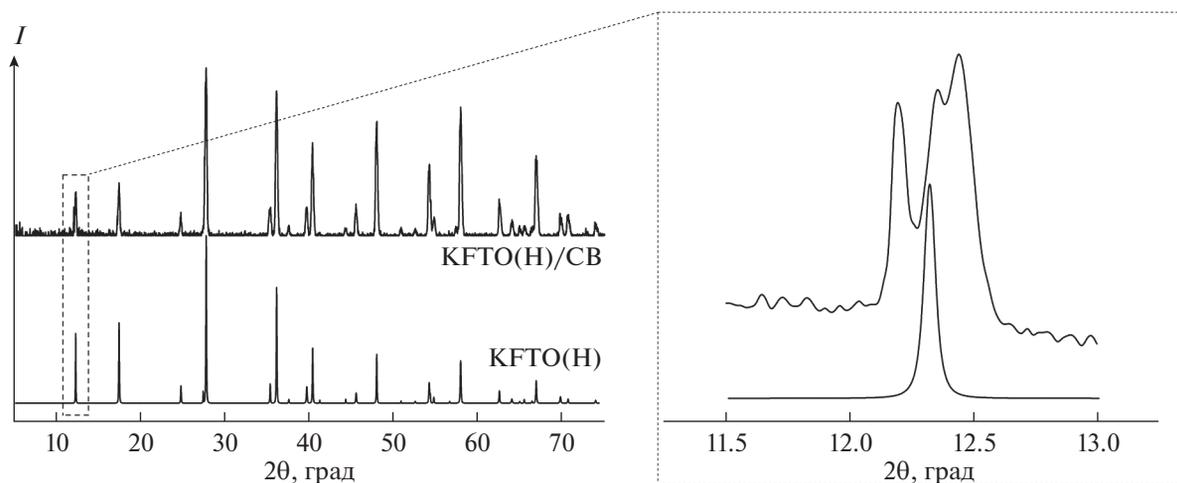


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма голландита KFTO(H) до и после нанесения углеродного покрытия.

деинтеркаляции, контролируемых диффузией, а отрезок *a* — коэффициент поверхностных емкостных эффектов.

Путем подстановки значений скорости развертки вольтамперограмм были определены процентные доли диффузионных и емкостных процессов в общей емкости электродного материала.

Электрохимическая импедансная спектроскопия была выполнена при помощи импедансметра Z1000P (ООО “Элинс”) в двухэлектродной схеме с наложением потенциала 1.3 В при переменном напряжении амплитудой 50 мВ в диапазоне частот от 100 мГц до 100 кГц.

Коэффициент диффузии ионов калия в электродном материале рассчитывали по формуле [26, 27]:

$$D_{K^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 W^2}, \text{ см}^2 \text{ с}^{-1/2}, \quad (6)$$

где *R* — постоянная Больцмана; *T* — температура, К; *A* — площадь электрода, см²; *n* — количество электронов; *F* — постоянная Фарадея; *C* — количество ионов K⁺ в электроде, моль; *W* — элемент Варбурга, Ом с^{-1/2}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав и структура синтезированного голландита K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O₁₆ подтверждены методом РФА (рис. 1).

На дифрактограмме полученного образца присутствуют все рефлексы, характерные для структуры голландита: 87, пр. гр. *I4/m*. Присутствующая вторичная фаза относится к диоксиду титана в модификации рутил, величина которой оценена в ~2%. На дифрактограмме KFTO(H)/CB имеются два рефлекса между углами 2θ = 12.0° и 12.5°, которые можно отнести к образовавшемуся слою

углеродного покрытия на поверхности голландита. Согласно данным [24, 25], аналогичные углеродные покрытия имеют слоистую структуру, что может отразиться на рентгенограмме. Учитывая положение появившихся пиков, можно высказать предположение о расстоянии между слоями и соотнести его с оксиграфеновыми структурами. Так, рефлекс на меньших углах, соответствующий межслоевому расстоянию 7.23 Å, относится к внешним слоям углерода и соответствует увлажненному оксиду графена, а рефлекс на больших углах, вероятно, относится к слоям, непосредственно контактирующим с голландитом и имеющим более плотную структуру и меньшее межслоевое расстояние 7.10 Å (001). При этом природа и структура покрытий на основе углерода на голландите требуют дальнейшего изучения.

Частицы базового материала со структурой голландита (KFTO(H)) имеют столбчатую морфологию со следующими размерами: диаметр от 100 нм до 1.5 мкм, длина от 3 до 15 мкм, при этом отношение длины к диаметру составляет ~15. После нанесения углеродного покрытия морфология базового материала сохраняется, за исключением увеличения числа частиц меньшего размера. Это связано с активным ростом площади углеродного покрытия на поверхности голландита, вследствие чего происходит разрушение крупных агломератов на более мелкие (рис. 2).

ИК-Фурье-спектр пропускания KFTO(H)/CB (рис. 3) имеет полосу поглощения при ~458 см⁻¹, что соответствует колебаниям связей Ti—O—C, подтверждая образование композита.

В отличие от KFTO(H), на кривой ДТА KFTO(H)/CB (рис. 4а, 4б) наблюдается эндотермический пик при ~530°C, которому соответствует потеря массы 5.82%, что указывает на

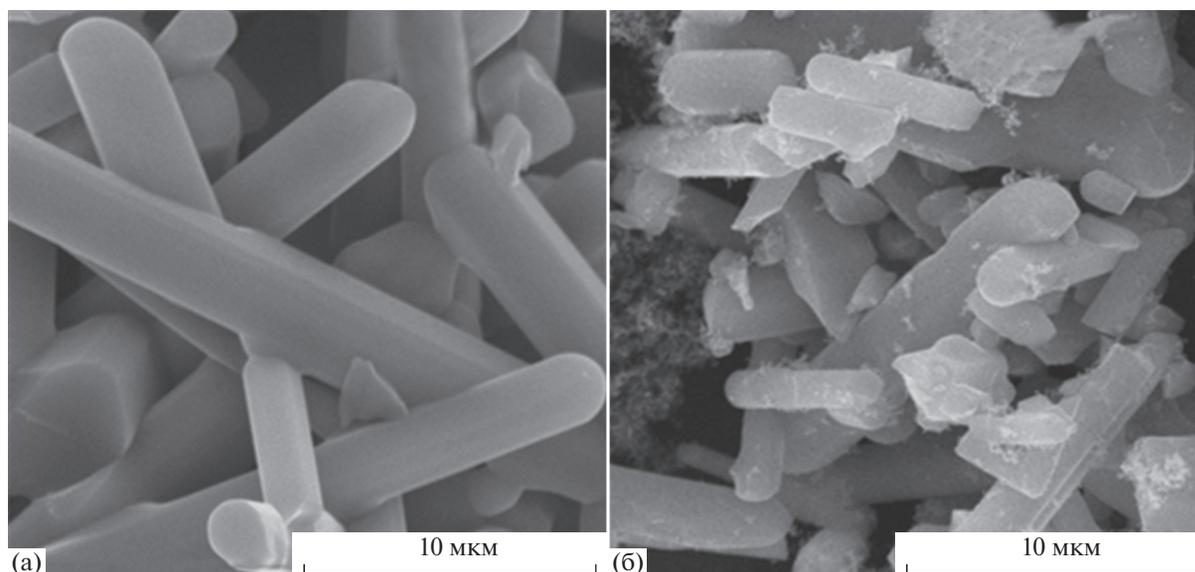


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии исходного голландита (а) и голландита с нанесенным углеродным покрытием (б).

наличие углеродного покрытия и отсутствие потерь массы СВ в процессе его формирования.

Вольтамперограммы (рис. 5а, 5б) имеют пики, характерные для обратимых процессов заряда и разряда электрода. Пики на вольтамперограммах ниже потенциала 2.0 В относительно K^+/K отвечают интеркаляции калия в состав голландита и восстановлению железа. При этом обратный процесс протекает при потенциалах выше 2.0 В, смещение пиков в зависимости от скорости развертки указывает на наличие диффузионной составляющей, что типично для интеркаляционных

процессов. Проведен анализ величин пиков тока при потенциалах ниже 2.0 В в координатах отношение плотности тока к скорости развертки потенциала от скорости развертки потенциала в степени $-1/2$; при этом наблюдаются участки с двумя наклонами. Для расчета проанализирован участок более высоких скоростей развертки потенциала, для которого вклад емкости двойного электрического слоя максимален (вставки на рис. 5а, 5б), что позволило разделить вклад емкости двойного электрического слоя и диффузионной составляющей емкости (рис. 5г). Углеродное покрытие увеличивает удельную емкость электродов для малых скоростей развертки: для 1 и 3 $mV\ c^{-1}$ удельная емкость электрода с углеродным покрытием выше на 10–15%, для 10 $mV\ c^{-1}$ значения удельной емкости близки для двух типов электродов, а для высоких скоростей (20, 50 и 100 $mV\ c^{-1}$) удельная емкость электродов без покрытия на 10–20% выше (рис. 5в). При этом электродную реакцию можно записать следующим образом:

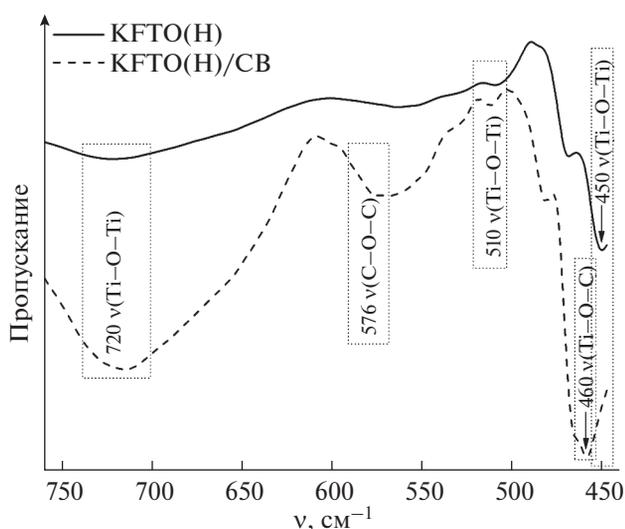
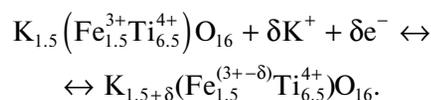


Рис. 3. ИК-спектры пропускания голландита KFTO(H) до и после нанесения углеродного покрытия.



Годографы импеданса электродов на основе допированного железом титаната калия со структурой голландита (рис. 6а) имеют два участка: полукруглость на средних частотах и наклонный луч на низких частотах. Импеданс ячеек можно интерпретировать схемой с последовательным сопротивлением (R_s), контактным сопротивлением электрода (R_{ct}), элементом постоянной фа-

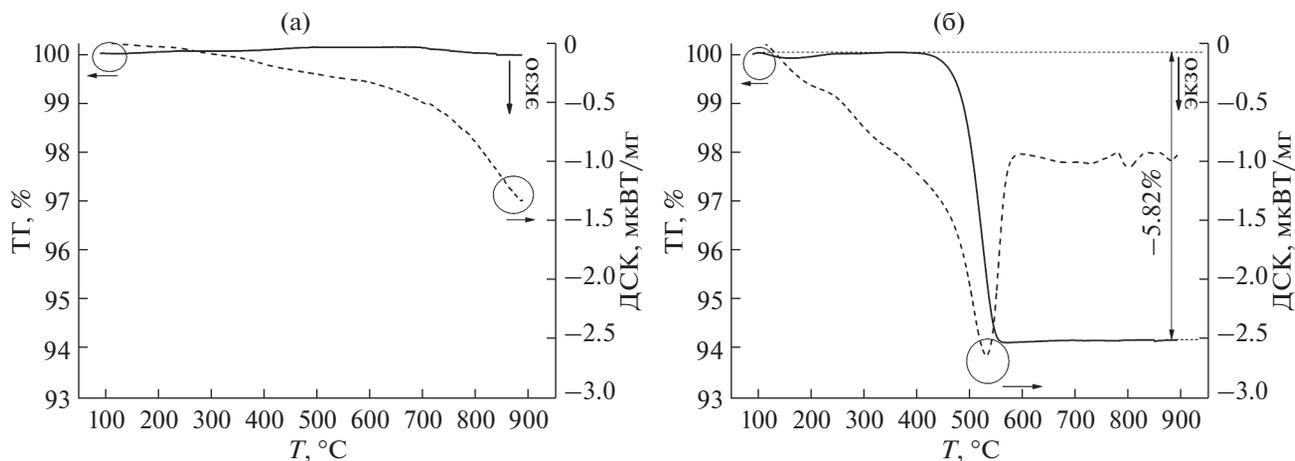


Рис. 4. Кривые ТГ/ДСК термического поведения голландита KFTO(H) до (а) и после (б) нанесения углеродного покрытия.

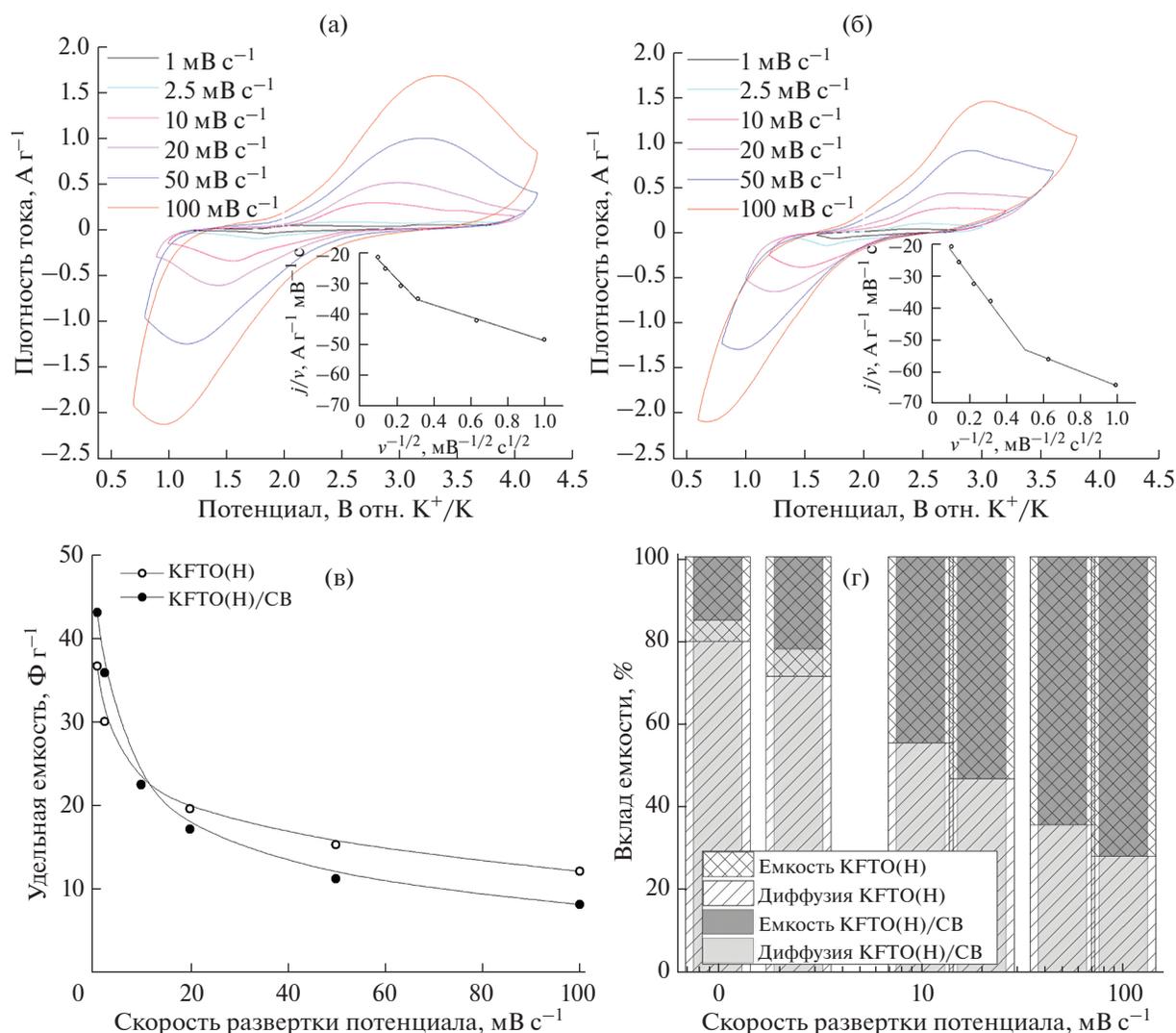


Рис. 5. Электрохимические характеристики электрода на KFTO(H). Циклические вольтамперограммы при разных скоростях развертки потенциала KFTO(H) (а) и KFTO(H)/CB (б). Зависимость удельной емкости от скорости развертки потенциала циклических вольтамперограмм (в). Вклад емкости двойного электрического слоя и диффузионной составляющей от скорости развертки потенциала циклических вольтамперограмм (г).

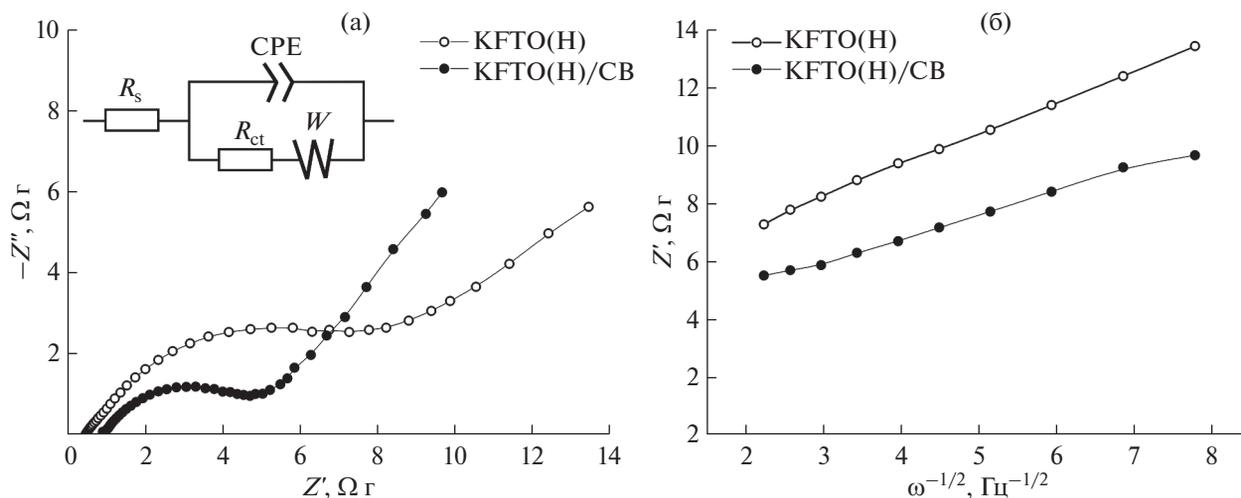


Рис. 6. Годографы импеданса при потенциале 1.3 В относительно K^+/K (а). Зависимость реальной составляющей импеданса Z' от $\omega^{-1/2}$ для низкочастотной области (б).

зы (CPE) и элементом Варбурга (W) (вставка на рис. 6а). Низкочастотный импеданс лимитирован диффузионной составляющей, что демонстрирует наклон линейных участков реальной составляющей импеданса от угловой частоты в степени $-1/2$ (рис. 6б). Углеродное покрытие на KFTO(H) позволяет снизить удельное контактное сопротивление в 2.95 раза, диффузионный импеданс – элемент Варбурга – в 1.43 раза, что приводит к увеличению коэффициента диффузии ионов калия в 2.06 раза (табл. 2). При этом удельная энергия электрода на основе KFTO(H) составляет $62.1 \text{ Вт ч кг}^{-1}$ для скорости развертки потенциала 1 мВ с^{-1} , а для KFTO(H)/CB – $73.5 \text{ Вт ч кг}^{-1}$. Удельная мощность электрода на основе KFTO(H) составляет 1060 Вт кг^{-1} для скорости развертки потенциала 100 мВ с^{-1} , а для KFTO(H)/CB – 710 Вт кг^{-1} . Это свидетельствует о том, что углеродное покрытие увеличивает энергетические параметры электрода, делая диффузию ионов калия более эффективной, но при этом часть открытых калиевых каналов голландита становится недоступной для быстрого обратимого ионного обмена с электролитом, что уменьшает мощностные характеристики электрода на высоких скоростях изменения потенциала.

Полученные характеристики значительно уступают таковым для литий-ионных аналогов, что объясняется большим размером частиц голландита и низкой подвижностью ионов калия. Для дальнейших работ следует значительно уменьшить размер частиц, используя альтернативные методы синтеза. При этом голландитные структуры перспективны для использования в накопителях электрохимической энергии за счет своей высокой стабильности и ионной проводимости в каналах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезирован допированный железом титанат калия со структурой голландита, состав и структура которого подтверждены методом РФА. В атмосфере аргона на частицы KFTO(H) столбчатой морфологии нанесено углеродное покрытие для снижения контактного сопротивления. Его наличие наблюдается на сканирующих электронных микрофотографиях. Образование композиционного материала доказано с помощью ИК-спектроскопии – появлением полос поглощения, соответствующих связям Ti–O–C. Для электрохимического тестирования полученный композит собран в полужайчки с ме-

Таблица 2. Кинетические параметры электродов на основе KFTO(H) при потенциале 1.3 В относительно K^+/K

№ п/п	Материал электрода	R_{ct} , $\Omega \text{ г}$	W , $\Omega \text{ с}^{-1/2} \text{ г}$	D_{K^+} , $\text{см}^2 \text{ с}^{-1/2}$
1	KFTO(H)	7.70	3.91	0.86×10^{-14}
2	KFTO(H)/CB	2.61	2.73	1.77×10^{-14}

таллическим калием в корпусе CR2025. Показано, что углеродное покрытие на допированном железом титанате калия со структурой голландита способствует увеличению коэффициента диффузии ионов калия.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Николай Горшков благодарит Германскую службу академических обменов (DAAD), а также Birgit Bartusch (IFW Dresden) за STA и Ronny Buckan (IFW Dresden) за помощь в синтезе голландита $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ с углеродным покрытием.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Финансовая поддержка этой работы в проведении синтеза голландита $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ с углеродным покрытием и СЭМ была предоставлена Российским научным фондом (контракт № 19-73-10133). Подготовка электрода на основе голландита $K_{1.5}Fe_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ с углеродным покрытием и электрохимические испытания были выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0798-2021-003 (FSRE 2021-003)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы Н.В. Горшков, Д.А. Михайлова придумали и разработали эксперимент, авторы М.В. Горбунов и Н.В. Горшков синтезировали образцы и провели их электрохимическое исследование. М.А. Викулова провела исследования методом ИК-спектроскопии. Авторы Н.В. Горшков и М.А. Викулова участвовали в обработке данных. Авторы Н.В. Горшков и М.А. Викулова участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma Z., Huang X., Dou S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 31. P. 17231. <https://doi.org/10.1021/jp502226j>*
2. *Yue L., Zhang S., Zhao H. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 765. P. 1263. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.283>*
3. *Long C., Wei T., Yan J. et al. // ACS nano. 2013. V. 7. № 12. P. 11325. <https://doi.org/10.1021/nn405192s>*
4. *Zhu Y., Song K., Shen S. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 856. P. 157992. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157992>*
5. *Шабалина А.В., Шарко Д.О., Корсакова Д.Р. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 271. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020142>*
6. *Медведева А.Е., Печень Л.С., Махонина Е.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 677. <https://doi.org/10.1134/S0044457X19070122>*
7. *Палатников М.Н., Щербина О.Б., Маслбоева С.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 413. [Palatnikov M.N., Shcherbina O.B., Maslboeva S.M., Efremov V.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 440.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620030109>*
8. *Li D., Guo W., Li Y. et al. // J. Power Sources. 2019. V. 413. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.088>*
9. *Капаев Р.Р., Обрезков Ф.А., Stevenson K.J. et al. // Chem. Commun. 2019. V. 55. № 78. P. 11758. <https://doi.org/10.1039/C9CC05745E>*
10. *Tang Y., Li Y., Guo W. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 2. P. 623. <https://doi.org/10.1039/C7TA09590B>*
11. *Yadav M.K., Kothari A.V., Gupta V.K. // Dyes and Pigments. 2011. V. 89. № 2. P. 149. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.10.004>*
12. *Ebinumoliseh I., Grosvenor A.P. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 22. P. 14353. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02464>*
13. *Noailles L.D., Johnson C.S., Vaughney J.T. et al. // J. Power Sources. 1999. V. 81. P. 259. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00244-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00244-4)*
14. *Han J., Xu M., Niu Y. et al. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 75. P. 11274. <https://doi.org/10.1039/C6CC05102B>*
15. *Zhang Q., Guo Y., Guo K. et al. // Chem. Commun. 2016. V. 52. № 37. P. 6229. <https://doi.org/10.1039/C6CC01057A>*
16. *Gutiérrez-Flórez M.T., Kuhn A., Garcia-Alvarado F. // Int. J. Inorg. Mater. 1999. V. 1. № 1. P. 117. [https://doi.org/10.1016/S1463-0176\(99\)00018-6](https://doi.org/10.1016/S1463-0176(99)00018-6)*
17. *Gorshkov N., Vikulova M., Gorbunov M. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. № 4. P. 5721. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.158>*
18. *Gorokhovskiy A.V., Tretyachenko E.V., Goffman V.G. et al. // Inorg. Mater. 2016. V. 52. P. 587. <https://doi.org/10.1134/S0020168516060042>*
19. *Hayashi F., Furui K., Shiiba H. et al. // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 714. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00714>*

20. Kong X., Wang X., Ma D. et al. // Mater. Lett. 2019. V. 237. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.091>
21. Ramakrishna S., Mahender N., Reddy J.R. et al. // Indian J. Chem. 2015. V. 54A. P. 1026. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/32002>
22. Liu W., Yi H., Zheng Q. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 22. P. 10928.
<https://doi.org/10.1039/C7TA03133E>
23. Moetakef P., Larson A.M., Hodges B.C. et al. // J. Solid State Chem. 2014. V. 220. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.012>
24. Su L., Jing Y., Zhou Z. // Nanoscale. 2011. V. 3. № 10. P. 3967.
<https://doi.org/10.1039/C1NR10550G>
25. Fedotov S.S., Luchinin N.D., Aksyonov D.A. et al. // Nat. Commun. 2020. № 11. P. 1484.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-15244-6>
26. Hassan Q.U., Yang D., Zhou J.P. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. № 24. P. 15187.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02481>
27. Liang X., Ou X., Zheng F. et al. // ACS Appl. Mater. Interf. 2017. V. 9. № 15. P. 13151.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b00818>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.57+547.917

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТОВ ХИТОЗАН-СЕРЕБРО

© 2021 г. К. С. Гилевская^{а, *}, М. Е. Машкин^а, А. Н. Красковский^а, О. В. Кабанова^а,
Е. А. Степанова^б, И. И. Кузьминский^б, В. И. Куликовская^а, В. Е. Агабеков^а

^аИнститут химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 36, Минск, 220141 Беларусь

^бИнститут экспериментальной ветеринарии им. С.Н. Вышеслесского, ул. Брикета, 28, Минск, 220063 Беларусь

*e-mail: k_hilevskay@mail.ru

Поступила в редакцию 05.02.2021 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

Предложен способ получения нанокompозитов хитозан-Ag методом гидротермального синтеза в соответствии с принципами “зеленой химии”. В качестве восстановителя и стабилизатора частиц использовали хитозаны с различной молекулярной массой (от 20 до 1200 кДа). Синтезированные нанокompозиты хитозан-Ag исследованы методами УФ-Вид- и ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Нанокompозиты представляют собой структуру ядро–оболочка, имеют сферическую форму, размер до 60.0 нм и величину ξ -потенциала >40.0 мВ. Установлены оптимальные параметры синтеза (время, температура, молекулярная масса хитозана) наночастиц хитозан-Ag с наибольшей антимикробной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий и грибов.

Ключевые слова: гидротермальный синтез, наночастицы, серебро, хитозан, антимикробная активность

DOI: 10.31857/S0044457X21080067

ВВЕДЕНИЕ

Одна из быстро развивающихся областей современной нанотехнологии – создание и использование нанокompозитов на основе металлических частиц и полимеров в качестве противомикробных препаратов [1]. Они должны объединять в себе такие свойства, как высокая антибактериальная активность, экологичность, низкая токсичность, безопасность, простота изготовления и использования.

Особое внимание в последнее время уделяется материалам на основе наночастиц (НЧ) серебра [2], которые обладают бактерицидным и противогрибковым действием [3]. К настоящему моменту в литературе описано большое количество методов синтеза (традиционных и нетрадиционных) НЧ серебра [2]. Однако в связи с мировой тенденцией экологизации производства актуальной является разработка “зеленых” методов синтеза наночастиц. В качестве полимерных стабилизаторов синтезируемых НЧ серебра в таких случаях широко используются полисахариды, например хитозан, который обладает широким спектром физиологической активности, в том числе антибактериальной [4–6]. Эти свойства в сочетании с высокой сорбционной емкостью и

низкой токсичностью хитозана для организма животных и человека служат основанием для его использования при разработке лечебно-профилактических и дезинфицирующих препаратов. Кроме собственного антибактериального действия хитозан также способен повышать чувствительность к антибиотикам некоторых устойчивых к ним микроорганизмов [7].

На сегодняшний день существует ряд исследований [8–13], посвященных методам синтеза и изучению свойств нанокompозитов хитозан-серебро. Показано, что форма, морфология и кристалличность таких частиц зависят от условий их синтеза.

Цель настоящей работы – получение наночастиц серебра методом гидротермального синтеза в присутствии хитозана, исследование их физико-химических свойств и оценка антимикробного потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокompозиты хитозан-Ag получали методом “зеленой химии” путем химического восстановления нитрата серебра хитозаном. Использовали хитозаны с молекулярной массой от 20 до

Таблица 1. Номенклатурный перечень и характеристики используемых хитозанов

Параметр	Хит20	Хит30	Хит250	Хит340	Хит800	Хит1200
<i>M_w</i> , кДа	20	30	250	340	800	1200
СД, %	98.1	98.3	98.5	74.8	75.4	89.0
Концентрация NH ₂ -групп, ммоль/г хитозана	6.05	6.07	6.09	4.36	4.40	5.37

1200 кДа и степенью дезацетилирования (СД) от 75 до 98% (табл. 1). Для проведения реакции в гомогенных условиях в качестве растворителя для хитозана использовали 2%-ный раствор уксусной кислоты (х. ч.). К раствору хитозана (10 мг/мл) при перемешивании добавляли раствор нитрата серебра (2мМ), через 15 мин реакционную смесь помещали в автоклав. Гидротермальный синтез проводили в паровом стерилизаторе ГК-100-3 (ТЗМОИ, Россия). Полученные гидрозоли очищали диализом против дистиллированной воды.

Измерения гидродинамического диаметра и величины ζ -потенциала синтезированных наночастиц проводили методом динамического светорассеивания с помощью анализатора Zetasizer Nano-ZS (Malvern, Великобритания). Измерения проводили для предварительно разбавленных в 10 раз образцов.

Спектры оптического поглощения гидрозолей хитозан-Ag регистрировали с помощью спектрофлуориметра CM2203 (Солар, Беларусь) при длине волны $\lambda = 400\text{--}700$ нм.

Морфологию частиц изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе HD-2700 (Hitachi, Япония).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Россия).

ИК-спектры синтезированных композитов записывали на ИК-Фурье-спектрометре Tensor 27 (Bruker, Германия) в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹. Образцы для исследования готовили в виде таблеток с КВг.

Скрининг антимикробной активности проводили диско-диффузионным методом (модификация лунок). Минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) определяли по стандартной методике методом двойных разведений: в лунки планшета, содержащие питательную среду (МПБ) и инокулят-тест бактерий в концентрации 10⁶ КОЕ/мл, добавляли исследуемый нанокompозит хитозан-Ag с уменьшающейся концентрацией. Необходимую концентрацию суспензии тест-организма получали методом серийных разведений. Результаты оценивали через 24 ч инкубации при 37°C по накоплению бактериальной биомассы в МПБ путем измерения оптической плотности на спектрофотометре при дли-

не волны $\lambda = 525$ нм. Минимальной ингибирующей концентрацией считали минимальную концентрацию препарата, которая ингибирует рост микроорганизмов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения синтезированных гидрозолей приведены на рис. 1. В них регистрируется полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР), что подтверждает формирование наночастиц серебра (Ag⁰). Известно [14, 15], что анализ формы, интенсивности и значения длины волны максимума ППР (λ_{max}) позволяет оценить габитус наночастиц серебра и их распределение. Увеличение размера частиц приводит к сдвигу λ_{max} в длинноволновую область, при анизотропии частиц можно наблюдать асимметричную форму ППР, а уширение ППР часто обусловлено увеличением полидисперсности образца. В нашем случае спектральный максимум находится в диапазоне 410–424 нм (рис. 1), что соответствует ППР изолированных и слабозаимодействующих наночастиц серебра. Положение и форма полосы ППР указывают также на формирование сферических НЧ Ag с размерами ≤ 100 нм [14–16]: а – 20, б – 30, в – 250, г – 340, д – 800, е – 1200 кДа; разведение гидрозолей в 10 (*), 2 (**), 5 (***) раз.

Форма полосы ППР и значение λ_{max} зависят от времени синтеза и молекулярной массы хитозана. Независимо от молекулярной массы используемого хитозана интенсивность ППР возрастает с увеличением времени синтеза, это связано с ростом концентрации восстановленного серебра в реакционной смеси. В присутствии Хит20 с увеличением времени синтеза наблюдается значительный сдвиг полосы ППР в коротковолновую область от 420 до 409 нм (рис. 1а), т.е. повышается содержание более мелких частиц серебра.

В спектре поглощения наночастиц Хит30-Ag, синтезированных в течение 15 мин, наблюдаются два максимума (рис. 1б). Это связано с присутствием в синтезированном гидрозоле серебра в различном дисперсном состоянии кластеров Ag₈²⁺ с оптическим поглощением при $\lambda = 328$ нм [17] и наночастиц Ag⁰ с максимумом поглощения при $\lambda = 416$ нм. С увеличением времени гидротермальной обработки полоса поглощения кластеров

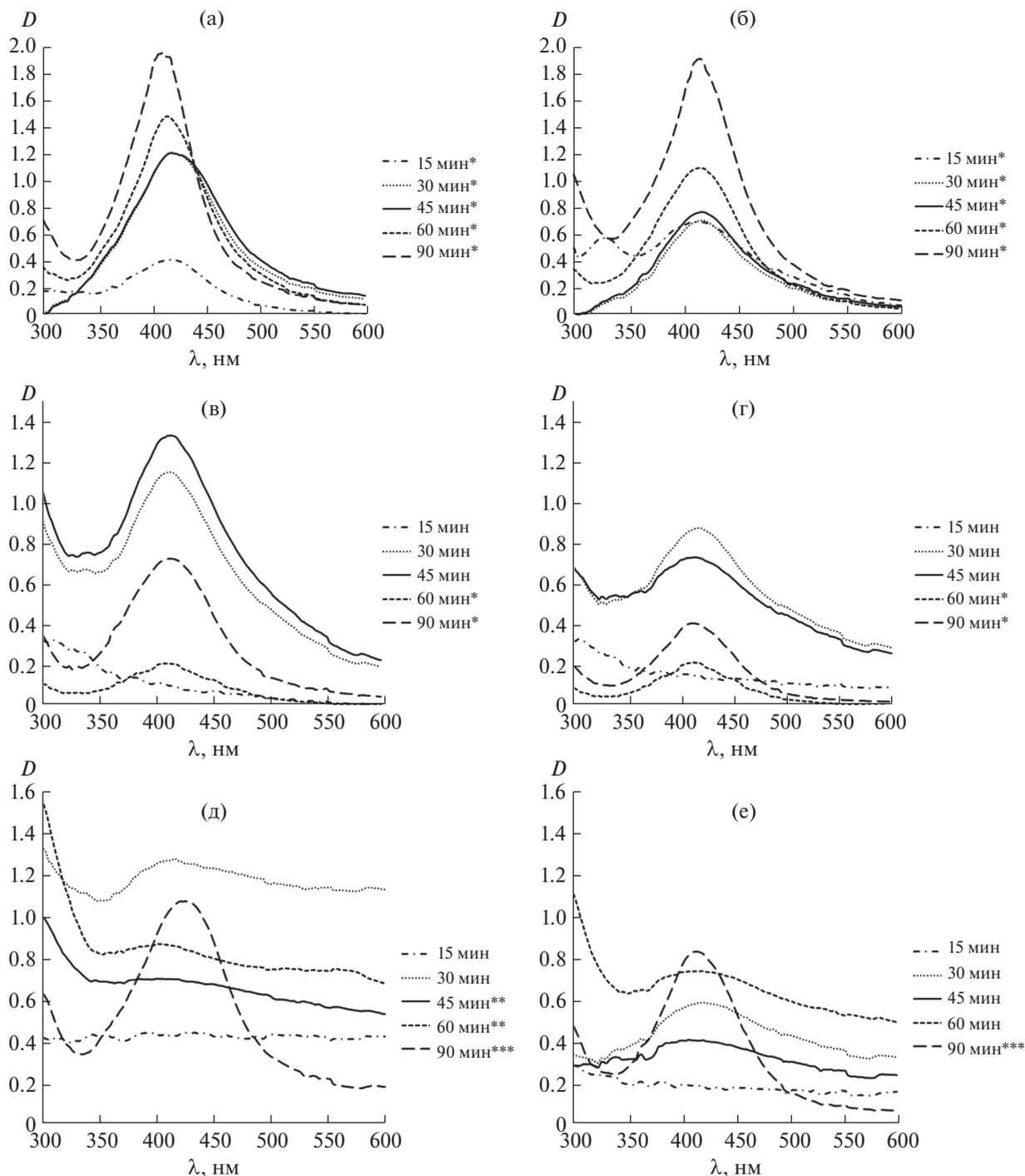


Рис. 1. Спектры поглощения гидрогелей хитозан-Ag, синтезированных на основе хитозанов с различной молекулярной массой: а – 20, б – 30, в – 250, г – 340, д – 800, е – 1200 кДа. Разведение гидрогелей в 10 (*), 2 (**), и 5 (***) раз.

исчезает, а в спектрах регистрируется одиночный интенсивный пик, характерный для высокодисперсного наноразмерного серебра (рис. 16). При этом наблюдается незначительный гипсохромный сдвиг λ_{max} .

Для спектров наноконпозитов на основе Хит250 и Хит340 по сравнению с наноконпозитами на основе низкомолекулярных хитозанов (20 и 30 кДа) характерны более широкие полосы ППР с меньшей (в ~2 и 5 раз соответственно) интенсив-

Таблица 2. Значение ξ -потенциала синтезированных наноконпозитов хитозан-Ag

$Mw_{\text{хит}}$, кДа	Время синтеза, мин				
	15	30	45	60	90
20	50.1 ± 2.5	44.8 ± 1.1	42.1 ± 0.3	45.2 ± 0.2	50.8 ± 3.2
30	56.3 ± 1.4	52.7 ± 1.1	54.8 ± 0.2	48.4 ± 1.6	46.8 ± 0.5
250	58.9 ± 3.4	60.7 ± 2.1	52.3 ± 4.8	58.7 ± 1.9	61.6 ± 7.1
340	63.3 ± 2.6	59.8 ± 0.1	58.2 ± 2.0	59.6 ± 0.8	57.5 ± 3.1
800	58.4 ± 0.8	54.2 ± 0.6	53.1 ± 0.1	57.4 ± 1.2	56.1 ± 3.0
1200	65.3 ± 9.9	58.9 ± 0.1	57.9 ± 2.8	55.3 ± 0.9	59.4 ± 0.1

ностью (рис. 1в, 1г). Время синтеза не оказывает существенного влияния на значение λ_{max} наноконпозитов на основе Хит250 ($\lambda_{\text{max}} = 412$ нм), в то время как в спектрах Хит340 наблюдается сдвиг максимума в коротковолновую область от 416 до 411 нм (рис. 1г).

Для гидрозолей наноконпозитов на основе высокомолекулярных хитозанов (800 и 1200 кДа) характерны опалесценция и высокая оптическая плотность (рис. 1д, 1е). Следует отметить, что в спектрах этих наноконпозитов выраженная широкая полоса ППР регистрируется лишь после гидротермальной обработки в течение 90 мин (рис. 1д, 1е). При этом для наноконпозитов Хит800-Ag наблюдается сдвиг максимума ППР в длинноволновую область до 420–424 нм, что указывает на формирование более крупных частиц или их агрегацию.

Максимальной восстанавливающей способностью по отношению к ионам Ag^+ обладают низкомолекулярные хитозаны (20 и 30 кДа), при этом наибольшая концентрация восстановленного серебра наблюдается при времени синтеза 60 и 90 мин. С увеличением молекулярной массы хитозана снижается эффективность восстановления серебра и увеличивается степень полидисперсности гидрозолей (рис. 1).

Синтезированные наноконпозиты имеют положительный ξ -потенциал поверхности (табл. 2), обусловленный наличием заряженных аминогрупп хитозана. Известно [18], что значение ξ -потенциала является критерием устойчивости дисперсных систем: чем больше ξ -потенциал, тем выше агрегативная устойчивость системы. Порогом коагуляции является значение ξ -потенциала, равное 25–30 мВ [18]. Величина ξ -потенциала частиц хитозан-Ag составляет 42–65 мВ, что свидетельствует об их высокой агрегативной устойчивости за счет стабилизирующего действия биополимера хитозана.

Согласно РФА, наноконпозиты хитозан-Ag являются рентгеноаморфными (рис. 2). На дифрактограммах образцов наблюдается аморфное гало с широким пиком при $2\theta \sim 22.5^\circ$, соответ-

ствующим хитозану, и рефлексами, характерными для кристаллического серебра: 27.81° , 32.25° , 38.15° , 44.3° , 46.21° , 54.83° , которые относятся к (210), (122), (111), (200), (231), (142) кристаллографическим плоскостям обычной кубической решетки Ag (JCPDS, file № 04-0783) [19, 20].

Для понимания молекулярных взаимодействий серебра и хитозана записаны ИК-спектры исходных хитозанов и конпозитов на их основе (рис. 3). В ИК-спектре исходных хитозанов присутствуют характеристические пики при 3440–3430 cm^{-1} (соответствуют валентным колебаниям O–H и N–H функциональных групп, вовлеченных во внутримолекулярные водородные связи), 2920 и 2879 cm^{-1} (относятся к $\nu_s(\text{C–H})$ и $\nu_{as}(\text{C–H})$ соответственно), 1645–1641 cm^{-1} (отвечают деформационным колебаниям N–H первичного амина) [21]. Наличие остаточных N-ацетильных групп подтверждается полосами поглощения с максимумами при 1656 cm^{-1} (валентные колебания C=O в амидной группе, амид I) и 1323 cm^{-1} (колебания C–N в амиде III). Пики при 1383 и 1084 cm^{-1} обусловлены колебаниями C–O в первичных спиртах [21]. Полоса поглощения с максимумом при 1154 cm^{-1} может быть отнесена к валентным асимметричным колебаниям C–O–C, а пик при 894 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям C–H глюкопиранозного кольца [22, 23].

В ИК-спектрах наноконпозитов хитозан-Ag увеличивается интенсивность полосы деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2)$ при 1565 cm^{-1} , что свидетельствует о взаимодействии этих групп с серебром. Наблюдается также уменьшение интенсивности и гипсохромный сдвиг до 1630 cm^{-1} полосы поглощения, относящейся к валентным колебаниям CONH_2 -группы. Полосы колебаний связей C–N и C–O сдвигаются в область низких частот до 1408 и 1077 cm^{-1} соответственно. Эти изменения указывают на формирование координационных связей между ионами серебра и гидроксильными и аминогруппами хитозана, что коррелирует с данными [24]. Следует отметить, что в спектрах наноконпозитов хитозан-Ag появляется

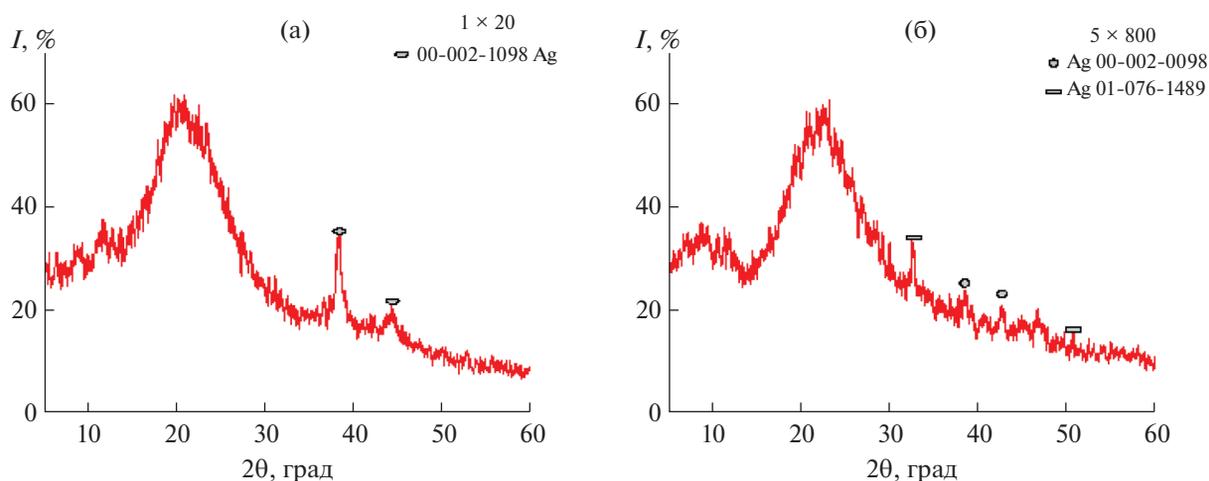


Рис. 2. Рентгенодифрактограммы наноконпозитов Хит20-Ag (а) и Хит800-Ag (б). Время синтеза 60 мин.

новая характеристическая полоса валентных колебаний $C=O$ при $1715\text{--}1710\text{ см}^{-1}$, обусловленная формированием кетонов, альдегидов и карбоксилов в реакции восстановления ионов серебра гидроксильными группами хитозана [10]. В то же время отсутствует пик при 817 см^{-1} , характерный для NO_3^- -ионов [24], что подтверждает эффективную очистку наноконпозитов диализом против воды.

В длинноволновой области ИК-спектров наноконпозитов хитозан-Ag по сравнению со спектром исходных хитозанов наблюдается уменьшение интенсивности и гипсохромный сдвиг полос поглощения (за исключением образцов Хит800-Ag и Хит1200-Ag), являющейся суперпозицией полос валентных колебаний $\nu(OH)$ и $\nu(NH)$ хитозана, что доказывает взаимодействие этих групп с серебром. Наиболее интенсивное уменьшение полосы поглощения характерно для образцов на основе низкомолекулярных хитозанов, а величина сдвига максимума составляет 20 и 15 см^{-1} для Хит20-Ag и Хит30-Ag соответственно, в то время как для образцов Хит800-Ag и Хит1200-Ag изменения в длинноволновой области по сравнению с исходными хитозанами не столь значительны, а сдвиг максимума не наблюдается. Авторы [10] отмечают, что уменьшение интенсивности этой полосы тем больше, чем больше концентрация металлического серебра в образцах. Это согласуется с данными УФ-Вид-спектроскопии, согласно которым наиболее интенсивные пики ППР НЧ Ag^0 регистрируются в образцах Хит20-Ag и Хит30-Ag.

Таким образом, в растворах хитозана в уксусной кислоте при давлении 1.5 атм происходит восстановление ионов серебра с образованием наночастиц хитозан-Ag, представляющих собой структуру металлическое ядро—полимерная обо-

лочка (core-shell). Это подтверждают данные ПЭМ-анализа (рис. 4).

Морфология частиц зависит от времени синтеза и молекулярной массы полимера. В образцах на основе низкомолекулярных хитозанов наблюдается бимодальное распределение: наряду с мелкими частицами (кластерами) серебра размером $\leq 8\text{ нм}$ присутствует фаза крупных металлических частиц ($30\text{--}60\text{ нм}$) (рис. 4а–4в), что нехарактерно для образцов на основе высокомолекулярных хитозанов (рис. 4г). Так, на микрофотографиях наноконпозитов Хит800-Ag присутствуют крупные субмикронные агломераты ($150\text{--}500\text{ нм}$), состоящие из

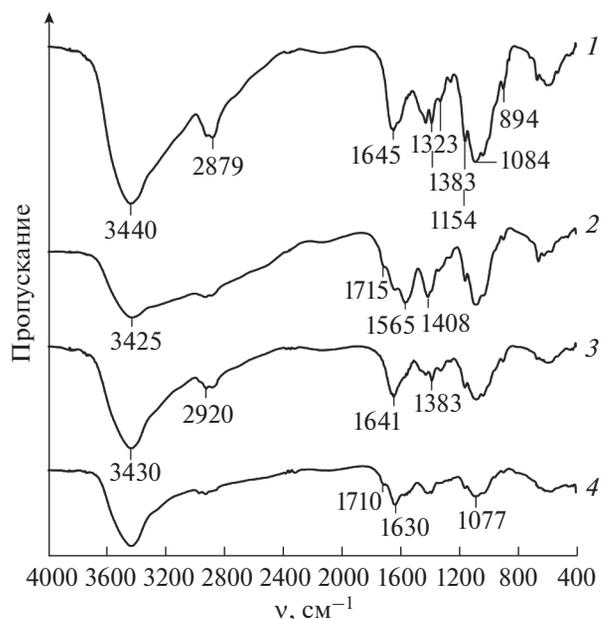


Рис. 3. ИК-спектры исходных хитозанов 30 (1) и 800 кДа (3), наноконпозитов Хит30-Ag (2) и Хит800-Ag (4).

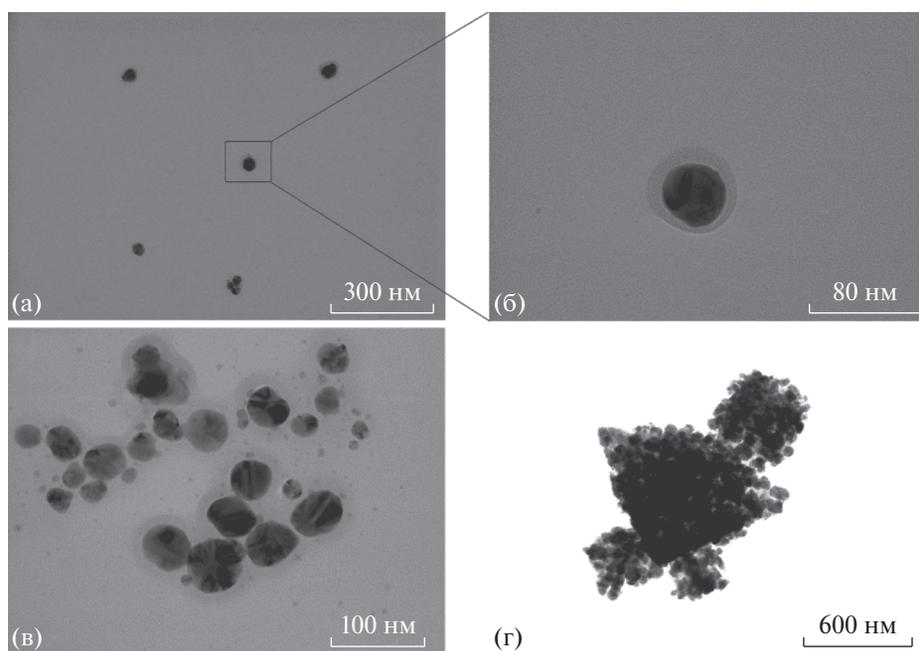


Рис. 4. ПЭМ-изображения нанокомпозитов Хит20-Аг (а–в) и Хит800-Аг (г). Время синтеза 30 (а, б) и 60 мин (в, г).

множества мелких сферических (20–50 нм) частиц металлического серебра в матрице полимера. Гидродинамический диаметр таких частиц составляет 704.0 ± 9.0 и 1356.0 ± 13.0 нм для Хит1200-Аг и Хит800-Аг соответственно.

Во всех случаях размер металлического ядра составляет <60 нм, что согласуется с данными спектрального анализа. Толщина полимерной оболочки образцов составляет ≤ 30 нм.

Гидродинамический диаметр (табл. 3) нанокомпозитов значительно превышает размеры, оцененные методом ПЭМ, это обусловлено высокой степенью гидратации хитозановой оболочки. Величина гидродинамического диаметра нанокомпозитов хитозан-Аг возрастает с увеличением молекулярной массы хитозана (табл. 3). Так, для низкомолекулярных хитозанов Хит20 и Хит30 величина D_H находится в наноразмерном

диапазоне и не превышает 150 нм. Для частиц серебра, стабилизированных хитозанами со средней молекулярной массой, значения гидродинамического диаметра составляют 300–500 нм. Наибольшие значения D_H характерны для частиц на основе высокомолекулярных хитозанов. При этом максимальное значение D_H , зарегистрированное для Хит800-Аг, вероятно, обусловлено образованием агрегатов частиц, которые вносят значительный вклад в интенсивность рассеивания света. Это согласуется с анализом данных, полученных методом ПЭМ (рис. 4г). Высокомолекулярные хитозаны по сравнению с низкомолекулярными имеют меньшие значения СД и меньшую концентрацию аминогрупп (табл. 1). Поэтому агрегирование и увеличение эффективного гидродинамического диаметра Хит800-Аг и Хит1200-Аг можно объяснить меньшей растворимостью высокомолекулярных хитозанов при рН 4 (значение рН гидрозолей после диализа). Так, авторы в работе [25] описывают эффект обратимого агрегирования наночастиц серебра, стабилизированных хитозаном, при повышении значения рН.

По сравнению с низкомолекулярными у высокомолекулярных хитозанов стабилизирующие свойства преобладают над восстанавливающими. Вероятным механизмом формирования наночастиц является предварительная фиксация ионов серебра на аминогруппах хитозана, а затем формирование НЧ серебра за счет восстановления гидроксогруппами полимера [10, 26]. Стабилизация частиц происходит на аминогруппах хитоза-

Таблица 3. Гидродинамический диаметр частиц нанокомпозита хитозан-Аг, полученных после гидротермальной обработки в течение 60 мин

$Mw_{\text{хит}}$, кДа	D_H , нм
20	143.0 ± 4.0
30	129.0 ± 4.0
250	340.0 ± 20.0
340	490.0 ± 6.0
800	1356.0 ± 13.0
1200	704.0 ± 9.0

на за счет образования химической связи между электронами атома азота и незаполненной орбиталью атома серебра [26]. Можно предположить, что различие в морфологии наночастиц Ag связано с конформационными различиями макромолекул хитозана. Так, по сравнению с высокомолекулярными низкомолекулярные хитозаны содержат большее количество аминогрупп (табл. 1), которые из-за наличия одноименного заряда отталкиваются и могут удаляться от центральных участков макромолекул хитозана, содержащих восстанавливающие гидроксильные группы [26]. В результате восстановленные кластеры серебра, менее стабилизированные в растворах низкомолекулярных хитозанов по сравнению с высокомолекулярными, образуют более крупные частицы. В случае высокомолекулярных хитозанов низкая степень восстановления может быть обусловлена стерической стабилизацией ионов серебра.

Проведенный скрининг антибактериальной активности синтезированных образцов в отношении широкого спектра штаммов условно-патогенных и патогенных микроорганизмов (*Bacillus pumilus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Geobacillus*, *Proteus vulgaris*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella dublin*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*) показал, что наибольшая антимикробная активность характерна для образцов с максимальной концентрацией Ag⁰: Хит20-Ag и Хит30-Ag, синтезированных на основе низкомолекулярных хитозанов (20 и 30 кДа) при времени выдерживания в автоклаве 60 мин. Поэтому указанные образцы использовали в дальнейшем для изучения чувствительности микроорганизмов к наноккомпозитам хитозан-Ag. Методом серийных разведений установлено, что наибольшая чувствительность наблюдалась у *E. coli* (МИК_{Ag} = 1.1 мкг/мл), умеренная – у *S. aureus* и *S. dublin* (МИК_{Ag} = 4.25 мкг/мл), наименьшая – у *P. vulgaris* (МИК_{Ag} = 8.5 мкг/мл). Это согласуется с литературными данными об антимикробной активности гидрозолей хитозан-серебро, синтезированных электрохимическим методом [27]: МИК_{Ag} = 1.56 и 3.13 м.д. для *E. coli* и *S. aureus* соответственно. Сопоставимые значения МИК получены авторами [28] для суспензии нановолокон хитозана, допированных наночастицами Ag: 0.68 и 1.36 мг/л для *E. coli* и *S. aureus* соответственно. Полученные нами результаты также подтверждают большую резистентность грамположительных бактерий к наночастицам серебра, которую отмечают авторы в работах [27–29].

Анализ данных скрининга антимикробной активности синтезированных образцов свидетельствует о перспективности использования наноккомпозитов Хит20-Ag и Хит30-Ag как потенциальных протекторов при лечении различных бактериальных инфекций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гидротермального синтеза получены наноккомпозиты хитозан-Ag в форме агрегативно устойчивых гидрозолей. Показано, что наноккомпозиты представляют собой структуру ядро–полимерная оболочка. Установлено, что наиболее полное восстановление Ag⁺ наблюдается при использовании низкомолекулярных хитозанов (20 и 30 кДа) и времени синтеза 60 и 90 мин. Оптимизированы условия синтеза для получения наноккомпозита хитозан-Ag с максимальной антимикробной активностью. Полученные материалы перспективны для использования в качестве антимикробных компонентов в фармацевтической, парфюмерно-косметической отраслях и пищевой промышленности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор Х20СРБГ-002).

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Автор К.С. Гилевская придумала и разработала эксперимент, авторы М.Е. Машкин и А.Н. Красковский синтезировали образцы и провели исследование их физико-химических характеристик. О.В. Кабанова провела исследование методом ИК-спектроскопии, авторы Е.А. Степанова и И.И. Кузьминский провели скрининг антимикробной активности синтезированных образцов. Автор В.И. Куликовская участвовала в обработке данных. Авторы К.С. Гилевская, А.Н. Красковский и В.Е. Агабеков участвовали в написании текста статьи. Все авторы принимали участие в обсуждении результатов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Correa M.G., Martínez F.B., Vidal C.P. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 11. P. 1450. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.129>*

2. *Krutiyakov Y.A., Kudrinskiy A.A., Olenin A.Y. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. P. 233. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEN003751>
3. *Букина Ю.А., Сергеева Е.А.* // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 14. С. 170.
4. *Крыжановская Е.В., Варламов В.П., Самуйленко А.Я. и др.* // Сельскохозяйственная биология. 2008. Т. 6. С. 119.
5. *Gil G., del Mónaco S., Cerrutti P. et al.* // Biotechnol. Lett. 2004. V. 26. P. 569. <https://doi.org/10.1023/B:BILE.0000021957.37426.9b>
6. *Варламов В.П., Ильина А.В., Шаждарова Б.Ц. и др.* // Успехи биологической химии. 2020. Т. 60. С. 317.
7. *Abioye A., Sanyaolu A., Dudzinska P. et al.* // Pharm. Nanotechnol. 2020. V. 8. № 1. P. 33. <https://doi.org/10.2174/2211738507666191021102256>
8. *Li J., Zhang G., Wang L. et al.* // Talanta. 2015. V. 140. P. 204. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.03.050>
9. *Sharma S., Sanpui P., Chattopadhyay A. et al.* // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 5837. <https://doi.org/10.1039/C2RA00006G>
10. *Wei D., Qian W.* // Colloids Surf., B. 2008. V. 62. P. 136. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2007.09.030>
11. *Sanpui P., Murugadoss A., Durga Prasad P.V. et al.* // Int. J. Food Microbiol. 2008. V. 124. P. 142. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2008.03.004>
12. *Youssef A.M., Abdel-Aziz M.S., El-Sayed S.M.* // Int. J. Biol. Macromol. 2014. V. 69. P. 185. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.05.047>
13. *Huang L., Zhai M.L., Long D.W. et al.* // J. Nanopart. Res. 2008. V. 10. P. 1193. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9353-0>
14. *Olenin A.Y.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 542. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040157>
15. *Al-Muhanna M.K.A., Hileuskaya K.S., Kulikouskaya V.I. et al.* // Colloid J. 2015. V. 77. P. 677. <https://doi.org/10.1134/S1061933X15060022>
16. *Hileuskaya K., Ladutska A., Kulikouskaya V. et al.* // Colloids Surf., A. 2020. V. 585. P. 124141. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124141>
17. *Ерусов Б.Г.* // Микросистемная техника. 2003. № 12. С. 31.
18. *Kumar A., Dixit C.K.* // Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids / Eds. Nimesh S., Chandra R., Gupta N. Woodhead Publishing, 2017. P. 43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1>
19. *Novikov I.V., Pigaleva M.A., Abramchuk S.S. et al.* // Carbohydr. Polym. 2018. V. 190. P. 103. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.076>
20. *Kumar-Krishnan S., Prokhorov E., Hernández-Iturriaga M. et al.* // Eur. Polym. J. 2015. V. 67. P. 242. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.03.066>
21. *Kraskouski A.N., Nikalaichuk V.V., Kulikouskaya V.I. et al.* // Theor. Exp. Chem. 2020. V. 56. P. 243. <https://doi.org/10.1007/s11237-020-09655-1>
22. *Queiroz M.F., Teodosio Melo K.R., Sabry D. et al.* // Mar. Drugs. 2014. V. 13. P. 141. <https://doi.org/10.3390/md13010141>
23. *Pieróg M., Gierszewska-Drużyńska M., Ostrowska-Czubenko J.* // Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. 2009. V. 14. P. 75.
24. *Novikov I.V., Pigaleva M.A., Levin E.E. et al.* // Colloid Polym. Sci. 2020. V. 298. P. 1135. <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04683-8>
25. *Saini R.K., Srivastava A.K., Gupta P.K. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2011. V. 511. № 4–6. P. 326. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2011.06.044>
26. *Chashchin I.S., Abramchuk S.S., Nikitin L.N.* // Dokl. Phys. Chem. 2017. V. 475. № 1. P. 134. <https://doi.org/10.1134/S0012501617070041>
27. *Cinteza L.O., Scamoroscenco C., Voicu S.N. et al.* // Nanomat. 2018. V. 8. № 10. P. 826. <https://doi.org/10.3390/nano8100826>
28. *Zienkiewicz-Strzałka M., Deryło-Marczewska A., Skorik Y.A. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 166. <https://doi.org/10.3390/ijms21010166>
29. *Holubnycha V., Kalinkevich O., Ivashchenko O. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2018. V. 13. P. 71. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2482-9>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057+544.421

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ НА КИНЕТИКУ
ПРОЦЕССА МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД

© 2021 г. С. Б. Ярусова^{а, б, *}, С. Н. Сомова^а, У. В. Харченко^а, П. С. Гордиенко^а, И. А. Беленева^с

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

^бВладивостокский государственный университет экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия

^сНациональный научный центр морской биологии им. А.В. Жирмунского ДВО РАН,
ул. Пальчевского, 17, Владивосток, 690041 Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 10.03.2021 г.

Представлены результаты исследования процессов формирования силикатов кальция при обычных условиях (20°C) и в условиях автоклавной обработки реакционной смеси (220°C). Исследован состав, морфология и сорбционные свойства синтетических силикатов кальция по отношению к микроорганизмам *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis*. Установлено, что наибольшая сорбционная емкость исследуемых образцов наблюдается по отношению к бактериям *Escherichia coli* (до 79.4%). Эффективность сорбции *Bacillus subtilis* ниже по сравнению с *Escherichia coli* (до 45.5%). С использованием уравнения кинетики топомимических реакций определены кинетические параметры исследуемого процесса. Показано, что экспериментальные результаты по кинетике с минимальными отклонениями отличаются от расчетных величин, полученных по предложенному уравнению во всем анализируемом временном интервале. Полученные результаты представляют определенный научно-практический интерес при разработке перспективных и экологически безопасных материалов для микробиологической очистки водных сред.

Ключевые слова: иммобилизация микроорганизмов, сорбция, кинетика

DOI: 10.31857/S0044457X21080316

ВВЕДЕНИЕ

Природные и синтетические силикаты различного состава и структуры, а также материалы на их основе активно исследуются с целью их применения в процессах извлечения различных поллютантов из объектов окружающей среды (тяжелых металлов, долгоживущих радионуклидов, пестицидов, красителей, фенолов, неорганических анионов). Проводятся исследования процессов взаимодействия силикатов с различными микроорганизмами, в том числе с патогенными и условно-патогенными микроорганизмами, что позволяет расширить области применения данных соединений, используя их, например, в качестве энтеросорбентов с сорбционно-детоксикационными свойствами, а также для очистки воды [1–6].

В работе [7] исследована возможность использования строительного карьерного песка, гранулированного мелкопористого технического силикагеля и цеолитсодержащей породы (состав: клиноптилолит – 12%, полевои шпат – 2%, кварц – 17.5%, кристобалит – 28.5%, кальцит – 18.1%,

сметтит – 20.3%, слюда – 3.9%) для связывания бактерий *Escherichia coli* в водной среде. Установлено, что цеолитсодержащая порода и силикагель проявляют высокую сорбционную активность в отношении клеток *E. coli* и могут быть рекомендованы для дальнейших испытаний с целью очистки загрязненных водных сред в качестве сорбентов патогенных и условно-патогенных микроорганизмов.

Авторы [8] исследовали процесс адсорбции *Escherichia coli* и *Streptococcus suis* на монтмориллоните и каолините в зависимости от pH (диапазон 4.0–9.0) и ионной силы раствора (1–100 мМ KCl и CaCl₂). Было обнаружено, что исследуемыми минералами в большей степени адсорбируются микроорганизмы *S. suis*, чем *E. coli*. При этом установлено, что адсорбционная способность монтмориллонита выше, чем каолинита.

В работе [9] предлагается создание типовой серии малогабаритных автоматизированных установок обезжелезивания и обеззараживания воды, где на второй стадии водоподготовки для доочистки и обеззараживания предлагается исполь-

зовать модифицированные ионами серебра цеолиты. Проведенные на микроорганизмах *E. coli* исследования показали, что цеолит, модифицированный ионами серебра, может быть включен в систему очистки воды для хозяйственно-питьевых целей как элемент доочистки и обеззараживания воды.

Следует отметить, что определенную перспективу представляют силикаты различного состава и структуры (в том числе силикаты щелочноземельных металлов), а также материалы на их основе [10]. Так, в отечественной и зарубежной литературе представлены сведения по сорбционным характеристикам силикатов кальция и бария. Проводятся исследования сорбционных свойств таких соединений, как ксонотлит $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$, волластонит $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}$, 11 Å тоберморит $\text{Ca}_{10}[\text{Si}_{12}\text{O}_{31}](\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ по отношению к ионам тяжелых металлов [11–14]. Авторы [15, 16] указывают на использование сорбентов на основе аморфных силикатов и алюмосиликатов бария BaSiO_3 и $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Литературные данные по сорбции микроорганизмов синтетическими силикатами кальция и бария практически отсутствуют, хотя логично предположить, что эти продукты должны обладать высокой сорбционной способностью по отношению и к микробным популяциям.

Существенными преимуществами синтетических аналогов данных соединений в сравнении с природными является их стабильный и регулируемый состав, а также возможность получать материал с заданными свойствами.

Ранее авторами работы было проведено сравнительное исследование сорбционных свойств аморфных и кристаллических силикатов кальция, полученных из водных растворов при обычных условиях и в условиях автоклавного синтеза, относительно тестовых культур микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* и ассоциации пресноводных бактерий. Результаты, полученные авторами, показали целесообразность проведения дальнейших исследований [17].

Цель настоящей работы – изучение сорбционных свойств синтетических силикатов кальция по отношению к микроорганизмам *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* в зависимости от условий их формирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез силикатов кальция проводили при обычных условиях ($t = 20^\circ\text{C}$, образец 1) и в условиях автоклавной обработки реакционной смеси ($t = 220^\circ\text{C}$, образец 2).

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с

использованием прибора Сорботметр-М (Россия).

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 Advance (Германия) с вращением образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с базой данных РФА Powder Diffraction FileTM (Soorya N Kabekodu, 2007).

Изучение морфологии образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония) с приставкой для энергодисперсионного анализа Thermo Scientific.

Для исследования сорбционных характеристик полученных образцов использовали тестовые культуры микроорганизмов, хранящиеся в музее культур НИЦМБ им. А.В. Жирмунского ДВО РАН: *Escherichia coli* ATCC 15034, *Bacillus subtilis* ВКМ В501. Бактериальные штаммы выращивали на триптозо-соевом агаре (Caso-agar, Merck) в течение 24 ч при 28°C . Колонии бактерий суспендировали в 0.05 М растворе NaCl для получения суспензии с оптической плотностью $\text{OD}_{670} = 0.300$.

Связывание микроорганизмов с сорбентом регистрировали турбидиметрическим методом по изменению концентрации клеток в водной среде с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-1280. Для этого 0.5 см³ исследуемых образцов смешивали с 20 мл бактериальной суспензии с $\text{OD}_{670} = 0.300$. Смесь устанавливали на шейкере на определенное время (30, 60, 90, 120 мин) при комнатной температуре, затем центрифугировали при 4000 об/мин в течение 15 мин и измеряли оптическую плотность супернатанта. Концентрацию клеток в суспензии после центрифугирования оценивали с помощью спектрофотометра в соответствии с предварительно построенными калибровочными графиками. Количество адсорбированных клеток рассчитывали по уравнению:

$$I = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\%,$$

где C_0 и C_1 – концентрация бактериальных клеток до и после взаимодействия с образцами, кл/мл. Все экспериментальные данные представлены как среднее значение трех независимых экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика сорбентов на основе силикатов кальция

Согласно данным РФА, образец 1 с удельной поверхностью 105.9 м²/г характеризуется наличием аморфной фазы и кальцита CaCO_3 . Образова-

Таблица 1. Фазовый состав и удельная поверхность продуктов синтеза в различных системах и при различных условиях (образцы после сушки при температуре 85°C)

Образец	Система и условия синтеза	Фазовый состав	Удельная поверхность, м ² /г
1	CaCl ₂ –Na ₂ SiO ₃ –H ₂ O, 20°C	Аморфная фаза, кальцит CaCO ₃	105.9
2	CaSO ₄ · 2H ₂ O–SiO ₂ · nH ₂ O–KOH–H ₂ O, 220°C (автоклав)	Аморфная фаза, волластонит CaSiO ₃ моноклинной модификации (PDF-2, 00-027-0088) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 15.42600$; $b = 7.32000$; $c = 7.06600$ Å; $\alpha = 90.000^\circ$; $\beta = 95.400^\circ$; $\gamma = 90.000^\circ$; гидросиликат кальция Ca _{1,5} SiO _{3,5} · xH ₂ O/1.5CaO · SiO ₂ · xH ₂ O (PDF-2, 00-033-0306), тоберморит 9 Å Ca ₄ (Si ₆ O ₁₅)(OH) ₂ · 5H ₂ O (PDF-2, 01-089-6459) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 6.73500$; $b = 7.38500$; $c = 22.48700$ Å; $\alpha = 90.000^\circ$; $\beta = 90.000^\circ$; $\gamma = 123.250^\circ$	146.4

ние CaCO₃ в многокомпонентной системе CaCl₂–Na₂SiO₃–H₂O при обычных условиях связано с карбонизацией гидроксида кальция, который, в свою очередь, образуется при взаимодействии аморфного силиката кальция с растворенным в воде углекислым газом.

В составе образца 2 с удельной поверхностью 146.4 м²/г присутствует аморфная фаза и фазы волластонита CaSiO₃ моноклинной модификации, гидросиликата кальция Ca_{1,5}SiO_{3,5} · xH₂O/1.5CaO · SiO₂ · xH₂O и тоберморита 9 Å Ca₄(Si₆O₁₅)(OH)₂ · 5H₂O (табл. 1).

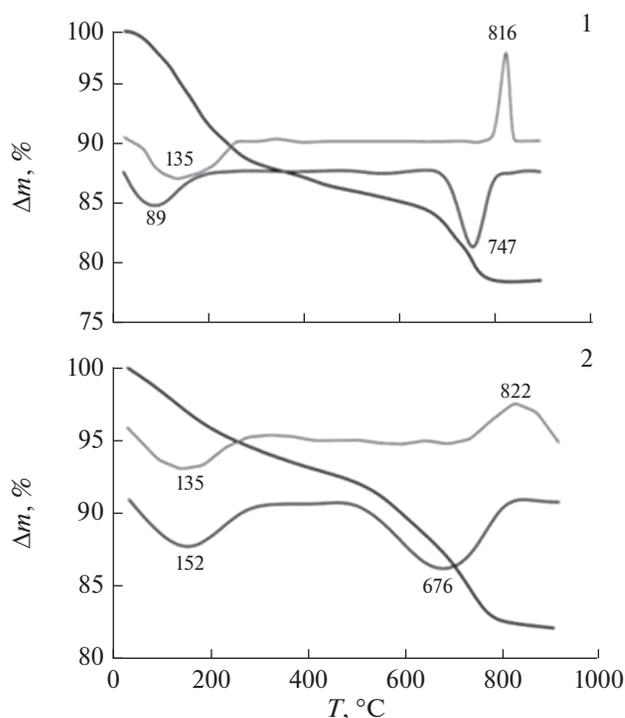
Термогравиметрический анализ (рис. 1) показал, что синтезированные образцы содержат до 20% воды, выделяющейся в интервале температур от 20 до 700°C. Наибольшее содержание воды характерно для образца 1, полученного при обычных условиях (20°C). При температурах 816 и 822°C на термограммах образцов 1 и 2 соответственно зарегистрированы экзоэффекты, которые относятся к переходу аморфных гидратированных форм силикатов кальция в кристаллическую фазу волластонита, что было подтверждено данными РФА нелетучих остатков при обжиге образцов до указанных температур. Следует отметить, что экзоэффект наиболее выражен для образца, полученного при обычных условиях.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), в морфологии полученных образцов наблюдаются различия. В условиях автоклавной обработки реагирующей смеси при 220°C происходит формирование агломератов частиц размером от 1 до 40 мкм с развитой пористой поверхностью, включающих тонкодисперсные наноразмерные частицы игольчатой формы. Образец, полученный в многокомпонентной системе CaCl₂–Na₂SiO₃–H₂O при обычных условиях (20°C), также состоит из агломератов тонкодис-

персных пористых частиц размером от 1 до нескольких десятков микрон. Частицы игольчатой формы отсутствуют.

Кинетика сорбции микроорганизмов силикатами кальция

Данные по кинетике процесса сорбции бактерий силикатами кальция приведены в табл. 2 и на рис. 3. Как видно из представленных данных для

**Рис. 1.** Термограммы образцов 1 и 2, высушенных при температуре 20°C.

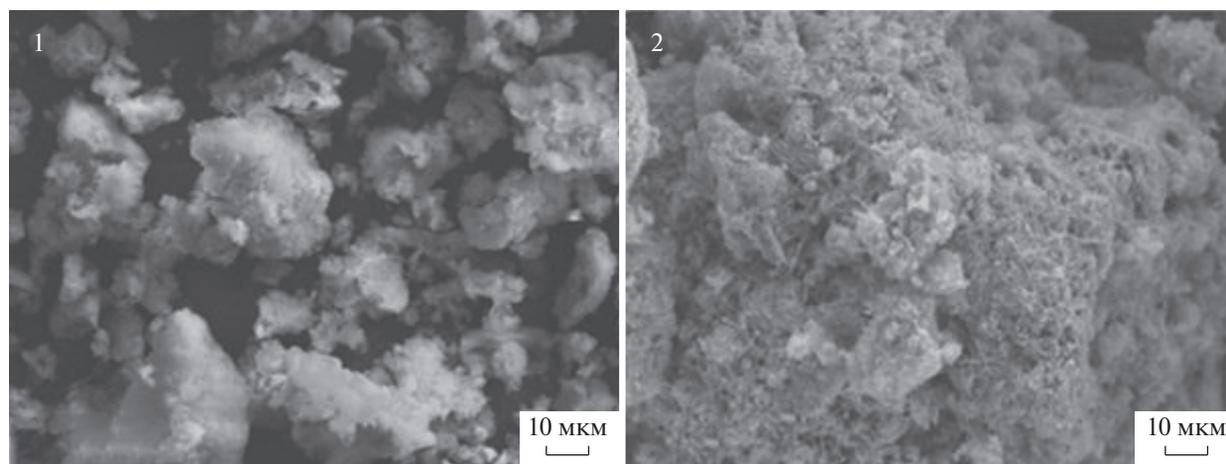


Рис. 2. СЭМ-изображения микрочастиц образцов 1 и 2 после сушки при температуре 85°C.

образцов 1 и 2, при сорбции исследуемых бактерий наблюдаются общие закономерности. Сорбционная емкость растет с увеличением времени контакта микроорганизмов с исследуемыми образцами. При этом наибольшая сорбционная емкость наблюдается по отношению к бактериям *Escherichia coli* для исследуемых образцов, и уже через 30 мин эффективность сорбции составляет 76.1 и 79.4% для образцов 1 и 2 соответственно. Наибольшую сорбционную емкость по отношению к *Escherichia coli* проявляет образец 2, представляющий собой материал, состоящий из нескольких кристаллических фаз силикатов кальция и имеющий большую величину удельной поверхности. Эффективность сорбции *Bacillus subtilis* для образцов 1 и 2 ниже по сравнению с *Escherichia coli*, через 30 мин эффективность сорбции составляет 45.5 и 43.3% соответственно.

Полученные кинетические данные анализировали в соответствии с уравнением кинетики, предложенным в работе [18]:

$$\alpha_{\tau} = \alpha_m k \tau \left[\frac{1}{1 + k \tau} \right], \quad (1)$$

где k – константа (время⁻¹), α_{τ} – степень прохождения реакции в момент времени τ , α_m – максимальная величина степени прохождения реакции, τ – время реакции.

Из уравнения (1) следует, что константа k может быть определена как из экспериментальных зависимостей значений α_{τ} от τ расчетным путем согласно уравнению:

$$k = \sum \frac{\alpha_{\tau} \left(\frac{1}{\alpha_m - \alpha_{\tau}} \right)}{N}, \quad (2)$$

где N – число значений α_{τ} при соответствующих временах реакции, так и графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде линейной зависимости $\frac{1}{\alpha_{\tau}}$ от $\frac{1}{\tau}$:

Таблица 2. Кинетика сорбции микроорганизмов синтетическими силикатами кальция

Культура микроорганизмов	Время, мин	Эффективность сорбции, %	
		образец 1	образец 2
<i>Escherichia coli</i>	30	76.1	79.4
	60	76.3	81.8
	90	81.2	89.6
	120	80.3	89.3
<i>Bacillus subtilis</i>	30	45.5	43.3
	60	51.9	50.7
	90	63.2	55.2
	120	72.7	66.7

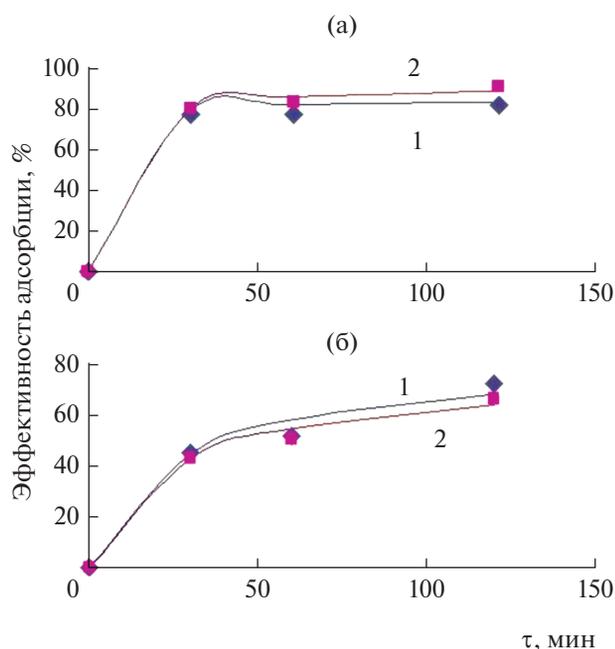


Рис. 3. Зависимости сорбционной емкости образцов 1 и 2 от времени при сорбции бактерий *Escherichia coli* (а), *Bacillus subtilis* (б).

$$\frac{1}{\alpha_{\tau}} = \frac{1}{\alpha_m} + \frac{1}{k\tau\alpha_m}, \quad (3)$$

где $1/\alpha_m$ — значение ординаты при $\tau \rightarrow \infty$; k определяется из угла наклона прямой или из уравнения, получаемого при обработке экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов:

$$y = a + bx, \quad (4)$$

где $a = 1/\alpha_m$, $b = 1/\alpha_m \cdot 1/k$ и $k = a/b$.

Примененное уравнение кинетики топохимических реакций с минимальными отклонениями описывает процессы сорбции ионов металлов сорбентами, механизм сорбции для которых связан с ионным обменом; кинетику реакции получения гидросиликатов кальция; кинетику сорбции ионов тяжелых металлов на ионнообменных смолах [16, 18].

В табл. 3 приведены параметры, полученные графически при представлении экспериментальных данных по кинетике в виде зависимостей обратной величины степени прохождения реакции (в данном случае степени извлечения микроорганизмов) от обратной величины времени процесса (рис. 4).

Как видно из представленных в табл. 3 данных, предложенное уравнение подходит для описания кинетики исследуемых процессов, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ кинетики сорбции микроорганизмов *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* на синтетических силикатах кальция, полученных при обычных условиях (20°C) и в условиях автоклавной обработки реакционной смеси (220°C). Установлены общие закономерности при сорбции исследуемых бактерий. Для исследуемых образцов наибольшая сорбционная емкость наблюдается по отношению к бактериям *Escherichia coli*.

Полученные кинетические данные проанализированы в соответствии с уравнением кинетики, которое ранее было применено авторами для анализа кинетики ряда топохимических реакций. Экспериментально доказано, что уравнение с высокой точностью описывает исследуемый про-

Таблица 3. Данные по кинетике процесса сорбции бактерий силикатами кальция, разница (Δ) экспериментальных и расчетных значений степени прохождения реакции A_{τ}

Образец	Штамм	τ , мин	A , %	$y = ax + b$, (R^2)	A_m , %	k_{τ} , мин ⁻¹	A_{τ} , %	Δ , %			
1	<i>Escherichia coli</i>	30	76.1	$y = 0.023x + 0.012$, (0.615)	83.33	0.5217	78.33	2.8			
		60	76.3				80.75	5.5			
		120	80.3				82.02	2.1			
	<i>Bacillus subtilis</i>	30	45.5				$y = 0.305x + 0.012$, (0.859)	83.33	0.0393	45.11	0.9
		60	51.9							58.53	11.3
		120	72.7							68.77	5.7
2	<i>Escherichia coli</i>	30	79.4	$y = 0.051x + 0.011$, (0.806)	90.91	0.2157				78.74	0.8
		60	81.8							84.39	10.1
		120	89.3							87.53	4.4
	<i>Bacillus subtilis</i>	30	43.3				$y = 0.306x + 0.013$, (0.92)	76.92	0.0425	43.1	2.6
		60	50.7							55.25	7.1
		120	66.7							64.31	2.4

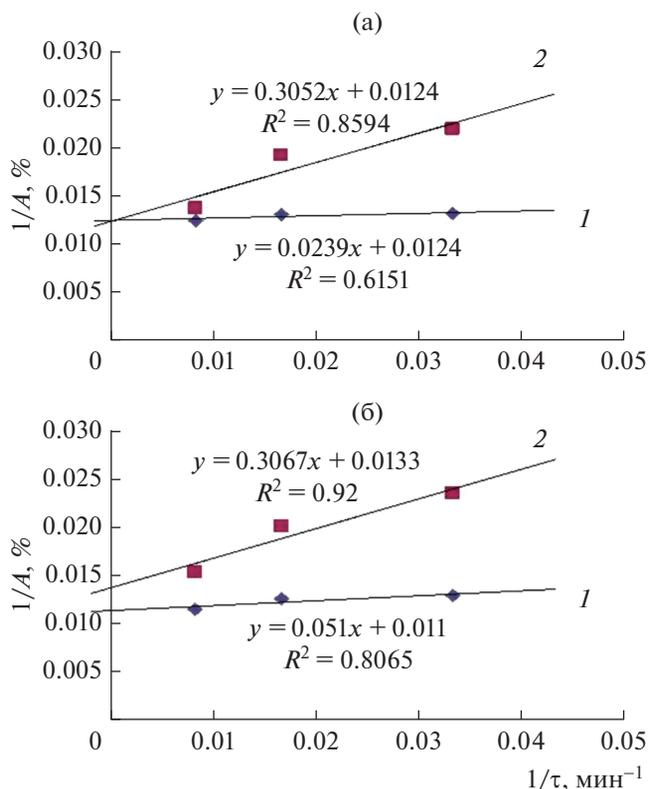


Рис. 4. Зависимости обратной величины сорбционной емкости образцов 1 (а) и 2 (б) от обратной величины времени при сорбции бактерий *Escherichia coli* (1), *Bacillus subtilis* (2).

цесс, что следует из сравнения расчетных и экспериментальных зависимостей.

Полученные в работе данные представляют научно-практический интерес и могут быть использованы при выборе такой интересной области применения силикатов кальция, как селективная адсорбция из водных сред патогенных и условно-патогенных микроорганизмов, что позволит расширить области биологического и медицинского применения данных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН (тема № 0265-2019-0002). Регистрационный номер темы в Плане Научного совета РАН по физической химии (секция “Адсорбционные явления”) – 21-03-460-14.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные техно-

логии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hrenovic J., Rozic M., Sekovanic L. et al. // J. Hazard. Mater. 2008. V. 156. P. 576. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.060>
2. Сазановец М.А., Игнатенко А.В. // Тр. БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2013. № 4. С. 205.
3. Cu Bui Q., Nguen H.C., Vesentsev A.I. et al. // Research Result: Pharmacology and Clinical Pharmacology. 2016. V. 2. № 3. P. 63. <https://doi.org/10.18413/2500-235X-2016-2-3-63-74>
4. Везенцев А.И., Трубицын М.А., Кормош Е.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т. 12. № 6. С. 998.
5. Kubota M., Nakabayashi T., Matsumoto Y. et al. // Colloid Surf., B. 2008. V. 64. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.01.012>
6. Li G.L., Zhou C.H., Fiore S. et al. // Appl. Clay Sci. 2019. V. 177. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.025>
7. Савин А.В., Денисова А.П., Хузиахметов Р.Х. и др. // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2012. Т. 15. № 19. С. 123.

8. *Zhao W., Liu X., Huang Q. et al.* // Appl. Clay Sci. 2012. V. 69. P. 37.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.07.003>
9. Куликова М.В., Косинцев В.И., Сечин А.И. и др. // Изв. Томского политех. ун-та. 2010. Т. 317. № 3. С. 44.
10. *Jantzen C.M., Ojovan M.I.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 13. P. 1611.
<https://doi.org/10.1134/S0036023619130047>
11. *Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Холькин А.И.* Синтетические силикаты кальция. М.: ИРИСБУК, 2011. 232 с.
12. *Tsutsumi T., Nishimoto S., Kameshima Y. et al.* // J. Hazard. Mater. 2014. V. 266. P. 174.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.024>
13. *Mancini A., Wieland E., Geng G. et al.* // Appl. Geochem. 2020. V. 113. Art. 104460.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104460>
14. *Zou J., Guo C., Zhou X. et al.* // Colloids Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2018. V. 538. P. 825.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.073>
15. *Тананаев И.Г., Авраменко В.А.* // Журн. Белорус. гос. ун-та. Экология. 2017. № 4. С. 33. <https://journals.bsu.by/index.php/ecology/article/view/2612>
16. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1326.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19120055>
17. *Харченко У.В., Беленева И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Химия и хим. технология: VI Междунар. конф: Сб. мат-лов, Республика Армения, г. Ереван, 23–27 сентября 2019 г. Ер.: ИОНХ НАН РА, 2019. С. 133.
18. *Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 11. С. 1724.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719110128>

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.478

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ Sm_2O_3 НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ MgAl_2O_4
ИЗ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКОГО Al,Mg -ОЛИГОМЕРА

© 2021 г. Д. Д. Титов^{a, *}, Г. И. Щербакова^b, Е. А. Гуменникова^a, А. С. Похоренко^b,
А. С. Лысенков^a, М. Г. Фролова^a, Ю. Ф. Каргин^a

^aИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

^bГосударственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений,
ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

*e-mail: mitytitov@gmail.com

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 30.03.2021 г.

Принята к публикации 01.04.2021 г.

Методом соконденсации органоалюмоксана и ацетилацетоната магния получен предкерамический олигомер органомагнийоксаналюмоксан. Пиролизом олигомера при 700 и 1250°C получены порошки алюмомагнезиальной шпинели (АМШ). Изучено влияние температуры пиролиза на физико-химические и реологические свойства порошка. С ростом температуры пиролиза форма частиц становится ближе к изометрической, что приводит к снижению предельного значения линейного участка кривых уплотнения. Для изучения влияния спекающей добавки получен порошок АМШ с 3 мас. % Sm_2O_3 . Дилатометрическим методом изучена кинетика спекания, оценено влияние спекающей добавки Sm_2O_3 на процесс и механизм массопереноса при спекании шпинели. По данным количественного анализа, величина энергии активации составила $Q_{1250} = 481$ и $Q_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 775$ кДж/моль для чистой АМШ и АМШ с Sm_2O_3 соответственно. Спекающая добавка не влияет на механизм массопереноса, однако на 60% повышает энергию активации, увеличивает усадку в 2 раза и снижает температуру начала спекания от 1546 до 1494°C.

Ключевые слова: шпинель, органомагнийоксаналюмоксан, энергия активации, процесс спекания, механизм спекания

DOI: 10.31857/S0044457X21080298

ВВЕДЕНИЕ

Алюмомагнезиальная шпинель MgAl_2O_4 (АМШ), обладающая высокой температурой плавления, механической, термической и химической стойкостью, представляет интерес для высокотемпературного применения. Керамика на основе АМШ используется в радиотехнике, химическом производстве, оптоэлектронике и рассматривается как перспективный бронематериал [1, 2]. АМШ обладает высокой термостойкостью, прочностью, является твердым огнеупорным материалом, устойчивым к воздействию агрессивных сред. Низкая диэлектрическая проницаемость (~8) АМШ позволяет использовать АМШ в качестве диэлектрика в микроволновых приложениях [3]. MgAl_2O_4 можно синтезировать методами твердофазных реакций [4, 5], ультразвуковой обработки [6], литья из геля [7], соосаждения [8], золь-гель методом [9] и механохимической активацией [10, 11]. В последние годы в ГНИИХТЭОС разработан новый метод синтеза MgAl_2O_4 из керамообразующего олигомера [12, 13]. Керамооб-

разующие органомагнийоксаналюмоксаны (Al,Mg -олигомер) устойчивы на воздухе и растворимы в органических растворителях. Пиролиз Al,Mg -олигомера приводит к образованию MgAl_2O_4 , который может быть использован для создания термостойкой, оптически прозрачной, коррозионно- и радиационно-стойкой магний-алюминиевой керамики [13]. Преимуществом этого метода является возможность получения фазы, близкой к стехиометрической, благодаря формированию шпинели еще на стадии синтеза олигомера. Хелатированные алкоксиалюмоксановые олигомеры (органолумоксаны) легко взаимодействуют с ацетилацетонатами металлов, в частности с ацетилацетонатом магния, и могут включать в свою структуру широкий набор металлов в различных сочетаниях и соотношениях с гомогенным (на молекулярном уровне) распределением в матрице олигомера [14]. Поэтому в процессе пиролиза органомагнийоксаналюмоксан с мольным соотношением $\text{Al/Mg} = 2/1$ трансформируется с образованием нанопорошка шпинели.

Таблица 1. Основные характеристики исходных порошков

№	$t_{\text{пиролиза}}, ^\circ\text{C}$	Спекающая добавка	Средний размер частиц, мкм	Размер кристаллитов (ОКР), нм	Удельная поверхность, м ² /г	$\Delta h/h_0, \%$ линейного участка
1	700	—	5–10	4.6	40.3	12.4
2	800	—	0.5–5	6.2	—	11.5
3	1250	—	0.5–5	59	5.6	11.0
4	1250	3 мас. % Sm ₂ O ₃	2–4	—	—	10.2

Для снижения температуры спекания, увеличения относительной плотности и улучшения оптических свойств MgAl₂O₄ применяли различные добавки. Например, добавление AlF₃ или CaF₂ ускоряет образование АМШ за счет замены кислорода в решетке [15]. Добавка Cr₂O₃ улучшает термостойкость и стойкость периклазошпинелевых кирпичей к горячему шлаку [16]. Применение спекающей добавки TiO₂ приводит к повышению относительной плотности MgAl₂O₄ за счет растворения TiO₂ в шпинели [17]. В [18] отмечается влияние редкоземельной добавки CeO₂ на шпинель: в шпинели с высоким содержанием глинозема добавка CeO₂, прореагировавшая с Al₂O₃, выделяется с образованием пластинчатых частиц CeAl₁₁O₁₈, кристаллизующихся между зернами шпинели, препятствующих процессу спекания; в шпинели, богатой оксидом магния, присутствие CeO₂ ингибирует рекристаллизацию кристаллов АМШ. При введении добавки Sm₂O₃ образуется алюминат самария, что благодаря синергетическому эффекту благоприятно сказывается на оптических свойствах керамики [19].

Прозрачная керамика из шпинели может быть использована как элемент оптики космических телескопов, защитных обтекателей, колпаков и окон для ракет, выводных окон УФ- и ИК-лазерных устройств. Однако получение материала, соответствующего всем этим требованиям, является сложной задачей, требующей учета всех его этапов: метода синтеза исходного порошка шпинели, влияния спекающей добавки, изучения процесса уплотнения при прессовании и спекании.

Цель настоящей работы – исследование влияния условий синтеза исходного порошка АМШ из предкерамического Al, Mg-олигомера и спекающей добавки Sm₂O₃ на спекание алюмомагнезильной шпинели.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез предкерамического олигомера – оргономагнийоксанолюмоксана проводили в ГНИ-ИХТЭОС по ранее описанной методике [12]. Полученный порошок подвергали пиролизу при 700

и 1250°С в течение 10 ч на воздухе. Измельчение порошка АМШ после пиролиза и смешение со спекающей добавкой оксида самария (Sm₂O₃, ТУ 48-4-189-72) проводили в планетарной мельнице (Pulverisette 5 фирмы Fritsch GmbH) в течение 2 ч при 250 об/мин в растворе изопропилового спирта. Измельченный порошок сушили при 130°С до полного удаления спирта. Синтез шпинели со спекающей добавкой осуществляли в муфельной печи в течение 10 ч при 1250°С. Полученный порошок шпинели анализировали с помощью гранулометрического (лазерный дифракционный анализатор Fritsch Particle Sizer “analysette 22”) и рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku D/MAX-2500), сканирующей электронной микроскопии (Tescan Vega II SBU, Tescan), удельная поверхность определена методом Браннауэра–Эммета–Теллера (Micromeritics TriStar) (табл. 1).

Дилатометрические исследования. Образцы для измерения относительной усадки формовали в стальной пресс-форме сухим прессованием при давлении 100 МПа в форме цилиндров, помещали в горизонтальный графитовый держатель дилатометра DIL 402 С с вакуум-плотной печью, оснащенной графитовым толкателем с высокоточным преобразователем смещения (диапазон измерения до 5000 мкм). Печь нагревали со скоростью 5, 10 и 20 град/мин до температуры 1650°С, охлаждение вели до комнатной температуры со скоростью 20 град/мин. При анализе уплотнения всех образцов делается допущение об отсутствии анизотропии. Плотность спеченного образца (ρ_s) рассчитывали по следующему уравнению [20]:

$$\rho_s = \left[\frac{1}{1 + \frac{\Delta L}{L_0} - \alpha(T - T_0)} \right]^3 \rho_g, \quad (1)$$

где L_0 – начальная длина образца, $\Delta L/L_0$ – относительная линейная усадка при дилатометрическом исследовании, T_0 – начальная температура, T – измеренная температура, ρ_g – плотность исходного сырья, α – температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Среднее значение ТКЛР определяли по кривой охлаждения образца после спекания с использованием различ-

ной скорости нагревания [21, 22]. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 7025-91).

Уравнения спекания (2) и (3) для постоянной скорости нагрева получены в работах [23, 24]:

$$\ln \left[TC \frac{d\rho}{dT} \right] = -\frac{Q}{RT} + \ln[f(\rho)] + \ln \left[\frac{K\gamma\Omega D_0}{k_b} \right] - p \ln(a), \quad (2)$$

$$\frac{d(\Delta L/L_0)}{dT} = \ln \left(\frac{K\gamma\Omega D_0 R}{k_b a^p C Q} \right)^n \exp \left(\frac{nQ}{RT^{2-n}} \right) \exp \left(-\frac{nQ}{RT} \right), \quad (3)$$

где Q – энергия активации, T – абсолютная температура, C – скорость нагрева, $d\rho/dT$ – скорость уплотнения, R – универсальная газовая постоянная, $f(\rho)$ – функция плотности, K – численная константа, γ – поверхностная энергия, Ω – атомный объем, D_0 – частотный коэффициент, k_b – постоянная Больцмана, a – радиус частицы, $\Delta L = (L_0 - L)$ – изменение длины компактов, L_0 – начальная длина образца, параметры n и p – порядок в зависимости от механизма диффузии. Уравнения (2) и (3) применимы для усадки менее 4% от исходного образца.

Энергию активации (Q) и кажущуюся энергию активации (nQ) начальной стадии спекания оценивали по формулам, представленным в работе [25]. Порядок (n), связанный с механизмом спекания, равен отношению кажущейся энергии активации к энергии активации (уравнение (6)). Определяли значения T и скорости нагрева ($dt/d\tau$) = C при одной и той же относительной плотности образцов для каждой скорости нагревания. Построенные в координатах графики $\ln[TC(d\rho/dT)]$ от $1/T$ позволяют определить угол наклона S_1 . При одинаковом значении плотности энергия активации описывается уравнением:

$$Q = -RS_1. \quad (4)$$

Угол наклона S_2 зависимости $\ln[T(d\Delta L/L_0)/dT]$ от $1/T$ позволяет определить кажущуюся энергию активации следующим образом:

$$nQ = -RS_2, \quad (5)$$

$$n = nQ/Q = S_1/S_2. \quad (6)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты РФА порошков после пиролиза и помола представлены на рис. 1. После пиролиза при 700°C порошок имеет высокую дисперсность и, по-видимому, заметную долю аморфной фазы. Размер кристаллитов (область когерентного рас-

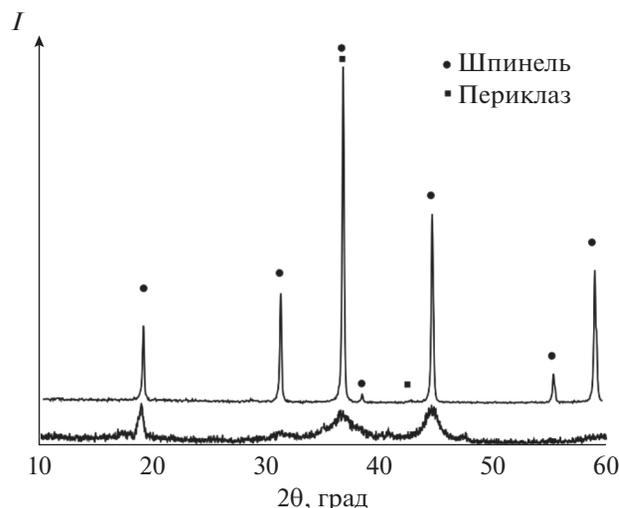


Рис. 1. Влияние температуры пиролиза на процесс формирования шпинели.

сеяния (ОКР)) АМШ, оцененный по формуле Шеррера–Селякова, составляет 4 нм. Дальнейшее повышение температуры пиролиза до 1250°C приводит к полной кристаллизации шпинели (рис. 2). Эти данные согласуются с результатами ДСК, представленными в работе [13], где показано, что в области 800°C наблюдается эндотермический эффект, соответствующий образованию кристаллической фазы алюмомагнезиальной шпинели. Исследование морфологии частиц после пиролиза олигомера при 700°C показывает (рис. 2), что порошок состоит преимущественно из крупных агломератов неправильной формы размером 5–10 мкм, включающих наночастицы шпинели (табл. 1). Повышение температуры пиролиза до 1250°C приводит к формированию кристаллических частиц правильной прямоугольной формы; по данным ОКР, размер кристаллитов увеличивается до 59 нм (рис. 2б). В работе [19] отмечается, что оксид самария вступает в реакцию с оксидом алюминия в шпинели в соответствии с реакциями, приведенными ниже:



Поскольку температура пиролиза влияет на гранулометрический состав порошка, для определения оптимальных условий компактирования исследовано влияние температуры пиролиза на зависимость относительного уплотнения порошка от приложенного давления прессования, полученные данные в дальнейшем использовали для расчета энергии активации начальной стадии процесса спекания. На рис. 3 приведены зависимости относительного уплотнения порошков, полученных при разной температуре пиролиза, от приложенного давления. Видно, что для порошка

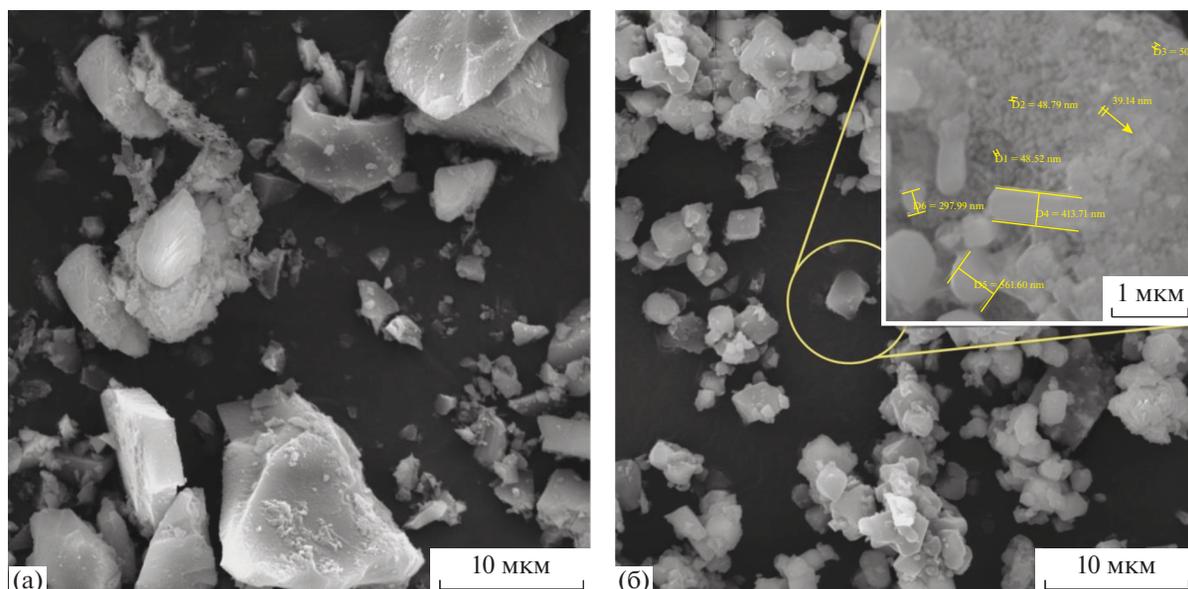


Рис. 2. СЭМ порошков шпинели после пиролиза: а – 700, б – 1250°C.

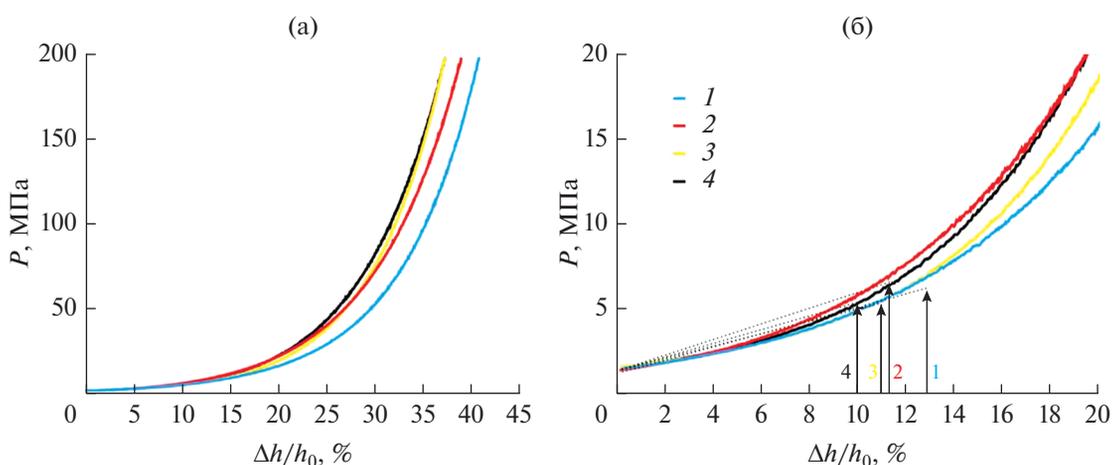


Рис. 3. Зависимости относительного уплотнения порошка АМШ от приложенного давления при 700 (1), 800 (2), 1250°C (3), 1250°C + 3% Sm_2O_3 (4).

после пиролиза олигомера при 700°C предельное значение линейного участка уплотнения составляет 12.4% от исходного, а после пиролиза при 1250°C – 11.0%. Это связано с тем, что с ростом температуры пиролиза форма частиц становится близкой к изометричной (рис. 2), вследствие чего частицы быстрее заполняют пустоты при приложении давления. Введение спекающей добавки способствует дальнейшему снижению предельного значения линейного участка уплотнения до 10.2%. По-видимому, добавка может выполнять роль ингибитора роста частиц и их агломерации.

График относительного уплотнения порошка можно разделить на 3 участка: 1 – линейный, рассмотренный выше (0–13%); 2 – параболический

(10–30%), на данном этапе происходит аккомодация или приспособление частиц порошка; 3 – экспоненциальный (30–45%), здесь наблюдается значительный рост напряжения при малых изменениях деформации, на этом участке частицы начинают деформироваться, так как свободного пространства в компакте уже не осталось. Попадание именно в третью область деформационной кривой приводит к образованию в образцах перепрессовочных трещин, так как при снижении давления деформированные частицы возвращаются к исходному состоянию и резко снижается площадь контакта между ними. Таким образом, для изучения процессов спекания были выбраны значения давления прессования компактов (сыр-

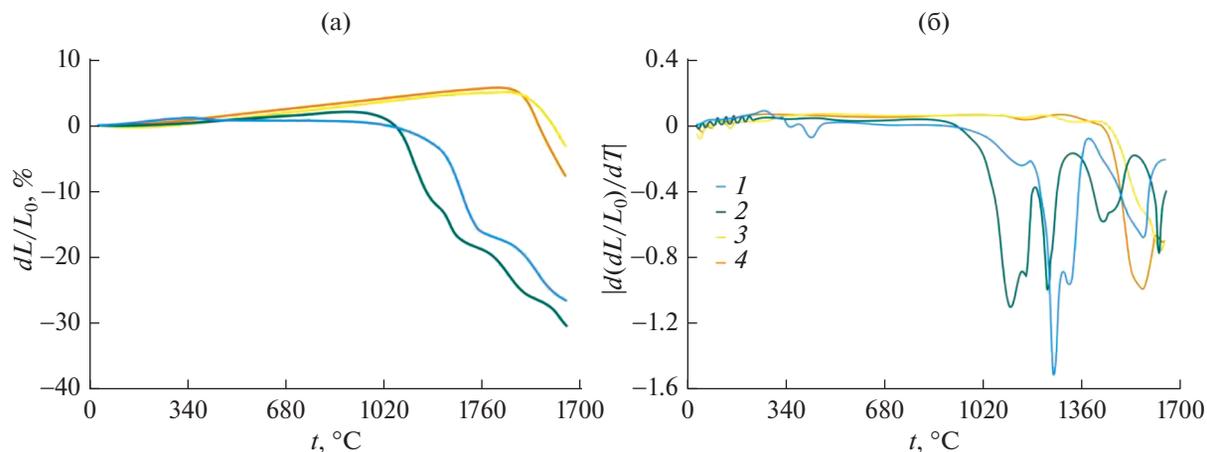


Рис. 4. Графики зависимости: а – относительной усадки, б – скорости усадки от температуры пиролиза олигомера: 1 – 700, 2 – 800, 3 – 1250°C, 4 – 1250°C с добавкой Sm_2O_3 .

цов), обеспечивающие близкие значения относительной плотности исследуемых образцов при отсутствии перепрессовочных трещин.

Для dilatометрического анализа использовали образцы компактов с относительной плотностью 55–60%, рассчитанной по геометрическим размерам. Экспериментальные dilatометрические кривые показывают (рис. 4), что на процесс спекания шпинели сильное влияние оказывает температура пиролиза исходного порошка олигомера: порошки, прокаленные при 1250°C, имеют классический ход кривой с началом усадки при 1490–1550°C и усадкой до 8%, в то время как кривые усадки порошка шпинели, полученной после пиролиза при 700–800°C, имеют сложный и многостадийный характер с началом усадки в области 1000–1250°C. Подобный эффект описан в работе [26], авторы предполагают, что двухстадийное спекание связано с образованием перешейков между частицами MgAl_2O_4 , что соответствует первому перегибу на кривой спекания, тогда как второй этап связан с уплотнением материала. Следует также отметить, что в порошках АМШ после осаждения и пиролиза до 1100°C в [26], по данным РФА, регистрируются фазы Al_2O_3 и MgO .

На кривых скорости спекания порошков АМШ, полученных пиролизом при 700 и 800°C, в области температур 1020–1700°C наблюдается последовательность нескольких (от 4 до 6) пиков (рис. 4). Можно предположить, что в этом случае многостадийное спекание обусловлено протеканием ряда последовательных и параллельных процессов: на начальном этапе в области до 1200°C идет процесс кристаллизации аморфной фазы, твердофазный синтез шпинели MgAl_2O_4 , процесс усадки которой происходит в интервале температур 1350–1550°C (рис. 4). По этой причине применение уравнений (5) и (6) для вычисле-

ния энергии активации образцов после пиролиза при 700–800°C некорректно. Поэтому все расчеты проводили на образцах порошков шпинели после пиролиза при 1250°C.

Поведение образцов в процессе спекания порошков, полученных пиролизом олигомера при температуре 1250°C, меняется. До 1500°C наблюдается линейное расширение образца, связанное с ТКЛР шпинели. Далее при 1546°C начинается процесс усадки образца АМШ до 3.55% при 1650°C. По данным [18, 27], значение усадки нанопорошка шпинели (полученной другим способом) находится в том же диапазоне, а спекание происходит при более высоких температурах обжига.

Введение спекающей добавки Sm_2O_3 способствует активации процесса спекания и снижению начала спекания от 1546°C для АМШ до 1494°C для АМШ со спекающей добавкой, при этом усадка образца увеличивается более чем в 2 раза (до 8%) при 1650°C. Исследования образцов шпинели, полученной твердофазной реакцией из оксидов, но с большим содержанием оксида самария (от 5 до 15 мас. %) проводили в работах [28, 29]. Отмечено, что частицы SmAlO_3 , образующиеся в результате реакции Sm_2O_3 и Al_2O_3 в межзеренном пространстве шпинели, повышают коэффициент объемной усадки, насыпную плотность и прочность на сжатие в холодном состоянии. Однако детальные dilatометрические исследования для определения достоверной температуры начала спекания шпинели с добавкой Sm_2O_3 не проводили.

Измерение усадки и скорости усадки образцов шпинели при неизотермическом спекании проводили при трех скоростях нагревания: 5, 10, 20 град/мин. Установлено, что максимальная скорость усадки зависит от скорости нагревания,

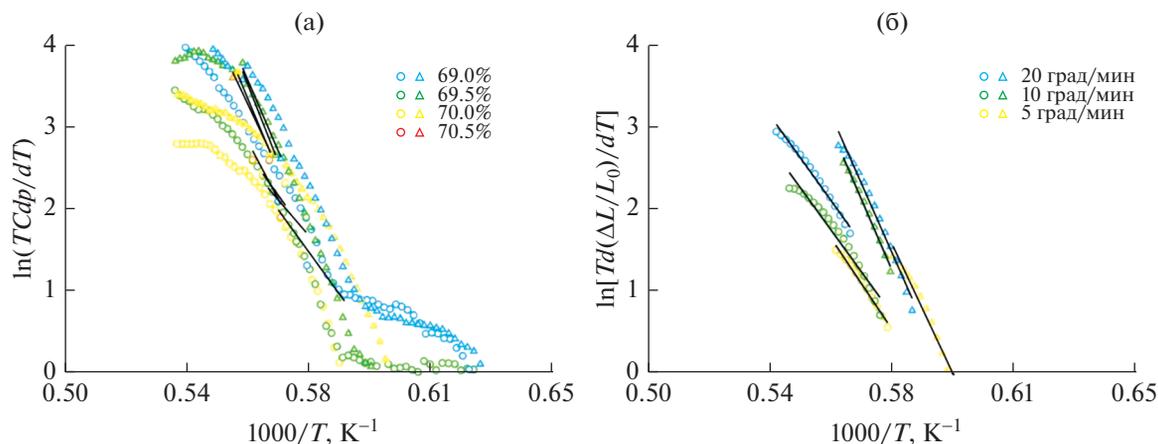


Рис. 5. Графики для определения Q (а) и nQ (б) шпинели после пиролиза при 1250°C : кружки – чистой, треугольники – с 3 мас. % Sm_2O_3 .

и чем выше скорость нагревания, тем больше скорость усадки. Эта тенденция хорошо известна и ранее обнаружена для MoSi_2 [25], Al_2O_3 [30] и 3Y-TZP [31].

Влияние спекающей добавки Sm_2O_3 на процесс спекания порошков АМШ оценивали по результатам расчетов значений параметра спекания и энергии активации спекания. Построены графики в координатах $\ln[TC(dp/dT)]$ от $1/T$ и $\ln[T(d\Delta L/L_0)/dT]$ от $1/T$ (рис. 5). Для каждой скорости нагревания $(dT/dt) = C$ определяли значения температуры T при одном и том же значении относительной плотности образцов. Расчеты выполняли для величин относительной плотности $\leq 71\%$, что соответствует относительному диапазону усадки $< 4\%$, температура пиролиза олигомеров составляла 1250°C при получении порошков шпинели без добавки и со спекающей добавкой 3 мас. % Sm_2O_3 . Видно, что графики для каждого значения относительной плотности образцов имеют линейный характер. Значение энергии активации (Q) процесса спекания при каждой относительной плотности определяли по наклону прямой линии. Полученные данные по энергии активации начала спекания и механизму массопереноса приведены в табл. 2. Изменение параметра спекания n от 0.98 до 0.93 в обоих случаях свидетельствует о том, что доминирующей меха-

низм массопереноса соответствует объемной диффузии как для АМШ без добавки, так и со спекающей добавкой. Спекающая добавка не влияет на механизм спекания. Авторы [31] провели исследования по влиянию оксидных добавок SiO_2 , SnO_2 и GeO_2 на процесс массопереноса диоксида циркония и выяснили, что SiO_2 и SnO_2 увеличивают энергию активации от 667 до 989 кДж/моль, для оксида GeO_2 отмечается снижение до 537 кДж/моль при 5 мас. %. Механизм массопереноса ZrO_2 изменяется от объемной диффузии для добавки SnO_2 до зернограничной диффузии с добавкой SiO_2 . Однако добавка GeO_2 не влияет на механизм. Авторы отмечают, что на механизм массопереноса влияет размер ионов и способность добавки образовывать соединения с основной фазой. В работе [32] для процесса спекания порошка АМШ получено значение энергии активации 37.9 кДж/моль. Поскольку в [32] энергию активации рассчитывали для порошков АМШ, полученной методом совместного обратного осаждения гидроксидов металлов, исходя из среднего размера зерен и плотности заготовок, полученных при разных температурах в вакуумной печи, значения энергии активации значительно отличаются от полученных в данной работе.

Таблица 2. Параметры спекания n , энергия активации Q процесса спекания и механизмы спекания всех исследованных образцов

№	Образец	n	Q , кДж/моль	Станд. откл.	Механизм спекания
3	MgAl_2O_4 , пиролиз 1250°C	0.98	481	103	Объемная диффузия
4	$\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 3$ мас. % Sm_2O_3 , пиролиз 1250°C	0.93	775	59	Объемная диффузия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние температуры пиролиза предкерамического Al,Mg-олигомера и спекающей добавки оксида самария на свойства порошков алюмомагнезиальной шпинели. Показано, что порошки АМШ, полученной пиролизом олигомера при 700°C, состоят из крупных агломератов размером 5–10 мкм, состоящих из наночастиц шпинели с величиной ОКР 4–6 нм и аморфных частиц; повышение температуры пиролиза до 1250°C приводит к формированию изометричных кристаллических частиц, характеризующихся величиной ОКР 50–60 нм.

Рассчитана энергия активации начала спекания порошков алюмомагнезиальной шпинели без добавок и с 3 мас. % Sm_2O_3 после пиролиза при 1250°C, составляющая $Q_{1250} = 481$ и $Q_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 775$ кДж/моль соответственно. Значения параметра спекания n от 0.98 до 0.93 показывают, что доминирующий механизм массопереноса соответствует объемной диффузии, а спекающая добавка не влияет на механизм спекания.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации № МК-39.2019.3. Методическая часть (рентгенофазовый анализ, гранулометрический анализ и сканирующая электронная микроскопия) выполнена в рамках государственного задания № 075-00328-21-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dal Maschio R., Fabbri B., Fiori C.* // *Ind. Ceram.* 1988. V. 8. P. 121.
- Sarkar R.* // *Intercer. Ref. Man.* 2011. V. 1. P. 28.
- Zegadi A., Kollu M., Hamidouche M. et al.* // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 15. P. 18828. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.117>
- Obradović A., Matić M., Ognjanović B. et al.* // *Sci. Sint.* 2019. V. 51. № 4. P. 363. <https://doi.org/10.2174/1871520619666190425180610>
- Rahmat N., Yaakob Z., Pudukudy M. et al.* // *Powder Technol.* 2018. V. 329. P. 409. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.02.007>
- Raghu R., Nampootheri J., Satish Kumar T.* // *Measur.* 2018. V. 129. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.07.056>
- Shahbazi H., Tataei M.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 8727. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.196>
- Saelee A., Jiemsirilers S., Jinawath S. et al.* // *Key Eng. Mater.* 2016. V. 690. P. 224. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.690.224>
- Евстропьев С.К., Никоноров Н.В.* Жидкостные методы получения оптических наноматериалов: учеб. пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2018. 84 с.
- Obradović N., Fahrenholtz W.G., Filipović S. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45 № 9. P. 12015. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.095>
- Bar-On P., Lin I., Nadiv S. et al.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1994. V. 42. № 1. P. 207.
- Shcherbakova G.I., Pokhorenko A.S., Storozhenko P.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 1. P. 25. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010083>
- Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L. et al.* // *Polyhed.* 2017. V. 135. P. 144. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.07.006>
- Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Zhigalov D.V. et al.* // *Russ. Chem. Bull.* 2020. V. 69. P. 875. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2844-1>
- Kostic E., Boskovic S., Kis S.* // *J. Mater. Sci. Lett.* 1982. V. 1. P. 507.
- Sarkar R., Das S.K., Banerjee G.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. V. 22. P. 1243. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00446-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00446-0)
- Naghizadeh R., Rezaie H.R., Golestani-Fard F.* // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. № 1. P. 349. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.09.016>
- Quan Z., Wang Z., Wang X. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 1. P. 488. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.194>
- Ren X., Ma B., Zhang G. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 252. P. 123309. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123309>
- Abbasian A.R., Rahimipour M.R., Hamnabard Z.* // *Iranian J. Mat. Sci. Eng.* 2013. V. 10. № 3. P. 44. <http://ijmse.iust.ac.ir/article-1-573-en.html>
- Mazaheri M., Simchi A., Dourandish M. et al.* // *Ceram. Int.* 2009. V. 35. № 2. P. 547. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.01.008>
- Bernard-Granger G., Guizard C.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 4. P. 1246. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01415.x>
- Matsui K., Ohmichi N., Ohgai M. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 12. P. 3346. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.763>
- Matsui K., Tanaka K., Enomoto N. et al.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2006. V. 114. № 1333. P. 763. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.763>

25. *Titov D.D., Miloserdov P.A., Frolova M.G. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1113.
<https://doi.org/10.1134/S0020168518110134>
26. *Mouyane M., Jaber B., Bendjemil B. et al.* // Int. J. App. Cer. Tech. 2019. V. 16. № 3. P. 1138.
<https://doi.org/10.1111/ijac.13172>
27. *Tolstikova D.V., Gol'eva E.V., Lebanin V.S. et al.* // J. Opt. Tech. 2014. V. 81. № 12. P. 754.
<https://doi.org/10.1364/JOT.81.000754>
28. *Ma B., Yin Y., Zhu Q. et al.* // Ceram. Silik. 2015. V. 59. № 2. P. 109.
29. *Yuan L., Ma B., Zhu Q. et al.* // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 18. P. 16258.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.210>
30. *Aminzare M., Golestani-Fard F., Guillon O. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2010. V. 527. № 16-17. P. 3807.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.051>
31. *Lakusta M., Danilenko I., Volkova G. et al.* // Int. J. App. Ceram. Tech. 2019. V. 16. № 4. P. 1481.
<https://doi.org/10.1111/ijac.13215>
32. *Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С. и др.* // Вопросы атомной науки и техники. 2014. Т. 90. № 2. С. 107.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.77.03

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ГАЛЛИЯ
ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2021 г. В. Н. Курьяков^а, *

^аИнститут проблем нефти и газа РАН, ул. Губкина, 3, Москва, 119333 Россия

*e-mail: vladimir.kuryakov@gmail.com

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 09.03.2021 г.

Оптическим методом, опробованным ранее на *n*-алканах, определены температуры плавления и кристаллизации наночастиц галлия в водной дисперсии. Водная дисперсия галлия приготовлена при помощи ультразвукового диспергирования нагретой выше температуры плавления галлия смеси воды и галлия без добавления поверхностно-активных веществ. Размер частиц в дисперсии определен методом динамического рассеяния света. Экспериментально зафиксировано нарушение устойчивости дисперсий при нагревании выше температуры плавления галлия.

Ключевые слова: фазовые переходы, плавление, кристаллизация, рассеяние света

DOI: 10.31857/S0044457X21080122

ВВЕДЕНИЕ

Галлий – химический элемент Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева с атомным номером 31. Он относится к группе легких металлов. В твердом состоянии он хрупкий, серебристо-белого цвета с синеватым оттенком. Существование галлия было предсказано Д.И. Менделеевым в 1870 г. еще до его открытия, а впервые галлий был выделен в виде простого вещества французским ученым Полем Эмилем Лекоком де Буабодраном в 1875 г. Свое название этот элемент получил в честь Франции, латинское название Франции – Галлия (Gallia).

Кристаллический галлий имеет одну термодинамически устойчивую модификацию (α) при нормальных условиях (1 атм, 0°C) – орторомбическую решетку. Из переохлажденного диспергированного металла могут кристаллизоваться другие модификации галлия (β , γ , δ , ϵ). При высоких давлениях наблюдаются еще две модификации кристаллической решетки галлия: кубическая и тетрагональная. Важно отметить, что температура плавления галлия достаточно низкая для металла и близка к комнатной температуре (29.76°C) [1, 2]. Галлий может быть расплавлен в руке человека.

Галлий и его сплавы с другими металлами применяются в качестве теплоносителей в контурах реакторов как смазочный материал при соединении кварцевых, стеклянных и керамических деталей, также галлий используется в кварцевых термометрах вместо ртути для измерений при высоких температурах из-за более высокой, чем у

ртути, температуры кипения. Тройные соединения типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, содержащие галлий, могут обладать фото- и электрочувствительными магнитными свойствами и представляют значительный интерес для создания лазеров, оптических модуляторов, фотосенсоров и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [3, 4].

Из особенностей фазового поведения галлия можно отметить, что для этого элемента экспериментально методом рентгеновского рассеяния обнаружен эффект поверхностного предплавления [2] при температуре 20°C, что почти на 10° ниже объемной температуры плавления галлия. Для наноразмерных капель галлия в широком интервале температур от 180 до 800 К было экспериментально продемонстрировано сосуществование жидкой и твердой фаз – твердофазное ядро внутри жидкой оболочки наночастицы [5]. В работе по исследованию плавления и кристаллизации галлия [6] показано, что для расплавленного галлия характерно сильное переохлаждение, при этом выявлена связь величины переохлаждения с величиной предварительного превышения температуры плавления. Чем сильнее нагревали расплавленный образец перед кристаллизацией, тем больше был эффект переохлаждения. Схожий эффект влияния исходной температуры расплава на величину переохлаждения наблюдали и для образца галлия, нанесенного на кремниевую подложку в виде линий шириной 400 нм и высотой 30 нм [7].

Наночастицы различных металлов применяются во многих областях, например, доставка лекарств, диагностика заболеваний, создание биочувствительных сенсоров. Для наночастиц галлия перспективным направлением является их использование для диагностики и лечения раковых заболеваний [8–10]. Для любых наночастиц характерно, что число молекул вещества в поверхностном слое становится сравнимо с числом молекул, находящимся в объеме наночастицы. Это может приводить к ряду значительных изменений свойств вещества, представленного в виде наночастиц. Известно, что зависимость температуры плавления от размера наночастиц имеет вид: $T_{пл} \sim 1/R$, где R – радиус частицы [5]. Для наночастиц галлия размером 3–15 нм была показана возможность переохлаждения до 90 К [11]. Известно также, что на поверхности наночастиц галлия при нормальных условиях образуется пленка оксида галлия толщиной 2–3 нм, которая позволяет наночастицам долгое время оставаться стабильными. При этом повысить стабильность таких частиц можно последующей инкапсуляцией – созданием на поверхности частицы слоя, предотвращающего слипание частиц [12, 13].

Существуют различные методы получения наночастиц галлия. В работе [14] описан метод получения коллоидных наночастиц галлия, основанный на конденсации атомов галлия на тонкий слой, состоящий из оксида алюминия и оксида цинка. Для получения наночастиц галлия используют также ультразвуковое диспергирование. При этом диспергирование происходит при температуре выше температуры плавления галлия [15, 16]. Чтобы приготовленная таким образом дисперсия обладала коллоидной стабильностью, в нее добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ) [16]. Разработан способ получения наночастиц галлия заданного размера и формы с помощью воздействия лазерного излучения в процессе роста частиц на твердой поверхности [17, 18].

В настоящей работе наночастицы галлия получены при помощи ультразвукового диспергирования без добавления ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов водной дисперсии галлия использовали галлий компании MeGa Epitech (99.9999%, Россия) и бидистиллированную воду для инъекций Solopharm (Россия). В стеклянную виалу объемом 20 мл наливали 10 мл воды и добавляли кусочек галлия массой 0.006 г. Полученную смесь нагревали на водяной бане до 80°C. Визуально контролировали, чтобы кусочек галлия на дне виалы расплавился. После этого проводили ультразвуковое диспергирование такой смеси при помощи диспергатора УЗДН-А (300 Вт, 22 кГц, Россия) с погружным титановым

активатором. Диспергирование длилось 30 с. Затем образец оставляли при комнатной температуре для остывания. Для оптических измерений такой образец имел слишком высокую концентрацию дисперсной фазы, был мутным. Поэтому для проведения измерений такой высококонцентрированный образец разбавляли водой в 20 раз в отдельной виале. Измерения температурной зависимости интенсивности рассеянного света, размера частиц методом динамического рассеяния света и дзета-потенциала частиц выполнены на спектрометре динамического рассеяния света Photocor Compact-Z (Фотокор, Россия). В данном приборе используется лазер мощностью 30 мВт с длиной волны 654 нм. Угол рассеяния составлял 90° для измерений методами статического и динамического рассеяния света и 20° для измерений дзета-потенциала. Нагрев и охлаждение проводили в автоматическом режиме. Шаг по температуре составлял 0.1°C, скорость изменения температуры в разных экспериментах была от 1 до 18 град/ч. Схожие процедуры приготовления образцов и измерений были ранее успешно использованы для исследований фазового поведения *n*-алканов, их смесей и смесей *n*-алкана с природной нефтью [19–26]. При этом было экспериментально подтверждено, что процесс ультразвукового диспергирования при помощи погружного титанового активатора приводит к появлению частиц титана в образце [27]. Однако концентрация таких частиц существенно ниже концентрации частиц дисперсной фазы, физико-химические свойства которой исследуются. Вкладом в общее рассеяние света от титановых частиц можно пренебречь.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получить устойчивые длительное время образцы дисперсий описанным выше методом приготовления не удалось. Непосредственно после приготовления образец был мутным из-за взвешенных в нем частиц галлия, но спустя несколько часов образец становился прозрачным, при этом дно виалы становилось матовым вследствие осаждения на него частиц из объема. При перемешивании такого образца он снова становился мутным. Если оставить такой образец на двое суток в покое, то спустя это время механическое перемешивание образца в виале не приведет к помутнению, так как все частицы галлия останутся на дне виалы. При этом, если исходный концентрированный образец сразу после приготовления разбавить в 20 раз, он будет прозрачным из-за более низкой концентрации частиц в объеме, и при такой концентрации частицы достаточно длительное время могут оставаться взвешенными в объеме. Для оценки времени нахождения частиц галлия в объеме в разбавленных образцах

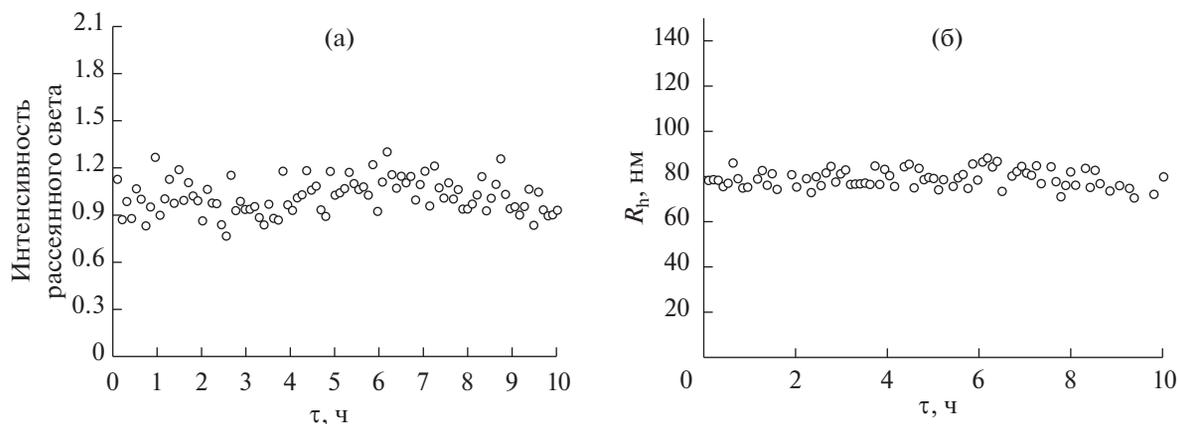


Рис. 1. Интенсивность рассеянного света (а) и средний гидродинамический радиус частиц галлия (б), измеренные на образце водной дисперсии галлия в течение 10 ч.

дисперсий были выполнены измерения при постоянной температуре 15°C . Каждые 6 мин проводили измерения интенсивности рассеянного света и гидродинамического радиуса частиц. Интенсивность рассеяния и размер частиц не росли и не уменьшались (рис. 1). В этом эксперименте средний гидродинамический радиус частиц галлия, усредненный на всех измерениях, равен 80 ± 4 нм. Характерный вид измеряемых методом динамического рассеяния света корреляционных функций интенсивности рассеянного света представлен на рис. 2.

Для измерения температурных зависимостей был приготовлен еще один образец. В этом образце средний гидродинамический радиус частиц при температуре 15°C был равен 90 ± 7 нм. На рис. 3 представлены результаты измерения температурной зависимости интенсивности рассеян-

ного света при нагреве и охлаждении для этого образца дисперсии. На всех графиках с результатами измерений методом статического рассеяния света представлена нормированная на начальное значение интенсивности рассеяния величина. В процессе нагрева и охлаждения измеряли также гидродинамический радиус частиц в образце. Зависимость среднего гидродинамического радиуса от температуры представлена на рис. 4.

Из рис. 3 видно, что при нагреве до $\sim 25^{\circ}\text{C}$ интенсивность рассеяния не меняется, а при температуре выше 25°C интенсивность рассеяния начинает скачкообразно меняться. Вероятно, это связано с изменением фазового состояния частиц галлия в образце и их плавлением. Переход частиц галлия из твердофазного состояния в жидкофазное приводит к изменению их показателя преломления и вследствие этого к скачкам интенсив-

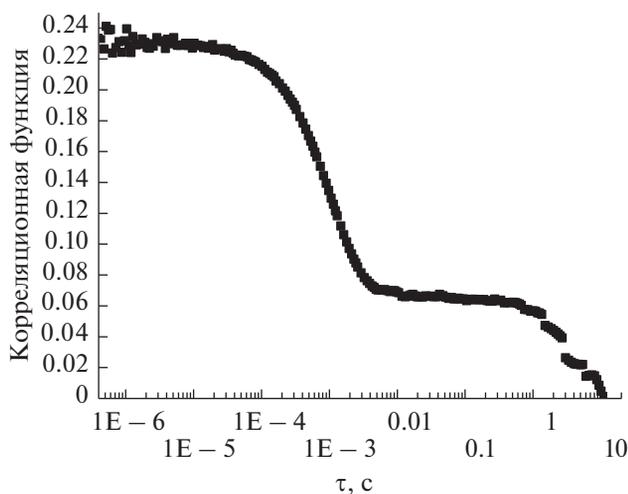


Рис. 2. Характерный вид корреляционной функции, измеряемой на образце водной дисперсии галлия, при постоянной температуре 15°C .

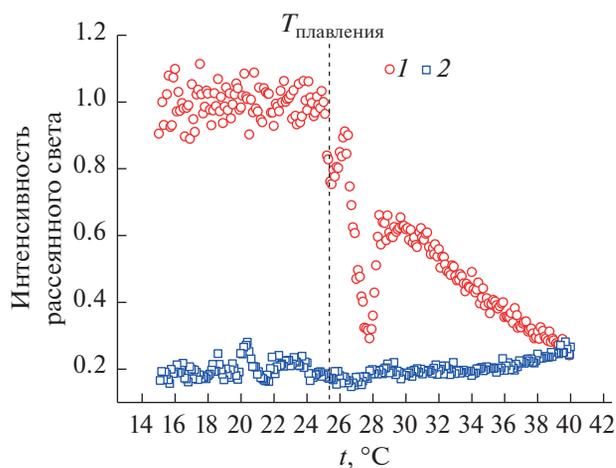


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света, измеренная в водной дисперсии галлия при нагреве (1) и охлаждении (2).

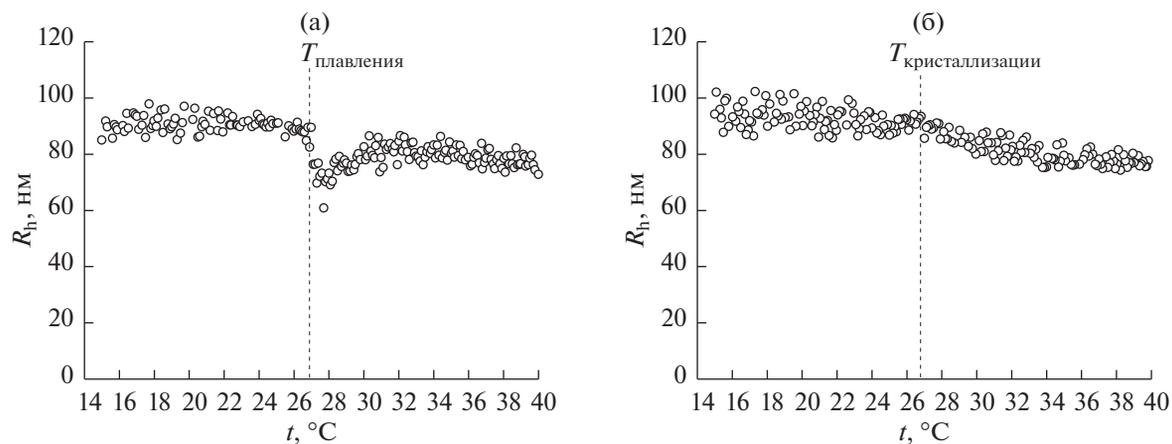


Рис. 4. Температурная зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц галлия, измеренная в водной дисперсии галлия при нагреве (а) и охлаждении (б).

ности рассеяния на образце дисперсии. На рис. 3 видно, что при последующем нагреве дисперсии интенсивность падает, что, скорее всего, свидетельствует об уменьшении концентрации частиц в объеме образца, связанном с выпадением частиц галлия на дно кюветы. Вероятно, часть расплавленных частиц галлия, превратившись в капли, коалесцируют и более не могут оставаться взвешенными в объеме воды. При последующем охлаждении этого образца ниже температуры плавления (до 15°C) на температурной зависимости интенсивности рассеяния не наблюдается скачков, которые должны были бы присутствовать при кристаллизации частиц в дисперсии, и изменения их показателя преломления. Нужно отметить, что при этом на температурной зависимости среднего гидродинамического радиуса (рис. 4) можно выделить особые температуры как при нагреве, так и при охлаждении. При нагреве при ~27°C присутствует скачкообразное изменение среднего размера частиц, а при охлаждении можно заметить небольшое изменение угла наклона графика зависимости также около температуры 27°C. Вероятно, нагрев такого образца выше температуры плавления приводит к нарушению коллоидной устойчивости, и существенная часть частиц галлия выпадает из раствора на дно кюветы, при этом небольшая часть частиц остается во взвешенном состоянии и их гидродинамический радиус измеряется в образце.

Поскольку после нагрева выше температуры плавления дисперсная система теряет устойчивость и интенсивность рассеяния существенно уменьшается, для определения температуры кристаллизации частиц в образце оптическим методом была измерена температурная зависимость интенсивности рассеянного света на образце сразу после его приготовления. Процесс приготовления образца происходит при температуре выше

температуры плавления галлия (см. описание приготовления образца выше). На рис. 5 представлены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и среднего гидродинамического радиуса, измеренные в ходе такого эксперимента. На этих графиках температурных зависимостей интенсивности рассеянного света и размера частиц можно отметить особые температуры, связанные с изменением угла наклона этих зависимостей. Для рассеяния — это 28°C, а для среднего гидродинамического радиуса ~24°C. Можно предположить, что эти изменения угла наклона зависимостей происходят из-за изменения фазового состояния частиц галлия. При этом методы статического и динамического рассеяния света фиксируют эти изменения при различных температурах вследствие измерения этими методами разных физических величин. В методе статического рассеяния света измеряется интегральная интенсивность рассеянного света, которая прямо пропорциональна концентрации частиц и разнице показателей преломления частиц галлия и воды и зависит степенным образом от размера частиц — пропорциональна радиусу частиц в шестой степени. В методе динамического рассеяния света непосредственно измеряется корреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света, из обработки которой можно получить характерное время движения частиц. Зная характерное время движения частиц, можно рассчитать коэффициент диффузии этих частиц, а используя формулу Стокса—Эйнштейна, можно рассчитать гидродинамический радиус частиц [28].

Для нескольких образцов дисперсий галлия в воде был измерен дзета-потенциал частиц. При измерении дзета-потенциала сразу после приготовления образца он был равен $+37 \pm 2$ мВ, однако через несколько минут дзета-потенциал падал

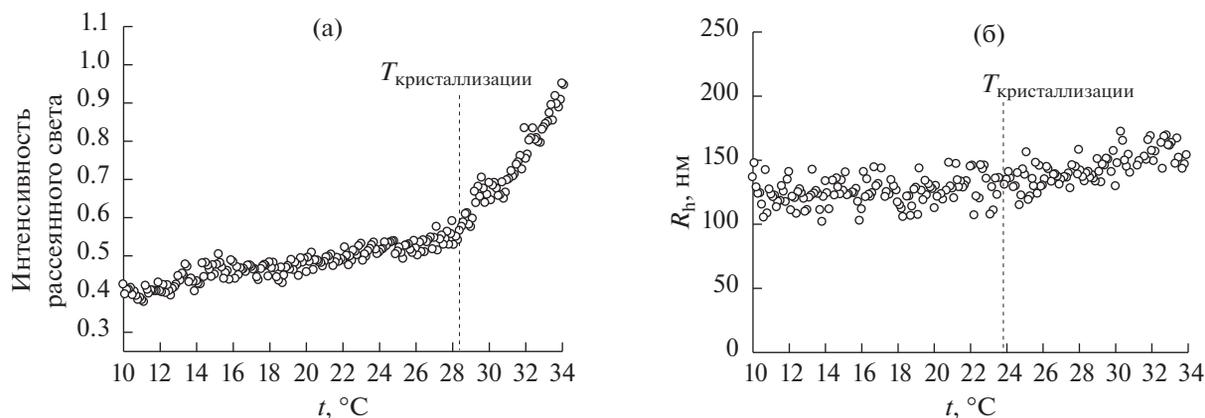


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности рассеянного света (а) и среднего гидродинамического радиуса (б), измеренные в водной дисперсии галлия при охлаждении сразу после приготовления образца.

до $+24 \pm 4$ мВ. Такое значение дзета-потенциала говорит о невысокой устойчивости коллоидной системы, что проявляется со временем в выпадении частиц на дно виалы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи ультразвукового диспергирования расплавленного галлия в воде получены водные дисперсии галлия. Методом динамического рассеяния света измерен характерный размер (гидродинамический радиус) частиц дисперсной фазы в приготовленных образцах. Радиус частиц в образцах составлял ~ 90 нм, а их дзета-потенциал — $+24 \pm 4$ мВ. Для таких дисперсий измерены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и среднего гидродинамического радиуса. Из этих измерений определены температуры плавления и кристаллизации частиц галлия. Температуры фазовых переходов частиц галлия в дисперсиях, определяемые методами статического и динамического рассеяния света, несколько отличаются, поскольку эти два метода измеряют разные физические величины. Метод статического рассеяния света более чувствителен к изменениям фазового состояния дисперсной фазы.

Экспериментально показано, что полученные по описанной в работе методике водные дисперсии галлия, приготовленные при помощи ультразвукового диспергирования без добавления поверхностно-активных веществ, обладают низкой коллоидной устойчивостью. Нагревание таких дисперсий выше температуры плавления галлия приводит к нарушению коллоидной устойчивости образцов и выпадению частиц галлия на дно виалы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья написана в рамках выполнения государственного задания № АААА-А19-119030690057-5

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г. <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghigna P., Spinolo G., Parravicini G.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 8026. <https://doi.org/10.1021/ja0706100>
2. Rühm A., Reichert H., Donner W. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 224110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.224110>
3. Isaev V.A., Avanesov A.G., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1135. <https://doi.org/10.1134/S0036023608070255>
4. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amirslanov I.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>
5. Losurdo M., Suvorova A., Rubanov S. et al. // Nat. Mater. 2016. V. 15. P. 995. <https://doi.org/10.1038/nmat4705>
6. Kofman R., Cheyssac P., Garrigos R. // J. Phys. F: Met. Phys. 1979. V. 9. P. 2345. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/9/12/007>
7. Vivekchand S.R.C., Engel C.J., Lubin S.M. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 4324. <https://doi.org/10.1021/nl302053g>
8. Dudley H.C., Imirie G.W., Istock J.T. // Radiology. 1950. V. 55. P. 571. <https://doi.org/10.1148/55.4.571>
9. Nelson B., Hayes R.L., Edwards C.L. et al. // J. Nucl. Med. 1972. V. 13. P. 92.

10. *Ganguly B.N., Verma V., Chatterjee D. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 17127.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b04807>
11. *Parravicini G.B., Stella A., Ghigna P. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 033123.
<https://doi.org/10.1063/1.2221395>
12. *Yarema M., Wörle M., Rossell M.D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 12422.
<https://doi.org/10.1021/ja506712d>
13. *Knight M.W., Coenen T., Yang Y. et al.* // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 2049.
<https://doi.org/10.1021/nn5072254>
14. *Nucciarelli F., Bravo I., Catalan-Gomez S. et al.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. P. 172.
<https://doi.org/10.3390/nano7070172>
15. *Hohman J.N., Kim M., Wadsworth G.A. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 5104.
<https://doi.org/10.1021/nl202728j>
16. *Sudo S., Kokado K., Sada K.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 678.
<https://doi.org/10.1039/C6RA26085C>
17. *Fedotov V.A., MacDonald K.F., Zheludev et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 3540.
<https://doi.org/10.1063/1.1555677>
18. *MacDonald K.F., Fedotov V.A., Pochon S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 1643.
<https://doi.org/10.1063/1.1456260>
19. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D., Semenov A.P. et al.* // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 5168.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03566>
20. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D., Kienskaya K.I.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1306. [Курьяков В.Н., Иванова Д.Д., Киенская К.И. // Изв. АН. Сер. химическая. 2020. № 7. С. 1306.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2902-8>
21. *Kuryakov V., Zaripova Y., Varfolomeev M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. P.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-10001-9>
22. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D., Tkachenko A.N. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012044.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012044>
23. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D.* // Int. J. Nanosci. 2019. V. 18. P. 1940032.
<https://doi.org/10.1142/S0219581X19400325>
24. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 12045.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012045>
25. *Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 347. P. 012034.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012034>
26. *Kuryakov V.N., Dechabo V.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1683. P. 032038.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/3/032038>
27. *Ivanova D.D., Gorbachevskii M.V., Novikov A.A. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 921. P. 012010.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/921/1/012010>
28. *Cummins H.Z., Pike E.R.* Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy. Boston: Springer US, 1974.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК [546.289:546.22-121:546.87]+544.232:544.015.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ
УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКОЛ Ge–S–Bi

© 2021 г. К. В. Балуева^а, *, А. Д. Плехович^а, А. М. Кутьин^а, М. В. Суханов^а

^аИнститут химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН,
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603951 Россия

*e-mail: balueva@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 19.01.2021 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 17.03.2021 г.

В связи с широкими практическими приложениями стеклообразующих систем на основе GeS_x в литературе накоплены сведения о процессе кристаллизации из переохлажденного расплава, полученные преимущественно методом ДСК и подкрепленные рентгенографическими данными. Объяснение экспериментально установленных закономерностей кристаллизации с позиции термодинамического метода минимизации энергии Гиббса позволило разработать предсказательную методику, определяющую кристаллизующиеся фазы и температурные условия их выделения в зависимости от исходного состава стекла $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0,02}$ ($x = 1.25, 1.35, 1.4$ и 1.6), а также сформулировать термодинамический фактор кристаллизационной устойчивости стекла. Сопоставление рассчитанной по ассоциированной модели раствора энергии Гиббса с ее полученными из эксперимента значениями в области переохлажденного расплава позволило определить стандартную энтальпию образования для каждого состава стекла. Наконец, пересыщение на кристаллизацию – основа термодинамического фактора процесса кристаллизации и показатель кристаллизационной устойчивости стекла – определяется разностью химических потенциалов компонента стеклообразующей системы в кристаллическом состоянии и в состоянии переохлажденного расплава. Методика предсказания и выбора кристаллизационно-устойчивых стекол способствует ускорению технологических разработок новых волоконных световодов.

Ключевые слова: халькогенидное стекло, энергия Гиббса, ассоциированный раствор, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0044457X2108002X

ВВЕДЕНИЕ

Халькогенидные стекла на основе Ge–S обладают высокими показателями преломления и нелинейной восприимчивости [1], широкой областью прозрачности [2, 3], низкой энергией фононов [4], высокой растворимостью редкоземельных элементов [5, 6]. Они находят применение в фотонике, телекоммуникациях, оптоэлектронике, в устройствах для хранения и передачи информации, фотолитографии. Халькогенидные стекла, легированные висмутом, представляют особый интерес ввиду наличия у них ультраширокой полосы люминесценции (1.2–2.3 мкм) [7, 8], обусловленной активными центрами висмута [9], что открывает перспективу создания новых широкополосных волоконных усилителей и лазеров в инфракрасном диапазоне длин волн.

Как и другие халькогенидные стеклообразующие системы [10–12], стекла Ge–S–Bi склонны к кристаллизации, что требует контроля как заготовок, так и вытянутых из них оптических воло-

кон. Таким образом, экспериментальный путь получения образцов различных составов с последующим исследованием их кристаллизационной устойчивости методами термического и рентгенофазового анализа, вискозиметрии, дилатометрии, микроскопии требует значительных временных и материальных затрат. В этой связи задача прогнозирования максимально устойчивого к кристаллизации состава стекла приобретает актуальность и становится необходимой составной частью современной технологии, ускоряющей разработку новых оптических стекол. Наибольшей эффективностью решения подобной задачи обладает метод термодинамического анализа и моделирования.

Наиболее распространенными для моделирования термодинамических процессов являются программы ИВТАНТЕРМО [13], ТЕРРА (ранее АСТРА) [14, 15], CHEMCAD [16], Aspen HYSYS [17]. Термодинамические расчеты активно применяются в химии для описания транспорт-

ных реакций [18, 19], термолиза [20], химического осаждения [21], оценки содержания структурных составляющих стекол и их вязкости [22, 23], расчета термодинамических характеристик расплавов [24, 25] и других лабораторных и промышленных процессов. Лишь в работе [26] с помощью программы Thermo-Calc [27] проведен термодинамический анализ состава равновесных фаз в сплавах Ni–B, Ni–P(–Sn), Fe–Ni–P, Fe–Ni(–Cr)–P–B и Ni–W–P. Однако литературные данные исследования кристаллизационной устойчивости стекол в температурном интервале переохлажденного расплава методами термодинамики отсутствуют.

Цель работы – исследование и термодинамическое моделирование процесса образования кристаллических фаз из переохлажденного расплава стеклообразующей системы Ge–S–Bi.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Халькогенидные стекла $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$ ($x = 1.25, 1.35, 1.4$ и 1.6) были изготовлены плавлением смеси простых веществ Ge, S, Bi высокой чистоты. Содержание примесей металлов в исходных материалах не превышало 0.1–0.5 м.д., примесей легких элементов (C, H, O, S) – 1–2 м.д. Массы навесок реагентов рассчитывали исходя из необходимости получить стекло общей массой 5–7 г. Реагенты загружали в кварцевые ампулы (внутренний диаметр 8–12 мм), которые предварительно обрабатывали фтористоводородной кислотой, промывали дистиллированной водой, сушили при 620 К и отжигали при 1120 К. Затем ампулы с шихтой вакуумировали до остаточного давления 10^{-5} Торр и гомогенизировали плавлением в течение 2 ч при 1120 К. Закалку стекла осуществляли на воздухе. С целью снижения остаточных напряжений ампулы со стеклами отжигали в режиме охлаждения печи от 600 К до комнатной температуры [28]. Объемные образцы стекла для дальнейших исследований свойств подвергали механической обработке (резка, шлифовка, полировка) для придания им формы дисков диаметром ~5 мм и высотой ~2 мм.

Термодинамическое моделирование проводили при помощи программы расчета многокомпонентных гетерогенных систем с химическими и фазовыми превращениями Chemical Thermodynamics Calculator (СТС) (автор А.М. Кутыин) посредством расчетов как равновесных, так и условно-равновесных состояний [29], включающих ассоциативные равновесия для описания неидеальных растворов. В основу алгоритма программы положен метод минимизации энергии Гиббса.

Расчет содержания компонентов в гетерогенной системе Ge–S–Bi–газ и характеристик равновесия осуществляли при следующих равновес-

ных условиях, близких к условиям получения стекол:

– состав конденсированной фазы GeS_xBi_y ($x = 1.25, 1.35, 1.4$ и 1.6 ; $y = 0.02$);

– температурный диапазон 300–1400 К;

– общее давление 1 атм, включая аргон.

Расплав стекла GeS_xBi_y , включая его переохлажденную часть, был представлен в виде ассоциированных растворов жидкофазных компонентов. Согласно фазовым диаграммам бинарных систем Ge–S, Ge–Bi и Bi–S [30], в рассматриваемом температурном диапазоне компоненты Ge, S, Bi, GeS, GeS_2 , Bi_2S_3 вводили в расчет в конденсированном состоянии (твердом и жидком). В газовой фазе учитывали следующие компоненты: Ar, Ge, Ge_2 , GeS, GeS_2 , S, S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 , BiS, Bi, Bi_2 , Bi_3 , Bi_4 .

Необходимые для проведения расчетов данные о термодинамических функциях компонентов системы, в частности, стандартных энтальпиях образования, температурных зависимостях теплоемкости и характеристиках переходов между состояниями, были взяты из справочников [31–33].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Термодинамические функции (ТФ), определяемые моделью ассоциированного раствора Д.И. Менделеева, при достаточном полном наборе жидкофазных ассоциатов, охватывающих все детали взаимодействия компонентов в растворе, могут быть сопоставлены с ТФ расплава, полученными в результате прямого калориметрического измерения теплоемкости. Обработка экспериментальной теплоемкости с учетом характеристик перехода между состояниями позволяет определить стандартные ТФ стекла, а также сравниваемые с функциями ассоциированного раствора ТФ расплава, включая его переохлажденное состояние. Равенство сравниваемых, в частности, энергий Гиббса завершает термодинамическую характеристику исследуемой стеклообразующей системы, добавляя к стандартным ТФ определяемую указанным равенством стандартную энтальпию образования (см. далее).

В компьютерной системе СТС используется принятая в банке данных ТФ (ИВТАНТЕРМО [13]) форма температурной зависимости приведенной (деленной на RT) стандартной энергии Гиббса индивидуальных веществ и ассоциатов с безразмерными коэффициентами ϕ_i и энтальпиями образования h_i° или $\Delta_f h_{298}^\circ$.

$$g^\circ(T) = \left\{ \begin{array}{l} h_0^\circ/x \\ \Delta_f h_{298}^\circ/x \end{array} \right\} - \left(\varphi_1 + \varphi_2 \ln x + \varphi_3 x^{-2} + \right. \\ \left. + \left\{ \begin{array}{l} \varphi_4 \\ \varphi_4' \end{array} \right\} x^{-1} + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3 \right), \quad (1)$$

где $x = T/T_x$ – безразмерная температура, $T_x = 10^4$ К, а также коэффициенты используемых вариантов верхней (2) и нижней (3) форм выражения (1):

$$h_0^\circ = \Delta_f h_{298}^\circ - \delta; \quad \delta = \frac{H^\circ(298) - H^\circ(0)}{RT_x}, \quad (2)$$

$$\Delta_f h_{298}^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ(298)}{RT_x}; \quad \varphi_4' = \varphi_4 + \delta. \quad (3)$$

Совокупность параметров в выражениях (1)–(3) – это исходные для расчетов данные, которые кроме энергии Гиббса (1) содержат информацию о полном наборе согласованных калорических функций по индивидуальным химическим соединениям, включая их ассоциативные формы, в температурных интервалах, соответствующих их агрегатным состояниям.

Минимальное значение энергии Гиббса G термодинамической системы любой сложности в ее равновесном состоянии определяется содержанием независимых компонентов, в данном случае элементов b_j , и найденными в результате минимизации значениями их химических потенциалов λ_j :

$$G = RT \sum b_j \lambda_j. \quad (4)$$

В формуле общего вида (4) рассматриваемой халькогенидной стеклообразующей системе GeS_xBi_y соответствуют значения $\{b_j\} = 1, x, y$. В свою очередь, индекс $\{j\} = 1, 2, 3$ соответствует порядку записи элементов системы.

Энергия Гиббса сосуществующего с паром расплава определяется рассчитанным содержанием $\{n_i\}$ i -х компонентов ассоциированного жидкого раствора и их химическими потенциалами $\{\mu_i\}$.

$$G^{\text{p-p}} = RT \sum n_i \mu_i, \quad (5)$$

$$n_i = \bar{n}_{\text{p-p}} \exp \left(\sum_j a_{ij} \lambda_j - g_i^\circ \right), \quad \mu_i = \sum_j a_{ij} \lambda_j. \quad (6)$$

Если из экспериментально полученной температурной зависимости энергии Гиббса вычесть ее изменение от 0 К до $T = 298.15$ К [34, 35] и прибавить искомую стандартную энтальпию образования стекла, то из сопоставления полученной функции $\Delta_f H^\circ(298.15) + G^\circ(T) - G^\circ(298.15)$ с соответствующей функцией (5), (6) в области рас-

плава можно численно определить $\Delta_f H^\circ(298.15)$ исследуемого стекла.

Обеспечение стандартного давления 1 атм при исследовании системы, образованной малолетучими компонентами, как правило, осуществляется добавлением в систему некоторого количества n_0 химически инертного Аг. Термодинамическая характеристика системы в силу аддитивности выражения (4) при исключении аргона из суммы (4) сводится к пересчету состава $b_j = n_j / \sum_{j=1} n_j$ остальных независимых компонентов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ АССОЦИИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ

Получение качественных стекол, в той или иной степени склонных к кристаллизации, требует решения задачи минимизации ее проявлений в процессе охлаждения расплава. При этом успешное, т.е. без кристаллизации, преодоление соответствующего переохлажденному расплаву температурного интервала до температуры стеклования требует выявления в этой области возможных кристаллизующихся фаз и определения термодинамических факторов, уменьшающих кристаллизацию при оптимальном выборе состава стеклообразующей системы. Перед решением этой задачи с использованием пересыщения на кристаллизацию, определяемого соответствующей разностью химических потенциалов (см. предыдущий раздел), приведем результат расчета температуры плавления (рис. 1), измерение которой для многокомпонентных стеклообразующих систем требует постановки отдельного эксперимента.

Определение температурного интервала плавления стекла состава $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$

В рассматриваемой системе расплав моделируется жидким ассоциированным раствором, сформированным из экстраполированных до температуры стеклования (T_g) жидкофазных компонентов, твердая фаза – аналогичным раствором кристаллических компонентов (рис. 1).

Нижняя часть рис. 1 графически определяет интервал температуры плавления. Однородный расплав без включений кристаллических фаз образуется при температурах выше ~ 1050 К, что важно для реализации процесса формирования стекла при охлаждении расплава.

Определение стандартной энтальпии образования стекла

ТФ расплава как равновесного состояния не зависят от способа их получения или описания. С

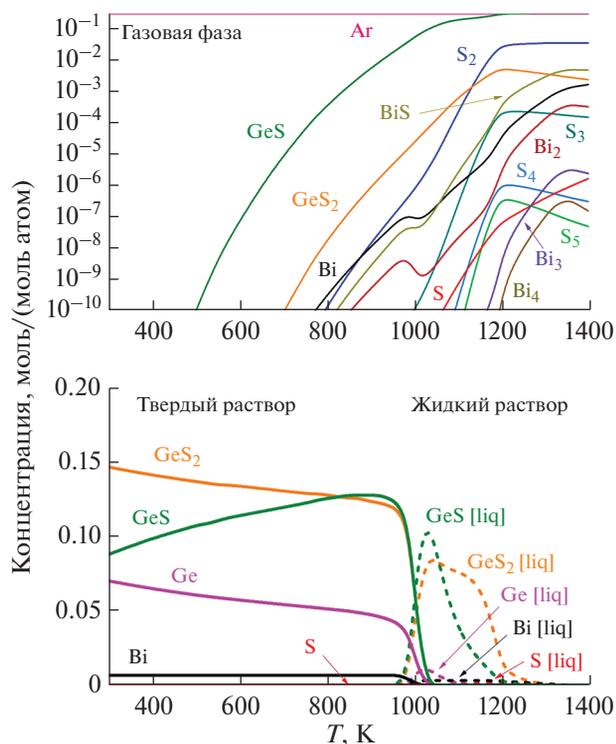


Рис. 1. Термодинамически обусловленный состав газовой фазы и конденсата стеклообразующей системы $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$ в зависимости от температуры при давлении 1 атм.

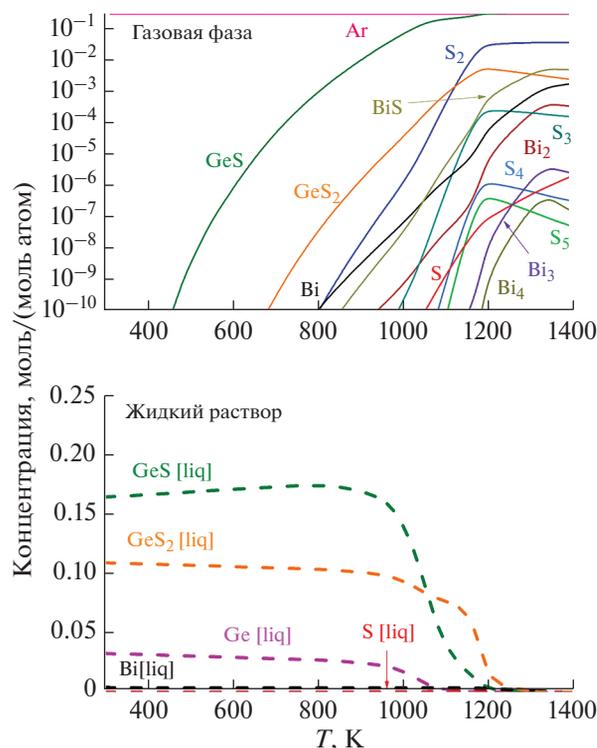


Рис. 2. Термодинамический расчет стеклообразующей системы $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$, представленной в виде раствора жидких компонентов.

одной стороны, ТФ расплава могут быть определены ассоциированным раствором [36] жидкофазных компонентов, каждый из которых содержит свою $\Delta_f H^\circ(298.15)$. С другой стороны, “нагревательную” часть ТФ можно получить измерением теплоемкости исследуемого образца от его стеклообразного состояния до расплава [37]. Изложенная в теоретической части процедура определения $\Delta_f H^\circ(298.15)$ при стандартном давлении $p = 1$ атм ввиду небольшого температурного интервала существования расплава в таких условиях потребовала расширения температурной области сопоставления указанных ТФ в сторону переохлажденного расплава. Иллюстративная часть расчета так называемого условно-равновесного состояния [29], в котором ассоциированный раствор сформирован только из жидких, экстраполированных до T_g компонентов с исключенной кристаллизацией, представлен на рис. 2. Сопоставление (рис. 3) рассчитанной энергии Гиббса с ее полученными из эксперимента значениями в области переохлажденного расплава позволило определить стандартную энтальпию образования для каждого состава стекла.

Соответствующие значения представлены в табл. 1. Полученные таким образом значения стандартных энтальпий образования позволяют в

дальнейшем уточнить степень окисления висмута в стеклах в зависимости от содержания серы [37].

Термодинамический фактор, определяющий состав кристаллизующихся фаз и условия кристаллизации из переохлажденного расплава

Термодинамическое описание кристаллизации из переохлажденного расплава использует

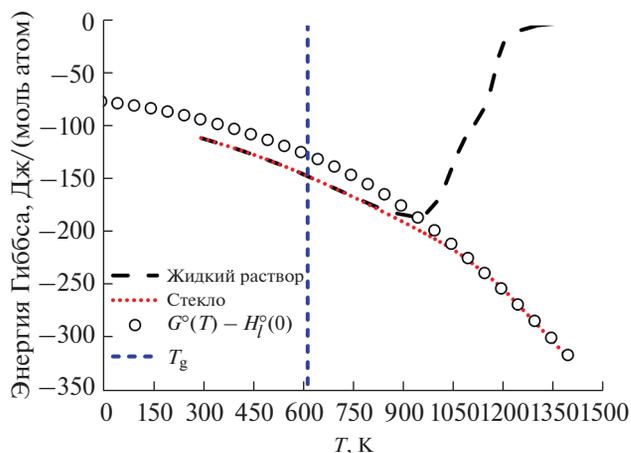


Рис. 3. К определению стандартной энтальпии образования стекла $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$.

модель ассоциированного раствора для расплава с его экстраполяцией на переохлажденное состояние, а кристаллические компоненты представлены отдельно кристаллизующимися фазами (рис. 4).

На рис. 5 и 6 сплошными линиями указаны химические потенциалы кристаллических компонентов, прерывистыми – химические потенциалы жидких компонентов или компонентов расплава. Сравнение химических потенциалов в области переохлажденного расплава проводили от T_g до 700 К. Левая температурная граница (T_g) – начало области переохлажденного расплава, правая (до 700 К) – граница существования кристаллических фаз компонентов.

Результаты расчетов в левой из нижней части рис. 5 показывают, что химический потенциал кристаллического сульфида германия(II) ниже его химического потенциала в переохлажденном расплаве, что свидетельствует об энергетической выгоды $\text{GeS}_{(\text{кристалл})}$ по сравнению с $\text{GeS}_{(\text{расплав})}$ и термодинамической разрешенности процесса кристаллизации из расплава при соотношении $\text{Ge} : \text{S} = 1 : 1.25$ в исходном образце $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$.

Аналогичное сравнение химических потенциалов GeS_2 в кристаллическом и жидком состоянии (правый из нижней части рис. 5) свидетельствует о термодинамической невыгодности кристаллизации с выделением $\text{GeS}_{2(\text{кристалл})}$ в тех же условиях и в образце того же состава.

Сближение химических потенциалов кристаллического висмута и его состояния в расплаве является отражением тенденции к кластеризации висмута с ростом температуры.

Изменение состава переохлажденного расплава после кристаллизации GeS , например на 70% по Ge, приводит к избыточному содержанию серы и увеличению соотношения $\text{Ge} : \text{S} = 1 : 1.83$. Представленные на рис. 6 химические потенциалы компонентов Ge, GeS и GeS_2 показывают тенденцию к кристаллизации лишь сульфида германия(IV). Весь висмут в данных условиях находится в расплаве, поэтому сравнение его химических потенциалов не приводится.

Следует отметить, что полученная из термодинамических расчетов информация о составе кристаллизующихся фаз подтверждает ранние исследования. Так, в работе [38] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) была изучена кинетика кристаллизации стеклообразующей системы $\text{GeS}_x\text{Bi}_{0.02}$ (рис. 7). При этом было установлено, что при содержании серы $x < 1.5$ с повышением температуры поочередно выделяются кристаллы GeS и GeS_2 . По мере увеличения содержания серы происходит одновременное сближение двух пиков и их смещение в сторону более высоких температур. При содержании серы

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования стекол, полученные в результате сопоставления энергии Гиббса

Состав стекла	$\Delta_f H^\circ(298.15)$, кДж/моль
$\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$	–90.6
$\text{GeS}_{1.35}\text{Bi}_{0.02}$	–112.2
$\text{GeS}_{1.4}\text{Bi}_{0.02}$	–114.5
$\text{GeS}_{1.6}\text{Bi}_{0.02}$	–147.5

$x \sim 1.5$ кристаллизационные пики сульфидов германия совмещаются в один, а при $x > 1.5$ кристаллизуется лишь GeS_2 .

Авторами [28] методом высокотемпературной рентгеновской дифракции было установлено, что при расстекловывании первым кристаллизуется GeS , а затем GeS_2 . При этом кристаллизация проходит не полностью – в образце сохраняется довольно значительное количество аморфной фазы (примерно 10% по массе).

Развитие данной методологии в применении к другим стеклообразующим системам позволит прогнозировать возможные продукты кристаллизации и определять температурный интервал их

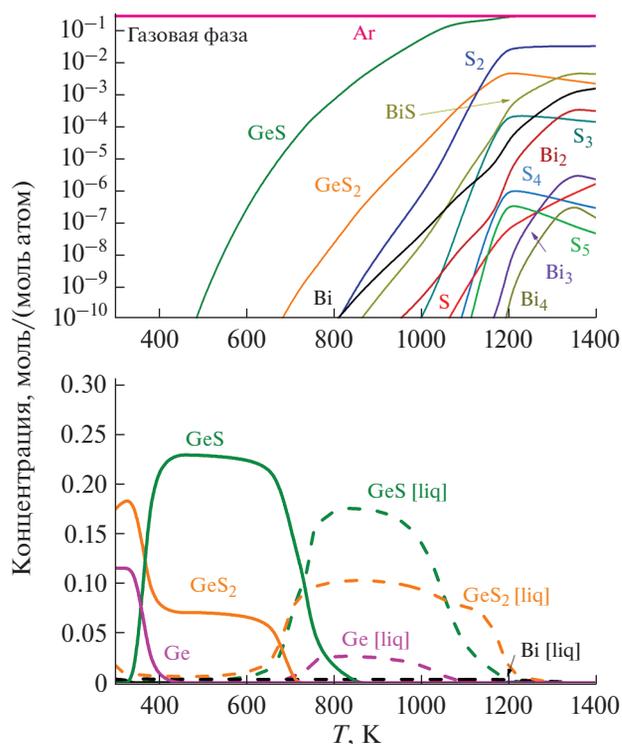


Рис. 4. Равновесный состав стекла $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$: отдельно кристаллизующиеся фазы и компоненты ассоциированного раствора (расплав).

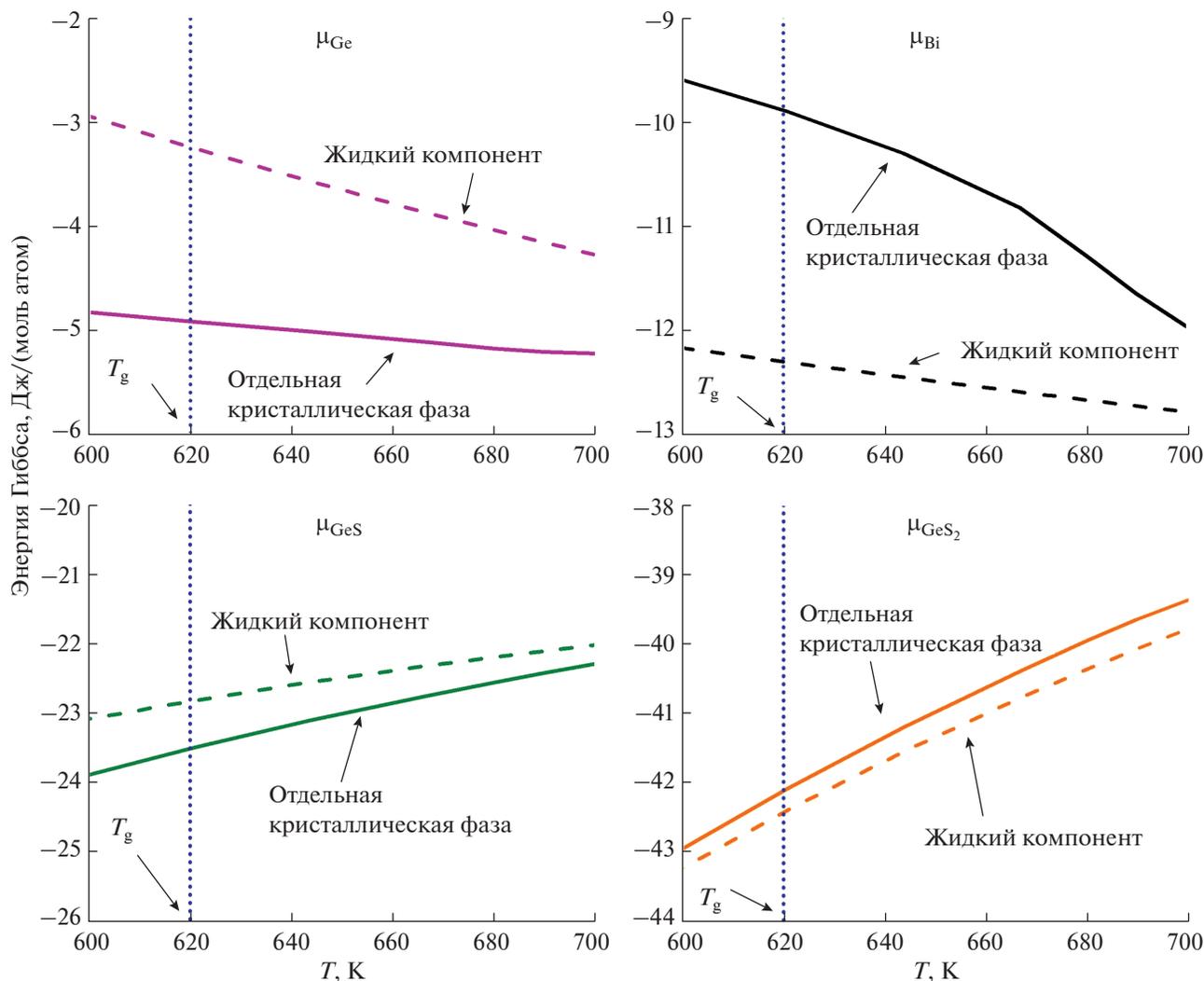


Рис. 5. Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$.

образования, а в ряде случаев выявлять тенденцию на возможную кластеризацию.

Заметим, что разность рассчитанных химических потенциалов компонента стеклообразующей системы в кристаллическом состоянии и состоянии переохлажденного расплава определяет так называемое пересыщение на кристаллизацию, которое является количественной основой термодинамического фактора кристаллизационного процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом минимизации энергии Гиббса с использованием ассоциированных растворов проведено моделирование конденсированных состояний стеклообразующей системы Ge-S-Bi , что позволило найти температурный интервал ее плавления, значение которого необходимо в ходе синтеза стекла при его гомогенизации.

Сопоставление химических потенциалов кристаллических компонентов и компонентов расплава, экстраполированных в область переохлажденного расплава, позволило определить термодинамический фактор (степень пересыщения на кристаллизацию) и предсказать кристаллизацию стекол в зависимости от их состава. В результате термодинамических расчетов установлено, что в стеклообразующей системе Ge-S-Bi кристаллизуются фазы моно- и дисульфида германия. Ранние исследования кинетики кристаллизации методом ДСК и данные рентгенофазового анализа подтверждают это.

Определены стандартные энтальпии образования стекол путем сопоставления их стандартных термодинамических функций, ранее полученных из калориметрических данных, с результатами расчета по ассоциативной модели, что позволило полностью термодинамически охарактеризовать стеклообразующую систему Ge-S-Bi .

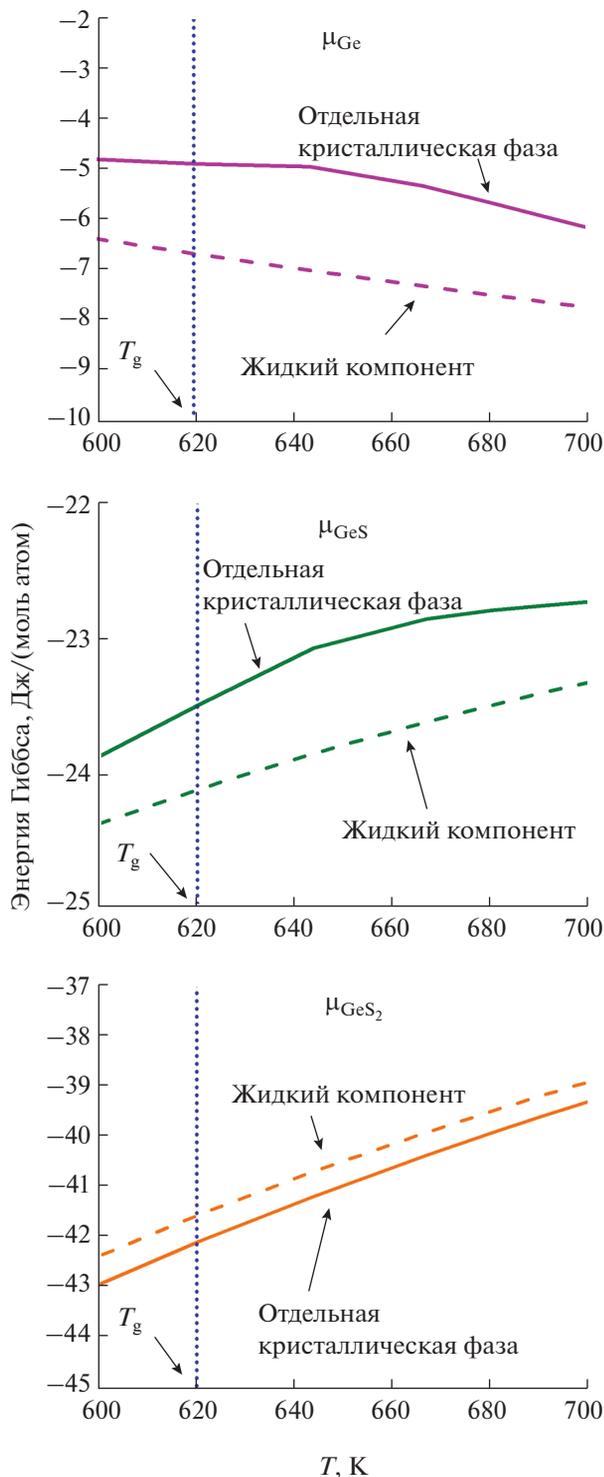


Рис. 6. Химические потенциалы жидких и кристаллических компонентов стекла $\text{GeS}_{1.25}\text{Bi}_{0.02}$ с учетом закристаллизовавшегося ранее $\text{Ge}_{0.7}\text{S}_{0.7}$ (соотношение $\text{Ge} : \text{S} = 1 : 1.83$).

Полученные данные способствуют выбору состава стекол GeS_xBi_y ($x = 1.25, 1.35, 1.4, 1.6$; $y = 0.02$), с одной стороны, максимально устойчи-

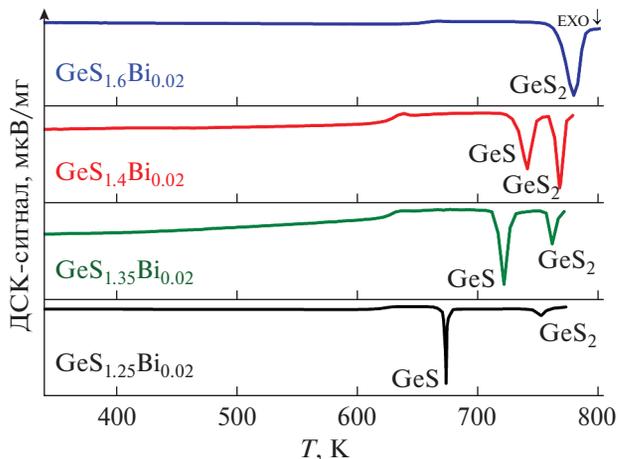


Рис. 7. Термограммы стекла GeS_xBi_y , полученные методом ДСК [38].

вых к кристаллизации, а с другой – с требуемой степенью окисления висмута и, таким образом, ускоряют разработку технологии получения перспективных для практики висмутсодержащих стекол и вытяжки из них волоконных световодов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90220.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

А.М. Кутын разработал методику термодинамического моделирования; М.В. Суханов синтезировал образцы стекол; К.В. Балужева и А.Д. Плехович проводили теоретические расчеты. К.В. Балужева, А.Д. Плехович и А.М. Кутын участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo H., Hou C., Gao F. et al. // Opt. Express. 2010. V. 18. P. 23275. <https://doi.org/10.1364/OE.18.023275>

2. He Y., Wang X., Nie Q. et al. // *Infrared Phys. Technol.* 2013. V. 60. P. 129.
<https://doi.org/10.1016/j.infrared.2013.04.008>
3. Dong G., Tao H., Xiao X. et al. // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 9632.
<https://doi.org/10.1007/s10853-007-1969-z>
4. Tang G., Xiong H., Chen W. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. P. 2463.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.060>
5. Simons D.R., Faber A.J., Waal H. // *Opt. Lett.* 1995. V. 20. P. 468.
<https://doi.org/10.1364/OL.20.000468>
6. Yan Q.Q., Shen C., Wang W. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93 № 11. P. 3539.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04072.x>
7. Plotnichenko V.G., Philippovskiy D.V., Sokolov V.O. et al. // *Opt. Mater. Express.* 2014. V. 4. P. 366.
<https://doi.org/10.1364/OME.4.000366>
8. Xu Y., Qi J., Lin Ch. et al. // *Chin. Opt. Lett.* 2013. V. 11. № 4. P. 041601.
<https://doi.org/10.3788/col201311.041601>
9. Dong G.P., Xiao X.D., Ren J.J. et al. // *Chin. Phys. Lett.* 2008. V. 25. P. 1891.
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/25/5/101>
10. Asha Bhat N., Sangunni K.S. // *Solid State Commun.* 2000. V. 116. P. 297.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(00\)00340-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(00)00340-9)
11. Zhang J., Li Y., Zhang C. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2020. V. 545. P. 120240.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120240>
12. Fernandes B.J., Ramesh K., Udayashankar N.K. // *Mater. Sci. Eng., B.* 2019. V. 246. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.05.030>
13. Belov G., Iorish V.S., Yungman V.S. // *Calphad.* 1999. V. 23. № 2. P. 173.
[https://doi.org/10.1016/S0364-5916\(99\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0364-5916(99)00023-1)
14. Bourago N.G. // *Proc. 7th Nordic Seminar on Computational Mechanics.* Trondheim: Norway, 1994. P. 48.
<https://doi.org/10.13140/2.1.3798.3520>
15. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
16. CHEMCAD, Chemstations, Inc., USA.
<https://www.chemstations.com/>
17. Aspen HYSYS, Aspen Technology, USA.
<https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-hysys>
18. Никонов К.С., Ильясов А.С., Бреховских М.Н. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. № 9. С. 1222.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20090123>
19. Piekarczyk W. // *J. Cryst. Growth.* 1981. V. 55. № 3. P. 543.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(81\)90113-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(81)90113-5)
20. Ezhov Yu.S. // *Russ. J. Phys. Chem., A.* 2008. V. 82. № 3. P. 487. [Ежов Ю.С. // *Журн. физ. химии.* 2008. Т. 82. № 3. С. 575.]
<https://doi.org/10.1007/s11504-008-3029-z>
21. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Kosinova M.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 6. P. 822. [Косыков В.И., Шестаков В.А., Косинова М.Л. // *Журн. неорган. химии.* 2018. Т. 63. № 6. С. 777.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618060153>
22. Goncharov O.Y., Kanunnikova O.M. // *Russ. J. Phys. Chem., A.* 2009. V. 83. № 12. P. 2007. [Гончаров О.Ю., Канунникова О.М. // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 12. С. 2205.]
<https://doi.org/10.1134/S0036024409120012>
23. Chromčíková M., Liška M., Macháček J. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2014. V. 401. P. 237.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.021>
24. Senin A.V., Kuznetsova O.V., Lykasov A.A. // *Russ. J. Phys. Chem., A.* 2006. V. 80. № 11. P. 1773. [Сенин А.В., Кузнецова О.В., Лыкасов А.А. // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 11. С. 1992.]
<https://doi.org/10.1134/S003602440611015X>
25. Cruz R.A., Romero S.A., Vargas R.M. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2005. V. 351. № 16–17. P. 1359.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.03.008>
26. Sha W. // *J. Alloys Compd.* 2001. V. 322. № 1–2. P. L17.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01258-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01258-0)
27. Sundman B., Jansson B., Andersson J.-O. // *Calphad.* 1985. V. 9. P. 153.
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(85\)90021-5](https://doi.org/10.1016/0364-5916(85)90021-5)
28. Iskhakova L.D., Ermakov R.P., Sukhanov M.V. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2015. V. 428. P. 132.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.021>
29. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во МГУ, 1987. 192 с.
30. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996–2000. Т. 1–3.
31. Binnewies M., Milke E. *Thermochemical Data of Elements and Compounds.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. 928 p.
<https://doi.org/10.1002/9783527618347>
32. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Вып. 1–10.
33. Robie R.A., Hemmingway B.S., Fisher J.R. // *U.S. Geol. Survey Bull.* 1978. V. 1452.
<https://doi.org/10.3133/b1452>
34. Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Balueva K.V. et al. // *Thermochim. Acta.* 2019. V. 673. P. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.01.027>
35. Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Balueva K.V. et al. // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 7. P. 706. [Кут'ин А.М., Плехович А.Д., Балуева К.В. и др. // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 7. С. 745.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168518070075>
36. Berdnikov V.I., Gudim Y.A. // *Steel Transl.* 2014. V. 44. № 9. P. 635. [Бердников В.И., Гудим Ю.А. // *Издв. вуз. Черная металлургия.* 2014. Т. 57. № 9. С. 29.]
<https://doi.org/10.3103/S0967091214090034>
37. Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Balueva K.V. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 509. P. 74.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.12.030>
38. Kut'in A.M., Plekhovich A.D., Sukhanov M.V. et al. // *Inorg. Mater.* 2019. V. 55. № 10. P. 1039. [Кут'ин А.М., Плехович А.Д., Суханов М.В. и др. // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 10. С. 110107.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168519080053>

β-ДИКЕТОНАТЫ И КАРБОКСИЛАТЫ МЕТАЛЛОВ (Gd, In, Nd, Zr) ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

© 2021 г. Г. Я. Новикова^а, *, В. П. Моргалюк^б, Е. А. Янович^а

^аИнститут ядерных исследований РАН, пр-т 60-летия Октября, 7а, Москва, 117312 Россия

^бИнститут элементорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

*e-mail: g-novikova@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2021 г.

После доработки 13.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

Исследованы β-дикетонаты и карбоксилаты металлов с целью их использования для создания элементсодержащих жидких органических сцинтилляторов. Изучено их влияние на световыход и прозрачность сцинтилляторов. Приведены спектры поглощения β-дикетонатов неодима и циркония, а также 3,5,5-триметилгексаноатов неодима и гадолиния. Исходя из световыходов сцинтилляторов с введенными β-дикетонатами и карбоксилатами сделан вывод, что при больших концентрациях β-дикетонатов высокие значения световыхода (50%) могут быть получены только при введении значительных количеств сцинтилляционных добавок (вплоть до 100 г/л). Изучен вопрос стабильности металлсодержащих сцинтилляторов, связанный со структурой введенных соединений, глубиной очистки всех компонентов сцинтиллятора и влиянием карбоксилатов и β-дикетонатов металлов на окислительные процессы алкилбензолов.

Ключевые слова: гадолиний, индий, неодим, цирконий, дипивалоилметанат, 3,5,5-триметилгексаноат, фторированные β-дикетонаты, световыход сцинтилляторов

DOI: 10.31857/S0044457X21080183

ВВЕДЕНИЕ

β-Дикетонаты и карбоксилаты металлов в комплексе с другими органическими лигандами в настоящее время широко применяются для создания эффективных люминесцентных материалов [1–4], в которых органические компоненты усиливают люминесценцию за счет так называемого “антенного эффекта” [5].

Особенно большой интерес вызывают комплексы β-дикетонатов металлов, которые в силу своей летучести и высокой стабильности используются в качестве прекурсоров для получения пленок и покрытий методом MOCVD [6, 7].

В последнее время β-дикетонаты и карбоксилаты металлов нашли новое применение в области нейтринной физики для введения металлов в жидкие органические сцинтилляторы, предназначенные для исследования свойств нейтрино [8]. Так, для увеличения эффективности регистрации реакторных антинейтрино в сцинтиллятор вводится гадолиний, изотопы которого (^{157,155}Gd) имеют очень высокое сечение захвата нейтрона [9]. Для регистрации солнечных нейтрино хорошо подходит изотоп индия (¹¹⁵In [10]).

Изотопы неодима (¹⁵⁰Nd [11]) и циркония (⁹⁶Zr [12]) являются кандидатами для поиска двойного безнейтринного β-распада, регистрация которого очень важна для изучения новых свойств нейтрино и определения его массы.

В решении каждой из этих задач есть общая проблема, стоящая перед химиками, – необходимость подбора металлсодержащих комплексов, достаточно липофильных для хорошей растворимости в жидком органическом сцинтилляторе и не ухудшающих его основные характеристики: световыход и прозрачность.

Как показала многолетняя практика, одними из лучших соединений, подходящих для этой цели, являются карбоксилаты и β-дикетонаты металлов. Например, в проекте LENS (Low Energy Neutrino Spectroscopy), целью которого было создание In-содержащего жидкого органического сцинтилляционного детектора, двумя группами химиков параллельно были разработаны сцинтилляторы на основе ацетилацетоната (In(AA)₃) [13] и 2-метилвалериата индия (In(2MVA)₃) [14]. Характеристики двух составов сцинтилляторов были измерены на специально созданном прототипе сцинтилляционного детектора [15].

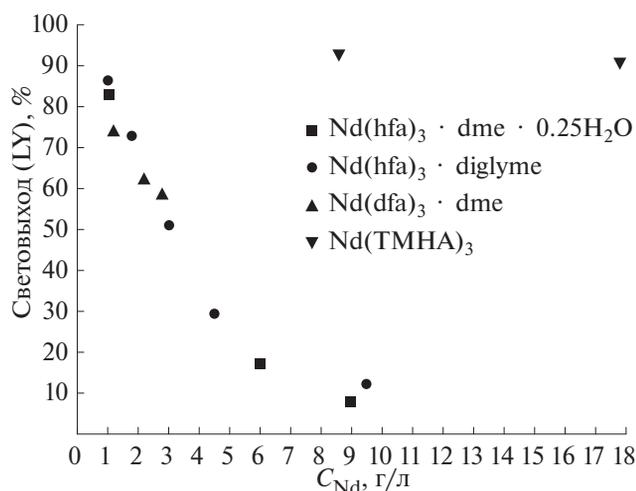


Рис. 1. Зависимость световыхода сцинтиллятора (LY, %) от концентрации неодима.

При разработке Gd-содержащих сцинтилляторов для проекта Double Chooz (для регистрации реакторных антинейтрино) были проведены исследования, связанные с синтезом и очисткой дипивалоилметаната гадолия [16], и одновременно в другой лаборатории для этих целей была изучена серия карбоксилатов Gd [17].

В настоящее время в мире выполняется несколько полномасштабных экспериментов, в которых используется как дипивалоилметанат гадолия (Double Chooz [18, 19], Nucifer [20], Stereo [21]), так и 3,5,5-триметилгексаноат гадолия в растворителе ЛАБ (RENO [22], Daya Bay [23], NEOS [24], Neutrino-4 [25]). Гадолийсодержащие сцинтилляторы могут применяться не только для фундаментальных исследований, но и для прикладных задач, в частности, для контроля работы ядерных реакторов [20, 26]. В большинстве случаев, за исключением поиска так называемых “стерильных” нейтрино [21, 24, 25], для успешной работы Gd-содержащих сцинтилляторов достаточно иметь небольшую концентрацию по металлу (~0.1%).

При создании неодим- и цирконийсодержащих сцинтилляторов задача усложняется тем, что они нацелены на поиск крайне редкого вида распада, поэтому концентрация металлов в сцинтилляторе должна быть как можно более высокой. Однако при высоких концентрациях введенные комплексы металлов в большей степени будут влиять на ключевые характеристики сцинтиллятора.

Цель настоящей работы — исследование влияния β-дикетонатов и карбоксилатов металлов Gd, Nd, In, Zr на световойход жидкого органического сцинтиллятора при высоких концентрациях по металлу, а также стабильности сцинтилляторов с

введенными β-дикетонатами и карбоксилатами металлов.

СВЕТОВОХОД СЦИНТИЛЛЯТОРОВ С ВВЕДЕННЫМИ β-ДИКЕТОНАТАМИ И КАРБОКСИЛАТАМИ МЕТАЛЛОВ

Световойход является важной характеристикой, которая во многом определяет чувствительность (энергетическое разрешение) сцинтилляционного детектора. В связи с этим главная задача химиков при введении в сцинтиллятор новых соединений заключается в том, чтобы свести к минимуму их негативное влияние на световойход. Для этого прежде всего необходимо понять, что является причиной уменьшения световыхода при введении в сцинтиллятор β-дикетонатов и карбоксилатов металлов.

Известно [27], что летучесть β-дикетонатов металлов зависит от концевых групп используемых β-дикетонатов. Из них наиболее летучими являются те, в которые введены электроотрицательные атомы фтора. Представляет интерес исследовать влияние наличия атомов фтора в молекуле β-дикетонатов на световойход сцинтилляторов. Для этого был измерен световойход сцинтилляторов с введенными в него β-дикетонатами неодима с разным количеством атомов фтора и дополнительными лигандами с разным количеством мостиковых атомов кислорода. С этой целью были изучены следующие хелатные комплексы неодима(III): $Nd(hfa)_3 \cdot dme \cdot 0.25H_2O$, $Nd(hfa)_3 \cdot diglyme$, $Nd(dfa)_3 \cdot dme$, где hfa — 1,1,1,5,5,5-гексафтор-2,4-пентандион (гексафторацетилацетон), dfa — 1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-декафтор-3,5-гептандион, dme — 1,2-диметоксиглан (глим) и $diglyme$ — 1-метокси-2-[2-(1-метоксиэтокси)]этан (диглим), синтез и свойства которых описаны в работе [28]. Световойход (LY) измеряли по методике, представленной в работе [29], и рассчитывали в процентах от эталонного незагруженного сцинтиллятора (растворитель — псевдокумол (РС), сцинтилляционная добавка — 2-(4-бифенилил)-5-фенилоксазол (ВРО), 2 г/л). Найденная зависимость световыхода от концентрации используемых фторированных β-дикетонатных комплексов неодима представлена на рис. 1. Для сравнения на том же рисунке приведены значения световыхода сцинтиллятора, полученные при использовании 3,5,5-триметилгексаноата неодима ($Nd(TMHA)_3$) [29].

Из рис. 1 видно, что световойход фторированных β-дикетонатов неодима с разным содержанием фтора в β-дикетонатах (гексафторацетилацетон и декафторацетилацетон) и разным содержанием кислорода в дополнительных лигандах (глим и диглим) практически одинаковый (в пределах 5%-ной ошибки измерений) и

Таблица 1. Световойход сцинтиллятора с введенным $Zr(DPM)_4$ в зависимости от концентрации Zr и ВРО

Концентрация, г/л		Световойход, %
Zr	ВРО	
1.25	4.5	64
1.25	9.0	78
2.5	4.5	47
2.5	9.0	62
5.0	3.0	20
5.0	6.0	30
5.0	9.0	36

зависит только от концентрации неодима. Световойход сцинтиллятора с введенными β -дикетонатами неодима имеет высокие значения (>60%) только при концентрациях по металлу не более 2 г/л, в то время как при введении 3,5,5-триметилгексаноата неодима высокий световойход возможен вплоть до концентрации ~60 г/л.

По-видимому, природа самого металла не оказывает сильного влияния на световойход сцинтиллятора. Так, при исследовании β -дикетонатов циркония [30] было обнаружено, что световойход сцинтиллятора имеет достаточно высокие значения только при малых концентрациях циркония. Для примера в табл. 1 представлены значения световойхода при использовании дипивалоилметаната циркония $Zr(DPM)_4$ (растворитель РС, сцинтилляционная добавка ВРО, световойход приведен в процентах от незагруженного сцинтиллятора).

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что хороший световойход (>60%) получается только при концентрации Zr не более 2.5 г/л. Видно, что световойход сцинтиллятора увеличивается с ростом концентрации сцинтилляционной добавки, в данном случае ВРО.

При создании индийсодержащих сцинтилляторов с использованием ацетилацетоната было установлено, что хороший световойход достигается только в случае очень высокой концентрации сцинтилляционной добавки ВРО. В работе [31] показано, что при концентрации индия 4.7% в анизоле световойход 51% получается только в том случае, когда концентрация ВРО достигает 100 г/л. Причем при использовании другой сцинтилляционной добавки – РРО (2,5-дифенилоксазол) световойход составляет всего 19%. При добавлении к РРО вторичной сцинтилляционной добавки *bis*-MSB световойход немного увеличивается (световойход считали относительно стандартного сцинтиллятора ВС-505 (Saint-Gobain Crystals)).

В последней работе проекта ZICOS [32] приведено значение световойхода $48.7 \pm 7.1\%$ (по отношению к ВС-505) при следующем составе сцинтиллятора: растворитель – анизол, концентрация РРО 5%, концентрация вторичной добавки РОРОР 0.2%, загруженность соединения циркония 10%, при этом концентрация указана по соединению циркония, а не по металлу, в пересчете на цирконий она составляет 1.36%. В качестве соединения циркония использовали *тетраakis*(изопропилацетоацетат) циркония $Zr(i-Prac)_4$, структурно близкий β -дикетонатам, у которого одной из концевых групп является изопропоксигруппа $-OCH(CH_3)_2$.

Все найденные в литературе данные по световойходу сцинтилляторов с введенными β -дикетонатами и карбоксилатами при большой концентрации по металлу приведены в табл. 2 (для удобства все концентрации приведены в г/л). Световойход рассчитан в процентах к незагруженному сцинтиллятору.

Из табл. 2 видно, что при стандартной концентрации сцинтилляционных добавок (2–4 г/л) высокий световойход (65–70%) получается лишь при использовании карбоксилатов металлов. При вы-

Таблица 2. Световойход сцинтилляторов с введенными β -дикетонатами и карбоксилатами металлов

Образец		Растворитель	Концентрация по металлу, г/л	Сцинт. добавка	Концентрация сцинт. добавки, г/л	Световойход, %
β -дикетонаты	$In(AA)_3$	Анизол	47	ВРО	100	51 [31]
				РРО	100	19 [31]
				РРО + <i>bis</i> -MSB	100 + 0.5	35 [31]
	$Zr(i-Prac)_4$	Анизол	13.6	РРО	50	48.7 [32]
	$Zr(DPM)_4$	РС	5	ВРО	9	36 [30]
	$Nd(hfa)_3 \cdot dme \cdot 0.25H_2O$	РС	6	ВРО	2	17 [28]
	$Nd(hfa)_3 \cdot diglyme$	РС	4.5	ВРО	2	29 [28]
Карбоксилаты	$[In(OH)_{2.2}(2MVA)_{0.8}]_n$	РС	54	ВРО	4	70 [15]
	$Nd(TMHA)_3$	РС	58	ВРО	3	65 [29]

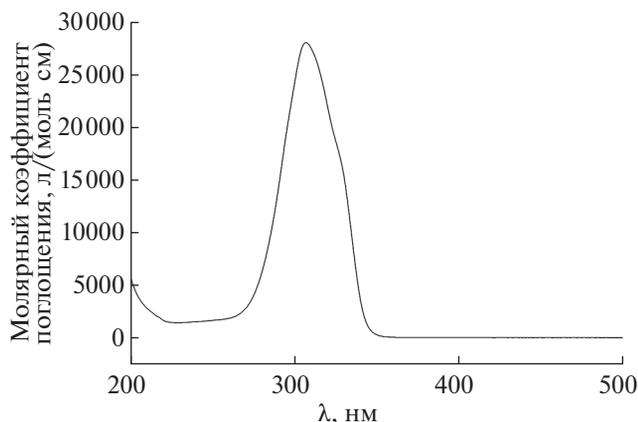


Рис. 2. UV/VIS-спектр поглощения $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ в гексане.

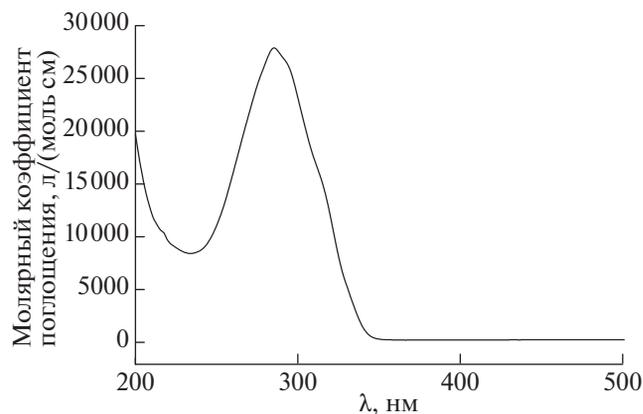


Рис. 3. UV/VIS-спектр поглощения $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ в гексане.

сокой концентрации β-дикетонатов металлов достаточно хороший световыход (~50%) может быть достигнут только при нетипично высокой концентрации сцинтилляционных добавок (50–100 г/л).

В табл. 2 не приведены карбоксилаты и β-дикетонаты гадолиния, так как для тех задач, где используется Gd-содержащий сцинтиллятор, как было сказано выше, достаточно иметь небольшую концентрацию по металлу (0.1%), а при таких концентрациях и карбоксилаты, и β-дикетонаты незначительно влияют на световыход. Хотя для поиска “стерильных” нейтрино высокая концентрация гадолиния желательна, поэтому в экспериментах, где применяется карбоксилат гадолиния, концентрация гадолиния составляет 0.5% [24], а где β-дикетонаты — достигает всего 0.2% [20, 21]).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ β-ДИКЕТОНАТОВ И КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ

Принято считать [33], что на первом этапе энергия регистрируемой в сцинтилляторе частицы поглощается молекулами органического растворителя, которые затем передают ее путем безызлучательного и радиационного механизма специально подобранным сцинтилляционным добавкам-люминофорам (PPO, ВРО и др.). Люминофоры (в ряде случаев с добавкой сместителя спектра (shifter) типа РОРОР или bis-MSB) испускают свет в области, наиболее чувствительной для используемых фотоприемников (фотоэлектронные умножители (ФЭУ)).

Введенные в сцинтиллятор β-дикетонаты металлов, как было показано в предыдущем разделе, в значительно большей степени уменьшают световыход сцинтиллятора по сравнению с карбок-

силатами, и важно понять, что является причиной этого различия.

Для этого следует оценить способность β-дикетонатов и карбоксилатов металлов к поглощению света.

Исследования спектров поглощения β-дикетонатных комплексов неодиима ($\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$) и циркония ($\text{Zr}(\text{DPM})_4$) в гексане (рис. 2 и 3) показали, что они обладают очень высокой поглощающей способностью в области 250–350 нм. Молярный коэффициент экстинкции обоих комплексов в максимуме поглощения практически одинаковый и равен 28000 л/(моль см) (максимум поглощения $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ находится при 307 нм, а $\text{Zr}(\text{DPM})_4$ — при 285 нм). Из литературных данных [31] известно, что максимум поглощения ацетилацетоната индия в циклогексане также находится при 285 нм, а молярный коэффициент экстинкции составляет 14000 л/(моль см). Вероятно, сдвиг максимума поглощения комплекса $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ в более длинноволновую область по сравнению с другими β-дикетонатами обусловлен влиянием добавки — диглима, который наряду с фторированным β-дикетоном входит в координационную сферу иона неодиима. В спектре комплекса $\text{Nd}(\text{hfa})_3 \cdot \text{dme}$ максимум поглощения находится при 303 нм, а молярный коэффициент экстинкции составляет примерно столько же — 28000 л/(моль см).

Наиболее часто используемая в экспериментах сцинтилляционная добавка PPO имеет максимум поглощения при той же длине волны 303 нм, а ее молярный коэффициент экстинкции в максимуме еще больше, чем у β-дикетонатов, и равен 37500 л/(моль см). У ВРО молярный коэффициент экстинкции в максимуме (320 нм) еще больше — 45000 л/(моль см) [31]. Поэтому при малых концентрациях β-дикетонатов сцинтилляционные добавки (при стандартных концентрациях 2–4 г/л)

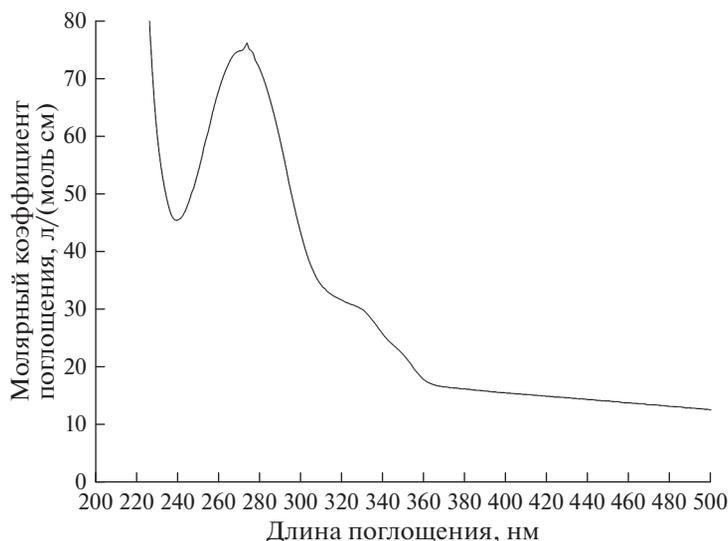


Рис. 4. UV/VIS-спектр поглощения Gd(TMHA)₃ в гексане.

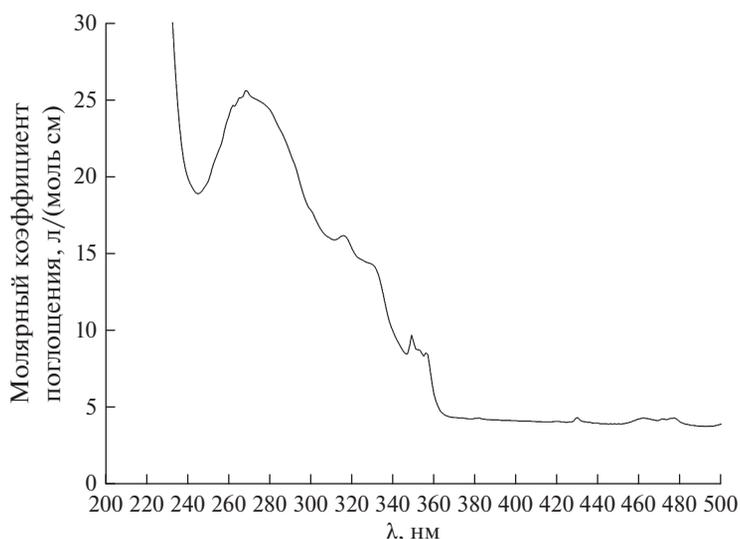


Рис. 5. UV/VIS-спектр поглощения Nd(TMHA)₃ в гексане.

справляются с перехватом энергии от молекул растворителя, но при увеличении концентрации β -дикетонаты начинают конкурировать со сцинтилляционными добавками и световыход сцинтиллятора резко снижается, как это показано на рис. 1.

Карбоксилаты металлов обладают гораздо меньшей способностью поглощать свет по сравнению с β -дикетонатами. На рис. 4 представлен спектр 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния (Gd(TMHA)₃), синтезированного в работе [34], а на рис. 5 — спектр аналогичного комплекса неодима (Nd(TMHA)₃), синтезированного в работе [35].

Из спектров поглощения 3,5,5-триметилгексаноатов гадолиния и неодима в гексане (рис. 4 и 5) видно, что молярные коэффициенты экстинкции исследуемых карбоксилатов металлов практически на 3 порядка меньше, чем у β -дикетонатных комплексов, а их максимумы сдвинуты в коротковолновую область. Молярный коэффициент экстинкции карбоксилата гадолиния в максимуме поглощения (максимум 274 нм, коэффициент экстинкции 76.2 л/(моль см)) немного больше, чем у соответствующего комплекса неодима (максимум 268 нм, коэффициент экстинкции 25.6 л/(моль см)). Очевидно, это связано с тем, что линия поглощения иона гадолиния (272.8 нм)

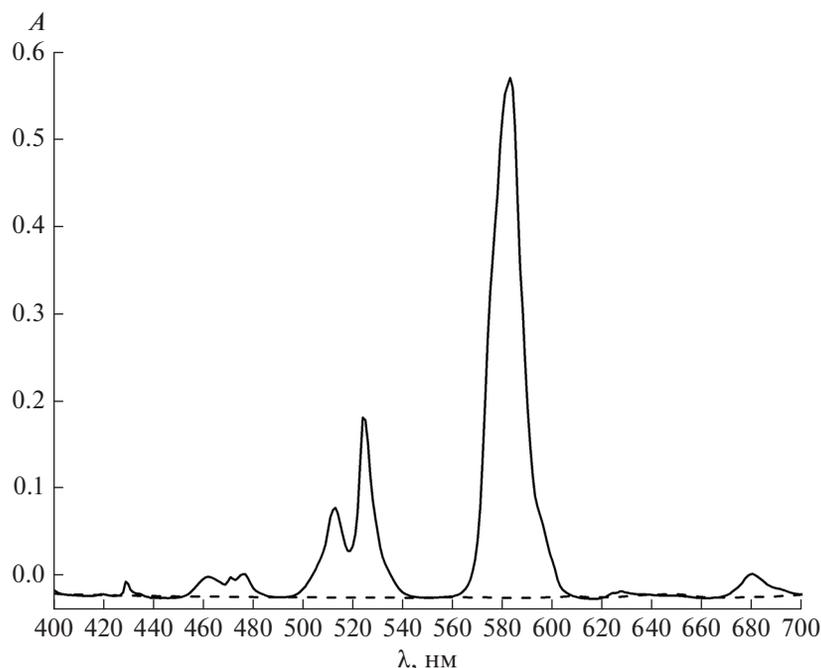


Рис. 6. UV/VIS-спектры поглощения 0.005 М растворов в ЛАБе: $Gd(TMHA)_3$ (пунктир) и $Nd(TMHA)_3$ (сплошная линия).

находится в области поглощения комплекса $Gd(TMHA)_3$.

Ион неодима, в отличие от иона гадолиния, имеет много полос поглощения в длинноволновой области спектра, что можно видеть из рис. 6, где представлены спектры поглощения 0.005 М растворов 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния и неодима в ЛАБе.

В спектре раствора $Nd(TMHA)_3$ в ЛАБе (рис. 6) имеется полоса поглощения с максимумом при 430 нм, попадающая в область высокой чувствительности ФЭУ, что следует учитывать при оценке прозрачности Nd-содержащих сцинтилляторов.

Таким образом, исходя из спектрофотометрических исследований растворов β-дикетонатов и карбоксилатов металлов можно сделать вывод, что одной из причин уменьшения световых выходов сцинтилляторов с введенными β-дикетонатами является их успешная конкуренция со сцинтилляционными добавками за перехват света от молекул растворителя, так как β-дикетонаты имеют высокий молярный коэффициент экстинкции в той же области, что и сцинтилляционные добавки.

Однако следует принимать во внимание и безызлучательный механизм передачи энергии от молекул растворителя к молекулам введенных β-дикетонатов. Об этом говорит тот факт, что попытки выбрать соединения и растворители таким образом, чтобы спектр поглощения β-дикетоната металла не перекрывался со спектром испускания выбранного растворителя, не привели к по-

ложительным результатам. Так, в работе [36] $Zr(i-Prac)_4$ был выбран потому, что его спектр поглощения в гексане (максимум при 240 нм) сдвинут влево относительно спектра испускания растворителя анизол (максимум при 271 нм). Однако сами авторы в дальнейшем [37] показали, что в более полярном растворителе анизол спектр $Zr(i-Prac)_4$ сдвигается в более длинноволновую область и его максимум находится при 278 нм. $Zr(i-Prac)_4$ имеет такие же тенденции к поглощению света, как и β-дикетонаты, и высокий световых выходов только при очень больших концентрациях сцинтилляционной добавки РРО (табл. 2).

Авторы [31] предположили, что световых выходов сцинтиллятора должен увеличиться, если спектр испускания растворителя не будет перекрываться со спектром поглощения ацетилацетоната индия, и использовали вместо анизол 1,4-диметоксибензол, у которого максимум испускания находится при 321 нм (в более длинноволновой области по сравнению с анизолом). Однако и в этом случае улучшения световых выходов не наблюдалось.

Вероятно, в случае с β-дикетонатами металлов большое значение имеет безызлучательный способ передачи энергии, при котором молекулы β-дикетонатов напрямую могут перехватывать энергию возбуждения молекул растворителя. Очевидно, это связано с тем, что по сравнению с анионами карбоновых кислот β-дикетонаты в большей степени экранируют центральный ион металла и вместе с ним образуют циклическую ше-

стиченную структуру с делокализованными электронами, подобную структуре ароматических углеводородов. Если ароматические углеводороды, поглотив энергию, затем испускают ее в виде фотонов (известно, что с повышением концентрации ароматических молекул в базовом растворителе сцинтиллятора возрастает его световыход), то β -дикетонаты при высокой поглощающей способности релаксируют в растворе без испускания света.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ

Стабильность, т.е. сохранение характеристик сцинтиллятора со временем, особенно важна для металлсодержащих сцинтилляторов, предназначенных для регистрации редких событий.

Деградация сцинтиллятора может происходить как за счет изменения структуры введенных комплексов металлов, так и за счет образования продуктов окисления алкилбензолов, спектр поглощения которых сдвинут в более длинноволновую область по сравнению с исходными алкилбензолами.

Известно, что алкилбензолы, входящие в состав базового растворителя, подвержены процессам окисления, а липофильные соли металлов, вводимые в сцинтиллятор, могут выступать в роли катализаторов процессов окисления. Так, при исследовании влияния 3,5,5-триметилгексаноата гадолиния на процессы окисления изопропилбензола (ИПБ) было показано [38], что в присутствии этой соли возрастает скорость накопления продуктов окисления ИПБ (гидропероксида кумола, ацетофенона и диметилфенилкарбинола), что отрицательно сказывается на прозрачности раствора и, как следствие, ведет к снижению световыхода.

При исследовании β -дикетонатов циркония [30] было показано, что спустя некоторое время в спектрах их растворов в псевдокумоле появляются дополнительные пики в более длинноволновой области, которые, очевидно, можно связать с продуктами окисления растворителя, но это требует более подробных исследований.

С точки зрения стабильности очень важно учитывать природу самих металлов. При использовании соединений гадолиния и неодима следует помнить, что они относятся к f -элементам и вследствие этого имеют высокое координационное число. При образовании β -дикетонатов и карбоксилатов этих элементов задействованы только шесть координационных связей, и для придания большей стабильности и устойчивости в координационную сферу иона-комплексобразователя необходимо вводить дополнительные

лиганды. В случае синтеза карбоксилатов металлов в качестве дополнительных лигандов может быть использован избыток карбоновой кислоты [34, 35], а в случае синтеза β -дикетонатов хорошо подходят глимы и диглимы [28]. Дополнительный растворитель тетрагидрофуран, который используется в экспериментах Double Chooz [14, 15], Nucifer [16] и Stereo [17], на наш взгляд, также играет роль дополнительного лиганда по отношению к дипивалоилметанату гадолиния.

Следует также использовать разветвленные основные лиганды, например, дипивалоилметанаты оказываются более стабильными по сравнению с ацетилацетонатами [30].

Большое значение для стабильности металлсодержащих сцинтилляторов имеет глубокая очистка всех компонентов от примесей. Например, в экспериментах RENO [39] и Daya Bay [40] использовали один и тот же растворитель ЛАБ и одно и то же соединение гадолиния 3,5,5-триметилгексаноат гадолиния, тем не менее наблюдалась разная скорость деградации Gd-содержащего сцинтиллятора. Одной из важных характеристик стабильности сцинтиллятора является длина ослабления света, которая характеризует прозрачность жидкого сцинтиллятора. Например, в эксперименте RENO [39] за ~4 года прозрачность упала в 2 раза. В другом аналогичном эксперименте Daya Bay [40] стабильность сцинтиллятора была значительно выше и уменьшение длины ослабления света составило 1.3% в год.

Возможным объяснением такого различия в уровне стабильности для Gd-содержащего жидкого органического сцинтиллятора одинакового состава является более глубокая очистка всех химических реагентов, используемых при создании сцинтиллятора Daya-Bay [40]. Так, применение тонкопленочной вакуумной дистилляции 3,5,5-триметилгексановой кислоты позволило уменьшить в ~2 раза поглощение света в области спектральной чувствительности используемых фотоэлектронных умножителей.

Показано, что оптические свойства (световыход и прозрачность) сцинтиллятора значительно улучшаются после дополнительной очистки (дистилляция и рекристаллизация) добавки PPO, а также после очистки от возможных окрашенных примесей (в основном соединений железа) исходной соли хлорида гадолиния $GdCl_3 \cdot H_2O$ [40, 41].

Сублимация как эффективный метод получения чистых веществ, в отличие от карбоксилатов, может быть использована для очистки комплексов β -дикетонатов металлов. При этом процедура сублимации может быть встроена в технологическую цепочку растворения β -дикетоната в органическом растворителе на стадии приготовления сцинтиллятора. В реакторном эксперименте Double Chooz сублимационная очистка β -дике-

тоната гадолия позволила увеличить прозрачность растворов примерно в два раза [42].

При создании In-содержащих сцинтилляторов обнаружено, что поглощение света в сцинтилляторе при использовании свежезогазанного ацетилацетоната индия намного ниже, чем при использовании незогазанного, это может быть связано с удалением органических примесей и железа, которое, как было найдено, содержалось в исходном хлориде индия [13].

Для создания сцинтилляторов, нацеленных на поиск редких распадов, особенно важна очистка используемых соединений от радиоактивных элементов (U, Th, ⁴⁰K), которая в случае использования β-дикетонатов также может осуществляться методом сублимации непосредственно перед введением их в сцинтиллятор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При всех достоинствах β-дикетонатов металлов (стабильность, высокая летучесть) существенным их недостатком с точки зрения использования для создания металлосодержащих сцинтилляторов является снижение световыхода сцинтиллятора при повышении концентрации металла. Достаточно высокий световыход (~50%) может быть достигнут только при использовании нетипично высоких для сцинтилляторов концентраций сцинтилляционных добавок PPO, BPO (50–100 г/л).

При использовании карбоксилатов металлов в сцинтилляторах высокий световыход (65–70%) сохраняется вплоть до концентрации по металлу (50–60 г/л), причем при обычной загрузке сцинтилляционных добавок BPO (2–4 г/л).

Вероятно, разница в световыходах сцинтилляторов с введенными β-дикетонатами и карбоксилатами обусловлена различием в структурах этих соединений: β-дикетонаты обладают структурой, подобной ароматическим углеводородам, но в отличие от последних, хорошо поглощая энергию возмущения, далее релаксируют в растворах сцинтилляторов без излучения света.

Для стабильной работы сцинтиллятора важна глубокая очистка от примесей всех компонентов сцинтиллятора: растворителя, сцинтилляционных добавок, выбранных комплексов металлов. Свойства β-дикетонатов, а именно высокая термическая устойчивость по сравнению с карбоксилатами, позволяют использовать метод сублимации для очистки от органических и неорганических примесей (железа и др.), а также радиоактивных элементов. Применение сублимационной очистки дает возможность оптимизировать технологический процесс приготовления металлосодержащего жидкого органического сцинтиллятора.

Следует также учитывать, что как карбоксилаты, так и β-дикетонаты металлов могут являться катализаторами процессов окисления алкилбензолов, поэтому при создании металлосодержащих сцинтилляторов особенно важна очистка растворителя не только от растворенного в нем кислоты, но и от кислородсодержащих примесей, образовавшихся в нем во время транспортировки и хранения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ФГБУН “Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН” (ИНЭОС РАН).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФИ № 17-12-01331-П.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chikineva T.Yu., Koshelev D.S., Medvedko A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 2. P. 170. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020057>
2. *Kang J., Zaen R., Park K. et al.* // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. № 9. P. 6129. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00838>
3. *Каплин В.С., Копылов А.С., Зархина Т.С. и др.* // Оптика и спектроскопия. 2020. № 7. С. 869. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.07.49555.30-20>
4. *Kuzmina N.P., Eliseeva S.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 1. P. 73. <https://doi.org/10.1134/S0036023606010141>
5. *Weissman S.I.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 214. <https://doi.org/10.1063/1.1723709>
6. *Sysoev S.V., Kuzin T.M., Zelenina L.M. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620050241>
7. *Mishra S., Daniele S.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 8379. <https://doi.org/10.1021/cr400637c>
8. *Agostiny M. et al.* (Borexino Collaboration) // Nature. 2020. V. 587. P. 577. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2934-0>
9. *Ajmi A., Tanaka T., Hagiwara K. et al.* // PoS ICHEP. 2018. V. 340. <https://doi.org/10.22323/1.340.0120>
10. *Raghavan R.S.* // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. P. 259.

11. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Veresnikova A.V. et al.* // Phys. Part. Nucl. 2019. V. 82. № 2. P. 89. <https://doi.org/10.1134/S1063778819020029>
12. *Fukuda Y., Kamei Y., Narengerile et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1342 P. 012093. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1342/1/012093>
13. *Buck C., Hartmann F.X., Schonert S., Schwan U.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 258. № 2. P. 255263. <https://doi.org/10.1023/A:1026273318339>
14. *Danilov N.A., Krylov Yu.S., Tsvadze A.Yu. et al.* // Radiochem. 2008. V. 50. № 3. P. 274.
15. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Gurentsov V.I. et al.* // Instrum. Exp. Techn. 2010. V. 53. P. 513. <https://doi.org/10.1134/S002044121004007X>
16. *Abe Y. et al.* (Double Chooz Collab.) // J. High Energy Phys. 2014. V. 2014. P. 86. [https://doi.org/10.1007/JHEP10\(2014\)086](https://doi.org/10.1007/JHEP10(2014)086)
17. *Danilov N.A., Tsvadze A.Yu., Krylov Yu.S. et al.* // Radiochem. 2007. V. 49. № 3. P. 281. <https://doi.org/10.1134/S1066362207030137>
18. *De Kerret H.* (Double Chooz Collaboration) // Nature Phys. 2020. V. 16. № 5. P. 558. <https://doi.org/10.1038/s41567-020-0831-y>
19. *Aberle C., Buck C., Gramlich B. et al.* // JINST. 2012. V. 7. Art. P06008. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/7/06/P06008>
20. *Boireau G. et al.* (Nucifer Collaboration) // Phys. Rev. D. 2016. V. 93. Art. 112006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.93.112006>
21. *Buck C., Gramlich B., Lindner M. et al.* // JINST. 2019. V. 14. Art. P01027. <https://doi.org/10.1088/1748-0221/14/01/P01027>
22. *Kim S.-B.* // Part. Phys. Pros. 2015. V. 265–266. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.nuclphysbps.2015.06.024>
23. *An F.P. et al.* (Daya Bay Collab.) // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. Art. 171803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.171803>
24. *Ko Y.J., Kim B.R., Kimet J.Y. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 118. № 12. Art. 121802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.121802>
25. *Serebrov A.P., Samoilo R.M.* // JETP Lett. 2020. V. 112. P. 199. <https://doi.org/10.1134/S0021364020160122>
26. *Gromov M.B., Lukyanchenko G.A., Novikova G.Ya. et al.* // Physics of Particles and Nuclei. 2017. V. 48. № 6. P. 981. <https://doi.org/10.1134/S1063779617060193>
27. *Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В.* Тензисметрическое изучение летучих β-дикетонатов металлов. Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. 120 с.
28. *Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 12. P. 1564. <https://doi.org/10.1134/S0036023618120045>
29. *Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A.* // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. № 4. P. 533. <https://doi.org/10.1134/S0020441217030162>
30. *Bezrukov L.B., Novikova G.Ya., Yanovich E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 421. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030037>
31. *Buck C., Hartmann F.X., Lasserre T. et al.* // J. Lumin. 2004. V. 106. P. 57. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(03\)00134-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(03)00134-0)
32. *Fucuda Y., Anza D., Kamei Y. et al.* // ZICOS – Neutrinoless Double Beta Decay experiment using Zr-96 with an organic liquid scintillator. The XXI International Conference on Neutrino Physics and Astrophysics (Neutrino 2020) 22 June–2 July. <https://indico.fnal.gov/event/19348/sessions/15287/>
33. *Birks J.B.* The Theory and Practise of Scintillation Counting. Pergamon Press. Oxford, 1964. 662 p. E-book: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-01791-4>
34. *Novikova G.Ya., Bakulina N.I., Vologzhanina A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 2. P. 257. <https://doi.org/10.1134/S0036023616020157>
35. *Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Янович Е.А.* // Препринт1427/2016 ИЯИ РАН.
36. *Fukuda Y., Moriyama S., Ogawa I.* // Nucl. Instr. and Methods A. 2013. V. 732. P. 397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2013.06/043>
37. *Fukuda Y., Narengerile, Obata A. et al.* // Ryohei journal or publication title Bulletin of Miyagi University of Education. 2015. V. 49. P. 109. <http://id.nii.ac.jp/1138/00000410/>
38. *Novikova G.Ya., Solovyova M.V., Yanovich E.A.* // Phys. Part. Nucl. 2020. V. 83. № 1. P. 75. <https://doi.org/10.1134/S106377882001010X>
39. *Kim H.S. et al.* (RENO Collab.) // arXiv: 1609.09483v1[physics.ins-det] 29 Sep. 2016.
40. *Beriguete W., Cao J., Ding Y. et al.* // Nucl. Instrum. Methods, A. 2014. V. 763. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.05.119>
41. *Yeh V., Cumming J.B., Hans S., Yahn R.L.* // Nucl. Instrum. Methods, A. 2010. V. 618. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.02.124>
42. *Buck C., Yeh M.* // arXiv: 1608.04897 V1 [physics.ins-det] 17 aug. 2016.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3.017;54.31

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ СИСТЕМЫ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ [Yb–TZP] И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАТИОНАМИ КАЛЬЦИЯ

© 2021 г. Л. И. Подзорова^а, *, А. А. Ильичева^а, В. Е. Кутузова^а, В. П. Сиротинкин^а,
О. С. Антонова^а, А. С. Байкин^а, А. А. Коновалов^а, О. И. Пенькова^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ludpodzorova@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 24.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

На основе порошков базовых составов 20 и 50 мол. % корунда и тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттербия (3 мол. %) [3Yb–TZP], модифицированных 1 мол. % СаО, синтезированных гидролизным золь-гель методом, получены керамические композиционные материалы с плотностью не ниже 98.5% от теоретического значения. Использование катиона иттербия для стабилизации тетрагонального диоксида циркония приводит к образованию двух форм ZrO₂ с разной тетрагональной симметрией. Введение СаО в изучаемые составы обуславливает возрастание содержания фазы твердого раствора ZrO₂, близкого по структуре к кубической форме, что определяет более низкие значения прочности модифицированных композитов по сравнению с композитами базовых составов.

Ключевые слова: золь-гель, фазообразование, микроструктура, гексаалюминат, прочность

DOI: 10.31857/S0044457X21080225

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные керамические материалы обладают комплексом положительных свойств (высокие температуры эксплуатации, прочность, коррозионная и радиационная устойчивость) и находят применение в различных областях [1–4]. Керамические композиты системы оксида алюминия и твердых растворов на основе тетрагонального диоксида циркония благодаря присутствию последнего имеют повышенную устойчивость к хрупкому разрушению и показатель трещиностойкости (K_{Ic}) от 6 до 10 [5–7]. Биоинертность и биосовместимость таких композитов определили их успешное применение в медицине [8–10]. Однако проблема повышения устойчивости к хрупкому разрушению (трещиностойкости) оксидных керамических композитов остается актуальной, поскольку определяет надежность их применения, в особенности при изготовлении имплантатов для эндопротезирования в травматологии и ортопедической медицине.

Для дополнительного повышения трещиностойкости материалов используют включение в состав частиц иного габитуса, отличного от габитуса основного компонента. Механизм повышения надежности керамики связан с затратой

энергии на переориентацию распространения микротрещин, возникающих при силовых нагрузках. Для реализации эффекта дисперсионного упрочнения используют введение извне различных компонентов: волокон, углеродных нанотрубок, кристаллитов β -Si₃N₄ и гексаалюминатов (CaAl₁₂O₁₉, SrAl₁₂O₁₉, BaAl₁₂O₁₉, LaAl₁₁O₁₈), кристаллизующихся в виде длинных призм [11–14]. При этом наиболее рациональным является получение частиц путем формирования *in situ* в процессе термических преобразований исходной шихты керамических материалов.

В наших работах [15–17] показано формирование *in situ* в композитах системы Al₂O₃–[Ce–TZP], модифицированной катионами магния, кальция и стронция, фаз сложных гексаалюминатов и определено их влияние на микроструктуру и механические характеристики композитов.

В работах [18–21] рассмотрены композиты системы Al₂O₃–[Y–TZP], включающие гексаалюминат стронция SrAl₁₂O₁₉, присутствие которого оказывает положительное влияние на трещиностойкость. Такие материалы предлагаются и применяются для изготовления имплантатов ортопедической медицины [10, 22].

Известно, что в организме человека находится около 300 мг стронция и свыше 1 кг кальция. При этом указывается, что избыток стронция может приводить к заболеваниям. В связи с этим возникает вопрос: не лучше ли упрочнять керамику медицинского назначения гексаалюминатом кальция? Гексаалюминаты кальция и стронция кристаллизуются в виде длиннопризматических зерен, имеют близкие параметры кристаллических ячеек: $a = 0.556$, $c = 2.1968$ нм (SrAl_2O_9); $a = 0.5536$, $c = 2.1825$ нм (CaAl_2O_9) и могут выполнять функцию дисперсионного упрочнения.

При практическом применении керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного в тетрагональной форме оксидом иттрия [3Y-TZP], выяснилось, что при длительном нахождении *in vivo* наблюдается деградация прочностных свойств, при этом композиты системы Al_2O_3 -[3Y-TZP] имеют большую стабильность механических характеристик при нахождении в биосреде [3, 23]. Учитывая полученные нами ранее результаты [24, 25], свидетельствующие о большей устойчивости в биосреде керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттербия, для разработки композитного материала принимается система на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттербия, и корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Цель настоящей работы – изучение возможности формирования фазы гексаалюмината кальция при модифицировании катионами кальция составов системы Al_2O_3 -[3Yb-TZP] и ее влияния на механические характеристики композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассмотрены композиты базовых составов (мол. %¹) 20 и 50% Al_2O_3 , остальное – тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный катионами иттербия (3%) [3Yb-TZP], а также составы, модифицированные 1% CaO, количество которого брали по аналогии с составами, рассмотренными в работах [16, 17], где показано, что для образования сложного гексаалюмината кальция в системе Al_2O_3 -[Ce-TZP] достаточно 1% CaO.

Прекурсоры исходных порошков синтезировали гидролизным золь-гель методом при одновременном осаждении компонентов. Гидрогели осаждали из смеси 1 М растворов солей ZrOCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ по методике, изложенной в публикациях [15–17]. Исходные реактивы имели степень чистоты “х. ч.”. Гелеобразные осадки высушивали при температуре 180°C, затем ксерогели термообработывали при 950°C.

¹ Далее везде мол. %.

Экспериментальные образцы обозначали по содержанию Al_2O_3 и кальция: 20Al, 20AlCa, 50Al и 50AlCa.

Порошки компактировали методом полусухого прессования на гидравлическом прессе при удельном давлении 200 МПа.

Спекание компактов порошков проводили в режиме непрерывного нагрева в печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде при изотермической выдержке в течение 1 ч при температурах 1550–1650°C. Относительную плотность и пористость композитов определяли согласно ГОСТ 2409-2014.

Удельную поверхность синтезированных порошков оценивали с помощью метода БЭТ (анализатор TriStar-3000).

Качественный анализ фазового состава образцов проводили на дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным детектором D/teX фирмы Rigaku (Япония), CuK_α -излучение, никелевый фильтр, интервал углов $2\theta = 22^\circ$ – 65° с шагом сканирования 0.02° . Идентификацию фаз проводили по банку рентгенометрических данных PDF2. Параметры элементарных ячеек фаз ZrO_2 рассчитывали по программе Celref, для этого использовали отражения (101), (002), (110), (112), (200), (103), (211) и (202).

Исследования поверхности композитов проводили на растровом сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II SBU в режиме обратно отраженных электронов (BSE).

Керамические аншлифы были подготовлены по стандартной технологии, включающей шлифование и полирование алмазными пастами различной дисперсности. Термическое травление образцов проводили при температуре на 100°C ниже температуры спекания с выдержкой в течение 15 мин.

Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба в соответствии с ГОСТ Р 57749-2017, используя испытательную машину Instron 5581. Трещиностойкость (параметр K_{Ic}) рассчитывали, используя величину максимальной нагрузки при изгибе образцов с предварительно нанесенными надрезами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термический анализ ксерогелей изучаемых составов 20Al и 50Al показал, что вид кривых ДСК и потерь массы для этих составов в температурной области от 20 до 500°C близок, обусловлен эффектами, связанными с удалением водных радикалов, количество которых коррелирует с концентрацией гидроксида алюминия. Данный факт иллюстрирует рис. 1, где представлены результаты ДСК и массопотери составов 50Al и 20Al.

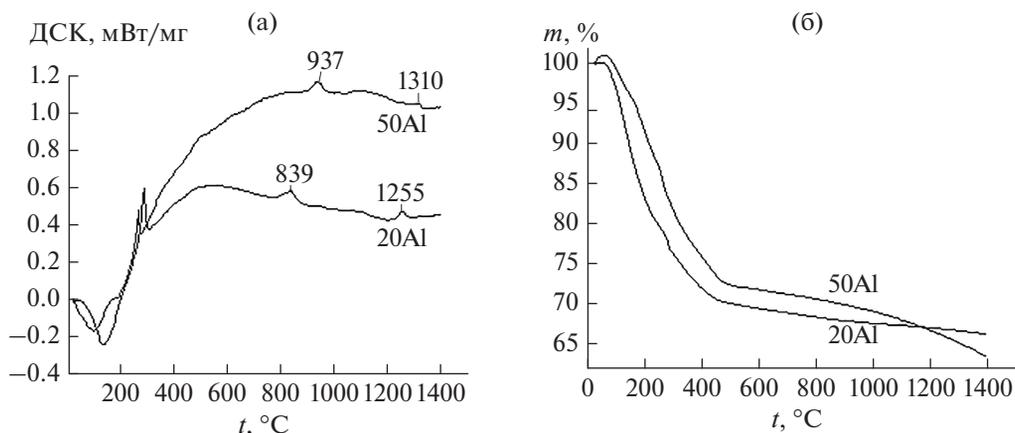


Рис. 1. Термограммы ксерогелей 50Al и 20Al: а – ДСК; б – массопотери.

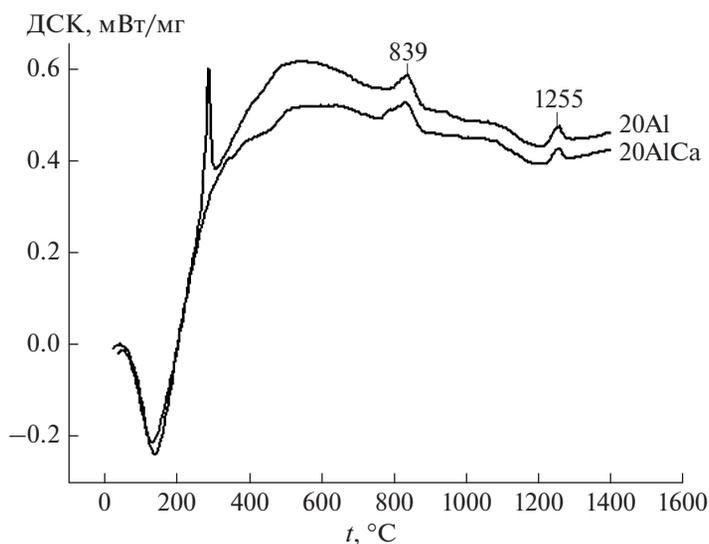


Рис. 2. Кривые ДСК образцов 20Al и 20AlCa.

Повышение содержания оксида алюминия определяет сдвиг экзоэффектов, отвечающих кристаллизации твердых растворов на основе ZrO_2 , в структуру которых входят катионы Yb^{3+} и Al^{3+} , в более высокую температурную область – от 839 к 937°C, а экзоэффектов, соответствующих формированию стабильной формы оксида алюминия-корунда, – от 1255 к 1310°C. Введение 1% CaO не оказывает существенного влияния на расположение экзоэффектов, обусловленных кристаллизацией твердого раствора на основе ZrO_2 , что иллюстрирует рис. 2, на котором в качестве примера приведены в наложении термоэффекты составов 20Al и 20AlCa.

Полученные после термообработки при 950°C исходные порошки состава 20Al, 20AlCa, 50Al, 50AlCa имеют высокую дисперсность, величина которой коррелирует с содержанием аморфизиро-

ванной фазы оксида алюминия, что отражено в табл. 1.

После спекания заготовок при оптимальных температурах получены образцы композитов с открытой пористостью не более 0.06% (табл. 2).

Таблица 1. Размерные характеристики порошков

Показатель	Образец			
	20Al	20AlCa	50Al	50AlCa
$S_{уд} \pm 1, м^2/г$	33	30	52	54
$\Phi \pm 1, нм$	32	35	23	22

Примечание. $S_{уд}$ – удельная поверхность, Φ – размер индивидуальных частиц.

Таблица 2. Характеристики композитов, полученных после спекания

Показатель	Образец			
	20Al	20AlCa	50Al	50AlCa
$T_{\text{сп}} \pm 10, ^\circ\text{C}$	1590	1590	1640	1640
$P_{\text{откр}} \pm 0.01, \%$	0.00	0.00	0.06	0.05
$\rho_{\text{теор}} \pm 0.001, \text{г/см}^3$	5.750	5.752	5.025	5.001
$\rho_{\text{отн}} \pm 0.001, \text{г/см}^3$	5.670	5.690	4.990	4.950

На дифрактограммах образцов композитов 20Al, 20AlCa, 50Al и 50AlCa основной фазой определяется T-ZrO₂ (рис. 3).

Соотношение интенсивностей рефлексов, отвечающих фазам $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZrO₂, не соответствует их количественному соотношению в составах из-за существенного различия массовых коэффициентов поглощения (μ) [26].

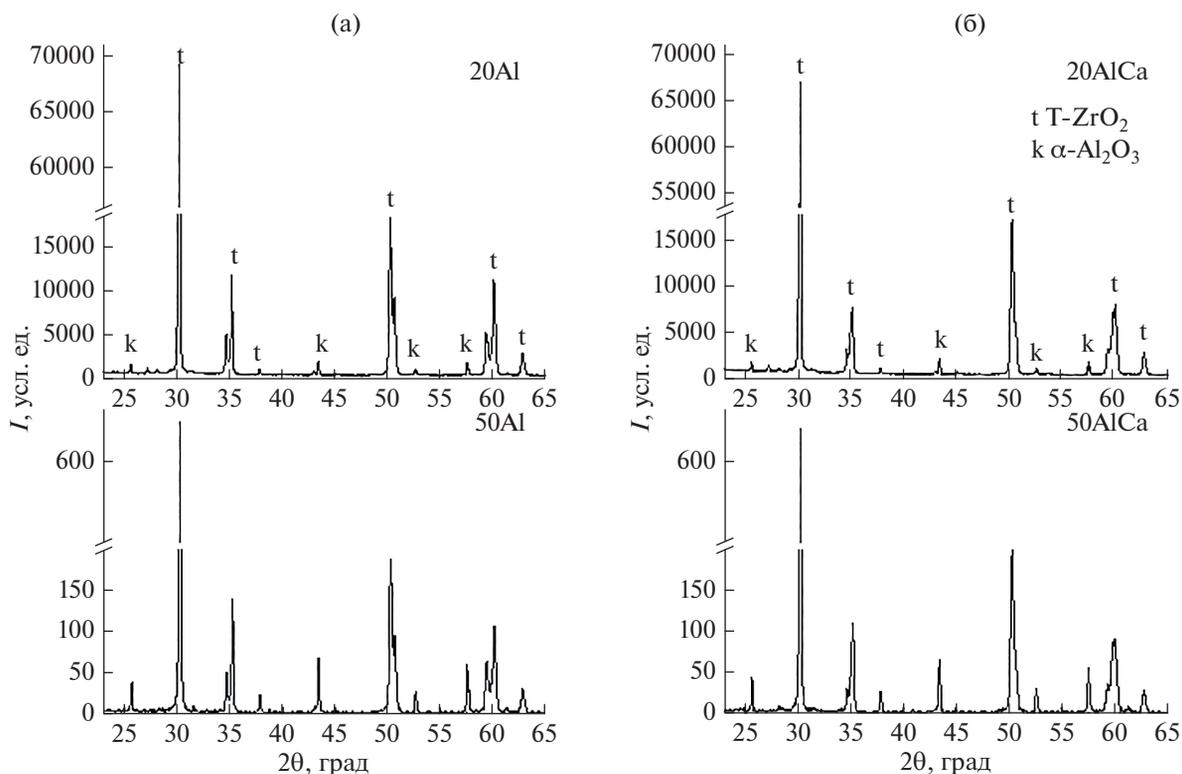
В композитах 50AlCa и 20AlCa ожидается малое количество фазы гексаалюмината кальция, в связи с этим необходимо детально рассмотреть дифрактограммы в области углов $2\theta = 33^\circ\text{--}37^\circ$, где находятся основные рефлексы CaAl₁₂O₁₉ (согласно карточке PDF2 038-0470). На рис. 4 представлены фрагменты дифрактограмм образцов 50AlCa и 20AlCa при этих углах.

Как видно из фрагментов дифрактограмм, идентифицировать фазу гексаалюмината кальция не удалось, по-видимому, из-за ее малого количества, находящегося ниже чувствительности прибора, или ее отсутствия.

Фазовый состав композитов находит отражение в микроструктуре. При съемке на сканирующем электронном микроскопе поверхности композитов зерна, отвечающие более легким алюмо-содержащим фазам, будут темными, а зерна диоксида циркония как более тяжелые – светлыми. Базовые композиты 20Al и 50Al состоят из фаз корунда и диоксида циркония, соответственно микроструктура представлена зернами двух типов: глобулярные белые – диоксид циркония, квази-ромбоэдрические зерна – корунд (рис. 5а, 5б).

При анализе нескольких зон микроструктуры композитов 20AlCa и 50AlCa, представленных на рис. 5в, 5г, длиннопризматические зерна, характерные для кристаллитов гексаалюминатов, не наблюдаются. Однако следует иметь в виду, что существует некоторая вероятность их малочисленного присутствия в других зонах, что должно положительно сказаться на механических параметрах композитов. В табл. 3 приведены результаты определения прочности при статическом изгибе и трещиностойкости композитов.

Несмотря на высокую плотность всего ряда исследованных композитов, достигнутую при спекании, модифицированные композиты име-

**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов 20Al и 50Al (а), 20AlCa и 50AlCa (б).

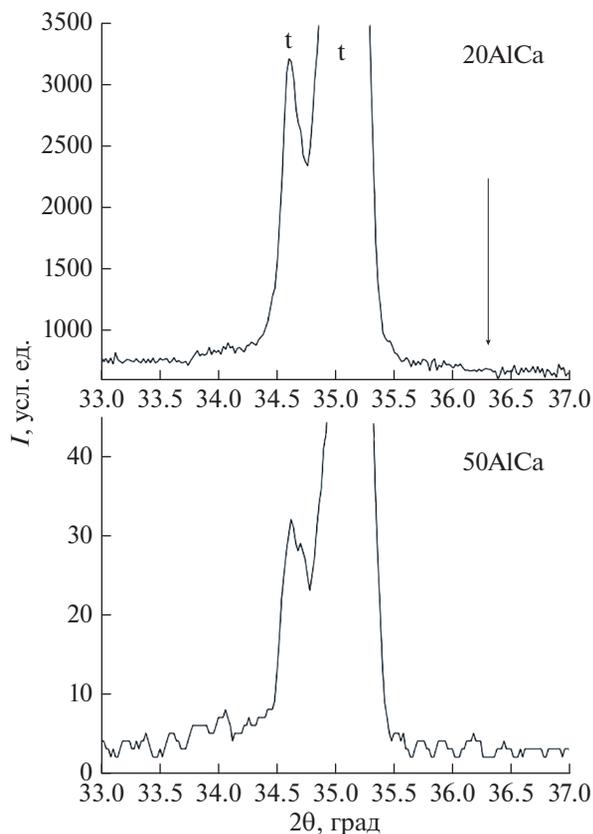


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов в области углов 33°–37° (стрелкой показано расположение пика 100%-ной интенсивности $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$).

ют более низкие значения прочности при изгибе и трещиностойкости по сравнению с композитами базовых составов. Такая тенденция прослеживается и для композитов с матрицей диоксида циркония (20AlCa) и матрицей корунда (50AlCa). Этот факт свидетельствует о том, что в композитах не произошло формирования гексаалюмината кальция.

В работе [27] показано, что введение CaCO_3 от 0.5 до 13 мас. % в состав системы Al_2O_3 –[3Y–TZP] позволило сформировать гексаалюминат кальция, однако не привело к существенному увеличению механических характеристик материалов. Максимальное значение трещиностойкости, полученное при введении 1 мас. % CaCO_3 , составляет 6.3 МПа м^{1/2}.

Таблица 3. Прочностные характеристики композитов

Композит	ρ , %	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	K_{1c} , МПа м ^{1/2}
20Al	99.1	900	10.0
20AlCa	98.5	650	8.7
50Al	99.0	520	9
50AlCa	99.0	420	6.4
Δ	± 0.1	± 50	± 0.5

Ранее нами было показано, что модифицирование катионами щелочноземельных элементов (Mg, Ca и Sr) системы $\text{Zr}[\text{Ce}]\text{O}_2$ – Al_2O_3 позволило сформировать в соответствующих композитах трехзерновую микроструктуру, включающую сложную длиннопризматические зерна, отвечающие сложным гексаалюминатам. Присутствие этих фаз оказывает различное влияние на прочностные характеристики композитов, что обусловлено различиями в структуре полученных гексаалюминатов. Для интерпретации вхождения катионов кальция, стронция и магния в структуру гексаалюминатов было использовано сравнение со структурой известной природной формы минерала хибонита $(\text{CeCa})(\text{MgAlTi})_{12}\text{O}_{19}$: $a = 0.5588$, $c = 2.237$ нм [15, 17, 28].

Учитывая вышесказанное, следует более подробно рассмотреть фазовые преобразования, происходящие в системе Al_2O_3 –[3Yb–TZP]–CaO, и уточнить, в какую структуру встроились катионы кальция.

С помощью рентгеноструктурных исследований установлено образование двух форм ZrO_2 с тетрагональной симметрией: t и t' , которые характеризуются одной и той же пр. гр. $P4_2/nmc$, но отличаются большим или меньшим искажением от идеальной кубической флюоритной ячейки и, соответственно, имеют различную склонность к полиморфным превращениям [29]. Вследствие этого возможно допущение о вхождении катионов кальция в какую-либо из структур диоксида циркония. Для оценки предположения рассмотрим конфигурацию рефлексов в области углов $2\theta = 34^\circ$ – 35° , которые характеризуют степень тетрагональности фазы диоксида циркония.

Представленное на рис. 6 наложение пиков и расчет параметров кристаллических ячеек (табл. 4) подтверждают наше предположение о формировании двух типов твердых растворов. Следует отметить рост содержания фазы твердого раствора, близкого по структуре к кубической форме, при введении катиона кальция, что оказывает негативное влияние на прочностные характеристики композитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы высокодисперсные порошки составов 20 и 50 мол. % Al_2O_3 , остальное – тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный катионами иттербия (3%) [3Yb–TZP], и модифицированные 1 мол. % CaO. На их основе получены керамические композиционные материалы с плотностью не ниже 98.5% от теоретического значения, фазовый состав которых представлен корундом и твердым раствором тетрагонального диоксида циркония. Обнаружено, что введение 1 мол. % CaO в изучаемые составы не обеспечивает формирования гексаалюмината кальция и соответственно повышения прочностных параметров композитов.

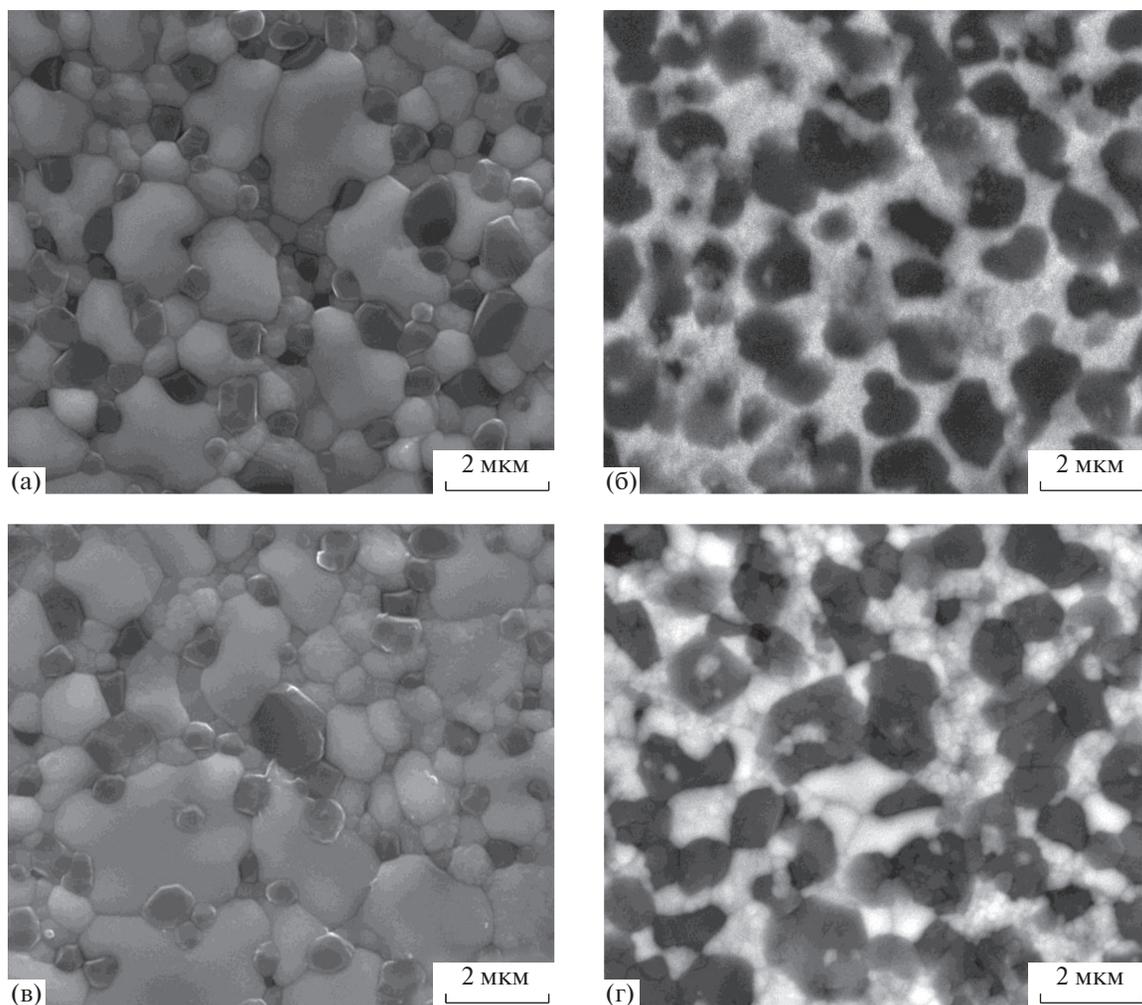


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности композитов 20Al (а), 50Al (б), 20AlCa (в), 50AlCa (г).

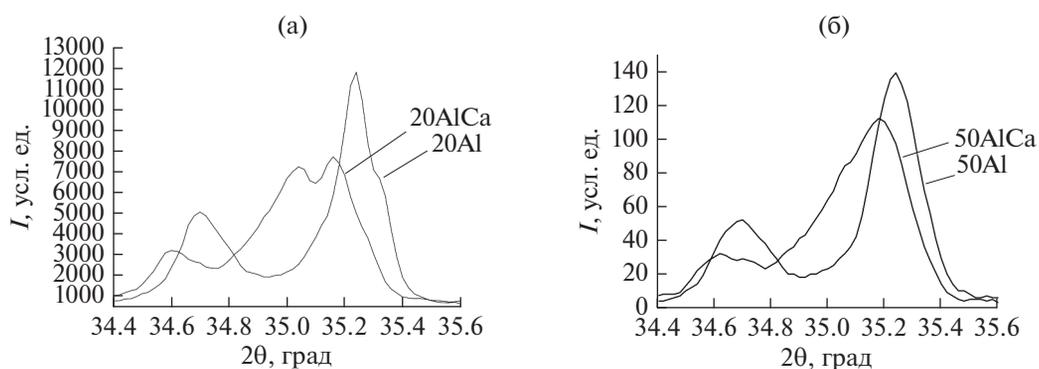


Рис. 6. Фрагменты дифрактограмм в наложении образцов 20Al и 20AlCa (а), 50Al и 50AlCa (б).

Установлено, что использование катиона иттербия (3%) для стабилизации тетрагонального диоксида циркония приводит к образованию двух форм ZrO_2 с тетрагональной симметрией: t и t' , которые характеризуются одной и той же пр. гр. $R4_2/nmc$, но отличаются бóльшим или меньшим

искажением (c/a_f) от идеальной кубической флюоритной ячейки, соответственно, $c/a_f = 0.015$ – 0.017 и 0.005 – 0.008 .

Показано, что присутствие катионов кальция обуславливает рост содержания фазы твердого раствора ZrO_2 , близкого по структуре к кубиче-

Таблица 4. Расчет параметров кристаллических ячеек ZrO₂

Состав	Содержание фаз, об. %	Параметры ячейки, Å	c/a_f	$V, \text{Å}^3$
ZrO ₂ , 3% Yb ₂ O ₃	$t = 58$	$a = 3.6042, c = 5.1748$	1.015	67.2220
	$t' = 42$	$a = 3.6149, c = 5.1549$	1.008	67.3617
ZrO ₂ , 3% Yb ₂ O ₃ , 1% CaO, 50% Al ₂ O ₃	$t = 41$	$a = 3.6030, c = 5.1838$	1.017	67.2948
	$t' = 59$	$a = 3.6193, c = 5.1441$	1.005	67.3876

ской форме, что определяет более низкие значения прочности при изгибе и трещиностойкости модифицированных композитов в сравнении с композитами базовых составов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по госзаданию № 075-00328-21-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.
2. Vildanova M.F., Nikolskaia A.B., Kozlov S.S. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2019. V. 484. № 2. P. 36. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846712-715>
3. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 9. P. 1901. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
4. Folomeikin Y.I., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 934. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070088>
5. Zhang F., Li L.F., Wang E.Z. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 12417. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.081>
6. Zhuravlev V.D., Komolikhov Y.I., Ermakova L.V. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 8005. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.204>
7. Malka I.E., Danelska A., Kimmel G. // Mater. Today: Proceedings. 2016. V. 3. № 8. P. 2713. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.06.018>
8. Piconi C., Maccaro G., Muratori F. // Key Eng. Mater. 2005. V. 284–286. P. 979. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.284-286.979>
9. Chevalier J., Taddei P., Gremillard L. et al. // J. Mat. Behavior Biomedical Mat. 2011. V. 4. P. 303. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.10.010>
10. Chevalier J., Liens A., Revero H. et al. // Am. Ceram. Soc. 2019. V. 103. № 3. P. 1482. <https://doi.org/10.1111/jace.16903>
11. Melk L., Roa J.J., Garcia-Marro F. et al. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 2. P. 2453. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.060>
12. Lyapunova E.A., Grigoriev M.V., Skachkov A.P. et al. // PNRPU Mech. Bull. 2015. № 4. P. 308. <https://doi.org/10.15593/perm.mech/2015.4.18>
13. Kleebe H.-J., Pezzotti G., Ziegler G. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 7. P. 1857. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02009.x>
14. Lee S.J., Chun S.Y., Lee C.H. // J. Mater. Letters. 2004. V. 58. P. 2646. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.036>
15. Podzorova L.I., Shvorneva L.I., Il'icheva A.A. et al. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. № 4. P. 376. <https://doi.org/10.1134/S0020168513030163>
16. Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Pen'kova O.I. et al. // Glass Ceram. 2017. V. 74. № 5–6. P. 204. <https://doi.org/10.1007/s10717-017-9962-8>
17. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Кутузова В.Е. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. 2019. № 4/5. С. 8.
18. Naga S.M., Elshaer M., Awaad M. et al. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 232. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.055>
19. Belousova N., Veselov S., Cherkasova N. et al. // Appl. Mech. Mater. 2015. V. 788. P. 246.
20. Черкасова Н.Ю., Батаев А.А., Веселов С.В. и др. // Письма о материалах. 2019. Т. 9. № 2. С. 179. <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-179-184>
21. Kern F., Gadow R. // J. Ceram. Sci. Tech. 2011. V. 2. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.4416/JCST2010-00019>
22. <https://www.ceramtec.com/ceramic-materials/mixed-dispersion-ceramics/>
23. Гветадзе Р.Ш., Дьяконенко Е.Е., Лебедево И.Ю. // Стоматология. 2016. Т. 95. № 6. С. 51. <https://doi.org/10.17116/stomat201695651-60>
24. Подзорова Л.И., Титов С.А., Ильичева А.А. и др. // Материаловедение. 2015. № 7. С. 52.
25. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А. и др. // Перспективные материалы. 2017. № 2. С. 27.
26. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961. С. 782.
27. Zahirani A., Zhwan S., Mani M. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 4. P. 6211. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.076>
28. Podzorova L.I., Sirovinkin V.P., Il'icheva A.A. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 5. P. 454. <https://doi.org/10.1134/S0020168518050102>
29. Borik M.A., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E. et al. // Phys. Solid St. 2013. V. 55. № 8. P. 1690. <https://doi.org/10.1134/S1063783413080052>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 669.295:621.785:669.179

СОЗДАНИЕ БАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМИЧЕСКОЙ
И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ
ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР В ДВУХФАЗНЫХ
ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ

© 2021 г. С. В. Скворцова^а, О. Н. Гвоздева^{а, *}, А. В. Шалин^а, А. С. Степушин^а, С. М. Сарычев^а

^аМосковский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
Волоколамское ш., 4, Москва, 125993 Россия

*e-mail: gon7133@mail.ru

Поступила в редакцию 27.02.2021 г.

После доработки 24.03.2021 г.

Принята к публикации 27.03.2021 г.

Проведен анализ влияния изотермической выдержки при нагреве в воздушной атмосфере и напыления нитрида в вакууме на закономерности формирования оксидных и нитридных покрытий на титановом сплаве ВТ6. Изучена кинетика их растворения при последующем высокотемпературном вакуумном отжиге. Показан принцип работы оксида и нитрида в качестве “барьерного” покрытия при создании однонаправленной градиентной структуры с помощью термоводородной обработки. Установлено, что создание на поверхности мелкодисперсной структуры путем термоводородной обработки позволяет повысить до 40.5 ед. HRC ее твердость по сравнению с твердостью сердцевины (33.5 ед. HRC).

Ключевые слова: титановый сплав, градиентная структура, оксид, нитрид, водород

DOI: 10.31857/S0044457X21080274

ВВЕДЕНИЕ

Как правило, формирование структуры и свойств полуфабрикатов происходит в процессе их деформационной и последующей термической обработки. При этом по комплексу механических свойств такая структура не всегда удовлетворяет требованиям, предъявляемым к изделиям, поэтому необходимо проводить дополнительную обработку [1–3]. Например, в изделиях, испытывающих при эксплуатации циклические или динамические нагрузки, необходимо поверхностное преобразование структуры, при котором происходит плавный переход от одного типа структуры на поверхности к другому типу в центре [4–7]. Одним из инновационных способов создания таких структур является термоводородная обработка, основанная на обратимом легировании водородом [8–11]. Благодаря различной диффузионной подвижности атомов водорода и основных легирующих элементов на поверхности полуфабриката или изделия создается мелкодисперсная структура, а в сердцевине сохраняется неизменная пластинчатая структура. В работах [12–15] была показана возможность применения термоводородной обработки для поверхностного формирования структуры полуфабриката. Это поз-

волило в два раза увеличить предел выносливости материала по сравнению с литым состоянием, при этом ударная вязкость снизилась всего на 15%. Но для изделий, испытывающих динамические нагрузки, необходимо создание поверхностных однонаправленных градиентных структур, что требует временной защиты остальных сторон полуфабриката от проникновения водорода [1, 2, 7, 16].

Оксидная пленка, формирующаяся на поверхности титана при естественном окислении, придает ему высокие коррозионные свойства и предохраняет от проникновения газов, в частности водорода. Однако при нагревании в вакууме выше 600°C она растворяется, что приводит к объемному насыщению сплава водородом [8, 9]. Из литературных источников [17–19] известно, что на поверхности титановых сплавов можно искусственно выращивать оксидные пленки (например, при микродуговом оксидировании), препятствующие проникновению водорода. Альтернативным способом изолирования сторон полуфабриката от проникновения водорода могут стать нитридные покрытия [20–22]. Однако исследований по влиянию высокотемпературного нагрева в вакууме на нитридные покрытия на титановых сплавах не проводилось.

Настоящая работа является продолжением авторских исследований в этом направлении [23, 24]. Исследования проводили на титановом сплаве ВТ6 – одном из наиболее часто используемых в России (ВТ6с, ВТ6к, ВТ6ч) и за рубежом (Ti64, IM1318, TC4, SAT-64) [25]. В работах определены защитные свойства, достоинства и недостатки оксидных покрытий при одностороннем наводороживающем отжиге. Показан принцип их работы при создании однонаправленных градиентных структур.

Цель настоящей работы – сравнительный анализ различных способов защиты поверхности полупрозрачных из сплава ВТ6 для создания в них однонаправленных градиентных структур с помощью термоводородной обработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах, вырезанных из горячекатаной плиты титанового сплава ВТ6 толщиной 12.5 мм. Химический состав плиты соответствовал требованиям стандарта ГОСТ 19807-91 [26].

Термическую обработку в воздушной атмосфере и вакууме проводили в электропечах СНОЛ-2.2.5.1,8/10-ИЗ и Вега-3М соответственно. Напыление нитрида титана осуществляли в установке “Булат-6”. Толщину оксидного покрытия определяли методом измерения микротвердости на косях шлифах, толщину нитридного покрытия – с помощью толщинометра Calotest методом шарового истирания.

Наводороживающий отжиг проводили на установке Сиверса в среде чистого молекулярного водорода. Концентрацию вводимого водорода определяли по привесу с точностью 0.0001 г, концентрацию остаточного водорода после вакуумного отжига – спектральным методом на спектрографе ИСП-51 с электронной аналитической приставкой МОРС-1/2048/РС1 и специализированным программным обеспечением.

Структуру исследовали на оптическом микроскопе АХЮ Observer.A1m (увеличение $\times 1000$). Глубину проникновения водорода определяли на металлографических шлифах по изменению микротвердости с нагрузкой 50 г. На каждой линии измерений ставили по 70 отпечатков с шагом 100 мкм. Твердость определяли по методу Роквелла на приборе Масгомет 5100Т в соответствии с ГОСТ 9013-59.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исходном состоянии структура плиты из сплава ВТ6 однородна и представлена β -фазой и частично деформированными пластинами α -фазы. Для формирования крупнопластинчатой

структуры все образцы были подвергнуты отжигу в β -области. Полученная структура также однородна по сечению и представлена крупными β -зернами, окруженными α -пластинами, собранными в колонии.

На первом этапе было исследовано влияние времени изотермической выдержки при термической обработке в воздушной атмосфере и вакуумной ионно-плазменной обработке на стойкость и толщину покрытий, формирующихся на образцах из титанового сплава ВТ6. На основании проведенных ранее исследований [20, 21, 23] с учетом обеспечения хорошей адгезионной прочности защитных покрытий окисление проводили при температуре 900°C от 1 до 4 ч, а напыление нитрида – при 400°C от 5 до 30 мин.

Осмотр внешнего вида образцов после окисления и напыления нитрида показал, что на их поверхности образуются сплошные бездефектные оксидные и нитридные покрытия характерного коричневого и золотисто-желтого цвета соответственно (рис. 1). Увеличение времени изотермической выдержки не оказывает существенного влияния на качество и цвет покрытий.

Измерение толщины покрытия показало, что со всех шести сторон толщина оксидного покрытия примерно одинаковая. Увеличение времени окисления от 1 до 4 ч приводит к увеличению его толщины примерно в 2 раза (рис. 2а). Следует отметить, что в процессе окисления происходит не только образование окалина, но и альфированного слоя твердого раствора α -фазы, насыщенного кислородом. Для нитридного покрытия установлено, что с одной стороны его толщина в ~ 1.7 раза меньше, чем на остальных пяти сторонах (рис. 3а). Такое существенное различие в толщине формирующегося покрытия связано с ориентацией образца относительно катода в процессе напыления. Увеличение времени напыления от 5 до 30 мин приводит к увеличению толщины покрытия в 3.7 раза (рис. 3а).

Первые этапы процесса наводороживающего отжига происходят в вакууме: образцы вакуумируют, нагревают до заданной температуры и проводят изотермическую выдержку для приведения системы в равновесие. Поэтому для оценки стойкости сформированных защитных покрытий все образцы были подвергнуты вакуумному отжигу при температуре 800°C в течение 1 ч.

Анализ полученных результатов показал, что вакуумный отжиг приводит к частичному растворению оксидного покрытия, сформированного в процессе изотермической выдержки при 900°C в течение 1 ч, и к полному его сохранению после выдержки в течение 4 ч (рис. 1а). После вакуумного отжига наблюдается увеличение протяженности окисленного слоя от 20 до 40% (рис. 2б). Это обусловлено диффузией кислорода в глубь

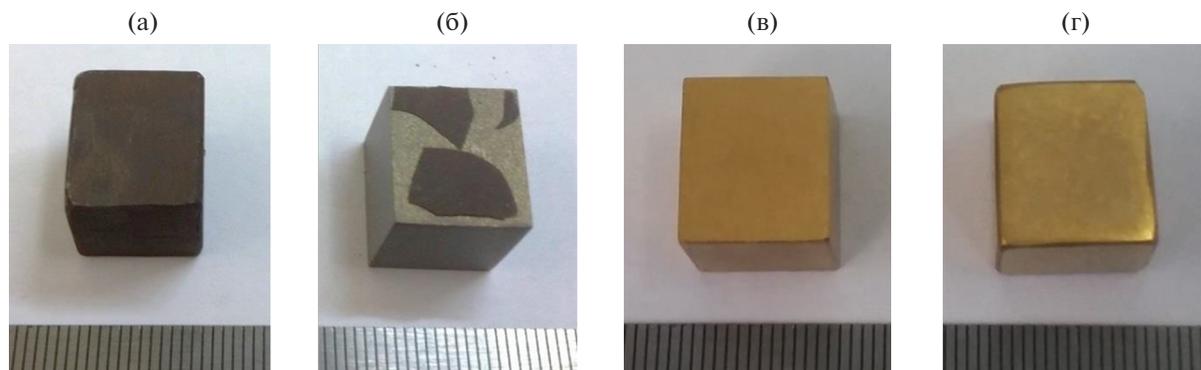


Рис. 1. Вид оксидного (а, б) и нитридного покрытий (в, г) после изотермической обработки (а, в) и вакуумного отжига при 800°C в течение 1 ч (б, г).

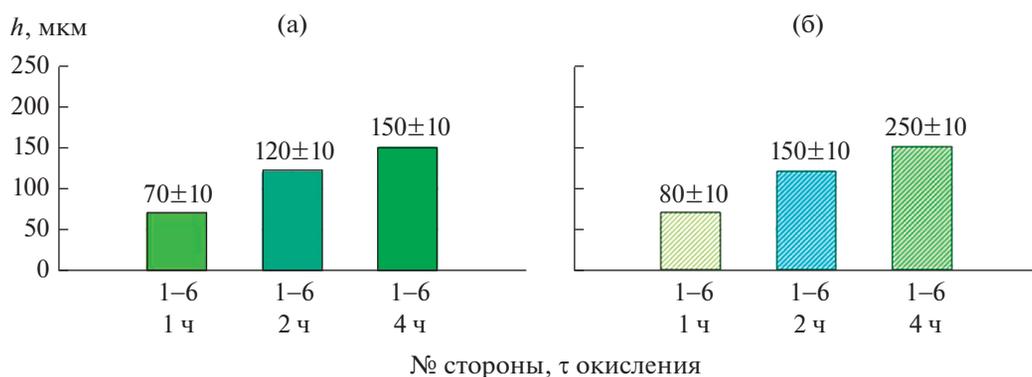


Рис. 2. Толщина оксидного и альфированных слоев после изотермического окисления в течение разного времени (а) и после вакуумного отжига при 800°C в течение 1 ч (б).

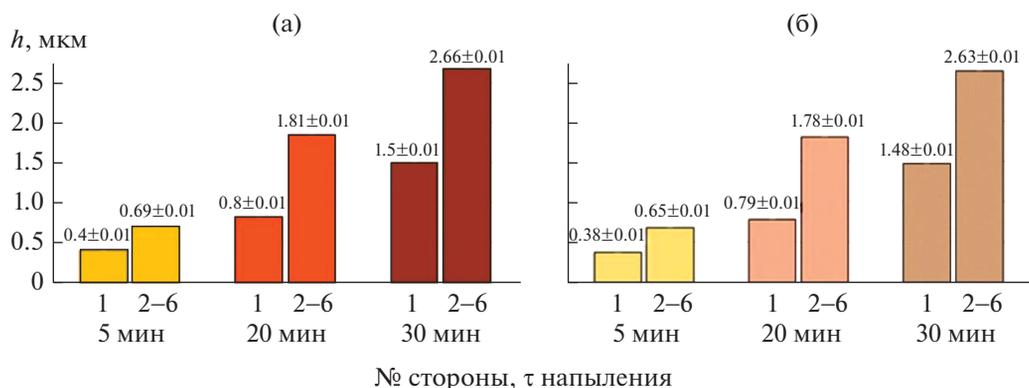


Рис. 3. Толщина нитридного покрытия после изотермического напыления в течение различного времени (а) и после вакуумного отжига при 800°C в течение 1 ч (б).

металла. В то же время обработка в вакууме не оказывает влияния на внешний вид (рис. 1г) и толщину нитридного покрытия при напылении в течение различного времени (рис. 3б).

Таким образом, установлено, что лучшими защитными свойствами обладает оксидное покрытие, сформированное в процессе изотермической

выдержки в воздушной атмосфере при температуре 900°C в течение 4 ч. А для нитридных покрытий время нанесения не оказывает влияния на их стойкость при последующей обработке в вакууме. Поэтому для оценки способности оксидных и нитридных покрытий противостоять проникновению водорода были выбраны образцы, сфор-

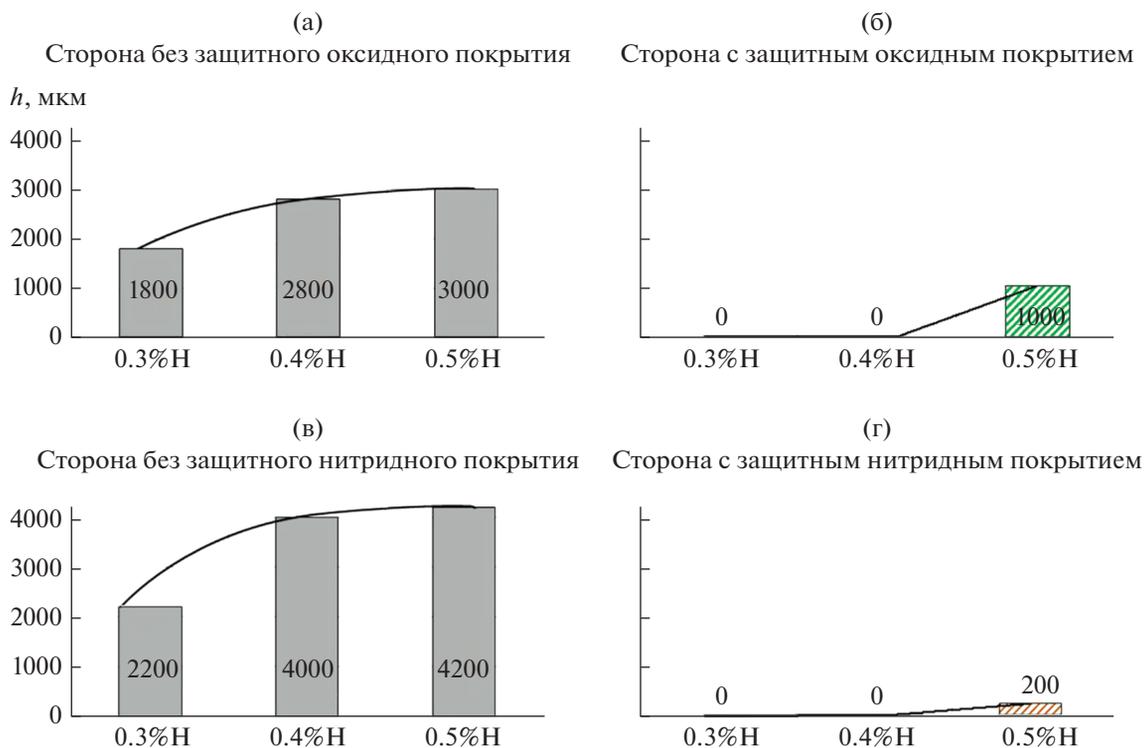


Рис. 4. Изменение глубины проникновения водорода со стороны без защитного покрытия (а, в) и со стороны с защитным (б, г) оксидным (б) и нитридным (г) барьерным покрытием.

мированные в процессе окисления при 900°C в течение 4 ч и напыления нитрида при 400°C в течение 30 мин.

Выбор температуры и концентрации водорода для наводороживающего отжига осуществляли на основании полученных ранее фундаментальных закономерностей его взаимодействия с титановыми сплавами разных классов [8, 9], а также с учетом особенностей одностороннего поглощения водорода. Поэтому наводороживание проводили при температуре 800°C до концентраций 0.3–0.5% водорода. Перед началом наводороживающего отжига с одной стороны образца удаляли оксидное покрытие с альфированным слоем и нитридное покрытие путем механической обработки. Следует отметить, что в случае удаления окалины выбор стороны не имел значения, в то время как для нитридного покрытия имел – его удаляли со стороны, имеющей наименьшую толщину.

Во избежание протекания процессов диффузии основных легирующих элементов и перераспределения водорода сразу после завершения процесса поглощения проводили ускоренное охлаждение.

Анализ распределения микротвердости по сечению образцов после наводороживающего отжига показал, что с увеличением концентрации вводимого водорода глубина его проникновения

со стороны, свободной от защитного оксидного или нитридного покрытия, изменяется по параболической зависимости (рис. 4). Причем при одной и той же концентрации водорода глубина преобразованной структуры больше на образце с нитридным защитным покрытием (рис. 4а, 4б). Режим наводороживающего отжига обеспечивает условия, при которых практически весь водород концентрируется в приповерхностном слое образца, поэтому преобразование структуры происходит не по всему сечению, а только на определенную глубину (рис. 5). Поэтому по мере удаления от поверхности в глубь образцов вследствие снижения содержания водорода происходит закономерная последовательная смена структур: $(\alpha'' + \beta)$ -, $(\alpha'' + \beta + \alpha)$ -, $(\alpha + \beta)$ -, т.е. формируется однонаправленная или линейная градиентная структура. Так, на образце с защитным оксидным покрытием на глубине 4000 мкм и с нитридным покрытием на глубине 6000 мкм структура уже не отличается от отожженного состояния (рис. 5).

Изучение структуры со сторон, “защищенных” оксидным покрытием, показало, что уже на расстоянии 100 мкм от поверхности образцов, предварительно наводороженных до 0.3 и 0.4% водорода, формируется $(\alpha + \beta)$ -структура, что свидетельствует о практически полном отсутствии проникновения водорода (рис. 5в). Увеличение концентрации водорода до 0.5% приводит к

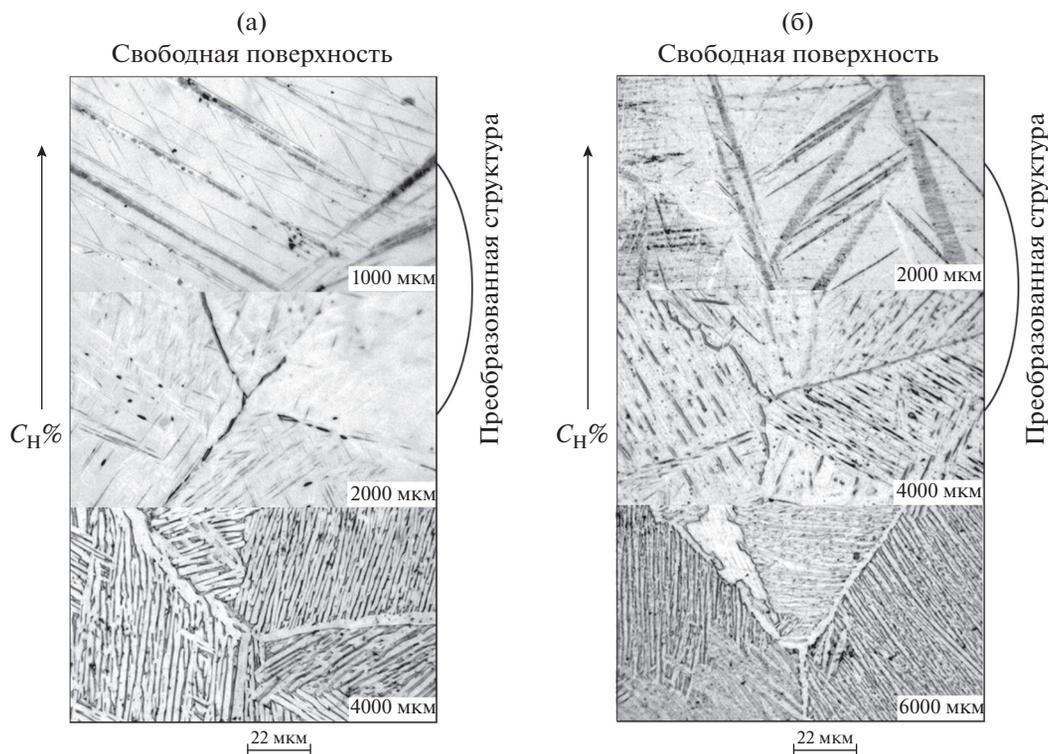


Рис. 5. Изменение структуры по глубине образцов после наводороживающего отжига при 800°C до концентрации водорода 0.4% со стороны, свободной от оксидного (а) и нитридного (б) барьерного покрытия.

частичному растворению оксидного покрытия, проникновению водорода и, как следствие, к формированию (α + β)-структуры на глубину до 1000 мкм. Вероятно, именно с этим связано значительно меньшее увеличение толщины преобразованной структуры со стороны, свободной от оксидного покрытия, при 0.5% водорода по сравнению с 0.4% водорода (рис. 4а).

Исследование структуры и измерение микротвердости на образцах со сторон, изолированных нитридным покрытием и предварительно наводороженных до 0.3 и 0.4% водорода, показало аналогичные результаты. Проникновение водорода через нитридный слой не зафиксировано (рис. 4г). При концентрации 0.5% водорода хоть и наблюдается его проникновение, однако его глубина составляет не более 200 мкм (рис. 4г). Можно предположить, что для увеличения защитных свойств нитридного покрытия при больших концентрациях водорода необходимо увеличить его толщину за счет времени нанесения.

На заключительном этапе работы для удаления водорода до безопасных концентраций (0.006%) и формирования окончательной градиентной структуры был проведен вакуумный отжиг при температуре 625°C образцов с покрытиями обоих видов, предварительно наводороженных до концентрации водорода 0.4%. Предварительно все

образцы подвергали механической обработке для удаления барьерного покрытия.

Проведенные исследования показали, что в процессе дегазации при низкотемпературном вакуумном отжиге развивается ($\beta \rightarrow \alpha$)-превращение и формируется дисперсная структура в приповерхностных слоях со стороны, с которой перед наводороживающим отжигом было удалено барьерное покрытие. По мере удаления от поверхности в глубь образца наблюдается уменьшение степени дисперсации структурных составляющих и на глубине 4000–6000 мкм структура уже мало отличается от отожженного состояния (рис. 6). При этом твердость приповерхностного слоя с дисперсной (α + β)-структурой составляет ~ 40.5 ед. HRC, а внутренний слой с неизменной крупнопластинчатой (α + β)-структурой обеспечивает твердость на уровне 33.5 ед. HRC. Таким образом, сформированная однонаправленная градиентная структура, изменяющаяся от мелкодисперсной на поверхности до крупнопластинчатой в центре, способствует повышению динамической стойкости образцов из сплава ВТ6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный сравнительный анализ защитных свойств оксидных и нитридных покрытий показал, что формирующееся при вакуумной

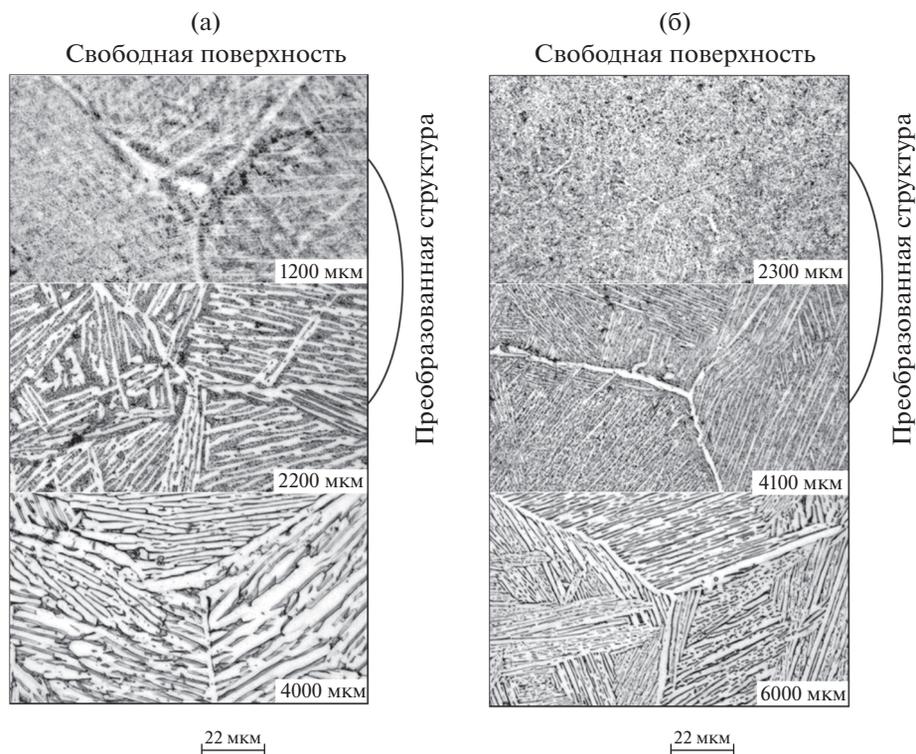


Рис. 6. Изменение структуры по глубине образца, предварительно наводороженного до 0.4% водорода, после вакуумного отжига со стороны, свободной от оксидного (а) и нитридного (б) барьерного покрытия.

ионно-плазменной обработке нитридное покрытие, в 100 раз более тонкое, чем оксидное, практически не пропускает водород при наводороживающем отжиге. Следует отметить, что хотя технология нанесения нитридного покрытия более дорогостоящая по сравнению с технологией оксидирования, но за счет существенно меньшей его толщины, возможно, не требуется его последующее удаление с готового изделия. Показано, что оба покрытия эффективно предотвращают проникновение водорода до концентраций не более 0.4%. Установлено, что при концентрации водорода более 0.4% нитридное покрытие имеет более высокие защитные свойства по сравнению с оксидным покрытием. Показана принципиальная возможность однонаправленного преобразования структуры в плите из титанового сплава ВТ6 путем совместной термической или химико-термической обработки и наводороживающего отжига. Варьируя концентрацию вводимого водорода, можно получать различный по глубине слой с преобразованной структурой. Показано, что создание в приповерхностных слоях дисперсной структуры позволяет повысить твердость до 40.5 ед. НРС. Таким образом, сформированная с помощью термоводородной обработки однонаправленная градиентная структура в образцах из сплава ВТ6 может обеспечить повышенную удар-

ную вязкость и замедленную скорость распространения трещины в образцах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования “Авиационно-космические материалы и технологии” МАИ, на оборудовании которого были выполнены исследования.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Купрюнин Д.Г., Гавзе А.Л., Чусов С.Ю. // Вопросы оборонной техники. 2017. С. 114.
2. Григорян В.А., Кобылкин И.Ф., Маринин В.М., Чистяков Е.Н. Материалы и защитные структуры для

- локального и индивидуального бронирования. М.: РадиоСофт, 2008. 406 с.
3. Петров А.П., Шлёнский А.Г. // Технология легких сплавов. 2019. № 3. С. 76.
 4. Ильин А.А., Скворцова С.В., Гуртовая Г.В., Ламзин Д.А. // Авиационная промышленность. 2007. № 4. С. 3.
 5. Vozdvizhenskaya M.V., Mamonov A.M., Vozdvizhensky I.N. // Bulletin of the Rybinsk State Aviation Technological Academy named after P.A. Solovieva. 2018. № 3. P. 104.
 6. Рааб Г.И., Кодиров И.С., Алешин Г.Н. и др. // Вестник магнитогорского ГТУ им. Г.И. Носова. 2019. Т. 17. № 1. С. 64.
 7. Анастасиади Г.П., Сильников М.В. // Работоспособность броневых материалов. СПб.: Астерион, 2004. 624 с.
 8. Ильин А.А., Колачёв Б.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Водородная технология титановых сплавов. М.: МИСИС, 2002. 392 с.
 9. Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К., Мамонов А.М. // Технология легких сплавов. 2007. № 3. С. 10.
 10. Kollerov M.Yu., Mamonov A.M., Spektor V.S. et al. // Metal Sci. Heat Treatment. 2016. V. 58. № 56. P. 335.
 11. Мамонов А.М., Засыпкин В.В., Агаркова Е.О., Сафарян А.И. // Titan. 2016. № 1. P. 20.
 12. Коваленко В.В. Физическая основа формирования и эволюции градиентных структурно-фазовых состояний в сталях и сплавах. Новокузнецк: Полиграфист, 2009. С. 557.
 13. Скворцова С.В., Спектор В.С., Куделина И.М. и др. // Технология легких сплавов. 2011. № 2. С. 37.
 14. Senkevich K.S., Skvortsova S.V., Kudelina I.M. et al. // Russ. Metallurgy (Metally). 2014. P. 66.
 15. Mamonov A.M., Agarkova E.O., Zhilyakova M.A. et al. // Metal Sci. Heat Treatment. 2018. T. 60. № 1–2. С. 80. <https://doi.org/10.1007/S11041-018-0243-0>
 16. Илларионов А.Г., Жлоба А.В., Ледер М.О. и др. // Титан. 2018. № 2. С. 13.
 17. Shatalov V.K., Lysenko L.V., Shtokal A.O. et al. // Protection Metals Phys. Chem. Surfaces. 2019. T. 55. № 7. P. 1352.
 18. Betsofen S.Y., Ashmarin A.A., Lozovan A.A. et al. // J. Synch. Investig. 2016. V. 10. P. 705. <https://doi.org/10.1134/S1027451016040054>
 19. Lukina E.A. // J. Phys.: Conf. Series. 2019. V. 1396. № 1. Art. 012030.
 20. Lukina E.A., Kollerova M.Y., Panin P.V. et al. // Materials Today: Proceedings. 2017. P. 4675.
 21. Mamonov A.M., Sarychev S.M., Slezov S.S., Chernyshova Yu.V. // Metal Sci. Heat Treatment. 2018. V. 60. № 5–6. P. 290. <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0274-6>
 22. Lozanov V.V., Il'in I.Yu., Baklanova N.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1781.
 23. Gvozdeva O.N., Shalin A.V., Stepushin A.S. // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Engineer. 2020 V. 709. № 1. Art. 022082. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/709/2/022082>
 24. Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Шалин А.В., Степушин А.С. // Титан. 2019. № 3. С. 25.
 25. Ильин А.Н., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М., 2009. 520 с.
 26. ГОСТ 26492–85. “Прутки, катаные из титана и титановых сплавов. Технические условия”. М.: Издво стандартов, 32 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05:544.773.42

УСЛОВИЯ АЗОТИРОВАНИЯ СМЕШАННЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ
ИЗ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. С. Н. Ивичева^а, А. А. Климашин^а, Н. А. Овсянников^а, А. С. Лысенков^а, Ю. Ф. Каргин^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ivitcheva@mail.ru

Поступила в редакцию 27.01.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 09.03.2021 г.

Установлены условия образования β -SiAlON в процессе реакционного взаимодействия при 1600–1700°C высокодисперсных смешанных ксерогелей из алкоксидов кремния и алюминия с молекулярным азотом. Показано, что процессы азотирования смешанных ксерогелей происходят за счет каталитического пиролитического разложения в атмосфере азота продуктов гидролиза алкоксидов кремния и алюминия, а именно смеси спиртов, адсорбированных и хемосорбированных на поверхности частиц алюмосиликатных ксерогелей. Пиролиз спиртов в атмосфере азота идет при каталитическом действии высокодисперсного глинозема с образованием водорода и угарного газа, которые активируют процессы азотирования и влияют на фазовый состав образцов и изменение стехиометрии сиалона от β -Si₃Al₃O₃N₅ до 15R-политипа.

Ключевые слова: сиалон, рентгеноаморфный алюмосиликат, тетраэтоксисилан, втор-бутоксид алюминия, золь-гель синтез, β -SiAlON

DOI: 10.31857/S0044457X21080092

ВВЕДЕНИЕ

В системе Si–Al–O–N изучены особенности синтеза сиалонов, полученных спеканием при 1600–1750°C в атмосфере азота высокодисперсных смешанных ксерогелей из алкоксидов кремния и алюминия. Образование сиалона из смешанного ксерогеля подразумевает взаимодействие аморфного водного алюмосиликата с молекулярным азотом. Однако молекула азота крайне прочна, и диссоциация молекул азота для реакций азотирования водных оксидов даже при температурах эксперимента 1600–1750°C без специальных активирующих процесс добавок теоретически невозможна. Азот при высоких температурах реагирует только с металлами и металлоидами. Нитриды и оксинитриды образуются при взаимодействии азота с оксидом только в присутствии восстановителя, например углерода (реакция Серпека) [1], который существенно загрязняет конечный продукт.

Возможность синтеза сиалонов с использованием активных высокодисперсных оксидов кремния и алюминия, полученных при варьировании условий гидролиза алкоксидов алюминия и кремния в атмосфере азота, показана в работах [2–5]. Установлено, что азотирование оксидов, полученных золь-гель методом, может происходить за счет пиролитического разложения органических про-

дуктов гидролиза алкоксидов металлов [2] без дополнительного введения восстановителей.

Образование устойчивого высокодисперсного смешанного оксида Si/Al, связано с близостью размеров геометрически подобных алюминат-иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Si}(\text{OH})_4$, одинаковым координационным числом (4 или 6) по отношению к кислороду и близостью размеров атомов Si и Al [6]. Предполагается, что азотирование высокодисперсных смешанных оксидов позволит получить сиалоны высокой степени чистоты и однородности.

В настоящее время методы на основе пиролиза смесей органических и неорганических исходных веществ, органических солей и растворов используются при получении высокодисперсных порошков γ -Al₂O₃ [7], стекол [8] и упорядоченных композитов [9]. Термическое разложение органической составляющей способствует интенсификации гетерогенных реакций, увеличению удельной поверхности частиц, активации молекул реагентов на поверхности раздела и фазовым превращениям.

Цель настоящей работы – изучение особенностей синтеза сиалона в процессе реакционного взаимодействия высокодисперсных смешанных ксерогелей, полученных в результате гидролиза



Рис. 1. Фотография монолитного образца ксерогеля (полимерного стекла) состава $3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

алкоксидов кремния и алюминия, с молекулярным азотом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Золь-гель процесс с участием двух алкоксидов тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и втор-бутоксид алюминия $\text{Al}(\text{OR})_3$, где OR – алкоксигруппа, может рассматриваться как двухстадийная неорганическая полимеризация. Процесс инициируется гидролизом алкоксигруппы, что приводит к образованию смеси спиртов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и др.) и гидроксированных металлических центров. Затем происходит трехмерное распространение этого процесса и образование смешанных оксополимеров кремния или алюминия (рентгеноаморфных аллофанов). $\text{Si}(\text{OR})_4$ и $\text{Al}(\text{OR})_3$ обладают хорошей реакционной способностью в процессах гидролиза. Поликонденсацию промежуточных продуктов можно контролировать подбором pH среды, концентрацией золя, растворителя и температурой. Составы смешанных зольей из исходных алкоксидов алюминия и кремния приведены исходя из расчетного состава $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ (β -сиалон).

Для приготовления зольей использовали алкогولات кремния и алюминия: тетраэтоксисилан чистой >98% фирмы Merck и свежеприготовленный втор-бутоксид алюминия, полученный взаимодействием металлического алюминия с бутиловым спиртом в присутствии катализатора (соединения галлия), дистиллированную воду,

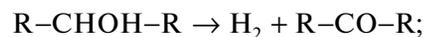
этиловый и изопропиловый спирты. Скорость полимеризации смешанных ксерогелей контролировали кислотными катализаторами (азотной кислотой), регулируя процесс поликонденсации и образование смешанного гидроксида $3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, в результате чего получали высокодисперсные порошки гидратированных смешанных оксидов или полимеры с трехмерной сетчатой структурой, образующие прозрачный монолитный ксерогель. На рис. 1 показана фотография монолитного образца ксерогеля (полимерного стекла) состава $3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Условия фазовых превращений при синтезе сиалонов из смешанных ксерогелей определяли по данным термогравиметрического анализа (ДТА–ТГ) в атмосфере азота. Предполагаемые процессы азотирования регистрировали по изменению массы образцов на ТГ-кривых. Эксперименты проводили в корундовых тиглях со скоростью нагревания 10 град/мин до температуры 1450°C в токе азота с расходом 50 мл/мин. Фазовые превращения в аморфных ксерогелях исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр XRD 6000 Shimadzu, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Фазовый анализ образцов проводили с использованием базы данных JCPDS–ICDD (2003) [10]. Морфологические особенности образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega II SBU с микроанализатором фирмы Oxford Instruments для локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Исследование летучих компонентов десорбции и химических превращений продуктов гидролиза в результате термообработки образца в атмосфере азота проводили с помощью газовой хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000М.

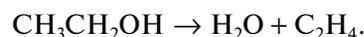
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из работ [11, 12] известно, что спирты могут разлагаться в атмосфере азота по-разному:

1) под влиянием металлов (цинка, железа, латуни и др.) и оксидов, которые выступают в качестве катализатора, с образованием альдегида или кетона и водорода:



2) под влиянием глинозема и глины с образованием предельных и непредельных углеводородов и воды, например, этиловый спирт разлагается с образованием этилена и воды:



Отмечено, что при разложении этилового спирта в присутствии оксида алюминия в атмосфере азота происходит образование бутадиена [13].

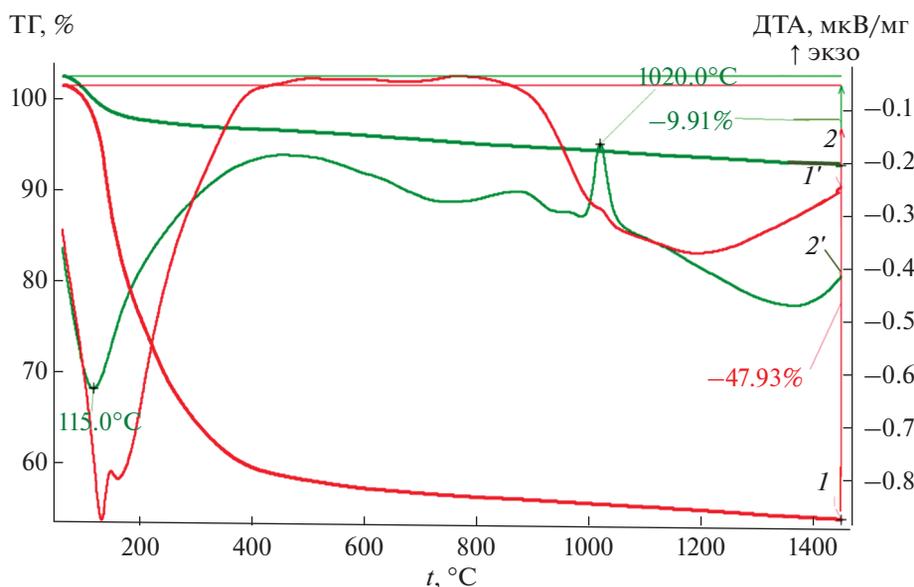


Рис. 2. Результат термического анализа смешанных ксерогелей в атмосфере азота после старения золя при T_k (1 и 1') и после неізотермического отжига в атмосфере азота при 600°C (1, 2 – кривые изменения массы, 1' и 2' – ДТА-кривые).

Кроме того, еще в начале XX в. была высказана гипотеза о каталитических действиях глинозема в отношении дегидратации спиртов [14]. При этом анализ газовых продуктов реакции разложения этилового спирта в азоте [12] показал, что более 30% газовой фазы относится к CO, более 5% составляет водород и более 17% – газообразный непредельный углеводород C_nH_{2n+2} . На основании этих исследований сделан вывод, что одним из лучших катализаторов обезвоживания спиртов в атмосфере азота, в частности этанола до этилена, является γ -глинозем. При высокотемпературном (от 400 – 900°C) разложении спиртов в присутствии глинозема в качестве продуктов реакции указываются альдегид и водород, альдегид впоследствии разлагается на более простые газы: этилен, метан, CO (окись углерода) и водород. Разложение вторичных спиртов происходит также по двум направлениям: в первом случае изопропанол разлагается в атмосфере азота на ацетон и водород, во втором – на пропилен и воду. Все это обусловило применение обжига полимерных гелей без удаления продуктов гидролиза алколюлятов кремния и алюминия и дисперсионных жидкостей зольей, представленных в основном смесью спиртов, в атмосфере азота для синтеза сиалонов.

Термический анализ исходных гелей проводили в атмосфере азота после разных этапов обработки: 1 – после полимеризации и старения зольей при комнатной температуре на воздухе, при этом потери массы при ТГ-анализе могли составлять до 60%; 2 – после неізотермической термообра-

ботки (сушки) при 600°C в атмосфере азота также с целью снижения летучих продуктов гидролиза (воды, спиртов и др.) и их пиролитического разложения в атмосфере азота, после чего основные потери при ДТА не превышали 10%. На рис. 2 показаны кривые ТГ-анализа образцов смешанных ксерогелей, высушенных при комнатной температуре и предварительно отожженных при 600°C в атмосфере азота. На кривой ТГ-2 в низкотемпературном диапазоне (до 200°C) отчетливо видны существенные потери массы, связанные с удалением легколетучих компонентов, даже после предварительного неізотермического температурного обжига при 600°C . На основании этого можно заключить, что выделение газообразных продуктов пиролиза органической составляющей происходит и после неізотермического отжига в азоте после 600°C . На кривых ТГ (линии 1 и 2) отмечены экзотермические эффекты в диапазоне 800 – 1100°C (более отчетливо проявляющиеся в предварительно отожженных образцах), очевидно, связанные с кристаллизацией алюмосиликатов. Однако прироста массы смешанных ксерогелей за счет азотирования на термограммах до 1450°C отмечено не было, это может свидетельствовать о более высоких температурах их взаимодействия с азотом.

Следует отметить, что для смешанных ксерогелей при термогравиметрии, совмещенной с масс-спектральным анализом, в атмосфере азота наблюдался высокий ионный ток водорода (М.м. = 2), а также радикалов с М.м. = 28, а при температурах 500 – 600°C фиксировались радикалы, которые можно было отнести к разным лету-

чим компонентам разложения спиртов и дисперсионных жидкостей, включая минеральные кислоты. Например, радикал с $M.M. = 44$ можно отнести не только к $C_3H_8^+$ (изопропиловый спирт присутствовал в смешанных золях в качестве дисперсионной жидкости), CO_2^+ , N_2O^+ (азотная кислота выступала в качестве катализатора полимеризации золя, отжиг в азоте), но и к SiO^+ . Однозначно выделить составляющую радикала CO^+ , который также имеет молекулярную массу 28, в атмосфере азота проблематично, поскольку молекулярный азот имеет такую же массу.

Для идентификации превращений адсорбированных и хемисорбированных продуктов гидролиза в атмосфере азота на смешанном ксерогеле из втор-бутоксиды алюминия и тетраэтоксисилана применена газовая хроматография – метод разделения летучих компонентов. Анализ проводили на двух адсорбентах.

Для хроматографических исследований в U -образный кварцевый реактор загружали 1 г порошка смешанного геля $3SiO_2 \cdot 1.5Al_2O_3 \cdot nH_2O$, высушенного при T_k . Предполагаемые каталитические превращения адсорбированных продуктов гидролиза проводили в атмосфере азота при объемной скорости подачи азота 20 мл/мин в интервале температур от комнатной до $950^\circ C$. Температуру в реакционной зоне реактора определяли с помощью термопары, расположенной в центре слоя порошка из смешанного геля.

Для анализа газов использовали детектор по теплопроводности, в качестве газа-носителя – гелий, адсорбентом в разделительных колонках служили цеолиты 5A на основе алюмосиликатов. Характерной особенностью цеолитов является строго регулярная система пор со среднегеометрическими размерами от 3 до 10 Å. Цеолит 5A обладает большой удельной поверхностью и может эффективно поглощать из газообразных продуктов ряд компонентов (например, H_2O , CO_2 и др.) и с трудом “отдавать” ряд сконцентрированных примесей, но он легко разделяет неорганические газы (H_2 , O_2 , N_2 , CO) и легкие углеводороды (CH_4), которые могут образоваться при пиролизном разложении продуктов гидролиза алкоксидов в атмосфере азота, если таковые процессы будут происходить. Компонентный состав вычисляли методом предварительной калибровки. Все значимые компоненты или группы компонентов, подлежащие определению в газовой пробе, физически разделяются методом газовой хроматографии, и их молярная (количественная) доля измеряется посредством сравнения с данными градуировки, полученными при тех же условиях. Поэтому градуировочные газы и газовую пробу анализировали с помощью той же самой системы измерений и при тех же условиях.

Идентификацию газов, выделившихся в смеси, осуществляли по изменению сигнала во времени. В качестве градуировочных эталонов использовали не индивидуальные газы, которые могли образоваться в результате пиролизических превращений (H_2 , O_2 , N_2 , CO), а сертифицированную газовую смесь, состоящую из 2.5% кислорода (O_2), 5% метана (CH_4) и 92.5% азота (N_2), в которую были добавлены индивидуальные газы водород (H_2) и монооксид углерода (CO) в количестве 5 и 10% соответственно. Такую эталонную смесь использовали потому, что в смесях газы могут показывать другие области проявления сигнала по сравнению с индивидуальными газами. На рис. 3 показаны хроматограммы эталонной газовой смеси и, например, газовой смеси, зафиксированной при обработке образца смешанного ксерогеля при $650^\circ C$ в атмосфере азота.

Поскольку отбор газов для исследования проводили в проточной (открытой) системе, говорить о корректной количественной оценке выхода тех или иных газов не представляется возможным. Однако качественное определение и пересчет с учетом градуировки позволили оценить температурные интервалы образования и порядок выделения газообразных продуктов пиролиза адсорбированных на поверхности 1 г ксерогеля органических веществ, показанных на рис. 4. Следует отметить, что начало выделения газообразных продуктов пиролиза зафиксировано начиная с $200^\circ C$, при этом отмечали только метан и угарный газ, который выделялся во всем температурном интервале эксперимента. Около $400^\circ C$ впервые зафиксирован водород, максимальное количество которого регистрировалось при 600 – $700^\circ C$ и оставалось довольно высоким в температурном диапазоне эксперимента. Максимальное количество метана фиксировали при $\sim 500^\circ C$. На твердом носителе Рагорак Q в атмосфере азота фиксировали выделение CO_2 (до $250^\circ C$).

Для синтеза сиалона обжиг высокодисперсных смешанных Al/Si-ксерогелей проводили в корундовых тиглях в печи с графитовым нагревателем в атмосфере азота при температурах 1600, 1650 и $1700^\circ C$. При 1600 и $1650^\circ C$ образуется β -сиалон с небольшим количеством корунда, т.е. фиксируется недостаток кремния в стехиометрическом составе. При увеличении температуры спекания до $1700^\circ C$ образуется политип R15 ($SiAl_4O_2N_4$ [53-1012], Si–Al–O–N [32-0026]) или смеси сиалонов.

На рис. 5 показана последовательность фазовых превращений высокодисперсного смешанного ксерогеля $3SiO_2 \cdot 1.5Al_2O_3 \cdot nH_2O$ после различных режимов обжига в атмосфере азота. После низкотемпературного обжига при $600^\circ C$ в смешанных ксерогелях фиксируется гало, указывающее на рентгеноаморфность образца. Гало

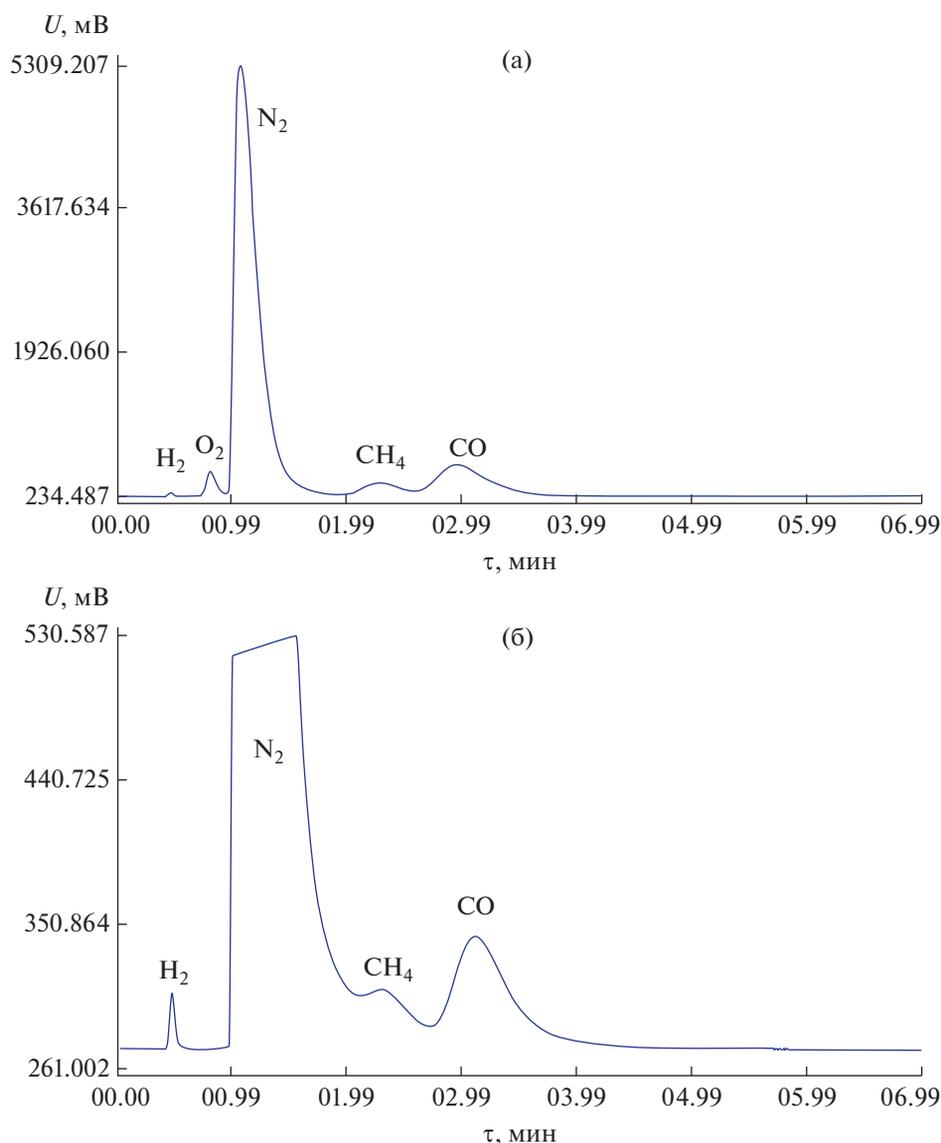


Рис. 3. Хроматограммы эталонной смеси газов (а) и газовой смеси, выделившейся при термической обработке образца смешанного ксерогеля в атмосфере азота при 650°С (б).

имеет несимметричную форму, смещенную относительно центра тяжести кристобаллита в область больших углов, которая свидетельствует о том, что эта переходная форма отвечает образованию смешанного Al/Si-оксида (алюмосиликата). После обжига при 1100°С в атмосфере азота на фоне гало фиксируются широкие рефлекссы алюмосиликата, рефлекссы которого оказались ближе всего к $\text{Al}_{4.54}\text{Si}_{1.46}\text{O}_{9.73}$ [79-1456], при этом центр тяжести гало сдвигается ближе к кристобаллиту, т.е. часть диоксида кремния еще остается в рентгеноаморфном состоянии. При различной выдержке при температуре выше 1000°С отмечали формирование алюмосиликатов со структурой муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и силлиманнита (Al_2SiO_5), в которых нет четкого соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

После 1450°С не исключалось и формирование оксонитридов кремния и алюминия, т.е. начало процесса азотирования с формированием промежуточной фазы $\text{Si}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{21}\text{N}_4$ [36-0832].

На рис. 6 показана морфология наночастиц исходного высокодисперсного смешанного ксерогеля $3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, высушенного при комнатной температуре, и частиц сиалона, полученных при различных режимах обжига в атмосфере азота. Исходный порошок (рис. 6а) состоял из наночастиц округлой формы размером от 20 до 50 нм, образующих более крупные агломераты. Площадь удельной поверхности синтезированного порошка смешанного ксерогеля, оцененная по данным ВЕТ, составила ~200 м²/г. На рис. 6б–6г

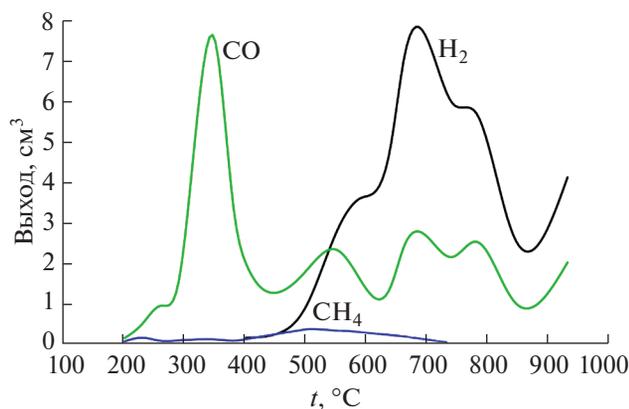


Рис. 4. Температурные интервалы образования и выделения газообразных продуктов пиролиза спиртов в атмосфере азота, адсорбированных на поверхности 1 г ксерогеля $3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

отчетливо видна трансформация сферических наночастиц в прочные агломераты из сросшихся хорошо ограниченных кристаллов при разных температурах обжига. После обжига при 1600°C агломераты сложены кристаллическими стержнями среднего сечения 1 мкм и длиной 2–4 мкм с квадратным или шестигранным сечением (рис. 6б). В образце, отожженном при 1650°C , в общей массе припекшихся частиц видна большая доля кристаллов стержневидной формы. На рис. 6г и 7а видно, что при 1700°C из смешанного ксерогеля в атмосфере азота помимо призматических кристаллов образуются нитевидные кристаллы ограниченной и трубчатой формы, на кончиках некоторых имеются характерные капли. Можно предположить, что рост нитевидных кристаллов происходит по механизму пар–жидкость–кристалл. На диаграмме (рис. 7г) показано содержание элементов в призматических кристаллитах сиалона.

Сравнительное содержание элементов (по данным элементного анализа и ЛРСА) в образцах сиалона, полученных термообработкой аморфного смешанного ксерогеля при 1700°C в атмосфере азота, показано в табл. 1. Приведены также

Таблица 1. Элементный состав сиалонов, полученных обжигом при 1700°C в атмосфере азота смешанного ксерогеля $3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по данным ЛРСА

Образец	Элемент, вес. %				
	N	O	Al	Si	Fe
Призматические кристаллы 1 SiALON* (рис. 7а-1, 7б)	20.0	27.5	30.5	22.0	–
Трубчатый кристалл (вискер с каплей 2) (рис. 7а)	19.1	26.8	26.8	20.7	6.6 (?)
Трубчатый кристалл (вискер с каплей 2)	18.5	19.2	32.6	29.7	–
Ограниченный кристаллический нитевидный кристалл (рис. 7а-3)	5.9	12.5	47.9	33.7	–

* Усредненный результат по 10 анализам.

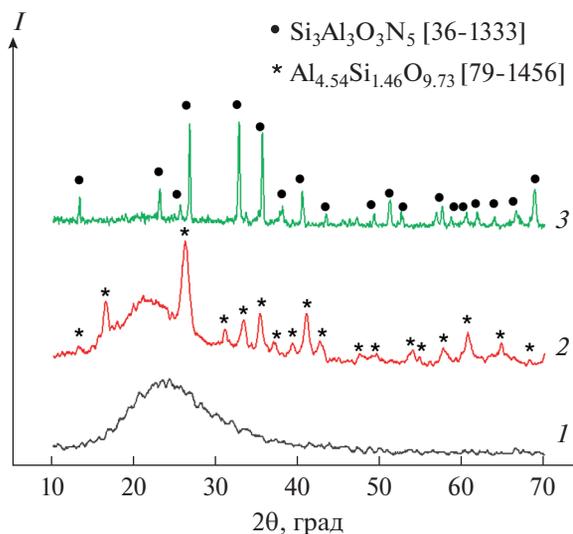


Рис. 5. Изменение фазового состава порошков смешанных ксерогелей $3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ после обжига в атмосфере азота при 600 (1), 1100 (2) и 1650°C (3).

данные по элементному составу ограниченных нитевидных кристаллов и трубчатых вискеров с каплями. В ряде капель, расположенных на концах нитевидных кристаллов, по данным ЛРСА, отмечено большее содержание кремния и в единичном образце зафиксировано железо. Поскольку для приготовления золь использовали особо чистые химреактивы, появление Fe можно считать артефактом, что требует дополнительного исследования источника загрязнения.

Исходя из результатов химических исследований, схемы превращений в реакционных смесях с участием смешанных ксерогелей можно представить в виде классического процесса карботермического восстановления-азотирования с участием углерода, который может образоваться при каталитическом последовательном пиролизе спиртов или с участием газообразных участников окислительно-восстановительных превращений, таких как угарный газ и водород:

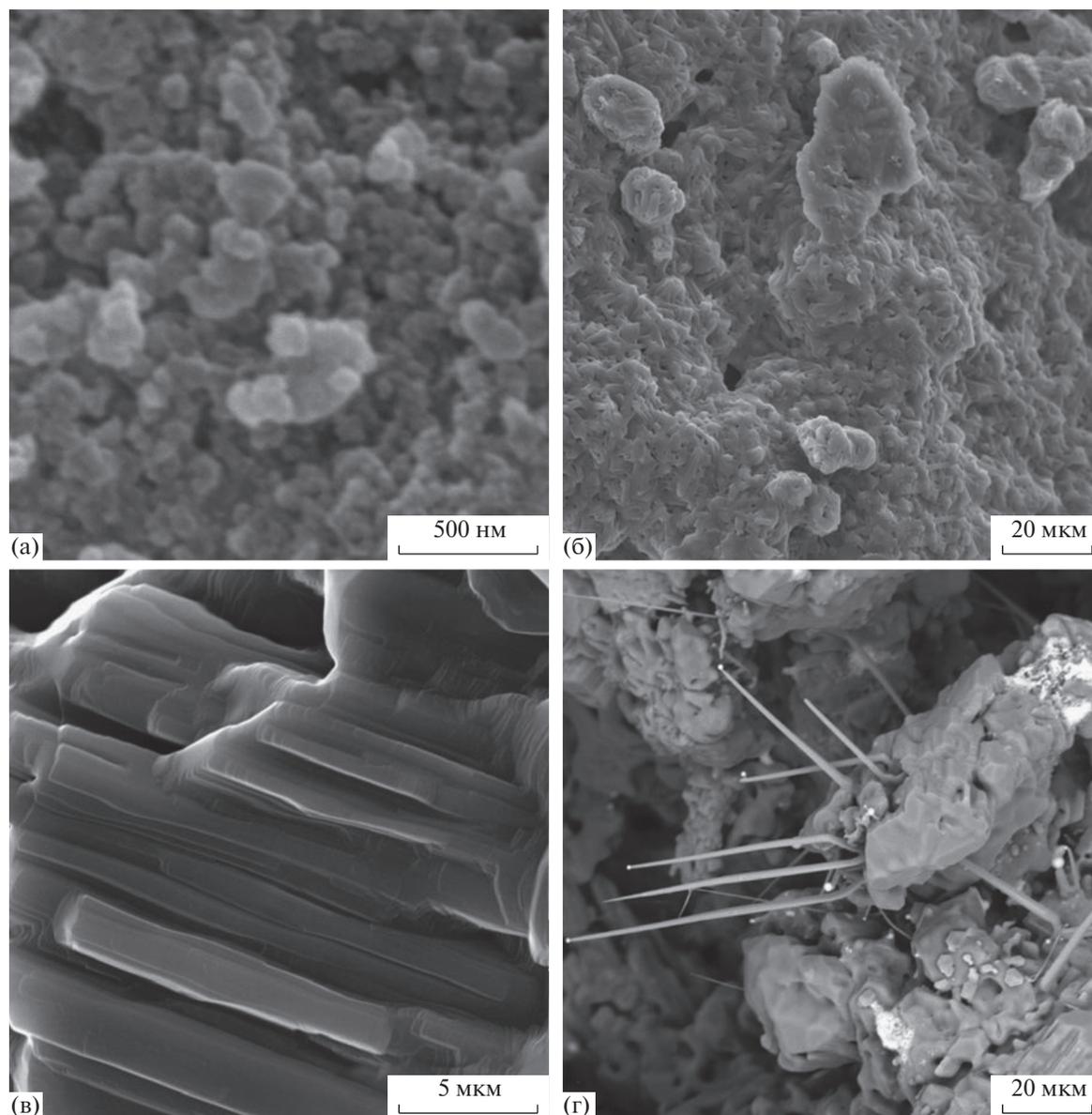
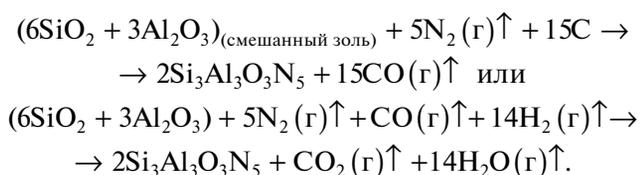


Рис. 6. Морфология частиц исходного порошка $3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (а) и сиалонов после обжига при температурах 1600 (б) 1650 (в) и 1700°C (г).



При этом следует учитывать, что водород и угарный газ могут участвовать и в других окислительно-восстановительных процессах, например, восстанавливать SiO_2 до газообразного SiO ; косвенным подтверждением этого факта является недостаток в соотношении Si/Al, который изме-

няет стехиометрию $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, образуя 15R-политип сиалона (методом РФА фиксировались Si–Al–O–N [32-0026] и $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ [53-1012]) с меньшим соотношением Si/Al. Кроме того, в условиях эксперимента в исходных смешанных ксерогелях при каталитическом пиролизе спиртов в присутствии высокодисперсного оксида алюминия не исключается восстановление части оксида кремния до кремния, активирующего не только процесс азотирования, что также объясняет рост нитевидных кристаллов сиалона по механизму паржидкость–кристалл (рис. 6, 7).

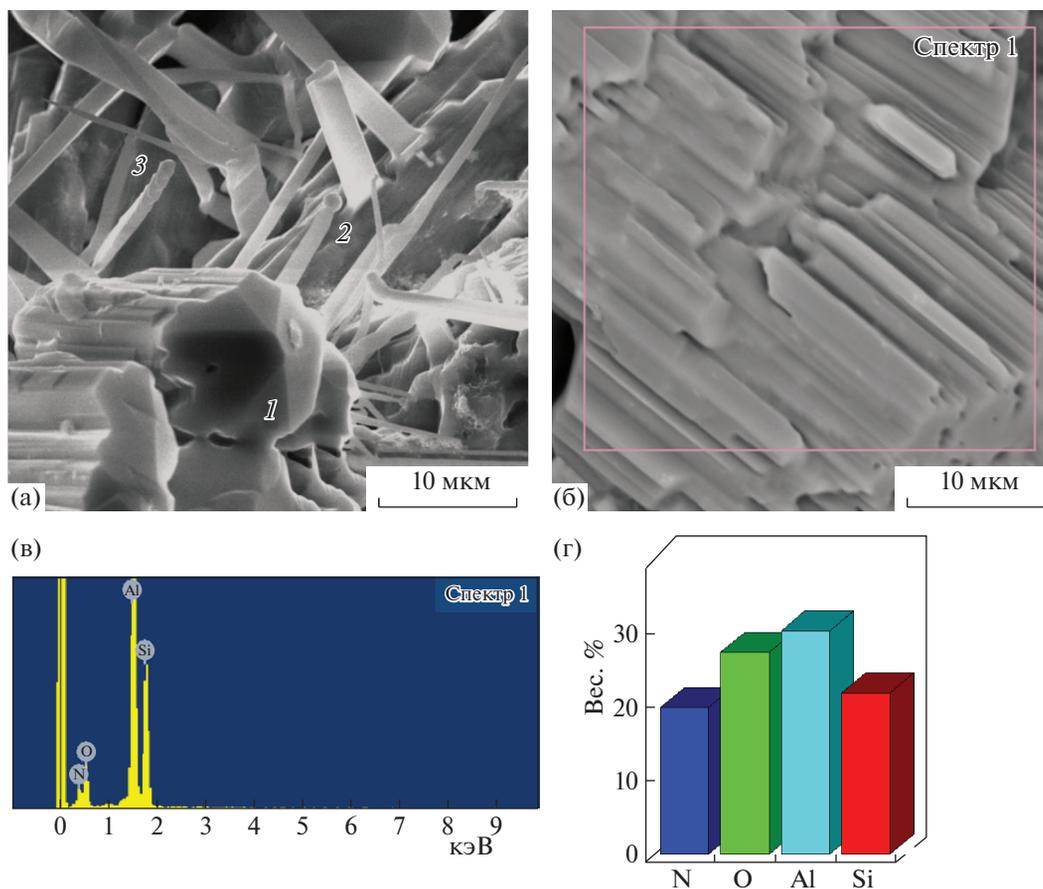


Рис. 7. Элементный состав сиалона, полученного обжигом при 1700°C в атмосфере азота смешанного ксерогеля $3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по данным ЛРСА. Пример области исследования (а, б), 1 – призматический кристалл, 2 – трубчатый вискер, 3 – огранный нитевидный кристалл сиалона. Количественные результаты исследования элементного состава призматических кристаллов сиалона: в – спектр характеристического рентгеновского излучения с использованием энергодисперсионного (EDS) детектора; г – диаграмма элементного состава сиалона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химические превращения смешанных ксерогелей на основе алкоксидов кремния и алюминия связаны не только с реакциями разложения гидратированных оксидов, но и с восстановительными процессами в гидратированных гелях за счет пиролизического разложения спиртов в атмосфере азота с выделением водорода, окиси углерода и метана, образование которых доказано газовой хроматографией. Взаимодействие между смешанным ксерогелем, полученным на основе алкоксидов кремния и алюминия, и молекулярным азотом относится к реакциям восстановления–азотирования, в которых инициаторами окислительно-восстановительных превращений являются органические продукты гидролиза алкоксидов кремния и алюминия и их пиролизического разложения в атмосфере азота, которые активизируют процесс азотирования молекулярным азотом и синтез сиалонов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г. <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Serpec O. Brit Patent. № 13579.1906.
2. Ивичева С.Н., Овсянников Н.А., Лысенков А.С. и др. // Журн. неорганич. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1614. [Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al. //

- Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1820.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120050>
- Ivicheva S.N., Lysenkov A.S., Ovsyannikov N.A. et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V. 347. Art. 012046.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012046>
 - Ivicheva S.N., Lysenkov A.S., Ovsyannikov et al. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 525. № 1. Art. 012084.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012084>
 - Ягодин В.В., Ищенко А.В., Ивичева С.Н. и др. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. 2018. Т. 40. С. 87.
 - Айлер Р.К. Химия кремнезема: пер. с англ. М.: Мир, 1982. Ч. 1, 2. 712 с.
 - Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Семенов И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1286. [Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 10. P. 1303.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618100157>
 - Кириленко И.А., Панасюк Г.П., Азарова Л.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 782. [Kirilenko I.A., Panasyuk G.P., Azarova L.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 941.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619070106>
 - Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Сахаров С.Г. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 10. С. 1312. [Ivicheva S.N., Kargin Y.F., Sakharov S.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 10. P. 1077.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023614100088>
 - JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN. 2003. V. 2.4.
 - Ipatiew W. // J. Prakt. Chem. 1903. V. 67. P. 420.
 - Ипатьев В.Н. Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. М.: Изд-во АН СССР, 1936. 779 с.
 - Горин Ю.А. // Академик Сергей Васильевич Лебедев. М.: Изд-во АН СССР, 1954. С. 213.
 - Ипатьев В.Н., Орлов Н.А., Петров А.Д. Глинозем как катализатор в органической химии. Л., 1927.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3-13

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ВОЛОКОН SiC
ПРИ СИЛИЦИРОВАНИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЙЛОКА

© 2021 г. М. Г. Фролова^а*, А. С. Лысенков^а, Д. Д. Титов^а, К. А. Ким^а,
А. Ю. Иванников^а, С. Н. Перевислов^б, Ю. Ф. Каргин^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

^бИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: frolovamarianna@bk.ru

Поступила в редакцию 19.02.2021 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 17.03.2021 г.

Представлены экспериментальные данные по влиянию газовой атмосферы (вакуум или аргон) на фазовый состав волокон карбида кремния, образующихся при силицировании углеродного войлока. Установлено, что основной фазой при силицировании углеродного войлока в вакууме является β -SiC (3C), в атмосфере аргона – α -SiC (6H). При силицировании углеродного войлока в вакууме на поверхности волокон карбидокремниевый войлок присутствует остаточный кремний. Показано, что газовая атмосфера определяет характер процесса силицирования при температуре 1650°C: в вакууме SiC образуется за счет взаимодействия с расплавом кремния, смачивающего волокна углерода, в аргоне – преимущественно за счет реакции с паробразным кремнием.

Ключевые слова: карбид кремния, силицирование, волокна, войлок

DOI: 10.31857/S0044457X21080055

ВВЕДЕНИЕ

Керамоматричные композиты на основе карбида кремния перспективны для применения в различных отраслях промышленности благодаря высокому уровню эксплуатационных характеристик: высокой химической и коррозионной стойкости, высокой температуре плавления, прочности.

Наиболее актуальные области применения армированных карбидокремниевых композитов на сегодняшний день – авиационная и ядерная промышленность, машиностроение [1–3]. Для армирования композитов основе карбида кремния в качестве армирующей фазы могут применяться различные компоненты, содержащие волокна карбида кремния [4, 5]. Как правило, волокна карбида кремния используют в виде непрерывных или дискретных волокон, переплетенных волокон (тканей) или их комбинаций.

Преимуществом волокон на основе карбида кремния является их совместимость с матрицами различной природы: металлической, полимерной, керамической [6]. Часто карбидокремниевые волокна сочетают с углеродными или карбидокремниевыми матрицами.

В течение последних нескольких лет ведутся активные разработки в области получения и исследования армирующих карбидокремниевых компонентов и материалов на их основе [7–9]. Ключевыми факторами, влияющими на свойства полученных продуктов, являются: температура синтеза, свойства исходных компонентов, степень конверсии и количество остаточного кремния в полученных армирующих компонентах, а также вид атмосферы – аргон, азот, вакуум [7–10].

Существует несколько основных способов получения армирующих материалов на основе карбида кремния, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. Один из методов – CVD – основывается на химическом осаждении метилхлорсиланов (CH_3SiCl_3 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$) с водородом либо с другим газом-носителем на вольфрамовую (или углеродную) нить-подложку. Такие волокна имеют сравнительно большой диаметр (70–120 мкм), и их обычно используют в сочетании с металлической матрицей [1]. Для керамических матриц используют волокна без вольфрамовой сердцевины. Диаметр таких волокон <20 мкм. Их получают пиролизом полимерных нитей на основе поликарбоксиланов (PCS) [1]. Существуют также ком-

бинированные методы синтеза армирующих компонентов и методы, применяемые для синтеза порошков карбида кремния. Авторами [11–16] изучен класс материалов, полученных пропиткой волокнистой углерод-углеродной основы кремнием в жидкой и газообразной фазе.

Обычно порошок SiC получают взаимодействием SiO₂ с C в соответствии со следующими реакциями [11]:



Изменение свободной энергии Гиббса системы SiO₂–C (реакция (3)) в интервале температур от 1200 до 1400°C имеет положительное значение ($\Delta G \approx 104\text{--}37$ кДж), напротив, изменение свободной энергии Гиббса системы Si–C (реакция (4)) в том же диапазоне температур – отрицательное значение ($\Delta G \approx -61$ кДж).



Следовательно, образование SiC в результате реакции Si с C может происходить при более низкой температуре, чем при взаимодействии SiO₂ с C [11].

Как правило, синтез порошка карбида кремния осуществляют в атмосфере инертных газов (азот, аргон) или в вакууме. Авторами [11] описан способ синтеза карбида кремния по реакции кремния (Si) с сажей (C). В работе [11] смеси Si и C готовили в мольном соотношении 1 : 1, затем проводили сушку смеси, формование под давлением 43 МПа (размеры заготовок 12 × 3.6 мм). Заготовки помещали в закрытые углеродные тигли и обжигали в печи в атмосфере аргона и в вакууме при температурах 1250, 1300 и 1350°C. Установлено, что повышение температуры синтеза свыше 1350°C позволяет снизить содержание кремния. Кроме того, проведение синтеза SiC в вакууме также способствует снижению уровня Si, однако синтез в вакууме приводит и к увеличению потери массы. Авторами [16] получены карбидокремниевые волокнистые материалы методом силицирования: углеродные волокна засыпали техническим кремнием КР00 с содержанием основного вещества не менее 99.0 мас. %. Заготовку пропитывали расплавом кремния, синтез проводили в печи сoproтотвления в вакууме со скоростью нагревания 8 град/мин до температуры 1440 ± 10°C и выдержкой при конечной температуре в течение 3 мин. В работе [17] описан способ получения β-SiC с размерами зерен 0.1–0.3 мкм в потоке ар-

гона при температуре 1600°C. В работе [7] изложены результаты карботермического синтеза SiC из природного графита и кварца в реакторе с самоорганизующейся защитной атмосферой CO–SiO и в аргоне при температуре 1600–1650°C.

Цель настоящей работы – изучение влияния газовой атмосферы (вакуум, аргон) на образование волокон SiC при силицировании углеродного войлока кремнием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов использовали промышленный порошок кремния с содержанием примесей не более 0.01% (ООО “Платина”), углеродный войлок Карбопон В-22 с содержанием углерода не менее 99.9%.

Схема расположения образцов в экспериментах по силицированию углеродного войлока показана на рис. 1. В качестве контейнеров использовали графитовые тигли, которые изнутри выстланы углеродной фольгой для предотвращения взаимодействия тигля с жидким кремнием. На дно тигля помещали диск из углеродного войлока, соответствующий диаметру тигля. Из углеродного войлока вырезали квадратные образцы размером 3 × 3 × 0.8 см, которые устанавливали вертикально. В тигель засыпали порошок кремния так, чтобы он полностью покрывал образцы. Тигель помещали в вакуумную печь. Получение войлока SiC проводили в вакууме. Скорость нагревания до температуры 1100°C составляла 5 град/мин, затем повышение температуры до 1650°C продолжали либо в вакууме (1 × 10⁻⁵ мбар), либо в атмосфере аргона (при давлении 1.2 атм).

Процесс силицирования образцов углеродного войлока проводили в вакуумной шахтной электрической резистивной печи. Фазовый состав образцов определяли при помощи дифрактометра XRD ДРОН-3 (CoK_α-излучение, λ = 1.79020 Å, скорость сканирования 2θ = 2 град/мин). Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных COD [18]. Морфологические особенности образцов изучали на оптическом микроскопе Altami MET 5T с увеличением ×50–2000, позволяющем наблюдать методом ярких и темных полей, а также в поляризованном свете. Микроскоп оснащен двумерным каскадом; в качестве стабилизированного источника света использовали галогенную лампу 12 В–100 Вт, специализированную цифровую видеокамеру Altami U3CMOS14000KA высокого разрешения (14 мегапикселей). Для анализа изображений и изучения структуры применяли лицензионную программу Altami Studio 4.0 Pro с фильтром “Мультифокус”, позволяющим собирать одну картинку из изобра-

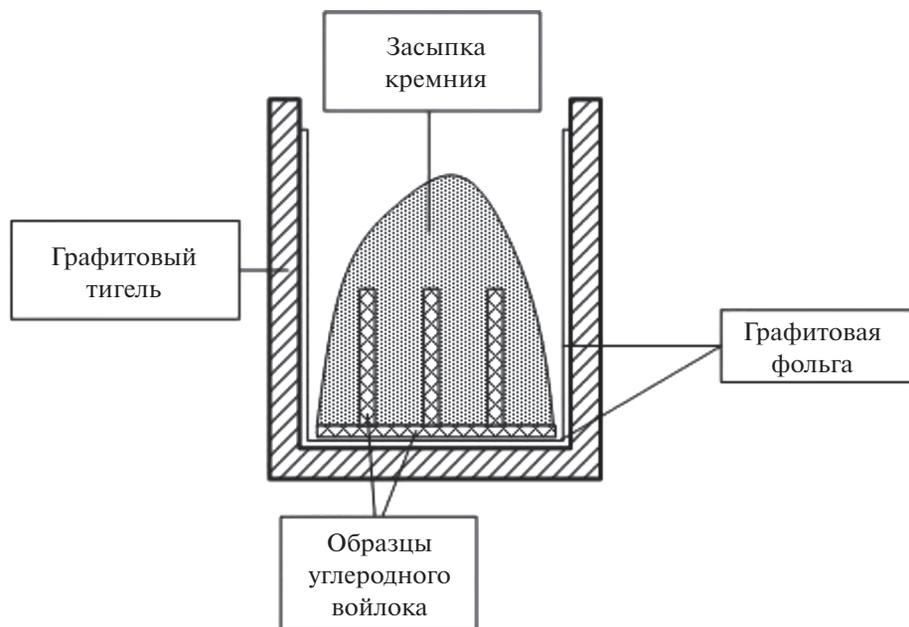


Рис. 1. Расположение образцов в тигле.

жений с разными фокусными расстояниями так, чтобы все ее элементы находились в фокусе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены СЭМ-изображения исходного углеродного войлока и войлока SiC, полученного силицированием в вакууме и в аргоне. Образцы войлока SiC, полученного как в вакууме (рис. 2в, 2г), так и в аргоне (рис. 2д, 2е), сохраняют целостность и форму исходного углеродного войлока. При этом на рис. 2г отчетливо видно, что на поверхности волокон SiC полученного в вакууме войлока имеются частицы не вступившего в реакцию кремния, в то время как в волокнах SiC, полученных в аргоне, они отсутствуют (рис. 2е). По-видимому, в зависимости от газовой атмосферы реализуются различные по характеру процессы: в вакууме силицирование определяется взаимодействием углеродных волокон с расплавом кремния [11], в то время как в атмосфере аргона происходит парофазное силицирование [19]. Процесс парофазного силицирования основан на испарении паров кремния и их осаждении на поверхности и в объеме пористого углеродного войлока, сопровождающемся образованием карбида кремния. Помимо массопереноса паров кремния в [19] отмечают также возможность взаимодействия остаточного кислорода с расплавом кремния и углеродом с образованием SiO и CO, участвующих в массопере-

носе и образовании SiC (реакции (2), (6) и $\text{SiO}(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{Si}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$, $2\text{Si}(\text{тв}) + \text{CO}(\text{г}) = \text{SiC} + \text{SiO}(\text{г})$). Следует также учесть, что в вакууме смачиваемость углерода расплавом кремния выше, чем в аргоне: соответствующие краевые углы смачивания составляют 50° в вакууме и 120° в атмосфере аргона [20, 21]. Поэтому в вакууме большее количество кремния проникает во внутренний объем углеродного войлока, реагирует с ним, а избыток непрореагировавшего кремния остается на поверхности волокон карбида кремния (рис. 2г). Войлок карбида кремния, полученный в вакууме, имеет черный цвет, а войлок, полученный в среде аргона, — зеленоватый оттенок (рис. 3). Войлок карбида кремния, полученный в вакууме, представлен тремя фазами: $\beta\text{-SiC}$ (3С) — 68%, $\alpha\text{-SiC}$ (6Н) — 14.7%, кремний — 17.3% (рис. 4, а). Войлок карбида кремния, полученный в аргоне, состоит из двух фаз карбида кремния: $\alpha\text{-SiC}$ (6Н) и $\beta\text{-SiC}$ (3С) (рис. 4, б), причем содержание α -фазы карбида кремния (57.4%) превышает содержание β -фазы (42.6%). Содержание полиморфных форм карбида кремния в волокнах, образующих войлок, рассчитано при помощи метода Ритвельда.

Согласно визуальной оценке, войлок карбида кремния, полученный в аргоне, обладает такой же гибкостью, как и исходный войлок углерода (рис. 5). В свою очередь, образцы войлока, полученного в вакууме, очевидно, вследствие наличия

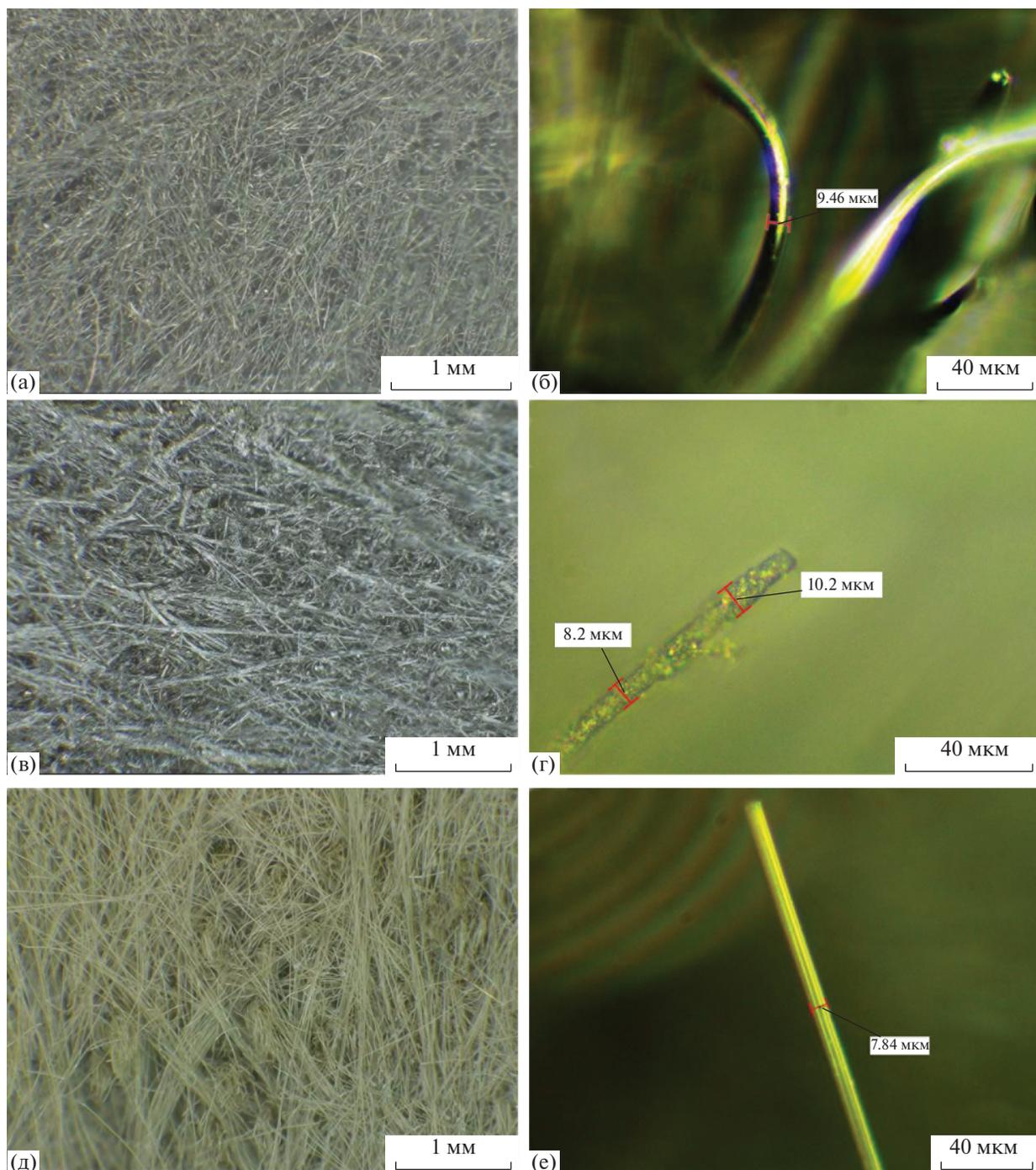


Рис. 2. СЭМ образцов: а, б – исходный углеродный войлок; в, г – SiC (синтез в вакууме); д, е – SiC (синтез в аргоне).

остатков кремния на поверхности волокон SiC были очень хрупкими и крошились при изгибе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Силицированием углеродного войлока при температуре 1650°C в вакууме и в аргоне получен карбидокремниевый войлок. Установлено, что в

зависимости от газовой атмосферы меняется фазовый состав волокон карбидокремниевый войлока. Волокна войлока карбида кремния, полученного в вакууме, состоят из смеси β -SiC, α -SiC и остаточного кремния в количестве 17.3% на поверхности волокон с преобладанием фазы β -SiC (68%). Волокна карбидокремниевый войлока, полученного в аргоне, образованы смесью α -SiC

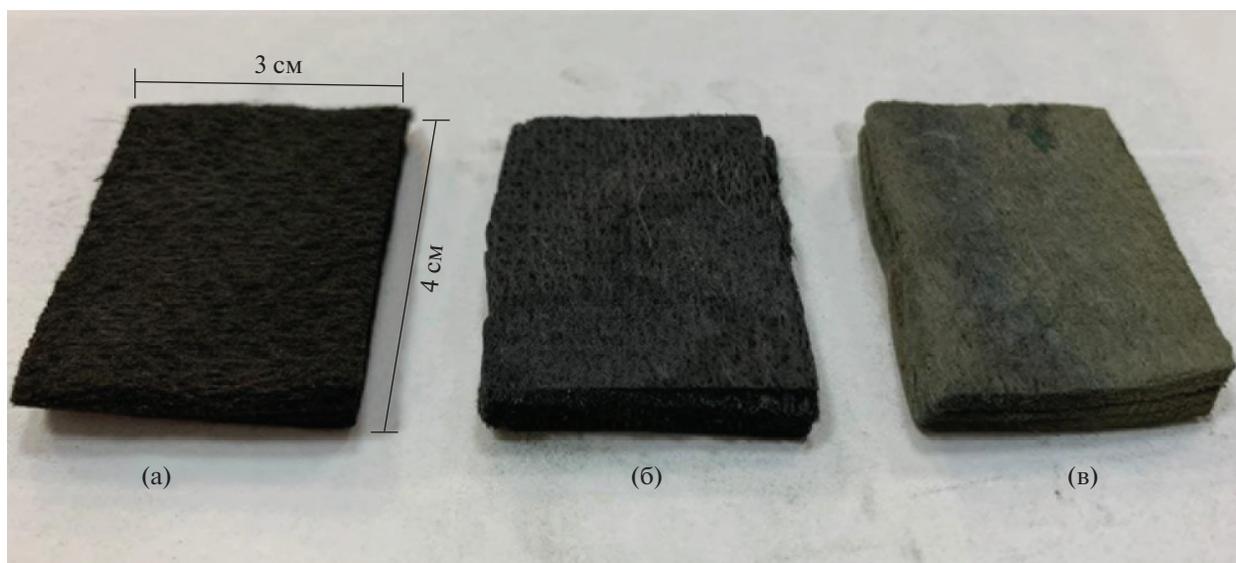


Рис. 3. Фотографии: а – углеродный войлок, б – войлок SiC (обжиг в вакууме), в – войлок SiC (обжиг в аргоне).

и β -SiC с преобладанием фазы α -SiC (57.4%). Показано, что вследствие изменения смачиваемости углеродного волокна кремнием (в атмосфере аргона краевой угол смачивания существенно выше, чем в вакууме) изменяется характер процесса силицирования: расплавом кремния (вакуум) или его парами (аргон). Полученные результаты показывают, что для получения пористых материалов SiC, таких как карбидокремниевый войлок, более предпочтительным является парофазное силицирование в атмосфере аргона.

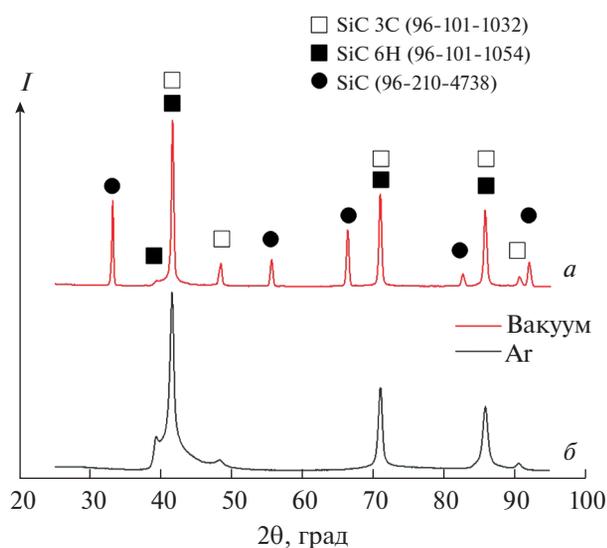


Рис. 4. Дифрактограммы волокон SiC, синтезированных: а – в вакууме, б – в среде аргона.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Методическая часть (СЭМ, РФА, синтез войлока) выполнена в рамках госзадания № 075-00328-21-00.

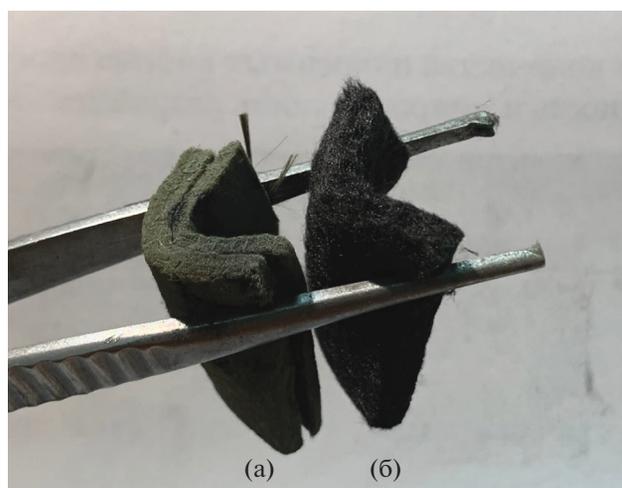


Рис. 5. Фотография, иллюстрирующая гибкость войлока: а – войлок SiC, силицированный в аргоне, б – исходный углеродный войлок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lisenko A.A., D'yachkov P.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 8. P. 1286.
<https://doi.org/10.1134/S0036023609080178>
2. *Utkin A.V., Matvienko A.A., Titov A.T. et al.* // Inorg. Mater. 2011. V. 47. № 10. P. 1176.
<https://doi.org/10.1134/S0020168511090238>
3. *Frolova M.G., Kargin Yu.F., Lysenkov A.S. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 9. P. 987.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520090058>
4. *Christin F.* // Adv. Eng. Mater. 2002. V. 4. № 12. P. 903.
<https://doi.org/10.1002/adem.200290001>
5. *Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V. et al.* // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. T. 525. № 1. P. 012059.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012059>
6. *Levy A., Papazian J.M.* // Metall. Trans. A. 1990. T. 21. № 1. P. 411.
<https://doi.org/10.1007/BF02782421>
7. *Lebedev A.S., Suzdal'tsev A.V., Anfilogov V.N. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 1. P. 22.
<https://doi.org/10.1134/S0020168520010094>
8. *Qian J.M., Jin Z.H., Wang X.W.* // Ceram. Int. 2004. V. 30. № 6. P. 947.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2003.11.001>
9. *Qian J., Wang J., Jin Z.* // Mater. Sci. Eng., A. 2004. V. 371. № 1–2. P. 229.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.11.051>
10. *Hou G., Jin Z., Qian J.* // J. Mater. Process. Technol. 2007. V. 182. № 1–3. P. 34.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.07.003>
11. *Larpiattaworn S.* // Ceram. Int. 2006. V. 32. № 8. P. 899.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.06.011>
12. *Брантов С.К., Гуржиянц П.А., Татарченко В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. Т. 52. № 10. С. 2029.
13. *Костиков В.И., Демин А.В., Колесников С.А. и др.* Пат. RU 92015952 С1. Заявка. 1992. 92015952/33.
14. *Бушуев В.М., Удинцев П.Г., Чунаев В.Ю., Дувалов А.В.* Пат. RU 2194683 С2. Заявка. 2001. 2001100721/03.
15. *Емяшев А.В., Костиков В.И., Колесников С.А.* Пат. RU 2058964 С1. 1992.
16. *Сапронов Р.Л., Мех В.А., Румянцев В.И.* // Физика и химия стекла. 2011. № 5. С. 770.
17. *Koc R., Cattamanchi S.V.* // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. № 10. P. 2537.
18. *Downs R.T., Hall-Wallace M.* // Am. Mineral. 2003. V. 88. № 1. P. 247.
19. *Кулик В.И., Нилов А.С.* // Актуальные вопросы технических наук в современных условиях. М., 2018. 30 с.
20. *Narayan J., Raghunathan R., Chowdhury R. et al.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 7252.
<https://doi.org/10.1063/1.356660>
21. *Whalen T.J., Anderson A.T.* // J. Am. Ceram. Soc. 1975. V. 58. P. 9.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3:666.3-13

СВОЙСТВА 21R-СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА САМАРИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

© 2021 г. А. С. Лысенков^{а, *}, Д. Д. Титов^а, К. А. Ким^а, М. Д. Мельников^{а, б}, Д. В. Гридин^с, М. Г. Фролова^а, Н. В. Петракова^а, С. Н. Ивичева^а, Ю. Ф. Каргин^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

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

^сООО “Плазмотерм”, ул. Тарутинская, 1, Москва, 121108 Россия

*e-mail: toxa55@bk.ru

Поступила в редакцию 19.02.2021 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 17.03.2021 г.

Экспериментально изучено уплотнение исходных порошков, прочность при изгибе и микротвердость 21R-сиалоновой керамики, полученной горячим прессованием. Установлено, что спекающая добавка Sm_2O_3 значительно снижает температуру обжига и повышает свойства керамики. Образцы керамики 21R-сиалона без добавки, полученные обжигом при температуре 1950°C , имеют плотность 3.01 г/см^3 , прочность при изгибе $240 \pm 15 \text{ МПа}$, микротвердость по Виккерсу $16.2 \pm 0.4 \text{ ГПа}$; образцы керамики 21R-сиалона с 2.5 мас. % Sm_2O_3 , обожженные при 1750°C , характеризуются плотностью 3.39 г/см^3 , прочностью при изгибе $315 \pm 16 \text{ МПа}$, микротвердостью по Виккерсу $21.9 \pm 0.2 \text{ ГПа}$. Показано, что Sm_2O_3 в интервале температур $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$ взаимодействует с 21R-сиалоном с образованием примесных фаз 27R-сиалона и SmAlO_3 . В образцах после обжига при 1750°C регистрируются примесные фазы 27R-сиалона и Sm-сиалона ($\text{Sm}_3\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$).

Ключевые слова: керамика, 21R-сиалон, механические свойства, горячее прессование, обжиг, спекающая добавка

DOI: 10.31857/S0044457X21080146

ВВЕДЕНИЕ

Сиалоновая (SiAlON) керамика считается материалом с превосходной твердостью, высокой прочностью в диапазоне от комнатной до высоких температур и более высокой химической стабильностью, чем нитрид кремния. Таким образом, сиалоновая керамика имеет более широкое применение: в качестве деталей машин, жаропрочных и износостойких деталей [1, 2]. Благодаря микроструктуре, характерной для самоармированного нитрида кремния, сиалоновая керамика сочетает в себе прочность и улучшенную химическую стабильность, что позволяет ее использовать в первую очередь в качестве режущего инструмента [3–5].

Существует несколько типов сиалона: α , β , X, O1, H, R [6–17]. Известны шесть различных фаз сиалона со структурой типа вюрцита AlN , а именно: 8H, 15R, 12H, 21R, 27R и 2H δ , обозначаемых в соответствии с номенклатурой Рамсдела [11]. R-сиалоны мало изучены, но в литературе можно найти ссылки на три политипа: 15R ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{4+x}\text{O}_x\text{N}_{12-x}$), 21R ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{8+x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$) и 27R ($\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{10+x}\text{O}_x\text{N}_{20-x}$). В большинстве литературных источников R-сиалоны упоминаются

как побочные продукты в процессе синтеза α - и β -сиалонов или керамических материалов на их основе [16–18]. Наличие политипов сиалона со структурой вюрцита в качестве вторичной фазы позволяет повысить прочность композитной керамики [19].

Согласно недавним работам Мита Бисвас из Центрального института исследований стекла и керамики Индии, посвященным R-сиалонам, этот материал недооценен, так как имеет высокие механические свойства, практически идентичные α - и β -сиалонам [20, 21]. В работе [12] также особое внимание уделено 21R-сиалону. Однако получить плотную 21R-сиалоновую керамику без использования спекающих добавок невозможно [7, 22].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния спекающей добавки Sm_2O_3 на уплотняемость, фазовый состав и механические свойства 21R-сиалоновой керамики, полученной методом горячего прессования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов керамики использовали исходные порошки 21R-сиалона, получен-

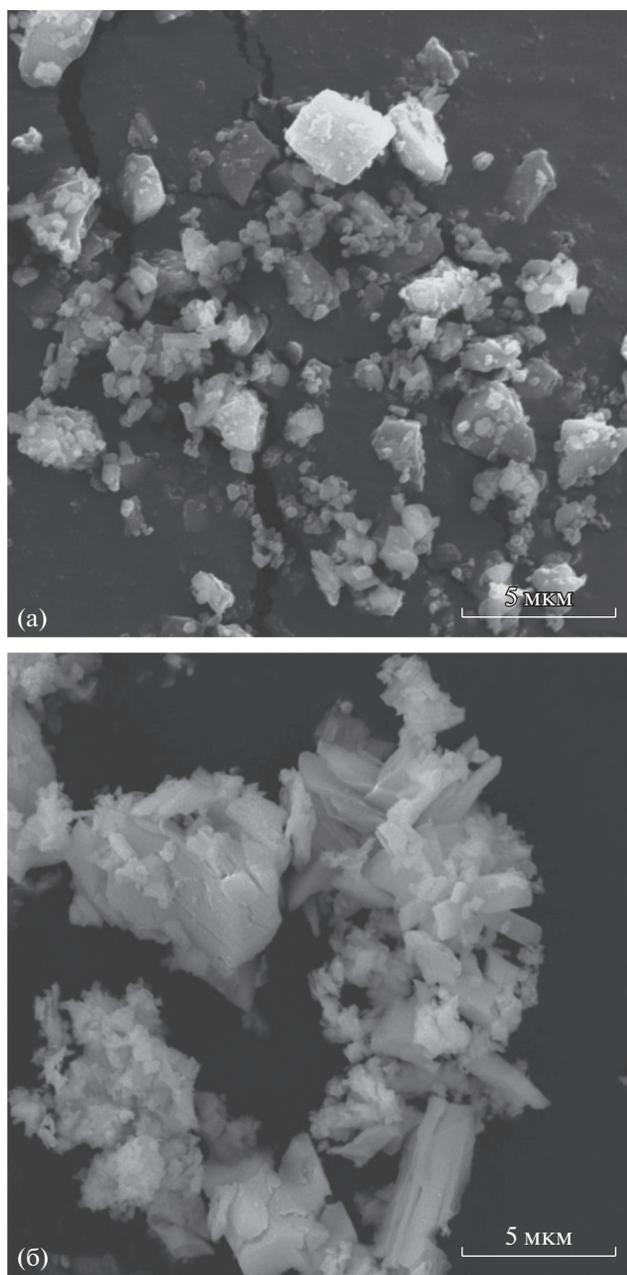


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии порошков: а – 21R-сиалон, б – Sm_2O_3 .

ного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (ООО «ПЛАТИНА»), и окиси самария Sm_2O_3 (ТУ 48-4-189-72). Порошки 21R-сиалона и Sm_2O_3 представлены кристаллическими частицами со средним размером 0.1–3 мкм (рис. 1а) и 1–5 мкм соответственно (рис. 1б). Удельная поверхность порошка 21R-сиалона составляет $12 \text{ м}^2/\text{г}$.

Шихту, состоящую из порошка 21R-сиалона с 2.5 мас. % Sm_2O_3 , перемешивали в планетарной мельнице в течение 60 мин в изопропиловом

спирте. В качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония диаметром 5 мм. Высушенную смесь гранулировали через сито № 0063. Перед обжигом из приготовленной шихты методом полусухого прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 25 мм. Затем отформованные заготовки обжигали методом горячего прессования в интервале температур 1650–1950°C с изотермической выдержкой 60 мин в потоке азота с максимальным удельным давлением 30 МПа.

Обжиг проводили в печи горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20) с графитовым нагревателем. Линейные размеры сырцов до температуры 2000°C измеряли на dilatометре (Netzsch Dil 402 C/7). Для определения фазового состава использовали дифрактометр XRD ДРОН-3 (CoK_α -излучение, $\lambda = 1.79020 \text{ \AA}$, скорость сканирования $2\theta = 2$ град/мин). Фазовый состав образцов определяли с использованием базы данных PDF-2, JCPDS-ICDD (набор 1–2012). Морфологию частиц исходных порошков и микроструктурные особенности керамических образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп Tescan Vega II SBU). Плотность и открытую пористость определяли методом Архимеда по ГОСТ 2409-2014. Испытание на прочность при трехточечном изгибе проводили при помощи разрывной машины Instron 5581. Микротвердость керамических образцов измеряли на приборе Micro-Hardness Tester 401/402 MVD при нагрузке 981 мН с выдержкой 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурный интервал проведения обжигов керамики устанавливали по данным dilatометрических исследований подготовленной исходной шихтовой смеси. На рис. 2 показаны кривые непрерывной усадки образцов 21R-сиалона без добавки и с добавкой Sm_2O_3 в интервале температур 20–1800°C. Температура начала усадки 21R-сиалона составляет 1689°C. Спекающая добавка Sm_2O_3 снижает температуру начала усадки до 1465°C. На рисунке видно, что на кривой скорости усадки отмечается второй перегиб при температуре 1675°C, установленный методом экстраполяции. С учетом этого горячее прессование шихты 21R-сиалона с 2.5 мас. % Sm_2O_3 проводили в диапазоне температур 1650–1800°C с шагом 50°C.

После обжига при соответствующей температуре исследовали микроструктуру, фазовый состав, керамические и механические свойства образцов. На фотографиях шлифов полученных образцов керамики видно, что с повышением температуры обжига 21R-сиалона вследствие рекристаллизации наблюдается увеличение разме-

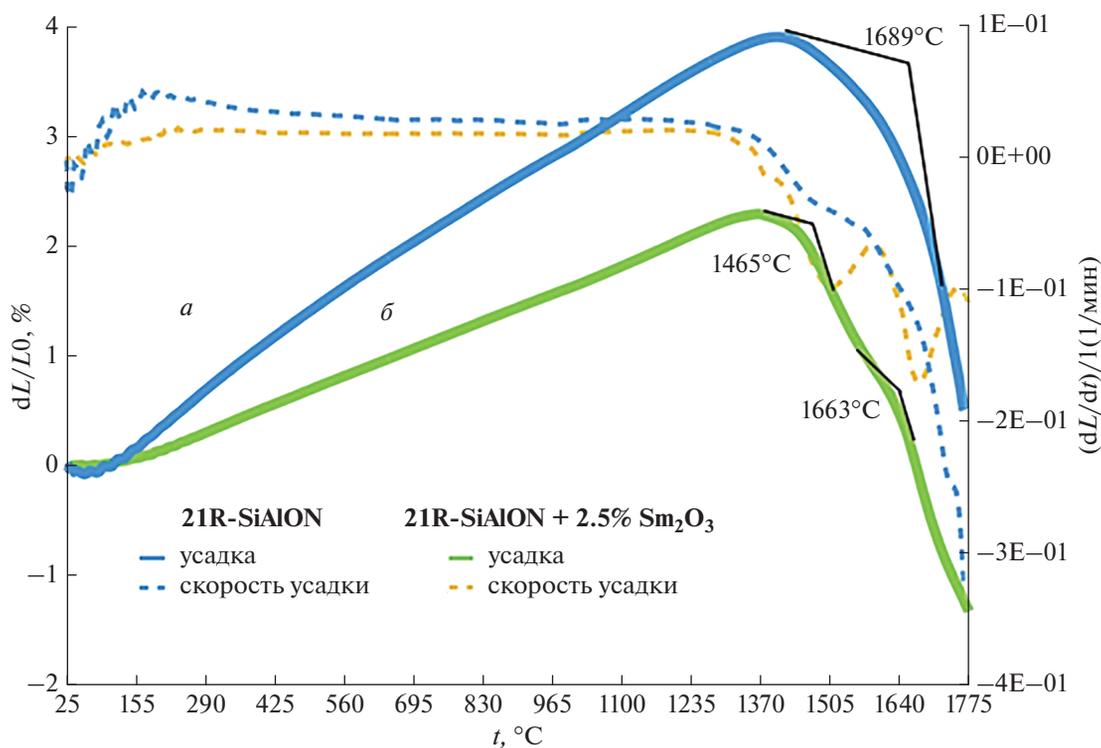


Рис. 2. Кривые непрерывной усадки сырцов: *a* – 21R-сиалон, *б* – 21R-сиалон с 2.5 мас. % Sm_2O_3 .

ров кристаллов (рис. 3). Так, после обжига при температуре 1650°C средний размер кристаллов составляет 1–2 мкм с единичными кристаллами размером до 5 мкм (рис. 3а), а после обжига при температуре 1850°C средний размер кристаллов возрастает до 8–10 мкм (рис. 3б). Можно отметить, что даже при температуре обжига 1800°C плотная керамика 21R-сиалона не была получена [20]. Для установления влияния более высоких температур на плотность керамических образцов обжига проводили в диапазоне температур 1850 – 1950°C . С повышением температуры обжига плотность керамики увеличивается (рис. 4, кривая *a*), как и размер кристаллов (рис. 3в), величина закрытой пористости уменьшается. При этом даже после обжига при 950°C плотность керамических образцов составляла 3.01 г/см^3 (рис. 4, кривая *a*). Рентгенографическая плотность 21R-сиалона равна 3.349 г/см^3 [12]. Наличие в исходной шихте Sm_2O_3 позволяет уплотнить керамику уже при температуре обжига 1650°C (рис. 4, кривая *б*). Оксид самария распределяется по границам зерен 21R-сиалона, способствует спеканию и препятствует активной рекристаллизации зерен исходного порошка (рис. 3г).

На рис. 5 приведены дифрактограммы керамических образцов 21R-сиалона с Sm_2O_3 , обожженных в интервале температур 1600 – 1750°C . На рент-

генограммах видно, что основной фазой у образцов, обожженных при температурах 1600 – 1700°C , является 21R-сиалон. На рис. 5 отмечены также дифракционные максимумы для фаз SmAlO_3 и 27R-сиалона, которые не накладываются на дифракционные максимумы 21R-сиалона. Таким образом, данные РФА свидетельствуют о взаимодействии добавки Sm_2O_3 с 21R-сиалоном с образованием вторичных фаз – SmAlO_3 и 27R-сиалона ($\text{Si}_3\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_9$). Присутствие фазы 27R-сиалона вследствие взаимодействия 21R-сиалона с Sm_2O_3 , очевидно, связано с тем, что составы обоих R-политипов близки друг к другу и небольшое изменение состава приводит к образованию второго политипа. При увеличении температуры обжига до 1750°C SmAlO_3 взаимодействует либо с 21R-сиалоном, либо с 27R-сиалоном с образованием более сложного по составу Sm-содержащего α -сиалона ($\text{Sm}_3\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$).

На рис. 6 и 7 представлены зависимости прочности при изгибе и микротвердости керамических образцов от температуры обжига. Значение плотности керамики с Sm_2O_3 практически выходит на плато при температуре обжига 1650°C (рис. 4, кривая *б*). При этом прочность и микротвердость увеличиваются с повышением температуры (рис. 6, кривая *б*; 7, кривая *б*). Можно предполо-

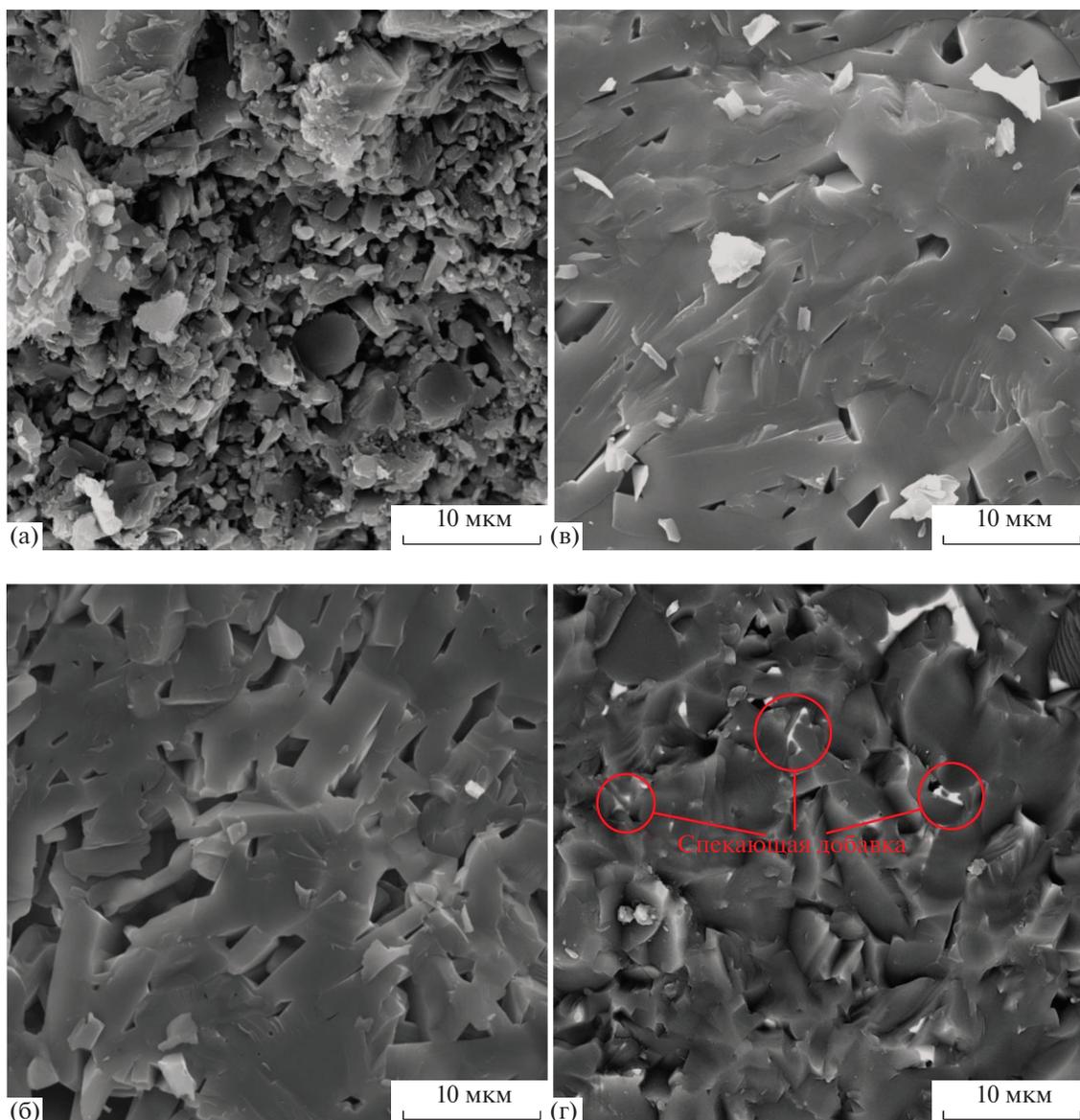


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии 21R-сиалоновой керамики, полученной при 1650 (а), 1850 (б), 1950 (в) и 1650°C (г) с добавкой 2.5 мас. % Sm_2O_3 .

жить, что при повышении температуры обжига до 1700°C оксидная спекающая добавка Sm_2O_3 вследствие взаимодействия более равномерно распределяется по поверхности частиц 21R-сиалона, кроме того, изменяется фазовый состав межзеренных прослоек. Образующийся при температуре обжига 1750°C Sm-сиалон ($\text{Sm}_3\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$), по-видимому, упрочняет межзеренные связи и повышает прочность при изгибе и микротвердость керамических образцов 21R-сиалона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего прессования выполнены эксперименты по получению керамики 21R-сиа-

лона из шихты без использования спекающих добавок и с добавкой Sm_2O_3 . После обжига при температуре 1950°C получена 21R-сиалонная керамика со следующими свойствами: плотность 3.01 г/см³, прочность при изгибе 240 ± 15 МПа, микротвердость по Виккерсу 16.2 ± 0.4 ГПа. Установлено, что использование в качестве спекающей добавки Sm_2O_3 (2.5 мас. % в исходной шихте) позволяет значительно понизить температуру спекания. Керамические образцы после обжига при температуре 1600°C имеют плотность 3.13 г/см³, прочность при изгибе 255 ± 13 МПа, микротвердость по Виккерсу 17.5 ± 0.3 ГПа. Показано, что в интервале температур 1600–1750°C добавка Sm_2O_3 взаимодействует с 21R-сиалоном с

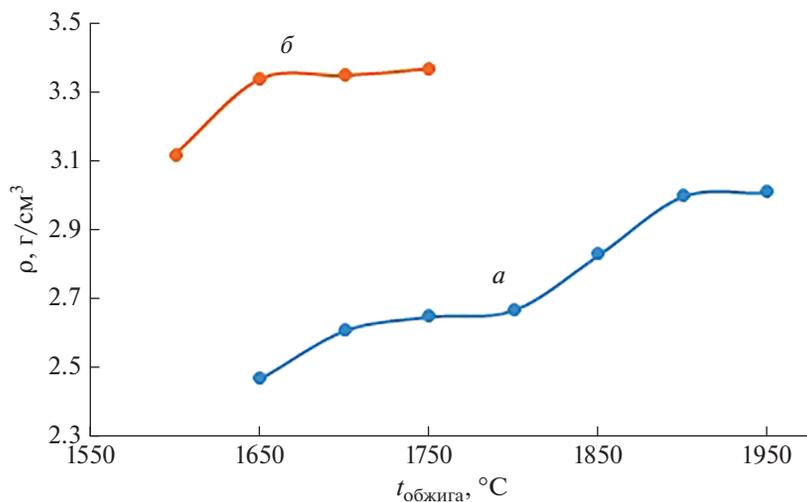


Рис. 4. Зависимость плотности керамики от температуры обжига: *a* – 21R-сиалон; *б* – 21R-сиалон с 2.5 мас. % Sm₂O₃.

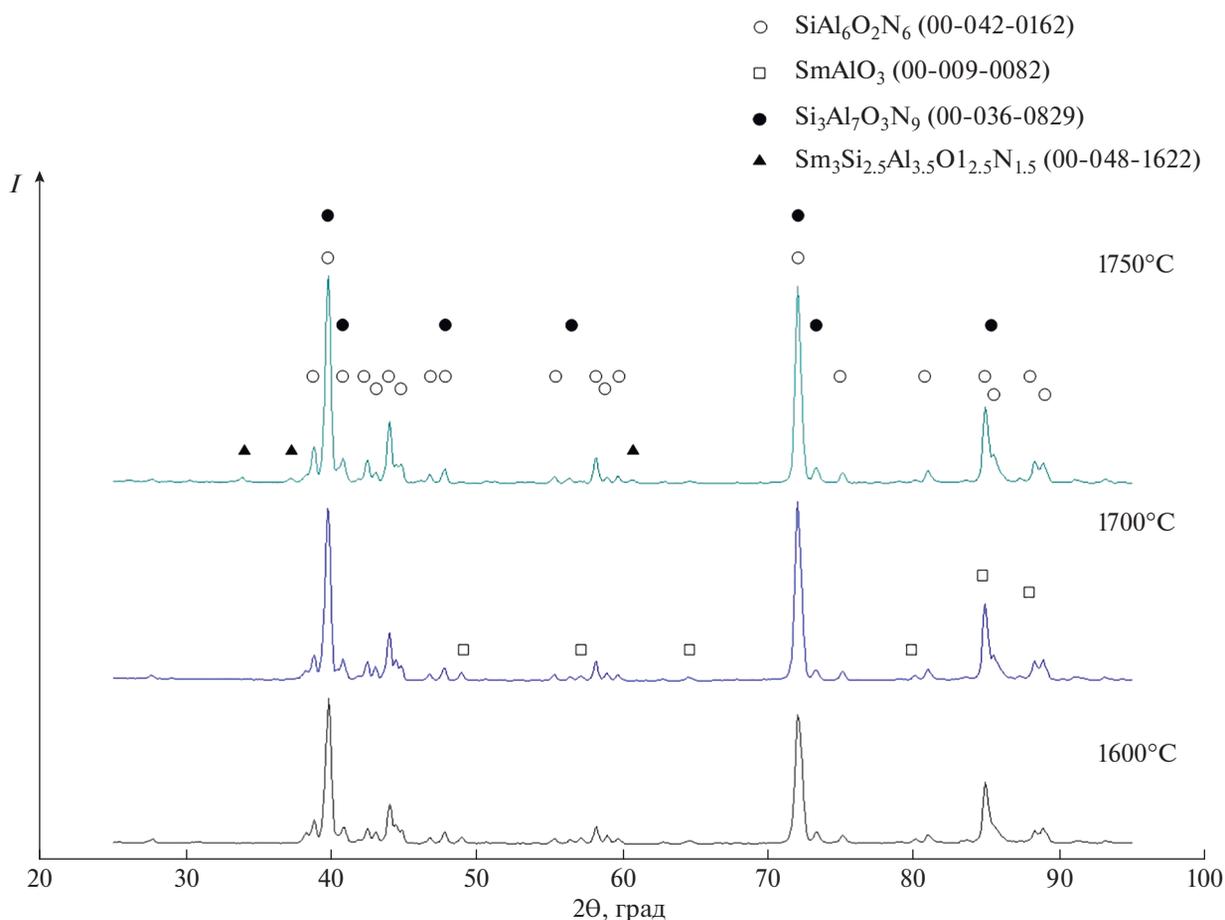


Рис. 5. Данные РФА керамических образцов 21R-сиалона с 2.5 мас. % Sm₂O₃, обожженных при разных температурах.

образованием в качестве примесных фаз 27R-сиалона и SmAlO₃. При повышении температуры обжига до 1750°C в образцах керамики помимо

основной фазы 21R-сиалона регистрируются примесные фазы 27R-сиалона и Sm-сиалона (Sm₃Si_{2.5}Al_{3.5}O_{12.5}N_{1.5}). Керамические образцы

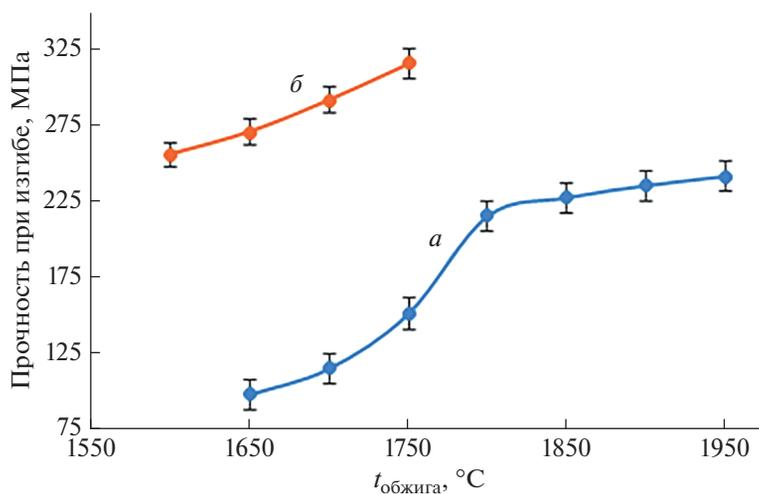


Рис. 6. Зависимость прочности керамики при изгибе от температуры обжига: *a* – 21R-сиалон; *б* – 21R-сиалон с 2.5 мас. % Sm_2O_3 .

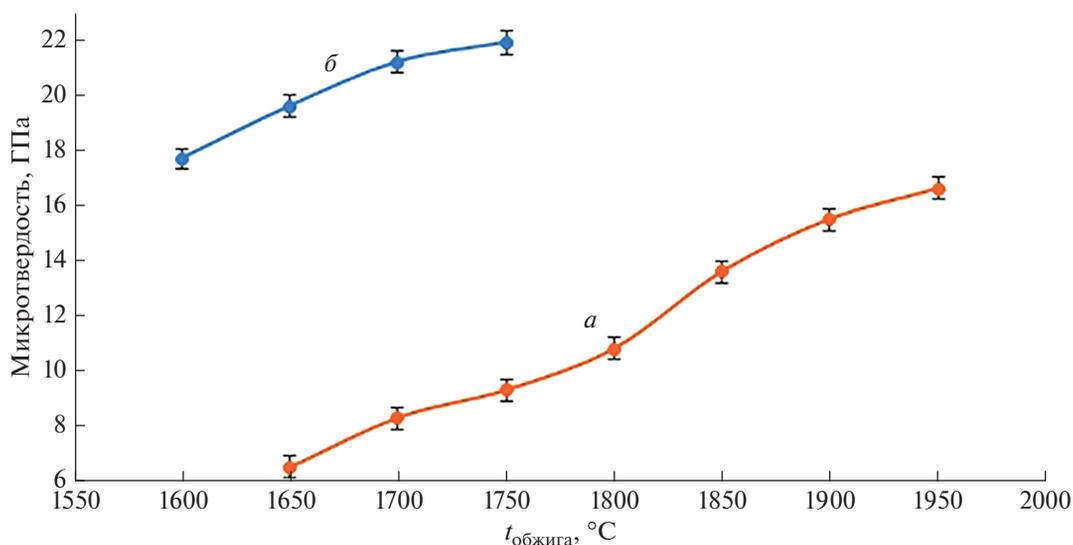


Рис. 7. Зависимость микротвердости по Виккерсу керамики от температуры обжига: *a* – 21R-сиалон; *б* – 21R-сиалон с 2.5 мас. % Sm_2O_3 .

21R-сиалона, полученные методом горячего прессования при температуре 1750°C из шихты, содержащей 2.5 мас. % Sm_2O_3 , имеют плотность 3.39 г/см³, прочность при изгибе 315 ± 16 МПа, микротвердость по Виккерсу 21.9 ± 0.2 ГПа.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00455а). Методическая часть (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, измерение микротвердости по Виккерсу и прочности при изгибе) выполнена в рамках государственного задания № 075-00328-21-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani J.C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 13. P. 2275. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00039-X)*

2. Yamada T., Yamao T., Sakata S. // Key Eng. Mater. 2007. V. 352. P. 173.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.352.173>
3. Sun J., Huang S., Ding H. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 2. P. 1621.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.134>
4. Bitterlich B., Bitsch S., Friederich K. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 5. P. 989.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.003>
5. Çelik A., Lazoglu I., Kara A. et al. // Wear. 2015. V. 338. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.05.009>
6. Jack K.H. // Met. Tech. 1982. V. 9. № 1. P. 297.
<https://doi.org/10.1179/030716982803285639>
7. Rosenflanz A. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1999. V. 4. № 5. P. 453.
[https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(00\)00004-8](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(00)00004-8)
8. Li Q., Yang Z., Zhong J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 934.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.035>
9. Kargin Y.F., Lysenkov A.S., Ivicheva S.N. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 7. P. 799.
<https://doi.org/10.1134/S0020168510070204>
10. Li H.X., Sun W.Y., Yan D.S. // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. № 7. P. 697.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00038-V](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00038-V)
11. Jack K.H. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 6. P. 1135.
<https://doi.org/10.1007/BF02396649>
12. Wang P.L., Sun W.Y., Yan D.S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 1. P. 23.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00090-4)
13. Ivicheva S.N., Lysenkov A.S., Ovsyannikov N.A. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. P. 012084.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012084>
14. Ivicheva S.N., Klimashin A.A., Ovsyannikov N.A. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012112.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012112>
15. Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1820.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120050>
16. Falk L.K.L., Shen Z.J., Ekström T. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 17. № 9. P. 1099.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00218-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00218-X)
17. Bandyopadhyay S. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 17. № 7. P. 929.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00120-3)
18. Calloch P., Brown I.W., MacKenzie K. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 2. P. 2330.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.029>
19. Huang Z., Wu L. Phase Equilibria Diagrams of High-Temperature Non-oxide Ceramics. Singapore: Springer, 2018. 166 p.
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-0463-7>
20. Biswas M., Sarkar S., Bandyopadhyay S. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18703.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.099>
21. Biswas M., Bandyopadhyay S., Bhattacharya D. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 243. P. 122617.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122617>
22. Lysenkov A.S., Stolbova M.O., Titov D.D. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012052.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012052>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ YAG : Ce
С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЦЕРИЯ

© 2021 г. К. Е. Лукьяшин^а, *, А. В. Ищенко^б

^аИнститут электрофизики УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016 Россия

^бУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: Lukyashin-K-E@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.02.2021 г.

После доработки 10.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

Описан синтез образцов оптической керамики YAG : Ce с концентрацией активатора 0,5, 1, 5 и 10 ат. % твердофазным методом. Обнаружено, что при синтезе образцов с 10 ат. % Ce происходит существенное уменьшение массы (до 11,69 мас. %) и аномальный рост кристаллитов с размерами более 2 мкм. Выявлено влияние вида спекающей добавки и концентрации активатора на физико-химические свойства керамики YAG : Ce. Установлено, что использование оксида кремния в качестве спекающей добавки требует более высоких температур для синтеза керамики по сравнению с добавкой оксида циркония. Выявлено, что активатор (церий) в YAG ведет себя так же, как спекающая добавка, ускоряя процессы массопереноса. Исследованы люминесцентные свойства синтезированных образцов при возбуждении импульсными и стационарными источниками рентгеновского излучения. Рассмотрена взаимосвязь свечения Ce^{3+} и антиструктурных дефектов Y_{Al} , временных характеристик и эффекта концентрационного тушения. Образец керамики с концентрацией церия 0,5 ат. % показывает наибольшую интенсивность свечения полосы Ce^{3+} , а с концентрацией церия 10 ат. % – наибольшее быстродействие (67 нс).

Ключевые слова: гранат, YAG, люминесценция, сцинтиллятор, спекание, испарение

DOI: 10.31857/S0044457X21080134

ВВЕДЕНИЕ

Прозрачные керамические материалы используются во многих сферах науки и техники. В частности, прозрачная керамика в последнее время все чаще применяется в качестве сцинтилляторов для регистрации ионизирующих излучений [1–3]. Керамические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с монокристаллическими аналогами: более простая, дешевая, быстрая и гибкая технология производства, возможность легирования матрицы большой концентрацией примесей ионов-активаторов (до 30 ат. %) [4], высокие механические характеристики [5, 6], высокие рабочие температуры [7], радиационная стойкость [8].

Одним из популярнейших керамических материалов является керамика на основе гранатов, в частности $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). В области регистрации ионизирующих излучений керамика на основе YAG демонстрирует высокую эффективность детектирования рентгеновского излучения [9]. С точки зрения временных параметров сцинтилляторы на основе YAG, активированные ионами Ce^{3+} (YAG : Ce), являются достаточно быстрыми,

однако не лучшими представителями, поэтому уменьшение постоянной времени высвечивания данных сцинтилляторов может существенно расширить область их применения. Работы по улучшению временных характеристик YAG : Ce ведутся достаточно активно. Так, в работе [10] показано, что повысить быстродействие керамического сцинтиллятора YAG : Ce (с 110 до 26 нс) можно за счет эффекта концентрационного тушения при увеличении концентрации иона-активатора церия от 0,1 до 5 ат. %. При этом интенсивность свечения остается на приемлемом для регистрации уровне. Увеличение содержания церия в матрице YAG свыше 5% может способствовать дальнейшему улучшению временных характеристик сцинтиллятора. Однако в литературе пока не представлены сведения по синтезу и исследованию свойств таких составов.

В настоящей работе предприняты попытки синтеза прозрачных керамических сцинтилляционных материалов на основе YAG : Ce с концентрацией ионов церия 10 ат. %. В статье описана процедура синтеза и приведены результаты исследования свойств синтезированных образцов.

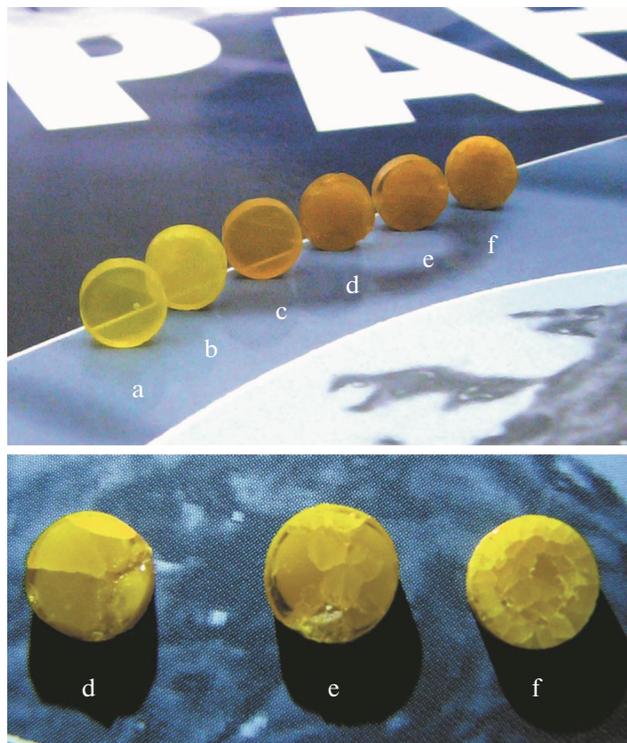


Рис. 1. Фотография керамических образцов YAG : Ce: a – YAG0.5Ce; b – YAG1Ce; c – YAG5Ce; d – YAG10Ce; e – YAG10Ce*; f – YAG10Ce_Si. Образцы d, e, f сфотографированы в различных условиях для демонстрации крупных кристаллитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов прозрачной керамики YAG : Ce осуществляли методом твердофазных реакций из смеси нанопорошков (размер частиц 7–14 нм) Y_2O_3 , $xCe : Y_2O_3$ ($x = 1, 5$ и 10 ат. %) и Al_2O_3 . Метод синтеза исходных нанопорошков представлен в работе [11]. Особенности синтеза и исследование свойств нанопорошков $xCe : Y_2O_3$ ($x = 1, 5$ и 10 ат. %) описаны в работе [12]. При синтезе образцов керамики использовали спекающие добавки оксида циркония ZrO_2 (0.06 мас. %) и оксида кремния SiO_2 (0.14 мас. %). Процедура синтеза заключалась в следующем. На первом этапе нанопорошки исходных веществ, взятых в стехиометрической

пропорции, перемешивали на шаровой мельнице с наклонной осью в пластиковой таре в среде этилового спирта вместе с шарами из диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), диаметром 10 мм в течение 48 ч. Массовое соотношение порошок : шары : спирт составляло 1 : 4 : 8. Для синтеза керамики YAG : Ce с 0.5 ат. % церия помимо оксида алюминия брали порошки Y_2O_3 и $1Ce : Y_2O_3$ в пропорции 1 : 1. Во всех других случаях для синтеза керамики использовали оксид алюминия и оксид иттрия с соответствующей концентрацией церия. Затем во время перемешивания в пластиковую тару добавляли спекающую добавку диоксида кремния (0.14 мас. %) в виде тетраэтоксисилана $(C_2H_5O)_4Si$ с концентрацией 0.5 мас. %. Стехиометрическую добавку диоксида циркония (0.06 мас. %) в виде нанопорошка вводили вместе с остальными исходными веществами. Далее смесь выпаривали и отжигали при температуре $600^\circ C$ в течение 3 ч, просеивали через сито 200 меш и снова отжигали в том же режиме. Затем полученный порошок (шихта) прессовали в металлической пресс-форме методом одноосного статического прессования давлением 200 МПа и отжигали при температуре $600^\circ C$ в течение 3 ч для удаления органических примесей. Спекание спрессованных образцов проводили в вакуумной печи с графитовыми нагревателями при давлении остаточных газов 10^{-5} – 10^{-6} мбар и температуре $1700^\circ C$ в течение 20 ч. Образцы располагались на вольфрамовых подложках. После вакуумного спекания образцы подвергали финальному отжигу на воздухе при температуре $1300^\circ C$ в течение 15 ч. После отжига образцы полировали. Толщина образцов составляла 2.2 мм. Внешний вид синтезированных образцов представлен на рис. 1. Название образцов и содержание примесей приведены в табл. 1.

Образец YAG10Ce*, в отличие от других образцов в серии, содержит в исходной шихте оксид алюминия, полученный в ходе лазерной абляции мишени, который на 90% состоит из метастабильной фазы $\gamma-Al_2O_3$ и на 10% из фазы $\delta-Al_2O_3$. При синтезе остальных образцов использовали Al_2O_3 , предварительно отожженный на воздухе при температуре $1200^\circ C$ в течение 3 ч с целью

Таблица 1. Обозначение и состав синтезированных образцов

Параметр	Образец					
	YAG0.5Ce	YAG1Ce	YAG5Ce	YAG10Ce	YAG10Ce*	YAG10Ce_Si
Содержание Ce, ат. %	0.5	1	5	10	10	10
Спекающая добавка			ZrO_2			SiO_2
Содержание спекающей добавки, мас. %			0.06			0.14

Примечание. Особенности образца 10Ce* описаны в тексте статьи.

формирования основной фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Во всех образцах для синтеза использовали соответствующие порошки оксида иттрия, отожженные при температуре 900°C в течение 3 ч для перевода их из метастабильной моноклинной фазы в основную кубическую фазу.

Оборудование. Исследование усадки образцов осуществляли на dilatометре DIL-402 C (Netzsch, Германия) при постоянной скорости нагрева и остывания в диапазоне температур $20\text{--}1550^\circ\text{C}$ со скоростью 10 град/мин при давлении остаточных газов $\sim 10^{-3}$ мбар.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Discover (Германия) с медным анодом ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) и графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка результатов выполнена с использованием программы TOPAS 3.

Морфология синтезированных образцов исследована при помощи оптического микроскопа Olympus BX51TRF (Япония) в отраженном и проходящем свете.

Спектры стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) измерены в диапазоне $200\text{--}800$ нм на установке АСНИ-РОСТТ (УрФУ, Россия) с монохроматором МДР-2, рентгеновским аппаратом УРС-1.0 (W-анод, 20 кВ, 14 мА) и фотоумножителем ФЭУ-106 (Россия).

Исследование импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) образцов проводили на установке КЛАВИ-Р (Россия), оснащенной импульсным малогабаритным сильноточным ускорителем РАДАН-ЭКСПЕРТ с максимальной энергией электронов в пучке 150 кэВ и длительностью импульса 15 нс и регистратором оптического излучения на основе ПЗС-матрицы ILX511 и электронно-оптического преобразователя. Диапазон регистрируемых длин волн $350\text{--}850$ нм.

Измерения люминесцентных свойств выполнены при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При синтезе образцов керамики YAG : Ce в качестве спекающих добавок использовали ZrO_2 и SiO_2 (табл. 1). Для выявления различий при синтезе с разными присадками проведены dilatометрические исследования образцов на первом этапе синтеза. Общий вид кривых усадки образцов керамики представлен на рис. S1. Результаты анализа кривых приведены на рис. 1. Процесс усадки можно разделить на три стадии. Начальная стадия – быстрое экспоненциальное изменение размеров образцов с высокой скоростью, завершающееся до температур $1120\text{--}1170^\circ\text{C}$ в зависимости от состава. Промежуточная стадия – усадка образцов с меньшей, практически посто-

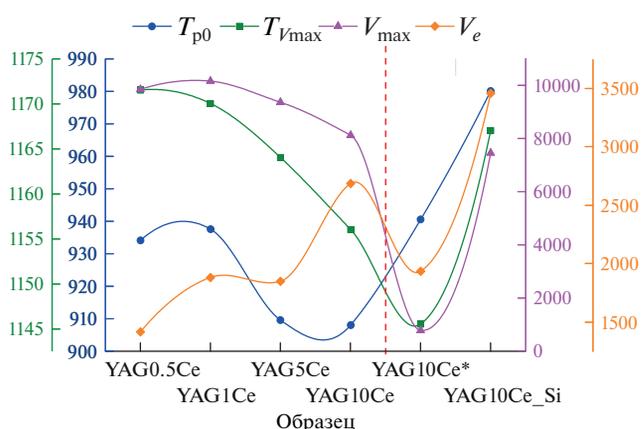


Рис. 2. Результаты dilatометрических исследований при спекании образцов. T_{p0} – температура начала усадки образцов, $^\circ\text{C}$; $T_{V_{max}}$ – температура, при которой достигается максимальная скорость усадки, $^\circ\text{C}$; V_{max} – максимальная скорость усадки на начальном этапе нагрева, мин^{-1} ; V_e – скорость усадки на конечном этапе нагрева при температуре 1547°C , мин^{-1} . Красная пунктирная линия отделяет однотипную серию образцов от образцов с особенностями синтеза (см. раздел “синтез образцов”).

янной скоростью при температурах $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$. Конечная стадия – ускорение усадки с постоянной увеличивающейся скоростью при температурах свыше 1300°C . Из графиков видно, что раньше всех при температуре $908\text{--}909^\circ\text{C}$ начинается усадка и вместе с ней фазовые превращения у образцов YAG5Ce и YAG10Ce, а позже всех при 980°C – у образца YAG10Ce_Si. Видно, что присутствие SiO_2 в виде спекающей добавки увеличивает температуру начала процесса усадки керамики, а наличие диоксида циркония и церия, напротив, способствует более низкой температуре начала процесса усадки. Также можно отметить зависимость температуры начала усадки образцов от концентрации церия: чем больше церия, тем ниже температура начала усадки (рис. 2).

Температура, при которой достигается максимальная скорость усадки $T_{V_{max}}$, закономерно уменьшается при увеличении содержания церия в образцах. При этом таким же образом уменьшается и максимальная скорость усадки V_{max} . Наименьшей величиной этих параметров характеризуется образец YAG10Ce*, не подвергавшийся дополнительному отжигу, что может быть связано с наличием в исходной шихте оксида алюминия с меньшим размером частиц. Напомним, что обычно отжиг осуществляют для перевода исходного порошка, полученного лазерной абляцией мишени, в основную фазу, но для данного образца было сделано исключение.

С увеличением концентрации церия в образцах скорость усадки закономерно уменьшается на

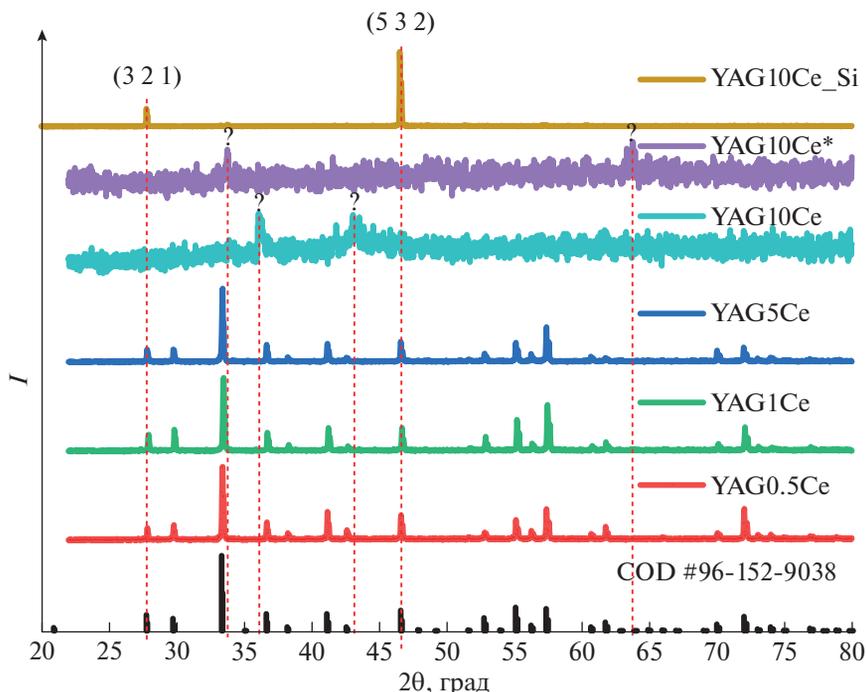


Рис. 3. Дифрактограммы синтезированных образцов. Знаком вопроса отмечены рефлексы неидентифицированных фаз.

начальном участке и увеличивается на конечной стадии процесса (рис. 2). Данный эффект требует проведения дополнительных исследований.

Из представленных выше результатов видно, что изменение параметров смеси исходных образцов при спекании керамики существенно зависит от концентрации церия. Можно заключить, что снижение температуры начала усадки и скорости усадки образцов происходит из-за уменьшения температуры плавления смеси компонентов. Для проверки этой гипотезы был проведен синтез образцов с аналогичным составом (табл. 1) при температуре 1750°C. В результате синтеза обнаружено деформирование, расплав образцов с содержанием церия в исходной шихте 0,5, 1 и 5 ат. % и практически полное испарение образцов керамики с содержанием церия 10 ат. %. Похожий эффект снижения температуры спекания наблюдали авторы работы [13]: увеличение содержания магния в керамическом материале (в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) до 40 мас. % приводит к снижению температуры спекания на 200°C (от 1300 до 1100°C). Исходя из этого можно заключить, что избыток церия в YAG ускоряет массоперенос при спекании и влияет на процессы рекристаллизации при синтезе керамики.

Исследование состава и структуры синтезированных образцов проведено с применением методов рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Дифрактограммы образцов изображены на рис. 3 в сравнении с дифрактограммой стан-

дартного образца из открытой базы данных COD #96-152-9038 [14]. Методом РФА установлено, что образцы керамики YAG0.5Ce, YAG1Ce и YAG5Ce с содержанием церия 0,5, 1, 5 ат. % являются однофазными (фаза граната $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). У образцов с содержанием церия 10 ат. % (YAG10Ce, YAG10Ce*, YAG10Ce_Si) получить пригодную для анализа дифракционную картину не удалось вследствие большого размера кристаллитов (~1 мм) в этих образцах (см. ниже). Однако на дифрактограммах образцов регистрируются рефлексы, соответствующие структуре YAG (рис. 3). Видны рефлексы от крупных кристаллов граната в плоскостях hkl (3 2 1) и (5 3 2), а также ряд неидентифицированных рефлексов, возможно, принадлежащих дополнительным фазам. Этой информации недостаточно, чтобы оценить структурные параметры. Для остальных синтезированных образцов параметры кристаллической решетки приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что увеличение концентрации церия в YAG приводит к увеличению постоянной решетки, что является предсказуемым результатом из-за большого ионного радиуса церия по сравнению с ионами иттрия.

Морфологические особенности поверхности образцов исследованы оптическим методом. Микрофотографии поверхности полированных и термически протравленных образцов представлены на рис. 4. Средний размер кристаллитов у образцов YAG0.5Ce, YAG1Ce и YAG5Ce равен 10,2,

11.5 и 6.7 мкм соответственно. Видно, что увеличение концентрации церия от 0.5–1 до 5 ат. % приводит к уменьшению средних размеров кристаллитов в ~2 раза. Однако дальнейшее увеличение концентрации ионов церия до 10 ат. % приводит к значительному росту кристаллитов (эффекту интенсивной рекристаллизации) до необычно больших размеров (>1 мм). На рис. 1 создается впечатление, что образцы YAG10Ce, YAG10Ce* и YAG10Ce_Si покрыты трещинами, которые могут быть присущи керамике, однако при детальном рассмотрении поверхности в оптический микроскоп видно, что наблюдаемые крупные фрагменты в образцах являются не осколками керамики, а крупными кристаллитами (рис. 4). Благодаря чрезмерно большому размеру кристаллитов в образцах YAG10Ce, YAG10Ce* и YAG10Ce_Si их следует отнести не к группе керамик, к которой как правило относят объемные поликристаллические материалы с размером зерна ~5–25 мкм, а к монокристаллическим материалам.

Эффект интенсивной рекристаллизации при введении спекающих добавок с высокой концентрацией зафиксирован в работе авторов, где была синтезирована керамика гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ со спекающей добавкой лития [15]. Авторы работы установили, что структура керамики с 20 ат. % лития характеризуется более плотным срастанием зерен (кристаллитов) между собой, что делает границы зерен плохо различимыми. Показано, что легирование литием интенсифицирует не только процесс спекания, но и рост зерна при спекании керамики. В работе от-

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки ряда синтезированных образцов

Образец	ОКР, нм	a , Å	ρ , г/см ³
YAG0.5Ce	≥200 (~500)	12.017(3)	4.544(4)
YAG1Ce	≥200 (~600)	12.016(3)	4.546(4)
YAG5Ce	≥200 (~400)	12.019(2)	4.542(4)

мечено, что с увеличением количества лития от 5 до 20 мол. % происходит увеличение зерен керамики от 0.4–4 до 2–5 мкм.

Следует также отметить, что синтез образцов сопровождался существенной потерей массы. Так, образец YAG0.5Ce потерял 2.8% массы, YAG1Ce – 4.47 мас. %, YAG5Ce – 4.35 мас. %, YAG10Ce – 10.42 мас. %, YAG10Ce* – 11.69 мас. %, YAG10Ce_Si – 0.036 мас. % по сравнению с массой образцов до спекания. Можно полагать, что спекающая добавка SiO_2 , в отличие от ZrO_2 , препятствует испарению исходных веществ из шихты при синтезе YAG. Увеличение потери массы при увеличении концентрации церия в образцах свидетельствует об интенсификации процессов массообмена, что также подтверждается dilatометрическими данными (см. выше).

Наблюдаемые особенности синтеза керамики YAG : Ce могут быть связаны с особенностями поведения ионов церия в матрице YAG. Ионы церия, являясь примесными, замещают ионы иттрия в структуре YAG. Обладая большим ионным радиусом по сравнению с Y^{3+} (0.122 нм), ионы

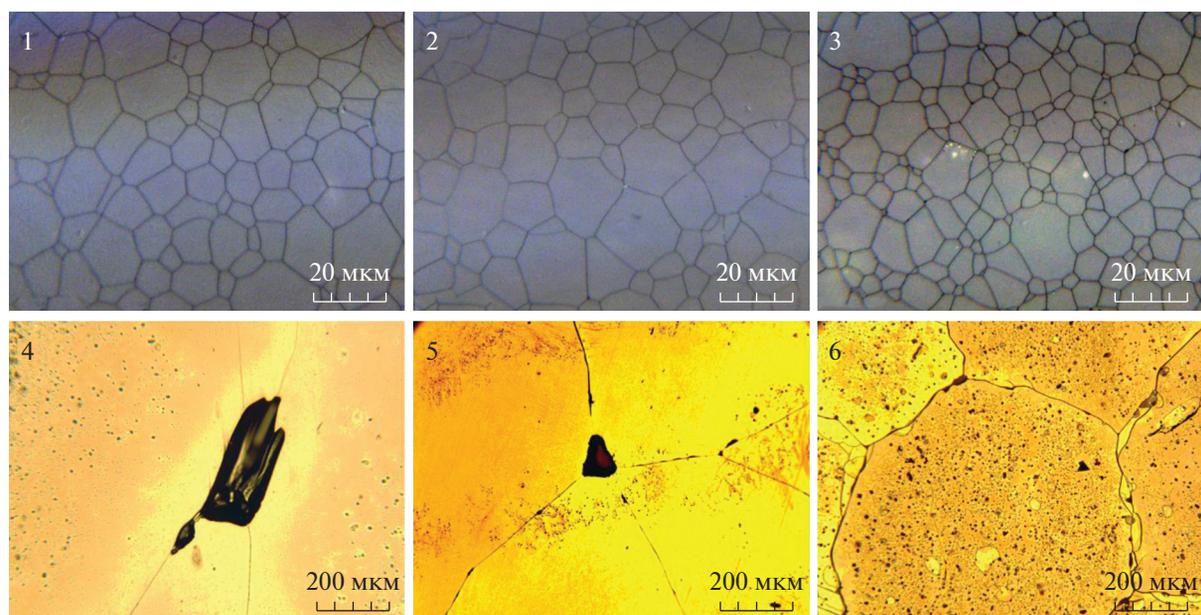


Рис. 4. Микрофотографии синтезированных образцов: 1 – YAG0.5Ce; 2 – YAG1Ce; 3 – YAG5Ce; 4 – YAG10Ce; 5 – YAG10Ce*; 6 – YAG10Ce_Si.

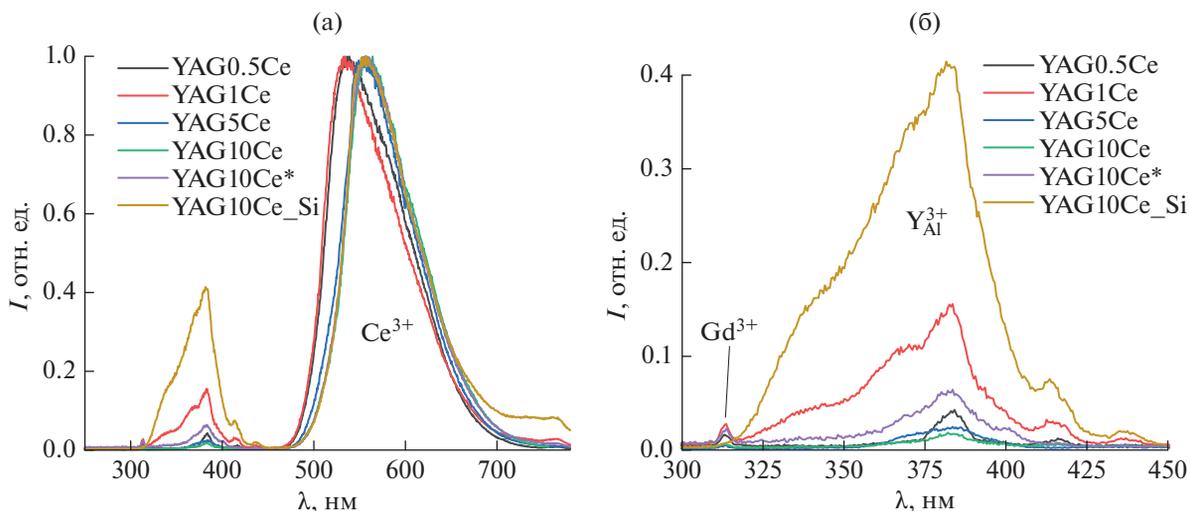


Рис. 5. Нормированные спектры РЛ образцов керамики (а) и фрагмент спектра РЛ в диапазоне 300–450 нм (б).

Ce^{3+} (0.148 нм), внедряясь в решетку YAG, приводят к ее искажению и увеличению объема. В связи с этим такое “разрыхление” решетки при большой концентрации примеси приводит к снижению температуры плавления YAG, что увеличивает интенсивность массообмена при температурах, близких к температуре плавления, и стимулирует процессы рекристаллизации, приводящие к появлению кристаллитов размером более 1 мм.

Исследование люминесцентных свойств синтезированных образцов проведено с использованием методов стационарной и импульсной радиoluminesценции. Спектры стационарной РЛ типичны для составов YAG : Ce (рис. 5) и представляют собой широкую полосу свечения с максимумом при 535–555 нм, относящуюся к внутривольным $d-f$ -переходам в ионах Ce^{3+} [16]. При увеличении концентрации активатора (церия) происходит смещение максимума основной полосы свечения в длинноволновую область от 535 до 555 нм. Подобный эффект наблюдался ранее [10, 17] и может быть обусловлен увеличением величины реабсорбции собственного излучения центрами люминесценции Ce^{3+} за счет уширения полосы поглощения церия.

В спектрах РЛ дополнительно присутствует полоса свечения в диапазоне 300–450 нм, которую можно отнести к излучению собственных дефектов в YAG, в частности, к антиструктурным дефектам типа Y_{Al} [18]. Форма полосы свечения этих дефектов достаточно сложная (рис. 5), что может быть обусловлено наличием колебательной структуры в спектре, присутствием примесей, например Gd^{3+} , с узкой полосой свечения с максимумом при 313 нм, а также наличием широких полос поглощения иона Ce^{3+} с максимумами при 340 и 450–460 нм [10]. Следует отметить, что

максимальной интенсивностью свечения в полосе дефектов Y_{Al} обладает образец со спекающей добавкой SiO_2 . В случае образцов со спекающей добавкой ZrO_2 отмечается закономерное уменьшение интенсивности этой полосы при увеличении концентрации Ce^{3+} . Можно сделать вывод, что спекающая добавка в виде SiO_2 способствует возникновению антиструктурных дефектов типа Y_{Al} . Ионы активатора Ce^{3+} , напротив, снижают вероятность их образования.

Спектры ИКЛ синтезированных образцов (рис. 6) аналогичны спектрам РЛ (рис. 5). Различное соотношение интенсивности полос свечения центров Ce^{3+} и дефектов Y_{Al} объясняется различной спектральной чувствительностью установок для измерения РЛ и ИКЛ в УФ-диапазоне. Анализ спектров ИКЛ показал, что при увеличении концентрации активатора (церия), так же как и в случае РЛ, происходит смещение полосы свечения в длинноволновую область и уменьшение интегральной интенсивности ИКЛ (рис. 6). Уменьшение интенсивности свечения при увеличении концентрации церия с 0.5 до 5 ат. % обусловлено эффектом концентрационного тушения [10, 19, 20]. Следует отметить, что сравнивать образцы с 10 ат. % Ce^{3+} по интенсивности свечения с остальными образцами некорректно из-за разных оптических свойств. Так, образцы YAG10Ce, YAG10Ce* и YAG10Ce_Si являются непрозрачными, а образцы YAG0.5Ce, YAG1Ce и YAG5Ce прозрачные (рис. 1 и 6). Данное обстоятельство приводит к нарушению условий эксперимента.

Кинетические параметры свечения керамики YAG : Ce измерены при импульсном возбуждении. Кривые затухания ИКЛ представлены на рис. 7. Видно, что кривые содержат две компо-

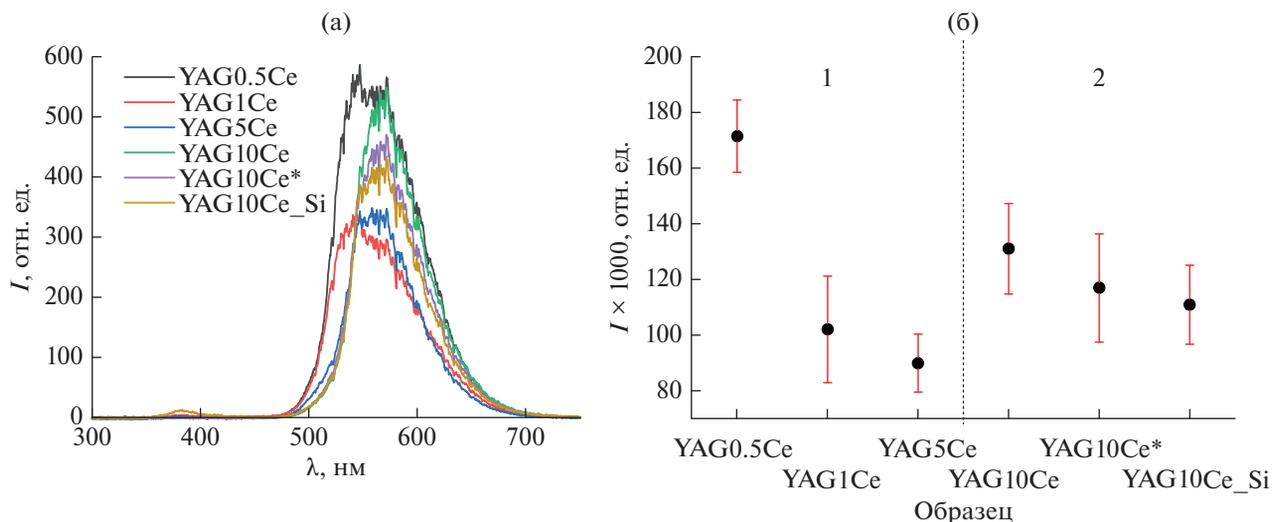


Рис. 6. Спектры ИКЛ (а) и интегральная интенсивность ИКЛ (б) синтезированных образцов. Цифрами отмечен тип образцов: 1 – прозрачные, 2 – непрозрачные.

ненты свечения (быстрая и медленная) и описываются суммой двух экспонент в виде $I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + I_0$, где A_1 и A_2 – амплитуда, τ_1 и τ_2 – постоянные затухания быстрой и медленной компоненты соответственно, I_0 – постоянная составляющая. Результаты аппроксимации экспериментальных кривых двухэкспоненциальной функцией представлены в табл. 3. Для сравнения величины вклада компонент в общий сигнал их амплитуды нормированы по быстрой компоненте A_1 . На основании полученных данных можно отметить, что при увеличении концентрации церия постоянная времени затухания быстрой компоненты τ_1 уменьшилась с 74 до 67 нс. При этом время затухания медленной компоненты τ_2 увеличилось с 500 до 960 нс. Максимальный вклад медленной компоненты в свечение зафиксирован у образца YAG10Ce_Si. Ожидалось, что при увеличении концентрации церия в YAG до 5–10 ат. % удастся существенно уменьшить постоянную времени быстрой компоненты за счет механизмов концентрационного тушения, как это наблюдалось в работе [10], где было достигнуто значение $\tau_1 = 26$ нс при 5 ат. % Ce^{3+} . Столь существенное отличие текущих результатов от результатов, опубликованных в [10], можно объяснить отличием реальной концентрации церия в образцах от планируемой. Как было сказано выше, при синтезе произошла значительная потеря массы образцов. При этом потеря массы была тем больше, чем больше активатора было в исходной шихте. Можно полагать, что потеря массы произошла за счет улетучивания соединений церия, что привело к изменению оптических характеристик керамики. Испарение церия из образцов керамики подтверждает также

дополнительный эксперимент по синтезу керамики YAG толщиной порядка 16 мм с концентрацией церия 10 ат. %. При синтезе на поверхности образца образовались кристаллы/налет, содержащие фазу церианита CeO_2 . Подробности эксперимента приведены в дополнительных материалах к статье.

Однако потеря массы при синтезе образца YAG10Ce_Si, в отличие от других образцов, составила не более 0.036 мас. %. Тем не менее значение постоянной времени быстрой компоненты свечения для этого образца максимальное. Данное обстоятельство можно объяснить неоптимальной технологией синтеза (количество этапов термообработки и температура спекания) образца со спекающей добавкой SiO_2 [10]. Такое отличие в технологии синтеза приводит к появлению дополнительных дефектов в решетке YAG (см. выше о дефектах Y_{Al}) и влияет на процессы возбуждения и релаксации электронных возбуждений на центрах люминесценции Ce^{3+} . Исходя из этих данных можно заключить, что медленная компонента свечения в кривых затухания появляется в результате реабсорбции ионами церия свечения дефектов Y_{Al} в области 300–450 нм (рис. 5), где у YAG есть полосы поглощения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазных реакций из смеси наноразмерных (7–14 нм) порошков $x\text{Ce} : \text{Y}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 5$ и 10 ат. %), Y_2O_3 и Al_2O_3 при температуре 1700°C синтезированы образцы керамики YAG : Ce со спекающими добавками оксида циркония (0.06 мас. %) и оксида кремния (0.14 мас. %). При синтезе наблюдается существенное уменьшение

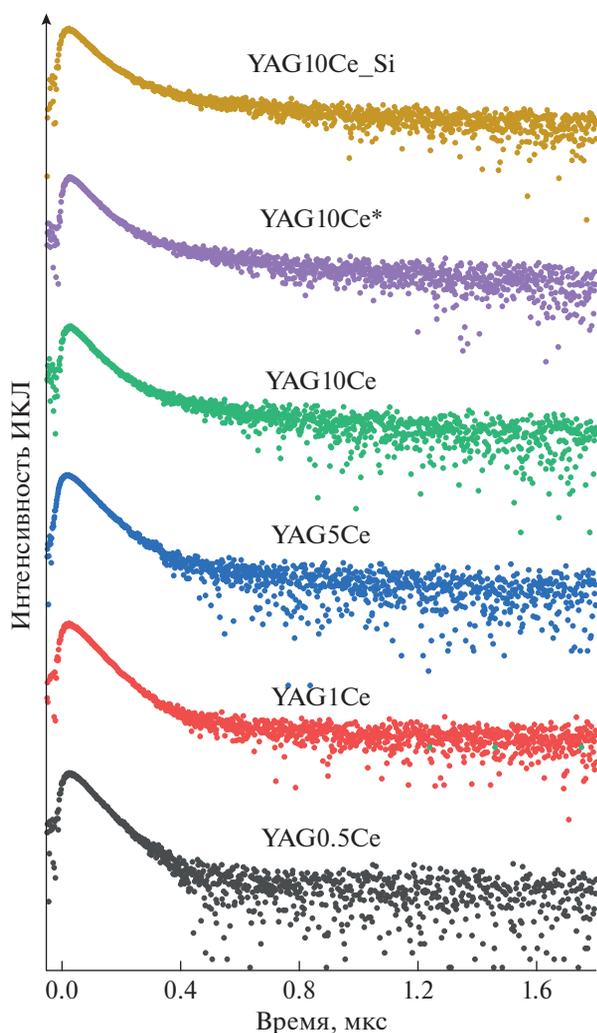


Рис. 7. Кривые затухания ИКЛ образцов керамики YAG : Ce в полосе свечения 550 нм. Кривые построены в логарифмическом масштабе.

массы образцов после спекания (0.036–11.69 мас. %) за счет интенсивного испарения соединений церия. В образцах с 10 ат. % Ce зафиксирован аномальный рост кристаллитов с размерами >2 мкм.

Можно однозначно заключить, что оптимальные режимы спекания с использованием различ-

ных спекающих добавок и концентрации активатора будут существенно различаться. Использование спекающей добавки оксида кремния требует больших температур синтеза по сравнению с добавкой оксида циркония. Обнаружено, что примесь церия в YAG ведет себя так же, как и спекающая добавка. При этом чем больше концентрация церия в YAG, тем ниже температура спекания керамики.

Наибольшая интенсивность излучения полосы Ce^{3+} наблюдается у образца с концентрацией церия 0.5 ат. %, а наибольшее быстрое действие (67 нс) наблюдается у образца с концентрацией церия 10 ат. %. Установлено, что при увеличении концентрации церия происходит смещение максимума полосы свечения от 535 до 555 нм за счет уширения полосы поглощения церия.

Определено, что спекающая добавка оксида кремния приводит к интенсивному свечению полосы собственных дефектов в области 300–450 нм. В результате реабсорбции этого свечения ионами церия происходит увеличение доли медленной компоненты в свечении основной полосы Ce^{3+} и, как следствие, деградация сцинтилляционных характеристик.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. Кривые усадки синтезированных образцов керамики. Цифрами отмечены стадии усадки образцов.

Рис. S2. Фотография образца керамики № 3840, содержащего 10 ат. % церия и 0.14 мас. % SiO_2 .

Рис. S3. Дифрактограмма образца керамики № 3840 с 10 ат. % церия.

Рис. S4. Дифрактограмма кристаллов/налета с протяженного образца керамики № 3840 с 10 ат. % церия. Неустановленные кристаллические фазы на рисунках отмечены стрелками.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят к.т.н. В.Р. Хрустова за проведение дилатометрических исследований, К.И. Демидову за рентгенофазовый анализ, Р.Н. Максимова за поли-

Таблица 3. Параметры затухания ИКЛ исследуемых образцов керамики

Параметр	Образец					
	YAG0.5Ce	YAG1Ce	YAG5Ce	YAG10Ce	YAG10Ce*	YAG10Ce_Si
$A_1, \%$	1	1	1	1	1	1
$\tau_1, \text{нс}$	74	74	73	67	69	76
$A_2, \%$	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.04
$\tau_2, \text{нс}$	500	660	960	560	620	850

Примечание. Параметры A_1 , A_2 , τ_1 и τ_2 описаны в тексте статьи.

ровку образцов и Е.В. Тихонова за синтез исходных нанопорошков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00117 А. Работы, выполненные А.В. Ищенко, поддержаны проектом FEUZ-2020-0059 Минобрнауки РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

К.Е. Лукьяшин – концептуализация, синтез образцов, морфологические исследования, организация экспериментов, обсуждение результатов, написание текста статьи. А.В. Ищенко – концептуализация, исследование оптических свойств, обсуждение результатов, написание текста статьи, общая редакция статьи.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1820. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120050>
2. *Wilson K.J., Alabd R., Abolhasan M. et al.* // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1409. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58208-y>
3. *Kargin Y.F., Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1320. <https://doi.org/10.1134/S0036023620090053>
4. *Mouzon J., Dujardin C., Tillement O. et al.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 464. № 1–2. P. 407. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.005>
5. *Rizkalla A.* // Dent. Mater. 2004. V. 20. № 2. P. 207. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(03\)00093-9](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(03)00093-9)
6. *Silvestre J., Silvestre N., de Brito J.* // J. Nanomater. 2015. V. 2015. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2015/106494>
7. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1596. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100198>
8. *Ohtaki K.K., Patel M.K., Crespillo M.L. et al.* // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 13993. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-31721-x>
9. *Chen L., Chen S., Gillespie S. et al.* // IEEE Photonics Technol. Lett. 2018. V. 30. № 18. P. 1653. <https://doi.org/10.1109/LPT.2018.2862152>
10. *Osipov V.V., Ishchenko A.V., Shitov V.A. et al.* // Opt. Mater. (Amst). 2017. V. 71. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.016>
11. *Osipov V.V., Kotov Y.A., Ivanov M.G. et al.* // Laser Phys. 2006. V. 16. № 1. P. 116. <https://doi.org/10.1134/S1054660X06010105>
12. *Lukyashin K.E., Chepusov A.S., Solomonov V.I.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012051. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012051>
13. *Goldberg M.A., Smirnov V.V., Antonova O.S. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 3. P. 314. <https://doi.org/10.1134/S0020168520030036>
14. *Yoder H.S., Keith M.L.* // Am. Mineral. 1951. V. 36. № 7–8. P. 519.
15. *Smirnov V.V., Barinov S.M., Smirnov S.V. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 7. P. 715. <https://doi.org/10.1134/S0020168519070185>
16. *Robbins D.J.* // J. Electrochem. Soc. 1979. V. 126. № 9. P. 1550. <https://doi.org/10.1149/1.2129328>
17. *Nakamura H., Shinozaki K., Okumura T. et al.* // RSC Adv. 2020. V. 10. № 21. P. 12535. <https://doi.org/10.1039/D0RA01381A>
18. *Zorenko Y., Voloshinovskii A., Savchyn V. et al.* // Phys. Status Solidi. 2007. V. 244. № 6. P. 2180. <https://doi.org/10.1002/pssb.200642431>
19. *Santos J.C.A., Silva E.P., Sampaio D.V. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 10. P. 3673. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.069>
20. *Song Y.H., Choi T.Y., Masaki T. et al.* // Curr. Appl. Phys. 2012. V. 12. № 2. P. 479. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.08.004>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.478

ВЛИЯНИЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ДОПИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО
РАСТВОРА Cu–Mn–Ce–O НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© 2021 г. И. В. Загайнов^а, *

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: igorscience@gmail.com

Поступила в редакцию 28.01.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 10.03.2021 г.

Для разработки эффективных катализаторов окисления CO методом соосаждения приготовлена серия твердых растворов на основе диоксида церия ($\text{Cu}_{0,08}\text{Mn}_{0,02}\text{M}_{0,1}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$). Основные характеристики совместно допированных образцов изучены различными физико-химическими методами. Окисление CO выбрано в качестве модельной реакции для оценки каталитических характеристик этих образцов. Установлено, что твердые растворы имеют развитую увеличенную площадь поверхности и повышенную подвижность кислорода. Показано влияние природы допирующих ионов на каталитическую активность материалов: имеется как положительный, так и отрицательный эффект. Катализатор $\text{Cu}_{0,08}\text{Mn}_{0,02}\text{Nd}_{0,1}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_2$ показал самую высокую окислительную активность среди исследованных образцов. Это объясняется сильным синергетическим взаимодействием между легирующими добавками и церием и разупорядоченностью кристаллической решетки, повлиявшими на поверхностно-активные формы кислорода и кислородные вакансии, задействованные в процессе окисления CO.

Ключевые слова: диоксид церия, окисление CO, твердый раствор

DOI: 10.31857/S0044457X21080328

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особое внимание уделяется защите окружающей среды от воздействия вредных веществ. Неполное сгорание топлива, отходящих газов и др. приводит к образованию вредных веществ, таких как CO, C_xH_y , NO_x , частицы сажи, канцерогенные органические соединения. Для предотвращения загрязнения воздуха используют различные катализаторы, поэтому проблема создания эффективных катализаторов, способных нейтрализовать вредные вещества, очень актуальна [1]. Исследования показывают, что катализаторы на основе диоксида церия способны решить эту проблему. Церий имеет два стабильных состояния (+4 и +3), и относительная простота перехода между ними является важным фактором его каталитической активности. Быстрое изменение степени окисления связано с его способностью накапливать и выделять кислород (OSC), а структура типа флюорита сохраняет стабильность до точки плавления. Таким образом, CeO_2 может действовать как эффективный кислородный буфер [2–4].

Для регулирования свойств диоксида церия, таких как каталитическая активность, электро-

проводность и термостойкость, его легируют оксидами других металлов (в различных степенях окисления). Твердые растворы на основе CeO_2 являются наиболее перспективными системами. Важным эффектом катионного допирования является увеличение количества дефектов кристаллической решетки, за счет чего увеличивается число кислородных вакансий. Это позволяет создавать материалы с более высокой способностью аккумулировать кислород. Гетеровалентные ионы увеличивают кислородную емкость за счет создания дефектов в кристаллической решетке диоксида церия, а изовалентные ионы влияют на окислительно-восстановительные свойства диоксида церия, увеличивая как общее, так и кинетическое накопление кислорода [5–9]. При добавлении оксидов металлов к диоксиду церия происходит увеличение каталитической активности – синергетический эффект. Наиболее значительный синергетический эффект наблюдается при добавлении оксидов марганца или меди в количестве до 10 мол. % металла в катализаторе (происходит предельное замещение церия медью и/или марганцем в решетке диоксида церия, затем образование дополнительной фазы оксида меди и/или марганца, приводящее к уменьше-

Таблица 1. Основные характеристики синтезированных порошков

№ образца	Образец	Размер кристаллитов, нм	Параметр решетки a , Å	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
0	Cu _{0.08} Mn _{0.02} Ce _{0.9} O ₂	9	5.4064	79	0.213
1	Cu _{0.08} Mn _{0.02} Zr _{0.1} Ce _{0.8} O ₂	8	5.3845	31	0.087
2	Cu _{0.08} Mn _{0.02} Ti _{0.1} Ce _{0.8} O ₂	8	5.3918	100	0.205
3	Cu _{0.08} Mn _{0.02} Sn _{0.1} Ce _{0.8} O ₂	5	5.3883	87	0.110
4	Cu _{0.08} Mn _{0.02} Sm _{0.1} Ce _{0.8} O ₂	8	5.4061	96	0.247
5	Cu _{0.08} Mn _{0.02} Nd _{0.1} Ce _{0.8} O ₂	7	5.4209	103	0.170
6	Cu _{0.08} Mn _{0.02} Bi _{0.1} Ce _{0.8} O ₂	7	5.4184	96	0.120

нию активности). В последнее время все больший интерес вызывает использование диоксида церия двух- или трехкратного легирования, особенно Cu–Mn–Ce–O. В связи с этим марганец и медь перспективны для этих целей как недорогие компоненты легирующих примесей, обладающих высокой активностью. Такие оксиды обладают гораздо более высокой каталитической активностью, чем бинарные системы, благодаря синергетическому взаимодействию [10–13]. Таким образом, в настоящей работе предлагается допирование твердого раствора Cu_{0.08}Mn_{0.02}Ce_{0.9}O₂ третьим элементом (как показано ранее [14], это оптимальное соотношение Cu/Mn), синтез твердых растворов Cu_{0.08}Mn_{0.02}M_{0.1}Ce_{0.8}O₂ и рассмотрение каталитических свойств данных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез твердого раствора проводили методом соосаждения с одновременной ультразвуковой (УЗ) обработкой [14, 15]. Соответствующие количества нитратов церия(III), марганца (II), меди(II), цирконила, самария, неодима, висмута(III), а также хлориды титана и олова(II) (Acros Organics) растворяли в концентрированной азотной кислоте (суммарная концентрация солей по металлам 0.667 М), затем полученный раствор добавляли к дистиллированной воде (концентрация солей по металлам 0.1 М). Соосаждение проводили 2.5 М раствором КОН до pH 11. УЗ-обработка (частота 35 кГц, мощность 150 Вт, Сапфир УЗВ-4.0) и перемешивание были на всех этапах. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водно-спиртовым раствором (H₂O/C₂H₅OH = 9 об.), сушили при 150°C в течение 12 ч и прокаливали при нагревании со скоростью 4 град/мин до температуры 500°C с выдержкой в течение 1 ч в муфельной печи.

Структуру всех полученных катализаторов контролировали методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М, CuK_α-излучение), удельную поверхность и распределение пор по размерам опре-

деляли методом низкотемпературной адсорбции азота (TriStar 3000 Micromeritics, БЭТ-БДХ), морфологию – методом ПЭМ (Omega Leo-912AB). Термическую стабильность образцов исследовали методом термогравиметрии (Netzsch STA449F3, нагревание до 1350°C со скоростью 10 град/мин в потоке воздуха). Каталитическую активность синтезированных образцов в реакции окисления СО определяли проточным методом при атмосферном давлении. Использованная модельная газовая смесь имела следующий состав (об. %): СО – 1; O₂ – 2; N₂ – 97. Испытания проводили при расходе газовой смеси 60 мл/мин в интервале температур 20–500°C. Для испытания брали 0.3 г порошка. Состав газовой смеси контролировали на выходе из реактора газохроматографическим методом (Varian 450GC с детектором по теплопроводности).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены основные характеристики синтезированных порошков. Анализ дифрактограмм (рис. 1) показал, что все образцы имеют пики, характерные для кубической флюоритной структуры диоксида церия. Фазы MnO_x, CuO_x и другие оксиды не обнаружены, что указывает на образование твердого раствора Cu–Mn–Ce–O. Средний размер кристаллитов для всех образцов составляет ~8 нм и не зависит от дополнительного допанта. Согласно результатам ПЭМ (рис. 2), все порошки состоят из агрегатов частиц. Размер отдельных частиц составляет ~5–10 нм, что соответствует размеру кристаллитов, рассчитанному по уравнению Селякова–Шеррера. Электронограммы (дифракция электронов) выполнена на ПЭМ, не показано) также подтвердили только фазу твердого раствора с кристаллической структурой флюорита.

Образование твердого раствора приводит к тому, что расстояние между плоскостями решетки изменяется и дифракционные пики сдвигаются в новые позиции 2θ. Этот сдвиг указывает на изме-

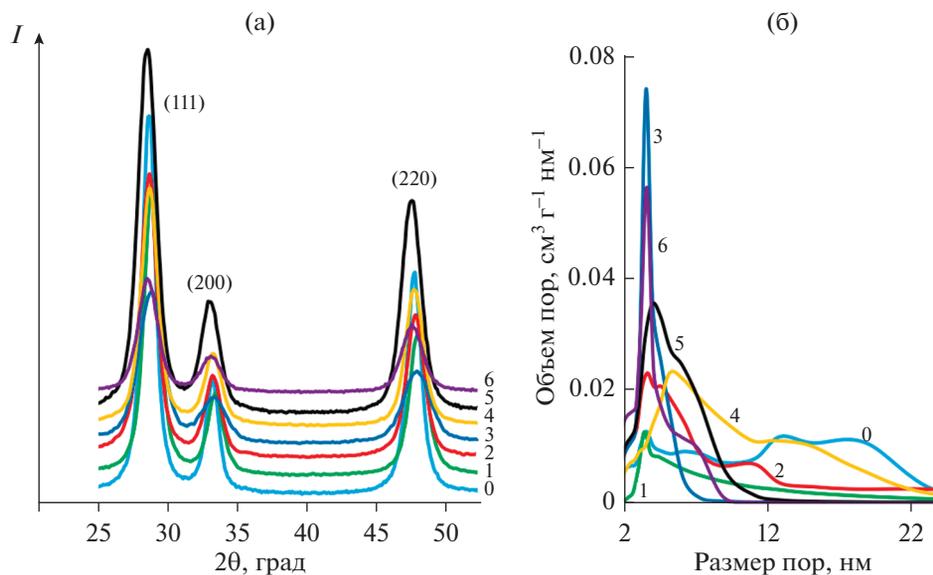


Рис. 1. Дифрактограммы порошков (а, только фаза твердого раствора на основе CeO_2 с соответствующими кристаллографическими плоскостями) и кривые распределения пор по размерам (б, номера на рисунках соответствуют номерам образцов в табл. 1).

нение параметра решетки (табл. 1): если радиус иона больше радиуса церия, то сдвиг происходит в сторону меньшего угла 2θ , в противном случае — в сторону увеличения 2θ . Ионные радиусы допантов следующие (поскольку медь и марганец присутствуют во всех системах в одном и том же количестве, их условно можно не учитывать, т.е. рассматривать относительно образца 0; радиусы Шеннона в координации 8 в структуре флюорита): Ce^{4+} (0.97 Å), Zr^{4+} (0.84 Å), Ti^{4+} (0.74 Å), Sn^{4+} (0.81 Å), Sm^{3+} (1.079 Å), Nd^{3+} (1.109 Å), Bi^{3+} (1.17 Å). Это приводит к уменьшению параметра решетки a в случае меньшего радиуса или к увеличению в случае большего ионного радиуса, чем у Ce^{4+} . Однако прямая корреляция между параметром решетки, ионным радиусом и количеством допанта, как правило, встречается редко (правило Вегарда), особенно в наноматериалах на основе диоксида церия. Причинами могут являться: а) добавление дополнительных катионов, которое может способствовать восстановлению катиона Ce^{4+} до Ce^{3+} (1.143 Å), радиус которого больше, чем у Ce^{4+} ; б) возможное уменьшение гибридизации $O\ 2p - \text{Ce}\ 4f$ [16, 17]. Таким образом, предложены следующие подходы: в первой модели на элементарную ячейку влияет образование кислородных вакансий в наночастицах, что приводит к изменению степени окисления составляющего катиона, вторая модель объясняет изменение поверхностным напряжением, возникающим из-за разницы в координации между атомами на поверхности и в объеме. Этот эффект становится более выраженным при уменьшении размера частиц, т.е.

при увеличении вклада поверхностных атомов в структурные характеристики [18].

Стабильность сложных твердых растворов оценена с помощью ТГ–ДТА метода. Так, отмечено, что образец 0 стабилен до 1300°C [19], в то время как усложнение приводит к распаду такой структуры уже при 1000°C: остается твердый раствор, и происходит в основном образование моноклинной фазы CuO , а также различных сложных оксидов с участием меди/марганца с третьим допантом, при этом массовая доля дополнительных фаз составляет ~10%.

Материалы с развитой удельной поверхностью обладают высокой пористостью (табл. 1). Все образцы имеют кривые адсорбции IV типа с петлей гистерезиса, что указывает на присутствие мезопор в системах. Наблюдается увеличение удельной поверхности при введении дополнительного элемента, исключение составляет добавление циркония. Петли гистерезиса соответствуют типу H2. Это указывает на возможное присутствие отдельных и/или связанных цилиндрических и/или бутылкообразных пор. Наличие таких пор подтверждается их распределением по размерам, представленным на рис. 1. Так, если в образце 0 содержатся поры диаметром 2–25 нм, то для других образцов положение и высота дифференциальной кривой распределения пор по размерам претерпевают изменения, приводя преимущественно к порам диаметром 2–8 нм, образованным малоугловыми границами частиц. Исключением опять является образец 1 с цирконием — петля гистерезиса типа H3, что характерно для высокоагрегированных систем с клиновидными

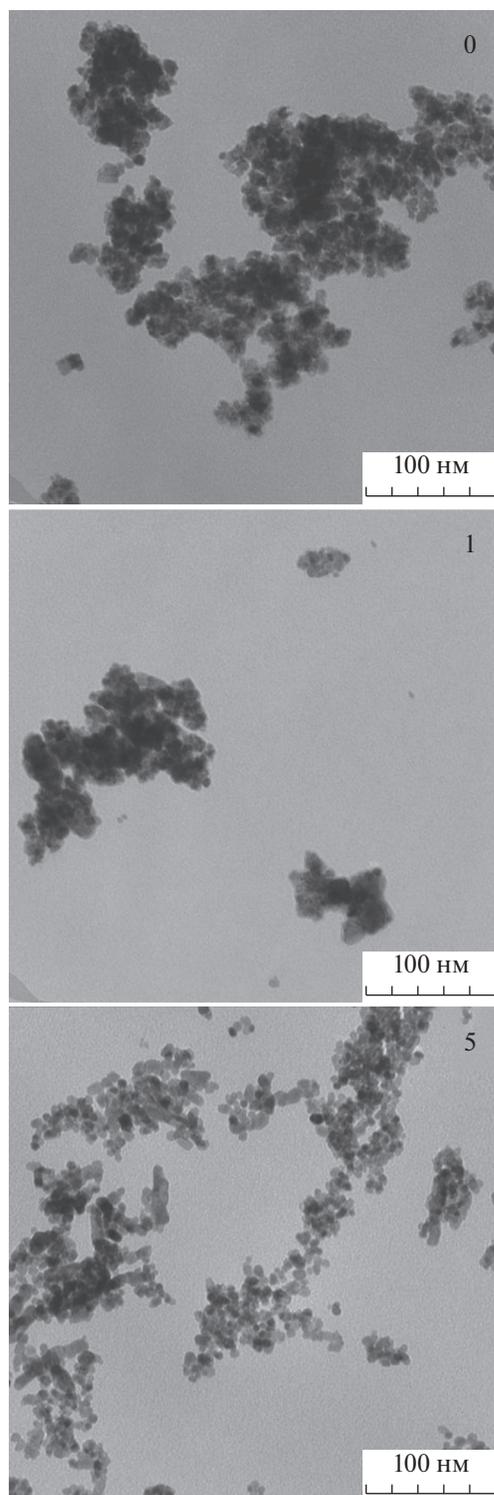


Рис. 2. ПЭМ-изображения порошков свежих катализаторов.

и щелевидными порами, имеющих меньшую удельную поверхность.

Далее свежие прокаленные порошки были испытаны в качестве катализаторов окисления СО в

модельной смеси (рис. 3). Окисление СО широко используют как способ оценки окислительно-восстановительных свойств и подвижности ионов кислорода в решетке диоксида церия. Конверсия монооксида углерода увеличивается с повышением температуры, кривые имеют S-образный вид. Исследование процесса окисления СО показало, что дополнительная добавка оказывает существенное влияние на каталитическую активность: в основном происходит снижение активности, связанное, по-видимому, с “разбавлением” приповерхностных слоев более активных меди и марганца третьим допантом. Исключение составляет образец 5 с неодимом, а рост каталитической активности обусловлен увеличением разупорядоченности кристаллической решетки вследствие значительного различия ионных радиусов [9, 20]. Известно, что цирконий является высокотемпературным стабилизатором решетки диоксида церия ($T > 800^\circ\text{C}$). При высоких рабочих температурах катализаторов эта легирующая добавка проявит себя, и такие катализаторы будут более стабильными [21]. Меньшая активность с титаном связана с более низкой активностью TiO_2 по сравнению с CeO_2 (разница в температурах полного окисления СО может различаться в два раза). Системы с оловом и висмутом несколько уступают исходному катализатору 0, но значительно лучше проявляют окислительные способности по сравнению с самарием. Это объясняется протекающими редокс-превращениями: $\text{Sn}^{2+} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+}$, $\text{Bi}^{3+} \leftrightarrow \text{Bi}^{5+}$, что, в свою очередь, положительным образом сказывается на каталитической активности, но такая способность меньше, чем у меди и марганца ($\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$, $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$) [14, 22], это связано с энергией связи кислорода на поверхности оксидов металлов. В целом, необходимо сочетание как более разупорядоченной структуры, так и катионов с разными степенями окисления для быстрого перехода в окислительно-восстановительных условиях, т.е. введение переходных металлов и/или РЗЭ с многовалентными степенями окисления, которые позволяют материалу легко отдавать решеточный кислород для реакции с адсорбированными молекулами (каталитическая поверхность впоследствии повторно окисляется кислородом газовой фазы), а также наличие синергетического взаимодействия между допантами и церием [23]. Таким образом, использование катализаторов на основе твердого раствора диоксида церия обуславливает протекание реакции окисления СО по механизму Марса–ван Кревелена, согласно которому молекулы окисляются за счет потребления решеточного кислорода оксидного катализатора, который, в свою очередь, повторно окисляется кислородом газовой фазы. В результате диоксид церия с гетеровалентной примесью продемонстрировал превосходные каталитические характеристики в от-

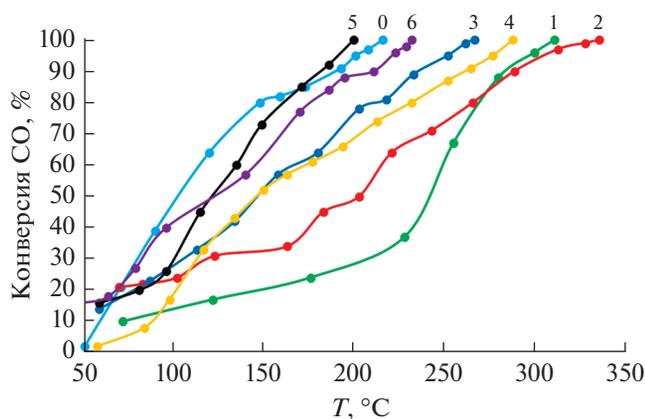


Рис. 3. Каталитическая активность образцов 0–6 в реакции окисления СО.

ношении реакций окисления по сравнению с изовалентной примесью.

Сравнение полученных катализаторов с другими катализаторами на основе диоксида церия, описанными ранее [24, 25], при испытаниях в близких условиях показывает, что каталитическая активность разработанных катализаторов выше (температура полного окисления СО ниже на 50–100 °С).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе продемонстрировано содопирование диоксида церия переходными и редкоземельными ионами. Сложные твердые растворы $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{M}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ синтезированы методом осаждения. Предпринята попытка корреляции между физико-химическими свойствами и каталитическими характеристиками этих образцов для модельной реакции окисления СО. Из этого исследования можно сделать следующие выводы:

1. Совместное допирование приводит к большей площади поверхности по сравнению с чистым CeO_2 , что может обеспечить больше активных центров для окисления СО [26].

2. Хотя предложенный катализатор $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$ уже показывал перспективные каталитические свойства [14], улучшение таких свойств является необходимым условием, однако при этом происходит снижение активности, связанное, по-видимому, с “разбавлением” приповерхностных слоев более активных меди и марганца третьим допантом.

3. Превосходные структурные, текстурные и окислительно-восстановительные свойства катализатора $\text{Cu}_{0.08}\text{Mn}_{0.02}\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_2$ объясняются сильным синергетическим взаимодействием между легирующими добавками и церием, а также увеличением разупорядоченности кристалли-

ческой решетки вследствие значительного различия ионных радиусов [27].

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Часть работы (РФА, БЭТ-БДХ) выполнена в рамках государственного задания № 075-00328-21-00.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mukherjee D., Reddy B.M. // *Emiss. Control Sci. Technol.* 2020. V. 6. P. 381. <https://doi.org/10.1007/s40825-020-00170-2>
2. Xie S., Wang Z., Cheng F. et al. // *Nano Energy.* 2017. V. 37. P. 313. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.029>
3. Trovarelli A., Llorca J. // *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 4716. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01246>
4. Kim H.J., Jang M.G., Shin D. et al. // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. P. 11. <https://doi.org/10.1002/cctc.201901787>
5. Schmitt R., Nenning A., Kraynis O. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2020. V. 49. P. 554. <https://doi.org/10.1039/c9cs00588a>
6. Su Y.-Q., Zhang L., Muravev V. et al. // *Chin. J. Catal.* 2020. V. 41. P. 977. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63468-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63468-6)
7. Fadzil N.A.M., Ab. Rahim M.H. et al. // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. Art. 085019. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad2b5>
8. Knoblauch N., Simon H., Dörrer L. et al. // *Inorganics.* 2017. V. 5. Art. 76. <https://doi.org/10.3390/inorganics5040076>
9. Devaiah D., Tsuzuki T., Boningari T. et al. // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 30275. <https://doi.org/10.1039/c5ra00557d>
10. Zhao F., Gong M., Zhang G. et al. // *J. Rare Earth.* 2015. V. 33. P. 604. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60460-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60460-9)
11. Li C., Li Z., Oh H.Y. et al. // *Catal. Today.* 2018. V. 307. P. 237. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.034>
12. Lu H., Kong X., Huang H. et al. // *J. Environ. Sci.* 2015. V. 32. P. 102. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.11.015>
13. Dosa M., Piumetti M., Bensaid S. et al. // *Catal. Lett.* 2018. V. 148. P. 298. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2226-y>
14. Zagaynov I.V., Naumkin A.V., Grigoriev Yu.V. // *Appl. Catal. B.* 2018. V. 236. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.027>

15. *Zagaynov I.V., Konovalov A.A., Koneva E.A.* // *Lett. Mater.* 2018. V. 8. P. 135.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-2-135-139>
16. *Prieur D., Bonani W., Popa K. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. P. 5760.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00506>
17. *Campbell C.T., Peden C.H.F.* // *Science.* 2005. V. 309. P. 713.
<https://doi.org/10.1126/science.1113955>
18. *Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 3845.
<https://doi.org/10.1063/1.1811771>
19. *Zagaynov I.V., Fedorov S.V., Goldberg M.A.* // *Process. Appl. Ceram.* 2019. V. 13. P. 244.
<https://doi.org/10.2298/PAC1903244Z>
20. *Reddy B.M., Thrimurthulu G., Katta L.* // *Catal. Lett.* 2011. V. 141. P. 572.
<https://doi.org/10.1007/s10562-010-0484-z>
21. *Vasiliev A.A., Lagutin A.S., Nabiev S.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 1948.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120190>
22. *Zagaynov I.V., Shelepin I.V., Konovalov A.A. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 8142.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.170>
23. *Burbano M., Nadin S., Marrocchelli D. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 8320.
<https://doi.org/10.1039/c4cp00856a>
24. *Mukherjee D., Rao B.G., Reddy B.M.* // *Appl. Catal., B.* 2016. V. 197. P. 105.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.042>
25. *Devaiah D., Tsuzuki T., Aniz C.U. et al.* // *Catal. Lett.* 2015. V. 145. P. 1206.
<https://doi.org/10.1007/s10562-015-1507-6>
26. *Zagaynov I.V., Liberman E.Yu., Naumkin A.V.* // *Surf. Sci.* 2015. V. 642. P. L11.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.06.023>
27. *Ikuma Y., Shimada E., Okamura N.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. P. 419.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00076.x>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 548

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НАНОЧАСТИЦАХ БОРАТА ЖЕЛЕЗА FeVO_3

© 2021 г. Н. И. Снегирёв^{a, *}, И. С. Любутин^a, С. В. Ягупов^b, М. А. Чуев^c, Н. К. Чумаков^d,
О. М. Жигалина^{a, e}, Д. Н. Хмеленин^a, М. Б. Стругацкий^b

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

^bФизико-технический институт ФГАОУ ВО “КФУ им. В.И. Вернадского”,
пр-т Вернадского, 4, Симферополь, 295007 Россия

^cФизико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Нахимовский пр-т, 36, к. 1, Москва, 117218 Россия

^dНИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123098 Россия

^eМосковский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
ул. 2-я Бауманская, 5, Москва, 105005 Россия

*e-mail: niksnegir@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

Наноразмерные частицы бората железа получены методом механического помола монокристаллов FeVO_3 . Фазовый и химический состав образцов исследован методами электронной дифракции и рентгеновского энергодисперсионного анализа. Методом просвечивающей электронной микроскопии изучена морфология частиц и их размер. При магнитных измерениях в широком диапазоне температур обнаружен значительный рост коэрцитивности при перемагничивании наночастиц по сравнению с “объемными” кристаллами, что объясняется увеличением энергии магнитной анизотропии в наночастицах FeVO_3 .

Ключевые слова: магнитные свойства, электронография, просвечивающая электронная микроскопия, электронная дифракция, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X21080286

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время широкий интерес представляют теоретические и экспериментальные исследования магнитной динамики антиферромагнитных частиц [1]. В этом плане наночастицы FeVO_3 могут быть весьма перспективным модельным объектом, так как кристаллическая и магнитная структура “объемных” кристаллов бората железа довольно хорошо изучена [2–5].

Кроме того, в ряде теоретических работ показано, что наночастицы бората железа обладают более широким по сравнению с объемными кристаллами диапазоном оптической прозрачности, что может обеспечить их применение в качестве уникальных магнитооптических преобразователей [6, 7]. Таким образом, получение наноразмерных частиц FeVO_3 и изучение их свойств являются важной фундаментальной и прикладной задачей.

Борат железа FeVO_3 имеет ромбоэдрическую структуру кальцита, его атомная структура описывается пространственной группой симметрии $R\bar{3}c$ [2]. С точки зрения магнитной структуры

FeVO_3 является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом; температура магнитного упорядочения составляет $T_N \sim 348$ К. Магнитные моменты двух подрешеток, образованных ионами железа, направлены антипараллельно, однако небольшое отклонение в их ориентации, обусловленное эффектом Дзялошинского, приводит к существованию результирующего слабого ферромагнитного момента [2, 8].

Непрерывно возрастающий интерес исследователей к FeVO_3 обусловлен, в первую очередь, перспективами практического применения этого материала [2–11].

Мелкодисперсные образцы бората железа могут быть получены методом синтеза из твердой фазы, однако в таком случае они содержат значительное количество примесных фаз – ортобората Fe_3VO_6 и гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [12–15]. Причем, как подчеркивали авторы соответствующих работ, изменение концентрации реагентов и корректировка температурных режимов не привели к однофазности продуктов кристаллизации [14, 15].

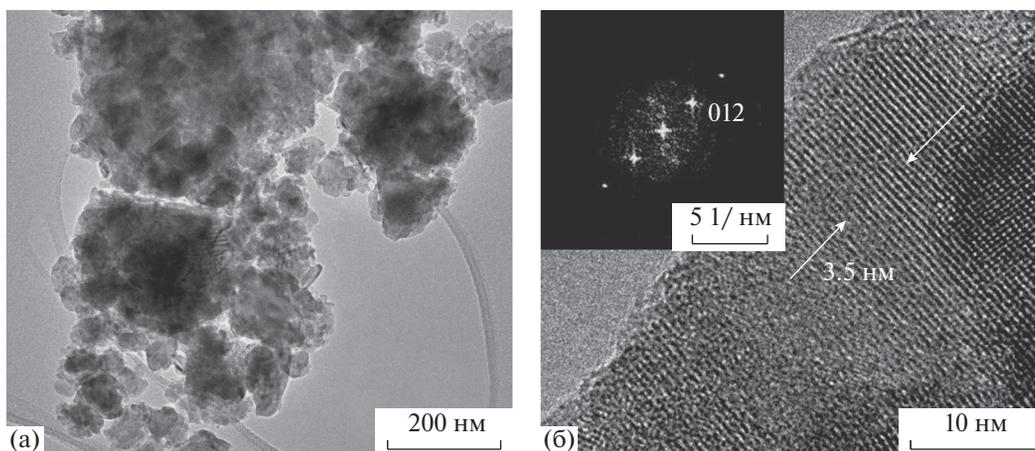


Рис. 1. ПЭМ-изображения образца наночастиц FeBO_3 (а) и отдельной частицы с высоким разрешением (б), на вставке показана соответствующая Фурье-дифрактограмма.

Отмечалось, что подобные образцы плохо подходят для магнитных и оптических исследований [2].

В то же время выращивание монокристаллов методом раствор-расплавной кристаллизации позволяет получать образцы FeBO_3 без каких-либо побочных кристаллических фаз [5, 16]. В этом случае малый размер кристаллических зерен и их произвольная ориентация могут быть достигнуты путем механического помола монокристаллов (например, [17]).

Цель настоящей работы – получение наноразмерных частиц бората железа и исследование их фазового и химического состава, а также магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы FeBO_3 высокого структурного совершенства предварительно получали из раствора в расплаве [16]. Затем 5 мг монокристаллов в течение 20 ч перемалывали в вибрационной шаровой мельнице КМ-1 с агатовыми чашей и шаром. Полученный образец имел насыщенный темно-желтый цвет и консистенцию спрессованного мелкодисперсного порошка.

Просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), просвечивающую растровую электронную микроскопию (ПРЭМ) с z -контрастом, электронную дифракцию и рентгеновскую энергодисперсионную (ЭД) спектроскопию выполняли с помощью микроскопа FEI Tecnai Osiris при ускоряющем напряжении 200 кВ. Перед проведением электронно-микроскопических исследований образец диспергировали в ультразвуковой ванне и наносили на стандартные медные сетки с микродырчатой аморфной углеродной подложкой.

Магнитные измерения в диапазоне температур от 5 до 300 К проводили с помощью вибрационного магнитометра LakeShore 7400 в ресурсном центре электрофизических методов комплекса НБИКС – природоподобных технологий НИЦ “Курчатовский институт”. Перед измерениями образец насыпали в пластиковый контейнер и плотно спрессовывали, затем контейнер крепили на шток магнетометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация наночастиц

Известно, что воздействие высоких температур, возможное при длительном механическом помоле бората железа, может привести к появлению побочных кристаллических фаз [9–11]. Кроме того, важно также исключить возможность попадания в образец осколков чаши мельницы.

На рис. 1а представлено ПЭМ-изображение, полученное от большого скопления наноразмерных частиц произвольной формы и ориентации. Структура образца неоднородна, зерна имеют произвольную форму и ориентацию. Максимумы интенсивности на Фурье-дифрактограмме одной из частиц (рис. 1б) соответствуют отражениям от кристаллической плоскости (012) (межплоскостное расстояние $d = 0.35$ нм), характерным для фазы бората железа.

Как видно из рис. 2а, все рефлексы на электронограмме образца хорошо описываются отражениями от плоскостей, характерных для ромбоэдрического кристалла FeBO_3 . Этот результат подтверждает однофазность полученных частиц. Отсутствие в образце химических примесей установлено с помощью рентгеновской ЭД-спектроскопии (рис. 2б). В энергодисперсионном спектре присутствуют линии, характерные лишь для

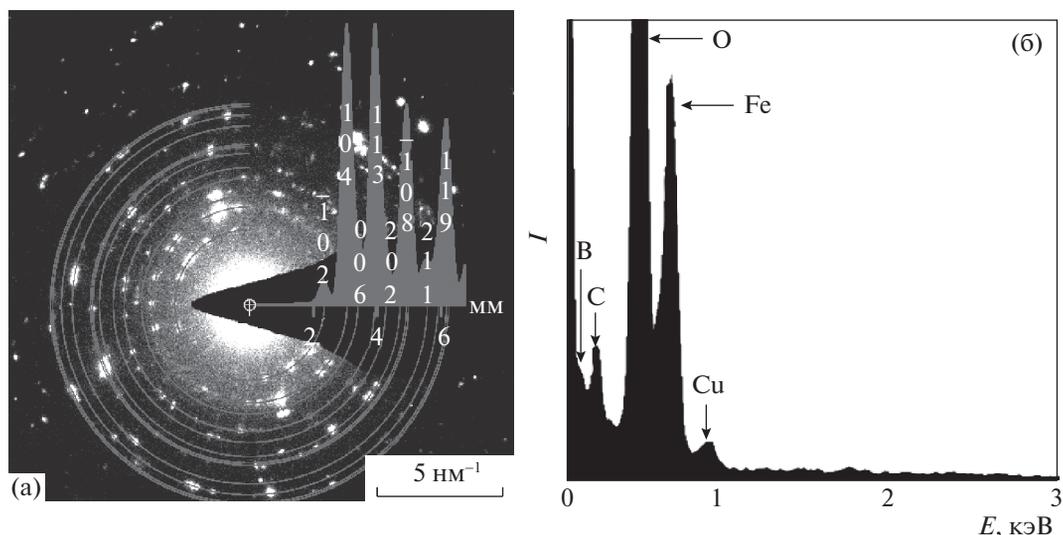


Рис. 2. Электронограмма, полученная от наночастиц FeVO₃, для удобства на экспериментальные рефлексы наложена расчетная электронограмма и указаны индексы соответствующих кристаллографических плоскостей (а); рентгеновский ЭД-спектр образца (б).

образующих борат железа химических элементов (Fe, B, O; рис. 2б). Отметим, что появление линий Cu и C обусловлено методикой нанесения образца на медные сетки с углеродной подложкой и наличием медных частей держателя образца микроскопа.

В большинстве случаев для определения размеров наночастиц используются данные рентгеновского анализа (метод Шеррера). Однако механические напряжения, возникающие в частицах при помолке, вносят значительный вклад в уширение дифракционных максимумов, что приводит к большим неопределенностям результата [18]. В настоящей работе использован прямой метод оценки размеров частиц на изображениях ПРЭМ и построена гистограмма распределения частиц по размерам по выборке из 1300 частиц (рис. 3в).

Как видно из рис. 3а, 3б, кристаллиты в образце представляют собой отдельные раздробленные осколки; они существенно отличаются друг от друга по форме и размеру. Наиболее характерный размер частиц находится в диапазоне 30–60 нм (рис. 3в).

Магнитные свойства наночастиц FeVO₃

Особенности формирования петель гистерезиса в наноструктурированных магнитных материалах, как правило, описываются на языке заселенностей локальных минимумов энергии, определяемых магнитной анизотропией отдельных наночастиц во внешнем магнитном поле. Например, в классической модели Стонера–Вольфарта каждая наночастица считается однородно намагниченной с намагниченностью M_0 и аксиальной

магнитной анизотропией с константой K , а плотность энергии этой частицы во внешнем магнитном поле H записывается в виде:

$$E = -K \cos^2(\theta - \phi) - HM_0 \cos \phi, \quad (1)$$

где θ – угол между направлением вектора магнитного поля и осью легчайшего намагничивания частицы, а ϕ – угол между направлениями векторов намагниченности и внешнего поля. Отметим также, что для придания формуле для плотности энергии (1) наиболее простого вида мы высказали необязательное предположение о компланарности оси магнитной анизотропии и векторов H и M_0 . Мы предположили, что $KV \gg kT$ (V – объем домена), т.е. наночастицы находятся в заблокированных состояниях, в которых в отсутствие внешних полей магнитный момент каждой частицы занимает одно из двух положений вдоль оси легчайшего намагничивания [19, 20].

В настоящей работе для описания экспериментального результата использована модель, принимающая во внимание также релаксацию магнитных моментов частиц [19, 20]. Антиферромагнитный характер исследуемого материала учитывался в первом приближении в виде дополнительного вклада в магнитную восприимчивость Нееля [21]. Такой подход позволяет получить хорошее согласие между экспериментальными и расчетными кривыми намагничивания при подгонке параметров теоретической модели к экспериментальным данным (см. ниже).

На рис. 4 представлены кривые намагничивания бората железа до помолки (поликристалл с размером зерна ≥ 50 мкм) (слева) и образца из наночастиц (справа). Видно, что поликристалличе-

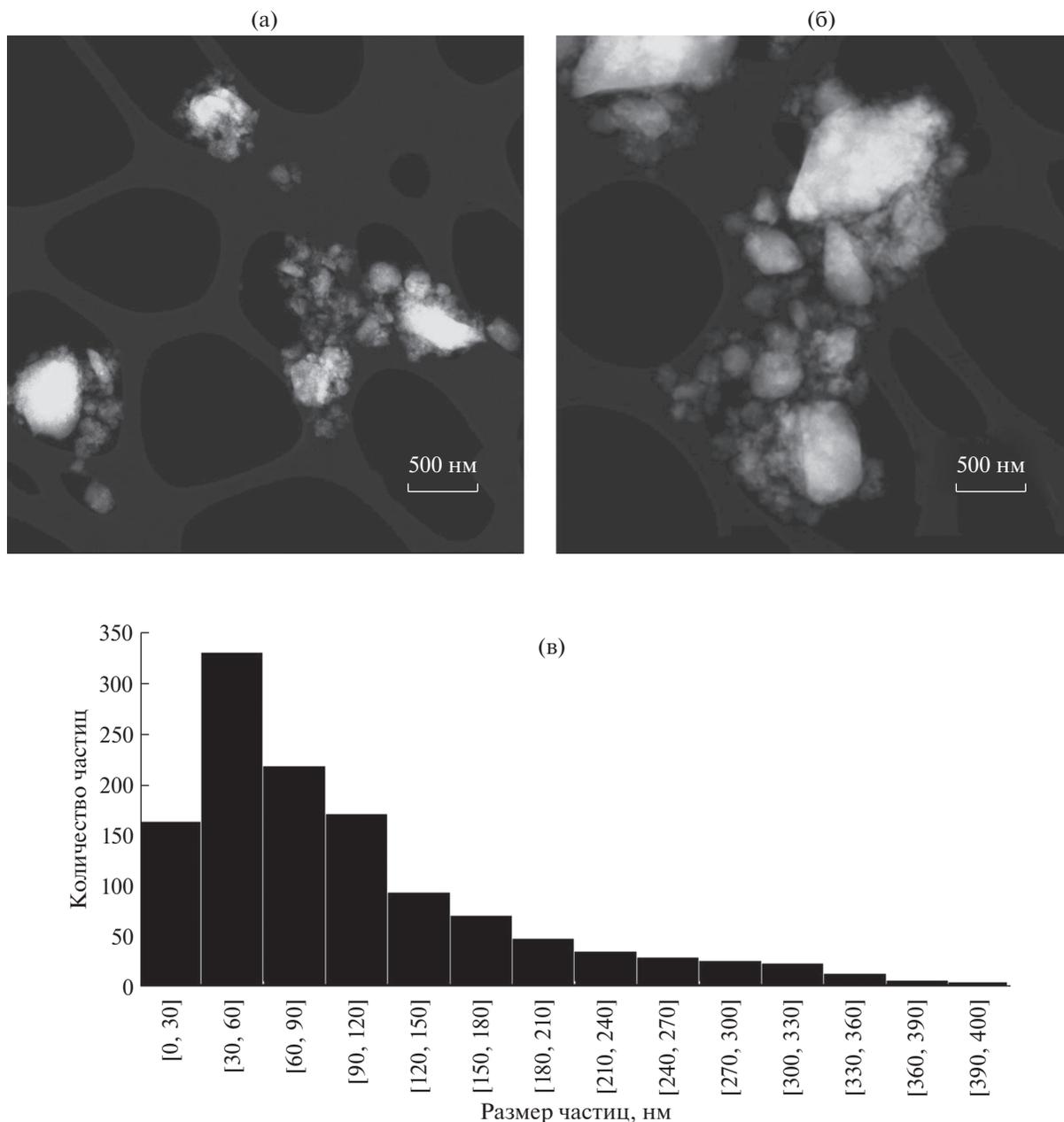


Рис. 3. ПРЭМ-изображения наночастиц FeVO₃ (а, б) и гистограмма распределения частиц по размерам в пределах образца, выборка – 1279 частиц (в).

ский образец имеет узкую петлю гистерезиса, характерную для антиферромагнетика, в то время как кривая для образца из наночастиц существенно уширена. При комнатной температуре коэрцитивные силы для этих двух случаев составляют $H_C = 0.750 \pm 0.015$ и 115.96 ± 0.1 кЭ соответственно. Такое уширение в случае наночастиц можно объяснить существенным ростом энергии магнитной анизотропии K в наночастицах бората железа по сравнению с поликристаллом. По нашим оценкам, $K = (804.2 \pm 1.2) \times 10^3$ и $(2.770 \pm 0.048) \times$

$\times 10^3$ Эрг/см³ для наночастиц и поликристалла FeVO₃ соответственно.

Установлено, что удельная намагниченность и критическое поле для образца наночастиц уменьшаются со снижением температуры и при 5 К составляют $M_0 = 2.775 \pm 0.003$ Гс см³/г и $H_C = 15.15 \pm 0.06$ кЭ (рис. 5, табл. 1). Отметим, что ввиду произвольной ориентации частиц в образце, а также их механического спрессовывания не представляется возможным сравнить полученные в работе

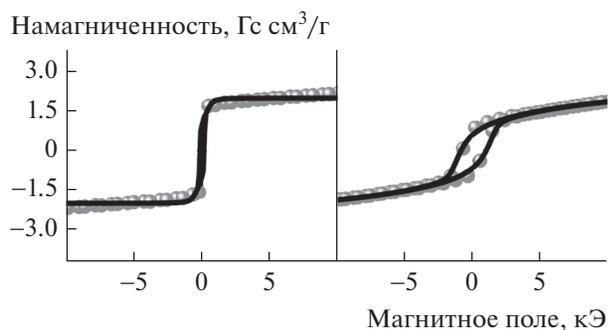


Рис. 4. Кривые намагничивания образцов бората железа (слева – поликристалла, справа – наночастиц), полученные при комнатной температуре. Светлыми точками показаны экспериментальные данные, темными линиями – результаты теоретического расчета.

значения удельной намагниченности с литературными данными для монокристаллов FeBO_3 .

Необходимо подчеркнуть, что использованная для теоретического анализа модель является крайне упрощенной по сравнению с описанием реальных антиферромагнитных частиц (например, [1]), однако, как видно из рис. 4 и 5, теоретически рассчитанные кривые находятся в приемлемом согласии с экспериментальными данными, что позволяет провести количественный анализ температурной зависимости кривых намагничивания. В дальнейшем мы планируем разработать и применить для описания полученных данных релаксационную модель для антиферромагнитных частиц. Кроме того, планируется получение серии наночастиц FeBO_3 различного размера. Новые образцы будут исследованы также методами на основе ядерных резонансов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы бората железа получены методом механического помола монокристаллов FeBO_3 и исследованы с помощью дифракционных, магнитометрических и электронно-микроскопических методов. Установлено, что вследствие высокого значения энергии магнитной анизотропии в наночастицах FeBO_3 их магнитные свойства существенно отличаются от свойств “объемных” кристаллов бората железа. Подобные образцы могут представлять большой интерес в новых высокотехнологичных отраслях.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-12016-мк) в части получения экспериментальных образцов, изучения магнитных свойств и теоретического анализа.

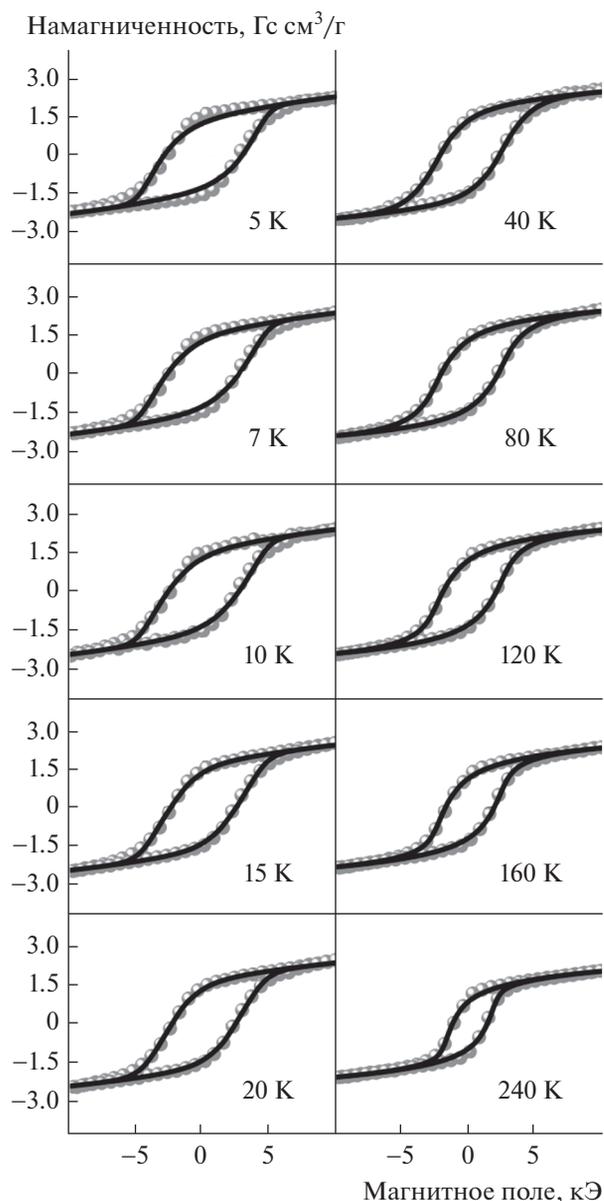


Рис. 5. Кривые намагничивания наночастиц FeBO_3 , полученные при различных температурах. Светлыми точками показаны экспериментальные данные, темными линиями – результаты теоретического расчета.

Измерения электронной микроскопии проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” с использованием оборудования ЦКП (проект RFMEFI62119X0035). Математические расчеты выполнены в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН Минобрнауки РФ по теме № 0066-2019-0004.

Таблица 1. Параметры кривых намагничивания наночастиц FeVO₃

<i>T</i> , К	<i>M</i> ₀ , Гс см ³ /г	<i>K</i> , ЭрГ/см ³	<i>H</i> _С , кЭ
300	3.560 ± 0.003	(804.2 ± 1.2) × 10 ³	115.96 ± 0.1
240	3.665 ± 0.003	(704.4 ± 0.7) × 10 ³	98.68 ± 0.1
160	4.120 ± 0.003	(814.8 ± 0.68) × 10 ³	101.73 ± 0.09
120	4.115 ± 0.003	(684.3 ± 0.32) × 10 ³	85.41 ± 0.04
80	3.940 ± 0.003	(512.2 ± 0.4) × 10 ³	51.02 ± 0.05
40	3.700 ± 0.003	(311.3 ± 0.3) × 10 ³	43.10 ± 0.06
20	3.290 ± 0.003	(185.8 ± 0.4) × 10 ³	29.04 ± 0.07
15	3.255 ± 0.002	(155.1 ± 0.3) × 10 ³	24.51 ± 0.06
10	3.105 ± 0.006	(115.3 ± 0.46) × 10 ³	19.00 ± 0.09
7	2.945 ± 0.003	(96.8 ± 0.3) × 10 ³	16.98 ± 0.05
5	2.775 ± 0.003	(81.8 ± 0.4) × 10 ³	15.15 ± 0.06

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chuev M.A.* // JETP Lett. 2012. V. 95. P. 295. <https://doi.org/10.1134/S0021364012060033>
2. *Diehl R., Jantz W., Nolang B.I., Wettling W.* // Current Topics in Material Science. 1984. V. 11. P. 241.
3. *Стругацкий М.Б.* Изометричные монокристаллы бората железа: магнитные и магнитоакустические эффекты: Дис. ... канд. хим. наук. М., 2008.
4. *Ovchinnikov S.G., Rudenko V.V., Kazak N.V. et al.* // JETP. 2020. V. 131. P. 177. <https://doi.org/10.1134/S106377612007016X>
5. *Smirnova E.S., Snegirev N.I., Lyubutin I.S. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. B. 2020. V. 76. № 6. <https://doi.org/10.1107/S2052520620014171>
6. *Shang S., Wang Y., Liu Z.K. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 253115. <https://doi.org/10.1063/1.2824869>
7. *Wolfe R., Kurtzig A.J., LeCraw R.C.* // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 1218. <https://doi.org/10.1063/1.1658881>
8. *Pernet M., Elmale D., Joubert J.C.* // Solid State Commun. 1970. V. 8. P. 1583. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90469-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90469-2)
9. *Yagupov S.V., Snegirev N.I., Seleznyova K.A. et al.* // Technical Phys. 2019. V. 64. P. 1161. <https://doi.org/10.1134/S1063784219080243>
10. *Snegirev N.I., Lyubutin I.S., Kulikov A.G. et al.* // Crystall. Rep. 2020. V. 65. P. 596. <https://doi.org/10.1134/S1063774520040197>
11. *Snegirev N.I., Lyubutin I.S., Yagupov S.V. et al.* // JETP Lett. 2020. V. 112. P. 352. <https://doi.org/10.1134/S0021364020180113>
12. *Muller O., O'Horo M.P., O'Neill J.F.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 23. P. 115. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90057-9)
13. *Diehl R., Rüber A., Friedrich F.* // J. Cryst. Growth. 1975. V. 29. P. 225. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(75\)90163-3](https://doi.org/10.1016/0022-0248(75)90163-3)
14. *Makram H., Touron L., Lories J.* // J. Cryst. Growth. 1972. V. 13. P. 585. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90522-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90522-2)
15. *Бирюков Я.П.* Бораты Fe(II,III), Lu и Ba: синтез, кристаллическая структура, термические, магнитные и люминесцентные свойства: Дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2020.
16. *Yagupov S., Strugatsky M., Seleznyova K. et al.* // Cryst. Growth Des. 2018. V. 18. P. 7435. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01128>
17. *Damonte L.C., Zélis L.M., Soucase B.M., Fenolosa M.H.* // Powder Technology. 2004. V. 148. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.09.014>
18. *Williamson G.K., Hall W.H.* // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 22.
19. *Chuev M.A.* // JETP Letters. 2007. V. 85. P. 611. <https://doi.org/10.1134/S0021364007120053>
20. *Chuev M.A., Hesse J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 506201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/50/506201>
21. *Néel L., Hebd C.R.* // Acad. Sci. 1961. V. 252. P. 4075.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3-127;546.41

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА,
КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА И СИЛИКАТА НАТРИЯ НА СПЕКАНИЕ
И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ $3Y-TZP-Al_2O_3$

© 2021 г. Т. О. Оболкина^{а, *}, М. А. Гольдберг^а, О. С. Антонова^а, С. В. Смирнов^а,
Ю. Б. Тюткова^а, А. А. Егоров^а, И. В. Смирнов^а, А. А. Коновалов^а, С. М. Баринов^а, В. С. Комлев^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: tobolkina@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 10.02.2021 г.

После доработки 19.03.2021 г.

Принята к публикации 22.03.2021 г.

Изучено влияние комплексных добавок на основе оксидов кобальта, железа, марганца и силиката натрия на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства и спекание керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % оксида иттрия, с 10 мас. % оксида алюминия ($3Y-TZP-10Al_2O_3$). Показано, что введение комплексных добавок существенно влияет на спекание керамики – открытая пористость менее 1% после обжига при 1250°C. Использование в качестве спекающей добавки $Na_2Si_2O_5-0.33\% Mn$ позволило обеспечить минимальную пористость при температуре спекания 1300°C. Получена керамика с прочностью на изгиб 500 ± 16 МПа и микротвердостью 10 ГПа.

Ключевые слова: тетрагональный поликристаллический диоксид циркония, оксид алюминия, оксид марганца, оксид железа, оксид кобальта, силикат натрия, низкотемпературная керамика, спекание
DOI: 10.31857/S0044457X21080195

ВВЕДЕНИЕ

Оксидная керамика на основе стабилизированного иттрием тетрагонального поликристаллического диоксида циркония ($Y-TZP$), характеризующаяся трансформационным упрочнением [1], и композиционные материалы на ее основе нашли широкое применение в различных областях техники благодаря высоким физико-химическим свойствам (прочности, трещиностойкости и коррозионной стойкости). Однако высокая температура обжига для получения керамики (1600–1750°C) ограничивает применение изделий из $Y-TZP$, так как требует использования дорогостоящего и энергоемкого термического оборудования, например, методов горячего и изостатического прессования. Это приводит к существенному повышению стоимости изделий из данных материалов.

Температуру спекания керамики на основе диоксида циркония можно понизить путем введения модифицирующих добавок [2–4]. В работе [4] исследовано влияние введения до 5 мас. % различных катионов металлов (Zn, Co, Ni, Fe, Li, Bi, Mn и др.) на спекание кубического диоксида циркония, стабилизированного 8 мол. % оксида иттрия. Авторами было показано, что интенсифи-

кация кинетики спекания связана с образованием дефектов кристаллической решетки при введении катиона с другим ионным радиусом и валентностью по сравнению с матрицей ZrO_2 . Многие авторы [2, 3, 5, 6] указывают также на влияние модифицирующих добавок на морфологию, рост механических характеристик и другие свойства керамических материалов на основе диоксида циркония.

В наших предыдущих работах [7–9] была установлена способность добавок оксидов переходных металлов (железа и кобальта) снижать температуру обжига и обеспечивать высокие механические свойства керамики для экспериментальных составов $3Y-TZP-5Al_2O_3$, $3Y-TZP-10Al_2O_3$ и $3Y-TZP-20Al_2O_3$.

Известно, что для интенсификации процесса спекания используются добавки, образующие жидкую фазу [10–13]. Авторами [11] показано, что введение оксида кремния (SiO_2) способствует увеличению скорости спекания кубического диоксида циркония, стабилизированного 8 мол. % Y_2O_3 (8YCSZ). В результате введения SiO_2 спекание проходит по жидкофазному механизму. Жидкая фаза, образующаяся на границе зерен в ре-

Таблица 1. Состав керамических материалов 3Y-TZP-10Al₂O₃ (Z-A)

Состав	Na ₂ Si ₂ O ₅ , мас. %	Co	Fe	Mn
		мол. %		
Z-A	—	—	—	—
Z-A-N	5	—	—	—
Z-A-N-Co	5	0.33	—	—
Z-A-N-Fe	5	—	0.33	—
Z-A-N-Mn	5	—	—	0.33

зультате реакции SiO₂ с диоксидом циркония и иттрием, способствует снижению температуры обжига до 1300°C. В работе [14] изучено влияние SiO₂ на микротвердость, шероховатость поверхности, трещиностойкость, микроструктуру, а также на температурный коэффициент линейного расширения материала 5Y-TZP с 20 мас. % Al₂O₃ и различным содержанием SiO₂ (5, 10, 15 мас. %) при температуре спекания 1600°C. Для такого материала, содержащего 15 мас. % SiO₂, получена прочность при трехточечном изгибе 366 ± 9 МПа и трещиностойкость 5.21 МПа м^{1/2}. В то же время силикат натрия рассматривается как перспективный материал для формирования жидкой фазы при спекании композиционного материала Al₂O₃-ZrO₂ [15] и кубического диоксида циркония [16].

Значительный интерес представляет разработка комплексных добавок, способных не только понижать температуру обжига за счет легкоплавкого компонента, но и оказывать стабилизирующее воздействие на фазовый состав.

Целью настоящей работы является исследование влияния состава комплексной добавки на основе силиката натрия и оксидов переходных металлов (кобальта (Co), железа (Fe), марганца (Mn)) на спекание, фазовый состав, микроструктуру и механические свойства тетрагонального диоксида циркония (3Y-TZP), содержащего 10 мас. % оксида алюминия (Z-A).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного 3 мол. % (5.4 мас. %) оксида иттрия, с 10 мас. % оксида алюминия (Z-A) синтезировали методом химического осаждения [3, 4] из водных растворов соответствующих солей. Использовали химические реактивы ZrOCl₂ · 8H₂O, AlCl₃ · 6H₂O, YCl₃ · 6H₂O, NH₄HCO₃ квалификации "х. ч.", NH₄OH марки "ос. ч." (ООО "СИГМА ТЕК", Россия). В полученный порошок вводили силикат натрия (Na₂Si₂O₅), а также комплексные добавки на его основе с добавлени-

ем катионов переходных металлов (Co, Fe, Mn). Обозначение составов приведено в табл. 1.

Полученную шихту формовали в виде балочек размером 30 × 4 × 4 мм в металлической пресс-форме при давлении 100 МПа одноосным прессованием. Затем образцы обжигали в печах с силитовыми нагревателями в воздушной атмосфере при температурах 1250–1450°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) керамических материалов проводили в СтК_α-излучении с помощью дифрактометра Дифрей 401 (Россия). Полученные дифрактограммы анализировали с использованием данных картотеки JCPDS и программы PCPDFWIN. Для идентификации фазового состава использовали карточки JCPDS # 42-1164 диоксида циркония тетрагональной модификации (*t*-ZrO₂), JCPDS # 37-1484 диоксида циркония моноклинной модификацией (*m*-ZrO₂), JCPDS # 10-0173 α-оксида алюминия тригональной сингонии (α-Al₂O₃, корунд).

Открытую пористость испытуемых образцов определяли в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-2014.

Микроструктуру обожженных образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Tescan Vega II (Чехия) и с помощью компьютерной микротомографии (микроКТ) Skyscan 1275 фирмы Bruker (Бельгия) с номинальной разрешающей способностью 4 мкм. Для анализа образцов было выбрано ускоряющее напряжение 80 кВ и ток 120 мкА.

Для исследования механических свойств обожженные материалы полировали алмазной пастой. Прочность материалов при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине Instron 3382 (США), статистика по пяти образцам. Микротвердость образцов определяли на микротвердомере 401/402-MVD фирмы Instron (США) методом Виккерса, трещиностойкость – по геометрическим размерам отпечатка в соответствии с формулой [17]:

$$K_{Ic} = 0.016(E/H)^{1/2} P c^{-3/2},$$

где *E* – модуль Юнга, ГПа, *H* – микротвердость, ГПа, *P* – прикладываемая нагрузка, МПа, *c* – среднее расстояние от центра отпечатка до конца вершины, мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, керамика без добавок (Z-A), обожженная при 1450°C, состоит преимущественно из *t*-ZrO₂ и незначительного количества (до 5 мас. %) *m*-ZrO₂ (рис. 1). На рис. 2 представлены дифрактограммы образцов с комплексной добавкой на основе силиката натрия. Все составы в интервале 1250–1270°C характеризуются фор-

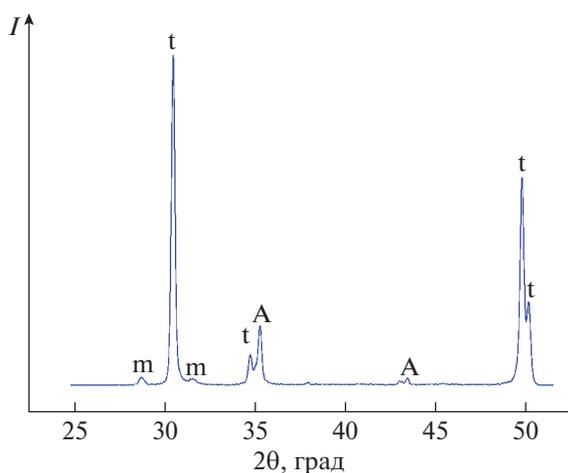


Рис. 1. Дифрактограмма керамического материала Z–A, обожженного при 1450°C, где t – $t\text{-ZrO}_2$, m – $m\text{-ZrO}_2$, A – Al_2O_3 .

мированием $t\text{-ZrO}_2$ и корунда. Отсутствие пиков фазы $m\text{-ZrO}_2$ свидетельствует о стабилизации $t\text{-ZrO}_2$ при введении комплексных добавок $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ с катионами Mn, Fe и Co. Повышение температуры обжига до 1300°C приводит к формированию незначительного количества (не более 3 мас. %) $m\text{-ZrO}_2$ для всех составов.

Данные по открытой пористости представлены в табл. 2. Введение комплексной добавки оказывает существенное влияние на открытую пористость образцов – уже при 1250°C она ниже 1%, в то время как для материалов, содержащих только $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, она снижается от 18.97 до 3.29% по мере роста температуры. В материале Z–A при 1450°C она составляет 7.77%. Наименьшая пористость выявлена для состава Z–A–N–Mn во всем диапазоне температур.

Согласно исследованиям методом микроКТ, в образцах состава Z–A–N ($t = 1300^\circ\text{C}$), Z–A–N–Mn ($t = 1300^\circ\text{C}$), Z–A–N–Mn ($t = 1250^\circ\text{C}$) не выявлено внутренней пористости и скрытых дефектов крупнее 4 мкм. При этом образцы состава Z–A–N, обожженные при 1300°C, характеризуются меньшей степенью однородности по плотности по сравнению с образцами состава Z–A–N–Mn (рис. 3).

Анализ микроструктуры, по данным РЭМ, показал, что материал Z–A, обожженный при 1450°C, характеризуется пористой структурой, состоящей из равномерно распределенных крупных кристаллов до 1.0–1.5 мкм и мелких кристаллов размером 100–200 нм (рис. 4). Введение силиката натрия в Z–A приводит к формированию равномерной микроструктуры с размером зерен < 100 нм при обжиге при 1250°C. При этом в материале наблюдаются закрытые поры размером до 1–2 мкм (рис. 5).

В керамических материалах Z–A–N, обожженных при 1300°C, размер зерна возрастает до 100–200 нм, при этом сохраняются закрытые поры размером до 2 мкм. Введение комплексных добавок (составы Z–A–N–Co, Z–A–N–Fe, Z–A–N–Mn) приводит к формированию однородной плотной микроструктуры после обжига при 1250°C (рис. 6). Материалы состоят преимущественно из зерен округлой формы размером < 100 нм. Кристаллы Al_2O_3 , имеющие более темный оттенок на микрофотографии, также состоят из мелких зерен размером 50–100 нм и равномерно распределены в матрице из ZrO_2 . Повышение температуры обжига до 1300°C приводит к незначительному росту зерен по сравнению с материалами, обожженными при 1250°C. Полученные материалы имеют однородную и практически беспористую структуру.

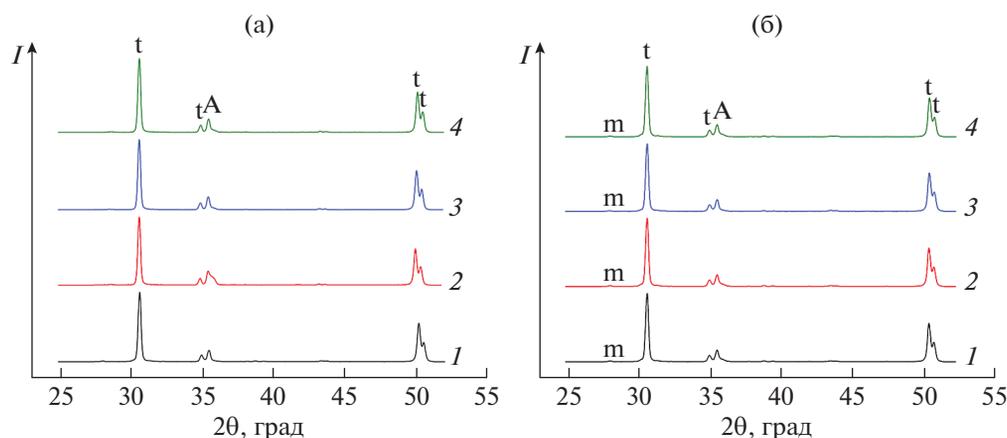


Рис. 2. Дифрактограммы керамических материалов Z–A–N, обожженных при 1250 (а) и 1300°C (б) в зависимости от состава: 1 – Z–A–N, 2 – Z–A–N–Co, 3 – Z–A–N–Fe, 4 – Z–A–N–Mn, где t – $t\text{-ZrO}_2$, m – $m\text{-ZrO}_2$, A – Al_2O_3 .

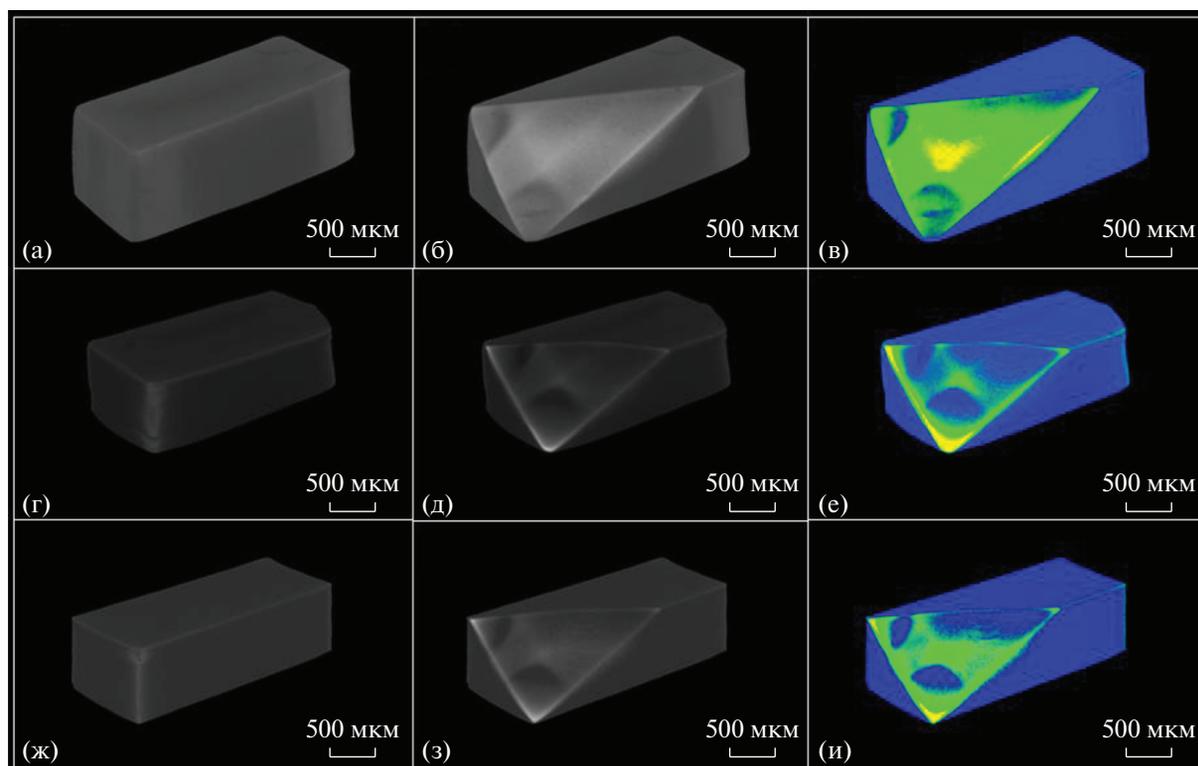


Рис. 3. Изображения, полученные с помощью компьютерной микротомографии керамических материалов: а, б, в – Z–A–N ($t = 1300^\circ\text{C}$); г, д, е – Z–A–N–Mn ($t = 1300^\circ\text{C}$); ж, з, и – Z–A–N–Mn ($t = 1250^\circ\text{C}$).

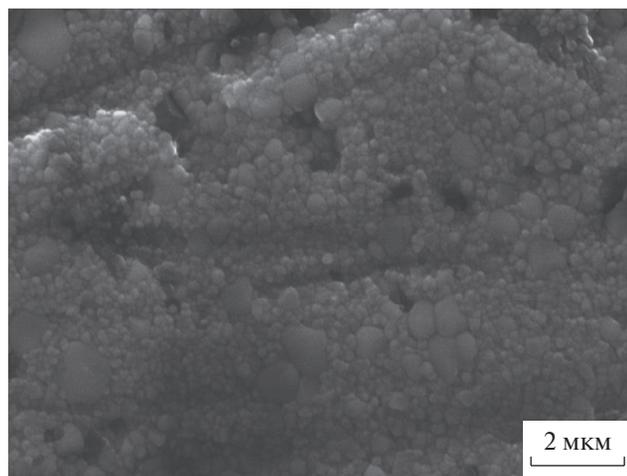


Рис. 4. Микроструктура керамики Z–A, обожженной при 1450°C .

Таблица 2. Открытая пористость образцов керамики $3\text{Y–TZP–}10\text{Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры обжига

Образец	Пористость, %		
	1250°C	1270°C	1300°C
Z–A–N	18.97	15.47	3.29
Z–A–N–Co	0.18	0.36	0.82
Z–A–N–Fe	0.41	0.06	0.53
Z–A–N–Mn	0.06	0.06	0.36

По результатам исследования механических свойств, прочность на изгиб керамики Z–A, обожженной при 1450°C , составляет 530 ± 27 МПа. Керамика состава Z–A–N–Mn при 1250°C характеризуется прочностью на изгиб 420 ± 23 МПа, а при 1300°C – до 500 ± 16 МПа, что превышает прочность образцов, содержащих только $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, практически в 2 раза (рис. 7). Микротвердость таких материалов также является максимальной и возрастает от 9.2 до 10.0 ГПа по мере роста температуры от 1250 до 1300°C (рис. 8). Необходимо отметить, что комплексные добавки, содержащие катионы Co и Fe, также обеспечивают значительный рост прочности и микротвердости по сравнению с Z–A–N.

Трещиностойкость материалов состава Z–A, обожженных при 1450°C , составляет 5.20 МПа $\text{m}^{1/2}$, для материалов Z–A–N, обожженных при 1250°C , – 4.04 МПа $\text{m}^{1/2}$. Введение комплексной добавки на основе дисиликата натрия и катионов кобальта (состав Z–A–N–Co) способствует росту K_{Ic} до 5.05 МПа $\text{m}^{1/2}$ после обжига при 1250°C . Для керамических образцов Z–A–N–Fe, обожженных при 1250°C , трещиностойкость достигает величины 4.92 МПа $\text{m}^{1/2}$, а прочность при трехточечном изгибе снижается в температурном диапазоне 1250 – 1300°C от 360 ± 24 до 280 ± 27 МПа. Уменьшение прочности при изгибе обусловлено

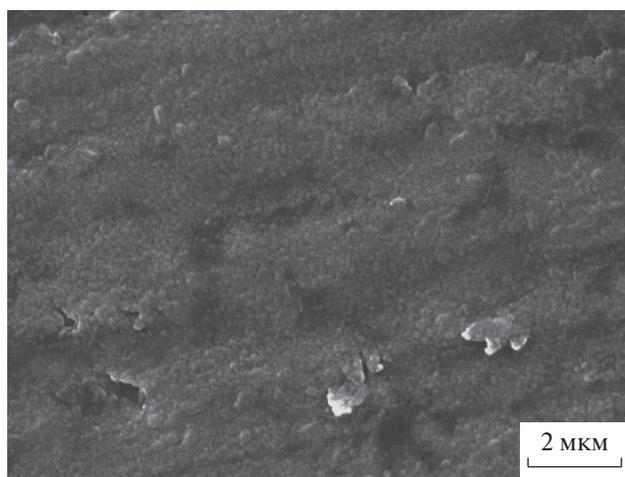


Рис. 5. Микроструктура керамики Z–A–N, обожженной при 1300°C.

формированием моноклинной фазы выше 1250°C (рис. 2) и ростом зерен для составов с добавкой. Наибольшую трещиностойкость (до 5.13 МПа м^{1/2}) имеют образцы состава Z–A–N–Mn, обожженные при 1250°C. Высоким показателем трещиностойкости обладают также образцы Z–A–N–Mn, обожженные при 1300°C (5.10 МПа м^{1/2}).

Следует отметить, что полученные значения прочности и трещиностойкости керамики состава Z–A–N–Mn достаточно близки к соответствующим величинам для керамик на основе 3Y–TZP–Al₂O₃ [14, 18–20]. Авторами [18] получена керамика при 1400°C состава 3Y–TZP–20 об. % Al₂O₃ с боросиликатным стеклом лантана с прочностью 449.6 МПа и трещиностойкостью 5.92 ± 0.51 МПа м^{1/2}.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлено, что введение комплексных добавок в 3Y–TZP–10Al₂O₃ (Z–A) оказывает существенное влияние на процессы спекания, обеспечивая открытую пористость менее 0.1% уже при температуре обжига 1250°C. Использование в качестве спекающей добавки Na₂Si₂O₅–0.33% Mn позволило обеспечить отсутствие открытой пористости и механические свойства (прочность 500 ± 16 МПа, трещиностойкость 5.10 МПа м^{1/2}) керамики при температуре 1300°C, сопоставимые с результатами, достигнутыми на обожженных при 1450°C образцах без применения добавок (прочность 530 ± 27 МПа, трещиностойкость 5.20 МПа м^{1/2}). Подобное снижение температуры обжига позволит обеспечить переход на менее дорогостоящее оборудование, в

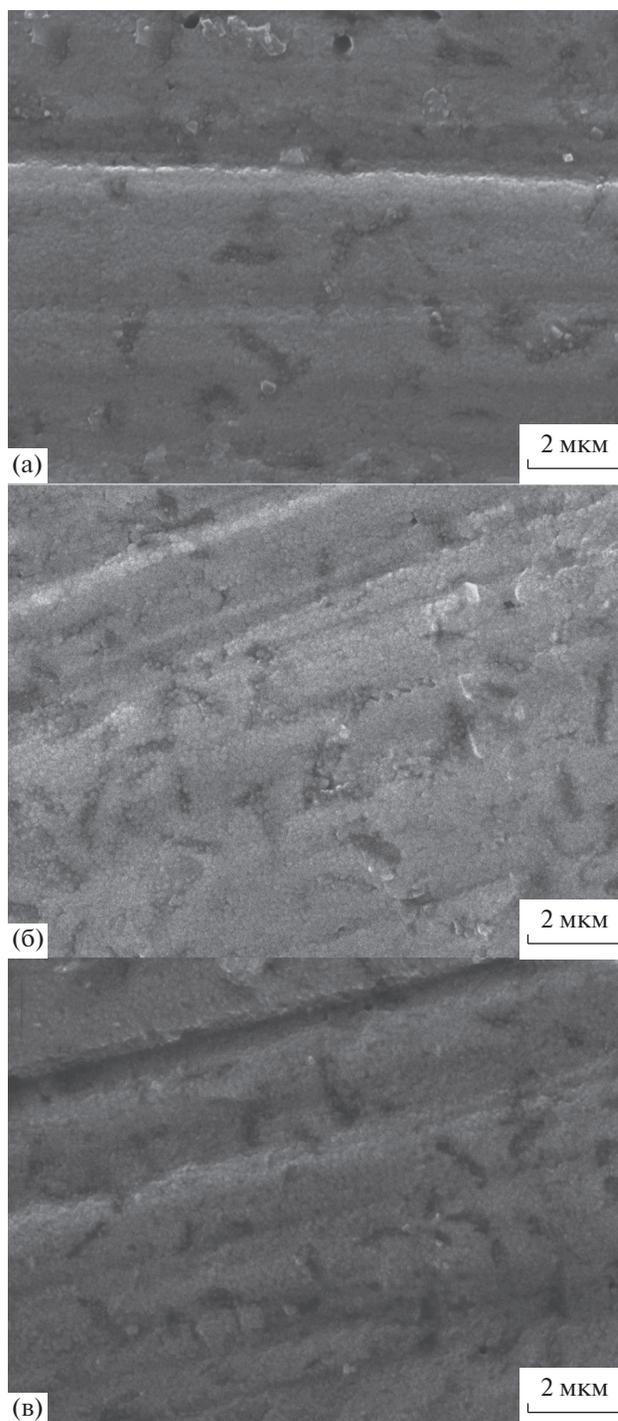


Рис. 6. Микроструктура керамики Z–A–N, обожженной при 1250°C: а – Z–A–N–Co, б – Z–A–N–Fe, в – Z–A–N–Mn.

том числе проводить обжиг в печах с силитовыми нагревателями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11053 мк).

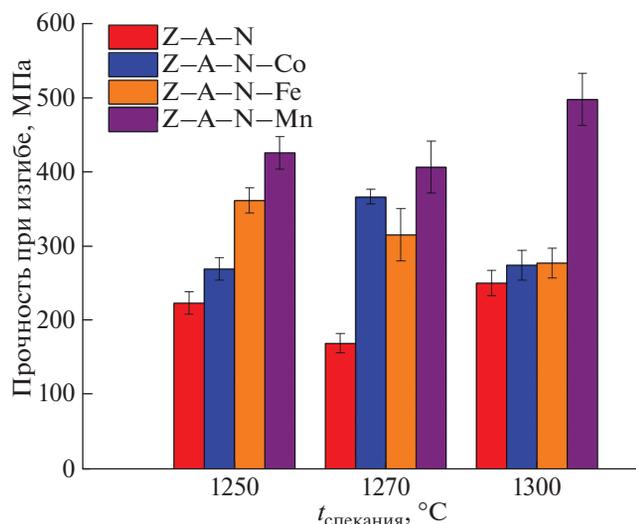


Рис. 7. Прочность при трехточечном изгибе керамических материалов Z-A-N, обожженных при 1250–1300 °C, в зависимости от состава спекающей добавки.

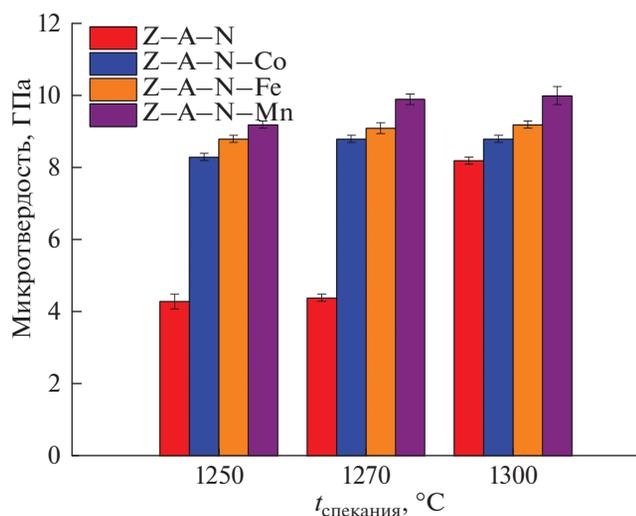


Рис. 8. Микротвердость керамических материалов Z-A-N, обожженных при 1250–1300 °C, в зависимости от состава спекающей добавки.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <http://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 9. P. 1901. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
- Marcomini R.F., Souza D.M.P.F. // Materials Research. 2016. V. 19. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0161>
- Chong F.D., Tan C.Y., Singh R. et al. // Mater. Charact. 2016. V. 120. P. 331. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.09.001>
- Flegler A.J., Burye T.E., Yang Q. et al. // Ceram. Int. 2014. V. 40. № 10. P. 16323. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.071>
- Folomeikin Y.I., Karachevtsev F.N., Stolyarova V.L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 7. P. 934. <https://doi.org/10.1134/S0036023619070088>
- D'yachkov E.P., D'yachkov P.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 5. P. 637. <https://doi.org/10.1134/S003602361905005X>
- Goldberg M., Obolkina T., Smirnov S. et al. // Materials. 2020. V. 13. № 12. P. 2789. <https://doi.org/10.3390/ma13122789>
- Obolkina T.O., Goldberg M.A., Smirnov S.V. et al. // Dokl. Chem. 2020. V. 493. № 1. C. 99. <https://doi.org/10.1134/S0012500820070010>
- Obolkina T.O., Goldberg M.A., Smirnov S.V. et al. // Inorg. Mater. 2020. T. 56. № 2. C. 182. <https://doi.org/10.1134/S0020168520020156>
- Santos C., Souza R.C., Habibe A.F. et al. // Mater. Sci. Eng., A. 2008. V. 478. № 1–2. P. 257. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.06.009>
- Tekeli S., Erdogan M., Aktas B. // Mater. Sci. Eng., A. 2004. V. 386. № 1–2. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.07.057>
- Lakusta M., Danilenko I., Konstantinova T. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2178-6>
- Ghyngazov S.A., Shevelev S.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 134. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7249-0>
- Rahimi S., SharifianJazi F., Esmailkhanian A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 8. P. 10910. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.105>
- Aravindan S., Krishnamurthy R. // Mater. Lett. 1999. V. 38. № 4. P. 245. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(98\)00166-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(98)00166-9)
- Belykh D.B., Zhabrev V.A., Zaitsev S.V. // Glass Phys. Chem. 2003. V. 29. № 1. P. 75. <https://doi.org/10.1023/A:1022365927875>
- Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996. 159 с.
- Sheng X.J., Xu H., Jin Z.H. et al. // Mater. Lett. 2004. V. 58. № 11. P. 1750. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.10.062>
- Wu Z.K., Li N., Jian C. et al. // Ceram. Int. 2013. V. 39. № 6. P. 7199. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.065>
- Jing Q., Bao J., Ruan F. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 5. P. 6066. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.078>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 661.937.2+544.6.018.464

КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫЙ МЕМБРАННЫЙ МАТЕРИАЛ
 $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % δ - Bi_2O_3 , ПОЛУЧЕННЫЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ
ИЗ ЧАСТИЧНО РАСПЛАВЛЕННОГО СОСТОЯНИЯ

© 2021 г. П. Е. Дергачева^а, И. В. Кульбакин^{а, *}, А. А. Ашмарин^а, Д. Д. Титов^а, С. В. Федоров^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ivkulbakin@mail.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021 г.

После доработки 01.03.2021 г.

Принята к публикации 03.03.2021 г.

В результате взаимодействия $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ при 900°C и кристаллизации из частично расплавленного состояния получен высокоплотный керамический композит $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % δ - Bi_2O_3 , стабильный в диапазоне температур 730–820°C. Проведены рентгенофазовый анализ и дилатометрия, исследованы микроструктура и транспортные свойства полученного композита. Установлено, что при охлаждении композита ниже 730°C формируется метастабильная модификация γ - Bi_2O_3 , устойчивая до комнатной температуры и препятствующая растрескиванию при термоциклировании, объяснены причины данного явления. Показано, что композит обладает смешанной ионно-электронной проводимостью и коэффициентом проницаемости по кислороду $\sim 1.8 \times 10^{-8}$ моль $\text{см}^{-1} \text{с}^{-1}$ при 800°C, что указывает на перспективу его использования в качестве ионно-транспортных мембран для получения чистого кислорода из воздуха.

Ключевые слова: керамический композит, смешанная проводимость, ионно-транспортная мембрана, кислород

DOI: 10.31857/S0044457X21080043

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом все активнее развиваются технологии селективного выделения чистого кислорода из воздуха и других кислородсодержащих газовых смесей при помощи плотных ионно-транспортных мембран со смешанной ионно-электронной проводимостью [1–3], работающих при 600–1000°C. Так, традиционно используемые для получения кислорода перовскитные мембраны при работе в средней области температур (<800°C) склонны к растрескиванию и сорбции “кислых” газов (CO_2 и SO_2) из атмосферы [4–6], поэтому актуален поиск новых материалов мембран. Перспективными материалами таких мембран могут стать керамические композиты на основе рекордсмена по кислород-ионной проводимости при 730–820°C – нестабилизированного δ - Bi_2O_3 (~2 См/см) [7]. Однако получение материалов на основе чистого δ - Bi_2O_3 затруднительно из-за значительного изменения объема и растрескивания вследствие полиморфных превращений $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ при охлаждении [8]. Проблему растрескивания можно решить в композитах на его основе с химически и термически совместимым электропроводящим компонентом за счет обратимого метастабильного превращения δ - $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \gamma$ - Bi_2O_3

при термоциклировании благодаря принципу ориентационного и размерного соответствия Данкова–Конобеевского [9]. Такой подход был успешно реализован в композитах In_2O_3 –55 мас. % δ - Bi_2O_3 [10] и NiO –54 мас. % δ - Bi_2O_3 [11], однако уровень их электронной проводимости и проницаемости по кислороду был недостаточно высок. Настоящая работа посвящена получению и исследованию керамического композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % δ - Bi_2O_3 , в котором также может быть реализован этот подход, но достигнута более высокая электронная проводимость и коэффициент проницаемости по кислороду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали оксиды висмута, эрбия и рутения(IV) квалификации “ос. ч.”, а также этиловый спирт квалификации “х. ч.”. $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ получали твердофазным обжигом шихт исходных оксидов, взятых в соответствующих мольных соотношениях. Гомогенизацию шихт проводили в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch GmbH, Германия) в этиловом спирте (20% от общей массы порош-

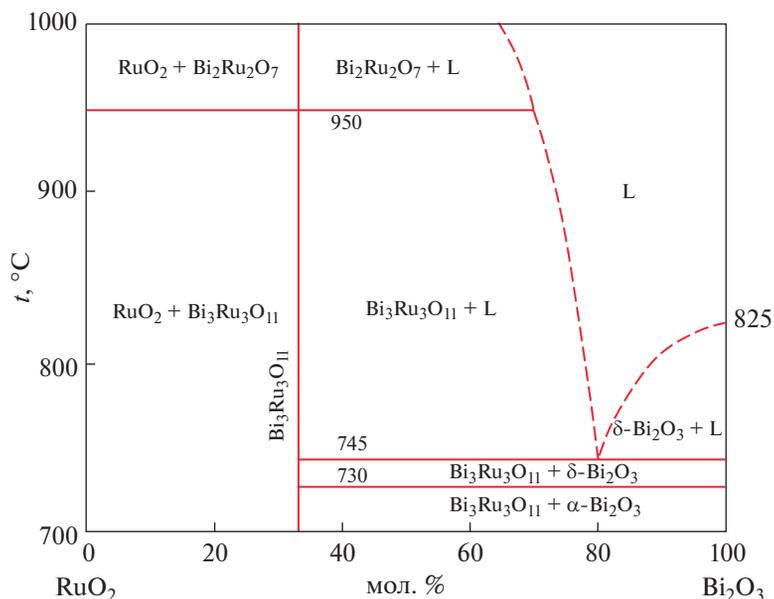


Рис. 1. Диаграмма состояния системы RuO₂-Bi₂O₃ [12].

ков) с использованием агатовых барабанов и шаров (соотношение по массе порошка и шаров – 1 : 5, скорость вращения барабанов – 200 об/мин, продолжительность – 30 мин). Далее шихты для синтеза Bi₃Ru₃O₁₁ и Bi_{1,6}Er_{0,4}O₃ выдерживали в течение 3 ч при 90°C в сушильном шкафу для удаления спирта, после чего обжигали в алундовых тиглях при 700 и 800°C соответственно в течение 24 ч с промежуточным помолем. Состав полученных соединений Bi₃Ru₃O₁₁ и Bi_{1,6}Er_{0,4}O₃ контролировали при помощи рентгенофазового анализа (Shimadzu, Япония).

Керамический композит Bi_{1,4}Er_{0,6}Ru₂O₇-50 мас. % Bi₂O₃ получали из приготовленной по аналогичной методике смешением в планетарной мельнице шихты на основе Bi₃Ru₃O₁₁ и Bi_{1,6}Er_{0,4}O₃, взятых в необходимых массовых соотношениях. Далее к высушенной шихте добавляли 5 мас. % 10%-ного водного раствора поливинилового спирта и подвергали холодному одноосному прессованию при 200 МПа в бруски (5 × 5 × 20 мм) и таблетки (диаметр 10 мм, толщина 2 мм). Образцы нагревали со скоростью 2 град/мин и обжигали на воздухе при 800°C в течение 8 ч с последующим жидкофазным спеканием при 900°C в течение 2 ч, затем медленным охлаждением (2 град/мин) и кристаллизацией из частично расплавленного состояния. Условия синтеза композита подбирали эмпирически исходя из диаграммы состояния системы RuO₂-Bi₂O₃ (рис. 1) [12].

Фазовый состав композита после твердофазного обжига, в процессе жидкофазного спекания при 900°C и после охлаждения ниже 700°C определяли

методом РФА на дифрактометре XRD-6000 с высокотемпературной приставкой HA-1001 (Shimadzu, Япония). Рентгенограммы снимали в интервале углов 2θ от 10° до 61° с шагом 0.1°. Расшифровку полученных рентгенограмм осуществляли с помощью базы данных дифрактограмм ICDD PDF-2.

Поверхности брусков шлифовали на материалографическом оборудовании Tegra System (Struers, Дания), затем проводили измерения электропроводности по методике, описанной в работе [13]. Электропроводность измеряли при охлаждении от 900 до 700°C с шагом 25°C и выдержкой в течение 30 мин при каждой температуре для достижения стационарного состояния.

Поверхность таблеток шлифовали до толщины 1.8 мм, после чего проводили газохроматографические измерения потока кислорода при 730, 750, 775 и 800°C по методике, описанной в работе [13]. Коэффициент проницаемости по кислороду (K_{O₂}) полученного керамического композита Bi_{1,4}Er_{0,6}Ru₂O₇-50 мас. % δ-Bi₂O₃ в сравнении с другими мембранными материалами на основе оксида висмута [10, 11] оценивали по формуле:

$$K_{O_2} = \frac{j_{O_2} L}{\ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}}}, \quad (1)$$

где j_{O₂} – поток кислорода, P'_{O₂} и P''_{O₂} – парциальное давление кислорода по обе стороны мембраны (P'_{O₂} ≫ P''_{O₂}), L – толщина мембраны.

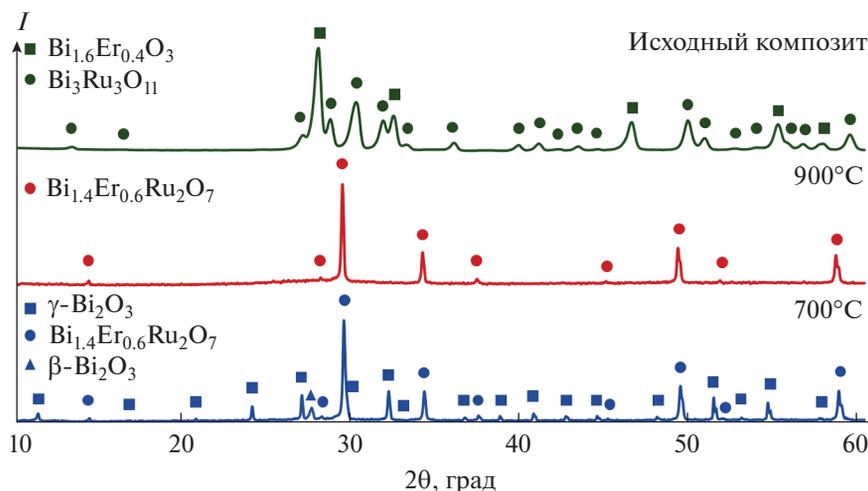


Рис. 2. Рентгенограммы исходного композита $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}\text{--Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ при комнатной температуре, композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –расплав при 900°C и композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7\text{--Bi}_2\text{O}_3$ при 700°C .

Микроструктуру композита, охлажденного до комнатной температуры после проведения газохроматографических испытаний, изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7401F (Jeol, Япония), анализируя поверхность шлифа в режиме обратнорассеянных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ. Измерение линейного термического расширения этого же композита, шлифованного до диаметра 5 мм и толщины 1.5 мм, осуществляли на dilatометре DIL 402 C (Netzsch–Gerätebau GmbH, Германия) в атмосфере аргона в диапазоне температур 25– 850°C при нагревании и охлаждении печи со скоростью 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма керамического композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7\text{--}50$ мас. % Bi_2O_3 представлена на рис. 2. В результате взаимодействия исходных $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$ (JCPDS № 52-0271, пр. гр. $Pn\bar{3}$, $a = 9.304 \text{ \AA}$) и $\text{Bi}_{1.6}\text{Er}_{0.4}\text{O}_3$ (JCPDS № 34-0377, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.502 \text{ \AA}$) при 900°C формируется расплав и твердый раствор $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$, изоструктурный пироксиду $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (JCPDS № 82-2002, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 10.2934 \text{ \AA}$). Параметр кристаллической решетки $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ при комнатной температуре равен 10.255 \AA , что немного отличается от рассчитанного по правилу Vegarda гипотетического параметра $a(\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7) = 0.7a(\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7) + 0.3a(\text{Er}_2\text{Ru}_2\text{O}_7)$, JCPDS № 28-0412, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 10.116 \text{ \AA}$, составившего 10.240 \AA . Различие экспериментального и гипотетического параметров решетки $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$, также наблюдавшееся в ряде других твердых растворов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ [14, 15], обусловлено нели-

нейным изменением угла RuORu в структуре пироксидов в зависимости от содержания лантаноида (x) в составе и, соответственно, нелинейным изменением характера проводимости [16]. При кристаллизации из расплава ниже 820°C образуется модификация $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита (JCPDS № 77-0374, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 5.648 \text{ \AA}$), переходящая ниже 730°C в метастабильную модификацию $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ со структурой силленита (пр. гр. $I23$, $a = 10.250 \text{ \AA}$) [17]. На рентгенограмме композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7\text{--}50$ мас. % Bi_2O_3 при 700°C также присутствуют следы промежуточной тетрагональной модификации $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (JCPDS № 78-1793, пр. гр. $P\bar{4}2_1c$, $a = 7.741 \text{ \AA}$, $c = 5.634 \text{ \AA}$), исчезающей ниже 650°C и также превращающейся в $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Следует отметить, что наличие пиков низкотемпературной моноклинной модификации $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при охлаждении до комнатной температуры не обнаружено даже в следовых количествах.

Примечательно, что формирование следов метастабильной фазы силленита состава $\text{Bi}_{12}\text{Ru}_{20}$ в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--RuO}_2$ наблюдали ранее лишь ниже 630°C [18], при этом основной фазой при охлаждении ниже 730°C являлась стабильная модификация $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, образование которой из $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ чаще всего приводит к растрескиванию материала. В нашем случае растрескивание материала при термоциклировании не наблюдалось, а обратимость метастабильного равновесия $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ сохранялась в том числе при термоциклировании композита. По-видимому, это можно объяснить близостью параметров кристаллических решеток силленита $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($a = 10.250 \text{ \AA}$) и твердого раствора $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ со структурой пироксидов ($a = 10.255 \text{ \AA}$) и принципом ориентационного и раз-

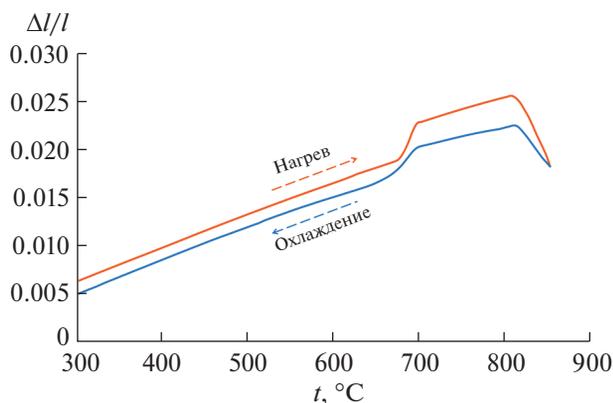


Рис. 3. Температурная зависимость линейного термического расширения ($\Delta l/l$) композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 при 300–850°C.

мерного соответствия Данкова–Конобеевского, который наблюдался ранее в системе $\text{In}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [19]. Действительно, исследование термических свойств композита подтвердило, что значительного изменения объема при циклировании процессов нагревания–охлаждения не происходит (рис. 3), что решает проблему растрескивания, характерную для материалов на основе чистого нестабилизированного оксида висмута. Оцененный при 300–650°C коэффициент линейного термического расширения композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 составил $3.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, это значение коррелирует с таковым для композита $\text{In}_{1.985}\text{Zr}_{0.015}\text{O}_{3+\delta}-50$ мол. % Bi_2O_3 [20].

Микроструктура керамического композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 , полученного в результате медленной кристаллизации из расплава ниже 820°C и охлажденного после проведения газохроматографических испытаний при 730–800°C, представлена на рис. 4. Видно, что наблюдаются три структурные составляющие: светлая ($\gamma-\text{Bi}_2\text{O}_3$), серая (твёрдый раствор $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$) и темная (поры). Пористость, по-видимому, сформировалась в результате выделения кислорода при разложении $\text{Bi}_3\text{Ru}_3\text{O}_{11}$, что коррелирует с диаграммой состояния системы $\text{RuO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 1) [12] и подтверждается термогравиметрическими исследованиями композита, фиксирующими незначительную потерю массы. Из микроструктуры композита также видно, что на поверхности формируется плотный слой толщиной ~70 мкм, способствующий достижению высокой селективности по кислороду. Действительно, оцененная по отношению площадей пиков кислорода к азоту селективность составила более 100, т.е. чистота получаемого кислорода превысила 99%. Показано также, что композит преимущественно обладает металлическим типом проводимости, характерным для $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (рис. 5), при этом общий

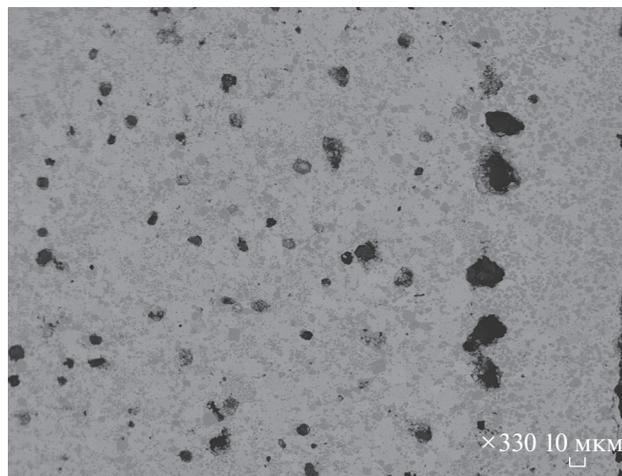


Рис. 4. Микрофотография поверхности шлифа композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 , охлажденного до комнатной температуры после проведения газохроматографических испытаний при 730–800°C.

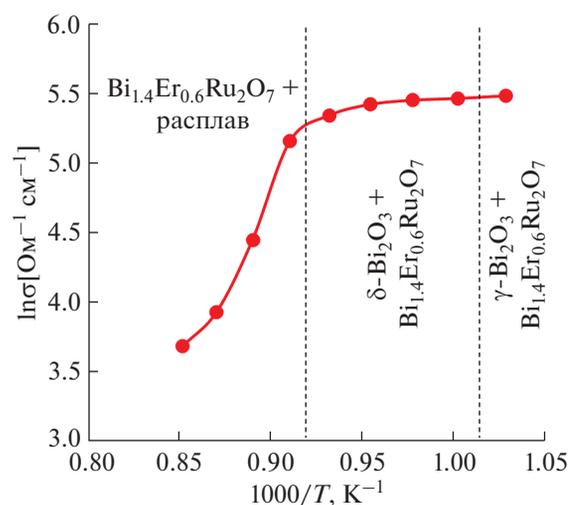


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности (σ) композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % Bi_2O_3 при 700–900°C.

уровень проводимости на два порядка величины превышает электронную проводимость композита In_2O_3-55 мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [11] и на три порядка – проводимость композита $\text{NiO}-54$ мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [10]. Соответственно, оцененный коэффициент проницаемости по кислороду керамического композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7-50$ мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$, составивший 1.8×10^{-8} моль/(см с) при 800°C, в шесть раз выше такового для $\text{NiO}-54$ мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [11] и почти вдвое выше, чем у композита In_2O_3-55 мас. % $\delta-\text{Bi}_2\text{O}_3$ [10] (рис. 6), что указывает на перспективу его использования в качестве материала ионно-транспортных мембран.

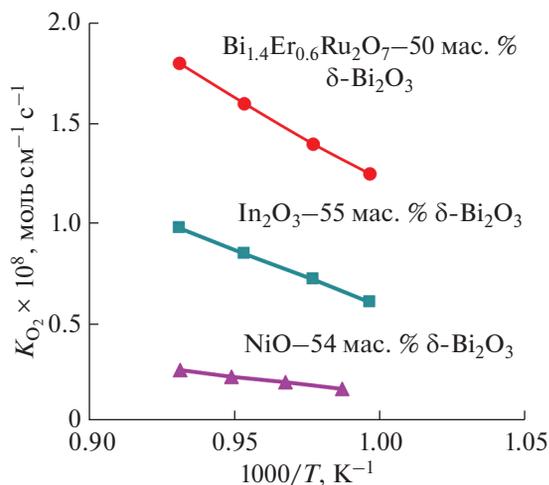


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента проницаемости по кислороду (K_{O_2}) композита $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при 730–800°С в сравнении с коэффициентами проницаемости по кислороду In_2O_3 –55 мас. % $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [10] и NiO –54 мас. % $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Можно сделать вывод, что керамический композит $\text{Bi}_{1.4}\text{Er}_{0.6}\text{Ru}_2\text{O}_7$ –50 мас. % $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, полученный в результате медленной кристаллизации из частично расплавленного состояния, демонстрирует значительный потенциал для использования в качестве материала ионно-транспортных мембран. Отсутствие проблемы растрескивания при термоциклировании за счет реализации принципа Данкова–Конобеевского и высокая селективная проницаемость по кислороду керамического композита указывают на возможность разработки производительных асимметричных мембран на его основе, что и будет являться предметом дальнейших исследований.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-79-00361), методическая часть (РФА) – в рамках государственного задания № 075-00328-21-00.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhu X., Yang W. Mixed conducting ceramic membranes: fundamentals, materials and applications. Berlin: Springer, 2017. 367 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53534-9>
- Anderson L.L., Armstrong P.A., Broekhuis R.R. et al. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 331. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.11.010>
- Steele B.C.H. // Mater. Sci. Eng. B. 1992. V. 13. № 2. P. 79. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(92\)90146-Z](https://doi.org/10.1016/0921-5107(92)90146-Z)
- Zhang C., Sunarso J., Liu S. // Chem. Soc. Rev. 2017. V. 46. № 10. P. 2941. <https://doi.org/10.1039/C6CS00841K>
- Nauels N., Herzog S., Modigell M. et al. // J. Membr. Sci. 2019. V. 574. P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.12.061>
- Liu Y., Zhu X., Yang W. // AIChE J. 2015. V. 61. № 11. P. 3879. <https://doi.org/10.1002/aic.14900>
- Harwig H.A., Gerards A.G. // J. Solid State Chem. 1978. V. 26. № 3. P. 265. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90161-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90161-5)
- Levin E.M., Roth R.S. // J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 2. P. 189. <https://doi.org/10.6028/jres.068A.019>
- Каргин Ю.Ф., Бурков В.И., Марьин А.А. и др. Кристаллы $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20 \pm \delta}$ со структурой силленита. Синтез, строение, свойства. М.: ИОНХ, 2004. 316 с.
- Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V. et al. // Electrochem. Commun. 2012. V. 20. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.04.001>
- Belousov V.V., Schelkunov V.A., Fedorov S.V. et al. // Ionics. 2012. V. 18. № 8. P. 787. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0753-5>
- Hrovat M., Bernik S., Kolar D. // J. Mater. Sci. Lett. 1988. V. 7. № 6. P. 637. <https://doi.org/10.1007/BF01730319>
- Fedorov S.V., Belousov V.V., Vorobiev A.V. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 12. P. F241. <https://doi.org/10.1149/1.2990701>
- Kanno R., Takeda Y., Yamamoto T. et al. // J. Solid State Chem. 1993. V. 102. № 1. P. 106. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1012>
- Li L., Kennedy B.J. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 21. P. 4060. <https://doi.org/10.1021/cm034503q>
- Cox P.A., Egdell R.G., Goodenough J.B. et al. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. № 32. P. 6221. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/32/014>
- Radaev S.F., Simonov V.I., Kargin Y.F. // Acta Crystallogr. B. 1992. V. 48. № 5. P. 604. <https://doi.org/10.1107/S0108768192003847>
- Prosychev I.I., Lazarev V.B., Shaplygin I.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 1981. V. 26. № 7. P. 1011.
- Kargin Y.F. // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 9. P. 1419.
- Dergacheva P.E., Kulbakin I.V., Fedorov S.V. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 683. № 1. P. 012091. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/683/1/012091>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 539.231

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК LiCoO_2 И WO_3
ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНОГО ПРИМЕНЕНИЯ

© 2021 г. Л. С. Паршина^а, *, О. А. Новодворский^а

^аИнститут проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал Федерального государственного учреждения “Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, ул. Святоозерская, 1, Шатура, 140700 Россия

*e-mail: ParshinaLiubov@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2021 г.

После доработки 23.03.2021 г.

Принята к публикации 27.03.2021 г.

Методом лазерного синтеза получены аморфные диэлектрические пленки WO_3 на кварцевых подложках и *c*-сапфире при комнатной температуре, а также тонкие пленки LiCoO_2 толщиной от 10 до 60 нм на подложках *c*-сапфира и кремния как основные компоненты полностью твердотельной электрохромной тонкопленочной ячейки на гибкой полимерной подложке. Исследованы оптические и электрофизические характеристики, а также морфология поверхности пленок, полученных при комнатной температуре на разных типах подложки при изменении давления кислорода в процессе роста. Изменение давления кислорода не сильно влияло на шероховатость поверхности пленок WO_3 , которая составляла 4–5 нм. Тип подложки практически не влиял на шероховатость поверхности пленок LiCoO_2 , которая в среднем составляла 35 нм. При увеличении давления кислорода в вакуумной камере пропускание пленок WO_3 увеличивалось во всей исследуемой области от 200 до 1000 нм. Пропускание пленок LiCoO_2 увеличивалось с 30 до 70% в исследуемом спектральном диапазоне от 300 до 1000 нм. В результате низкотемпературного лазерного синтеза получена твердотельная электрохромная ячейка на основе WO_3 , пропускание которой уменьшалось на 30% в диапазоне спектра от 300 до 900 нм за время окрашивания 2 мин при напряжении 2 В.

Ключевые слова: электрохромизм, импульсное лазерное осаждение, тонкие пленки

DOI: 10.31857/S0044457X21080201

ВВЕДЕНИЕ

Электрохромные покрытия обладают способностью обратимо изменять свои оптические характеристики под действием электрического поля [1]. Под влиянием приложенного напряжения происходит изменение цвета электрохромной пленки из-за интеркаляции/деинтеркаляции электролитов на основе Li^+ , Na^+ или H^+ [2, 3]. Выбор этих электролитов и, следовательно, производительность устройства в основном зависят от электрохромных материалов [4, 5]. Стандартное электрохромное устройство имеет пять наложенных слоев (слой прозрачного проводящего оксида/катодный электрохромный слой/ионопроводящий слой (электролит)/анодный электрохромный слой/слой прозрачного проводящего оксида) и размещается в слоистой конфигурации между двумя ламинированными подложками [6]. В качестве катодного электрохромного слоя обычно используются тонкие пленки WO_3 благодаря способности изменять свое пропускание при приложении напряжения в широком диапазоне длин волн от УФ до ИК [7]. Функция ионо-

проводящего слоя в таком устройстве заключается в том, чтобы пропускать ионы и блокировать ток электронов. В традиционном многослойном устройстве ионный проводник обычно представляет собой жидкий полимерный электролит. Жидкие полимерные электролиты обладают хорошими транспортными возможностями для H^+ и Li^+ , однако они оказывают разрушающее влияние на прилегающие слои электрохромного устройства, что приводит к расслаиванию и усадке. Полимерные электролиты имеют плохую стойкость, особенно при низких температурах окружающей среды [8]. В настоящее время интенсивно ведутся исследования по созданию новых технологий получения полностью твердотельных электрохромных тонкопленочных устройств на гибких полимерных подложках, обладающих хорошо регулируемым свето- и теплозащитными эксплуатационными характеристиками [9, 10] для применения в качестве материалов с электроуправляемым светопропусканием в панелях отображения информации, фотовольтаических устройствах, умных окнах для энергосбережения в зданиях, а так-

же для оптической коммутации [11–13]. Для полностью твердотельных электрохромных устройств в качестве ионопроводящих слоев используются тонкие пленки оксидов металлов, в частности LiCoO_2 [14]. Неорганические электролиты являются идеальными кандидатами для изготовления устройства без образования пузырьков и проблем герметизации между соседними слоями, используемыми в устройстве. Такие электролиты обладают высокой стабильностью в широком диапазоне температур даже при воздействии ультрафиолетового излучения. По сравнению с ламинированными устройствами полностью твердотельные электрохромные устройства более долговечны и надежны, особенно в устройствах большой площади [15]. В настоящее время ведутся исследования ионопроводящих материалов для улучшения их ионной проводимости и оптической прозрачности [16].

В связи с этим актуальным является синтез тонкопленочных компонент, входящих в состав таких электрохромных покрытий, при комнатной температуре [17]. Применяемый метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) позволяет синтезировать тонкопленочные компоненты электрохромной ячейки на гибких органических подложках благодаря снижению температуры кристаллизации пленок за счет высокой энергии частиц в лазерной плазме [18]. Модифицированный нами метод ИЛО путем обеспечения бескапельного режима роста пленок за счет применения сепаратора частиц, летящих от мишени к подложке в процессе лазерного синтеза, позволяет получать пленки с минимально возможной шероховатостью [19]. Высокая плотность частиц и степень ионизации лазерного факела в методе ИЛО позволяют равномерно осажать пленки толщиной в единицы нанометров. Электрохромные ячейки с нанометровой толщиной компонент обладают большей скоростью переключения при изменении пропускания.

Цель настоящей работы – низкотемпературный лазерный синтез пленок LiCoO_2 и WO_3 на разных типах подложки при изменении давления кислорода в процессе роста, а также исследование оптических, электрофизических характеристик и морфологии поверхности полученных пленок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Низкотемпературным лазерным синтезом в бескапельном режиме из металлических мишеней вольфрама на монокристаллических подложках *c*-сапфира и плавленного кварца получены тонкие пленки WO_3 . Давление кислорода в процессе роста пленок изменялось в диапазоне от 20 до 60 мТорр. Толщина полученных пленок со-

ставляла от 42 до 275 нм. На подложках монокристаллического *c*-сапфира и кремния *n*- и *p*-типа синтезированы тонкие пленки LiCoO_2 при комнатной температуре и давлении кислорода 100 мТорр. Толщина полученных пленок LiCoO_2 варьировалась от 10 до 100 нм. Напыление пленок осуществляли в вакуумной камере, предварительно откачанной до давления 10^{-7} Торр, из составных мишеней $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ излучением эксимерного КгF-лазера ($\lambda = 248$ нм, длительность импульса 20 нс) с частотой следования импульсов 10 Гц. Мишени получали из порошков LiCoO_2 и Li_2O путем прессования и термического отжига на воздухе при температуре 1000°C в течение 2 ч. Концентрация Li_2O в мишени составляла 5 и 10%. Мишень и подложка располагались на расстоянии 50 мм. Бескапельный режим роста пленок осуществлялся за счет применения механического сепаратора частиц, летящих от мишени к подложке в процессе лазерного синтеза, это позволяло получать пленки с минимально возможной шероховатостью [19].

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе NT-MDT Solver Next и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Толщину пленок измеряли модифицированным микроинтерферометром МИИ-4 (ЛОМО). Электрохромные и оптические характеристики пленок исследовали с помощью спектрофотометров Cary 50 и Cary 5000. Структурные свойства пленок изучали методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре D8 Discover фирмы Bruker-AXS. Электрические характеристики пленок исследовали по четырехточечной схеме Ван дер Пау на автоматизированной установке HSM 3000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Степень окисления оксидных пленок существенно влияет на их характеристики [20]. Поэтому давление кислорода в процессе лазерного синтеза тонких оксидных пленок играет очень важную роль, особенно при абляции металлических мишеней. Спектры пропускания пленок WO_3 , полученных на *c*-сапфире и кварце в зависимости от давления кислорода в процессе роста, представлены на рис. 1. Видно, что пропускание пленок, полученных как на *c*-сапфире, так и на кварце, возрастает во всей исследуемой области спектра от 200 до 1100 нм при изменении давления кислорода в процессе синтеза от 20 до 60 мТорр. Установлено, что увеличение давления кислорода от 20 до 60 мторр в процессе роста пленок WO_3 приводит к увеличению их пропускания в види-

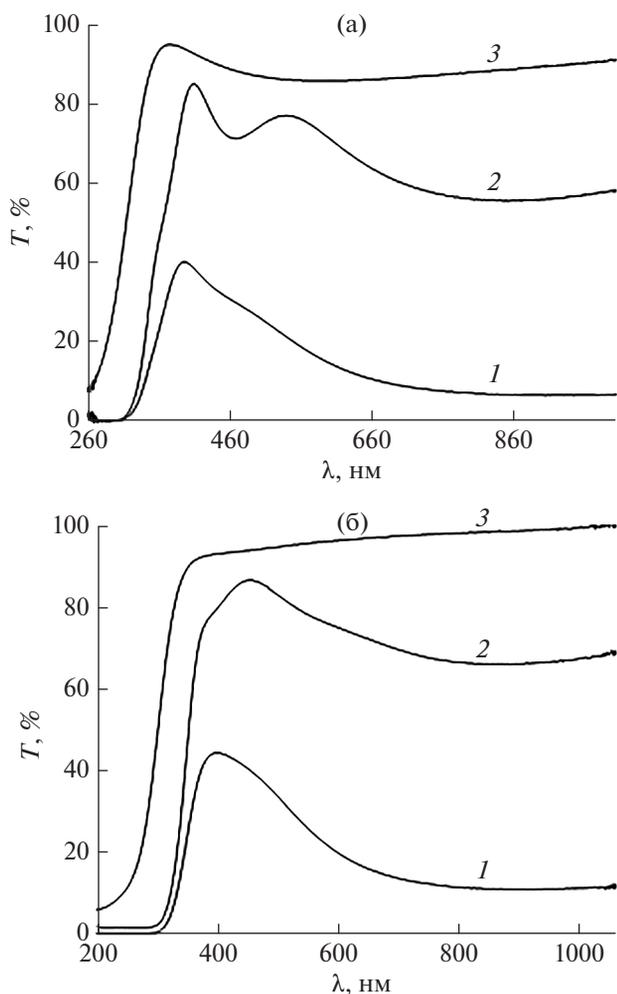


Рис. 1. Пропускание пленок WO_3 в диапазоне от 200 до 1100 нм, осажденных при комнатной температуре на кварцевые (а) и *c*-сапфировые (б) подложки при давлении кислорода в процессе роста: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60 мТорр.

мой и УФ-области спектра от 40 до 75%, а в ИК-области от 10 до 70%.

При синтезе электрохромной ячейки эффективнее использовать аморфные пленки электрохромного оксида. Диффузия легких ионов (H^+ , Li^+ , Na^+) в аморфных пленках WO_3 происходит быстрее, чем в кристаллических [21]. Рентгеноструктурные исследования пленок WO_3 , полученных низкотемпературным лазерным синтезом как на *c*-сапфире, так и на кварце, показали, что пленки являются аморфными. На рис. 2 представлена дифрактограмма пленки WO_3 на кварце. Методом АСМ установлено, что шероховатость поверхности пленки WO_3 , полученной низкотемпературным лазерным синтезом на кварце, практически не изменяется в процессе роста при увеличении давления кислорода от 20 до 60 мТорр. Шероховатость полученных пленок составила 4–5 нм.

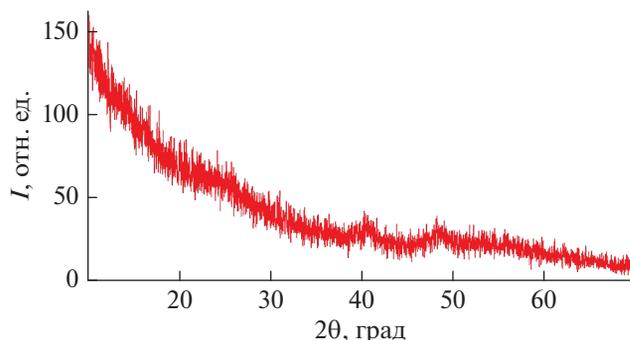


Рис. 2. Дифрактограмма пленки WO_3 , полученной на кварцевой подложке при комнатной температуре и давлении кислорода в камере 60 мТорр.

Пленки WO_3 , осажденные как на *c*-сапфире, так и на кварце при одном и том же давлении кислорода, обладают одинаковым удельным сопротивлением. При изменении давления кислорода от 20 до 60 мТорр в процессе роста пленок их удельное сопротивление увеличивается. Пленки WO_3 демонстрируют диэлектрические свойства при давлении кислорода 60 мТорр.

На основании исследованных выше условий получения электрохромных пленок WO_3 низкотемпературным лазерным синтезом была создана твердотельная электрохромная ячейка с использованием жидкого электролита. Для этого на всей поверхности *c*-сапфира размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$ была выращена пленка $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ толщиной 200 нм в качестве нижнего прозрачного проводящего электрода. Низкотемпературный лазерный синтез прозрачных проводящих электродов $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$ отработан нами ранее [22]. На пленке нижнего электрода при оптимальных условиях низкотемпературного лазерного синтеза был выращен слой электрохромного оксида WO_3 размером $10 \times 8 \text{ мм}^2$. К открытому участку нижнего электрода в виде полоски шириной 2 мм был подпаян провод для подключения к источнику питания. Полученную электрохромную тонкопленочную структуру вместе с платиновой пластинкой, служившей противоэлектродом, поместили в оптическую кювету. В качестве электролита использовали водный 0.5 М раствор уксусной кислоты, уровень которого доходил до открытой части нижнего электрода твердотельной электрохромной структуры. При подаче напряжения 2 В электрохромная ячейка окрашивалась в синий цвет в течение 2 мин, что соизмеримо с литературными данными [21]. В основе процессов окрашивания и обесцвечивания электрохромной ячейки лежит обратимая химическая реакция образования соединения с переменным составом:

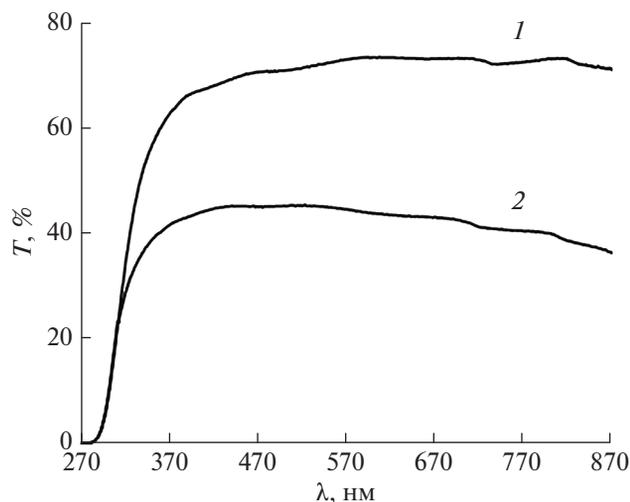
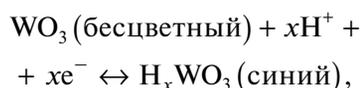


Рис. 3. Пропускание электрохромной ячейки с жидким электролитом (1 – осветленное состояние, 2 – окрашенное состояние) при приложении напряжения 2 В к платиновому электроду.



где e^- – электрон; x – стехиометрический коэффициент, изменяющийся в диапазоне 0–1 [6]. На рис. 3 представлено пропускание полученной нами низкотемпературным лазерным синтезом электрохромной структуры в исходном осветленном и окрашенном состояниях. Видно, что в окрашенном состоянии пропускание структуры изменяется в среднем от 70 до 40% с большей степенью окрашивания в ближней ИК-области спектра. Таким образом, методом низкотемпера-

турного лазерного синтеза можно получить аморфные электрохромные пленки WO_3 , способные изменять свое пропускание в диапазоне спектра от 300 до 900 нм.

Для создания полностью твердотельной электрохромной ячейки в качестве ионопроводящего слоя нами предложено использовать тонкую пленку LiCoO_2 . С этой целью были исследованы оптические и электрические свойства, а также морфология поверхности полученных с помощью низкотемпературного лазерного синтеза пленок LiCoO_2 в зависимости от типа подложки. Необходимость проведения таких исследований связана с влиянием морфологии интерфейса на эффективность диффузии ионов лития в электрохромных ячейках [23]. Пленки LiCoO_2 , полученные низкотемпературным лазерным синтезом на *c*-сапфире, обладают развитым рельефом поверхности с шероховатостью 34–35 нм. АСМ-изображение поверхности пленки LiCoO_2 на *c*-сапфире приведено на рис. 4. СЭМ-изображение поверхности пленки LiCoO_2 на кремнии представлено на рис. 5. Видна наноструктурированность поверхности пленок LiCoO_2 как на АСМ-, так и на СЭМ-изображении. При этом размер гранул составляет несколько сот нанометров. Пленки, полученные на *c*-сапфировых и кремниевых подложках при комнатной температуре, демонстрируют схожую структуру поверхности.

Удельное сопротивление пленок LiCoO_2 , полученных низкотемпературным лазерным синтезом на *c*-сапфире, в среднем составляло 6 кОм см. Исследование спектров пропускания пленок LiCoO_2 , полученных низкотемпературным лазерным синтезом на *c*-сапфире из мишеней $\text{LiCoO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$ с содержанием оксида лития 5%,

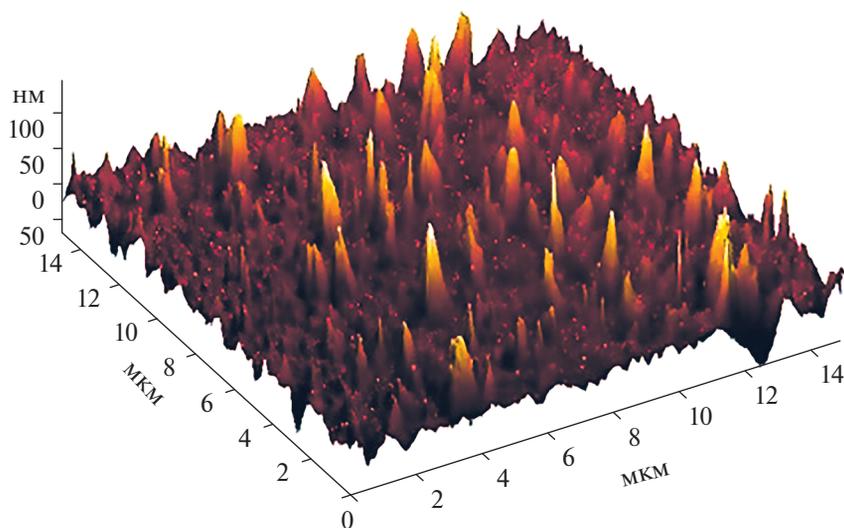


Рис. 4. АСМ поверхности пленки LiCoO_2 , осажденной при комнатной температуре на *c*-сапфировую подложку.

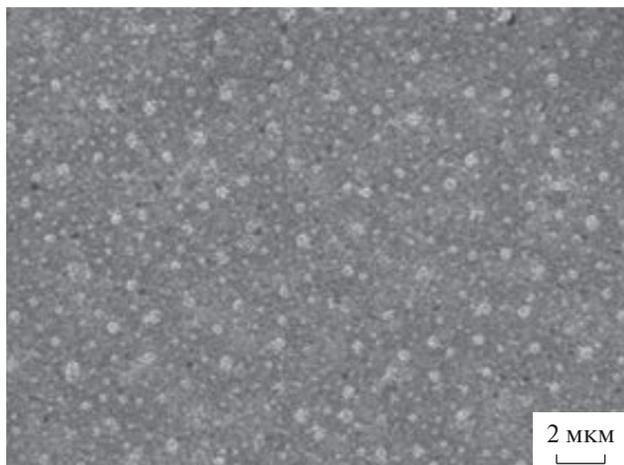


Рис. 5. СЭМ поверхности пленки LiCoO_2 на кремниевой подложке, осажденной при комнатной температуре подложки.

показало, что прозрачность пленок в видимом диапазоне спектра изменяется от 40 до 60% (рис. 6). Это, по-видимому, негативно скажется при создании электрохромных устройств, работающих на изменении оптических свойств в видимом диапазоне спектра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературным лазерным синтезом из металлической мишени вольфрама в атмосфере кислорода получены аморфные электрохромные пленки WO_3 . При давлении кислорода 60 мторр в процессе низкотемпературного лазерного синтеза аморфные пленки WO_3 демонстрируют диэлектрические свойства. Шероховатость поверхности пленки WO_3 , полученной низкотемпературным лазерным синтезом на кварце, практически не меняется в процессе роста при увеличении давления кислорода от 20 до 60 мТорр. Экспериментально доказано, что полученные пленки WO_3 обладают электрохромизмом в диапазоне спектра от 300 до 900 нм. Низкотемпературным лазерным синтезом создана твердотельная электрохромная ячейка с использованием жидкого электролита, которая в течение 2 мин изменяет свое пропускание с 70 до 40% при приложении напряжения 2 В. Для создания полностью твердотельной электрохромной ячейки в качестве ионопроводящего слоя низкотемпературным лазерным синтезом получены тонкие пленки LiCoO_2 на монокристаллических подложках *c*-сапфира и кремния. Исследовано влияние типа подложки на морфологию полученных пленок. Методом АСМ установлено, что тип подложки практически не влияет на шероховатость поверхности пленок LiCoO_2 на *c*-сапфире и составляет 35 нм. Прозрачность

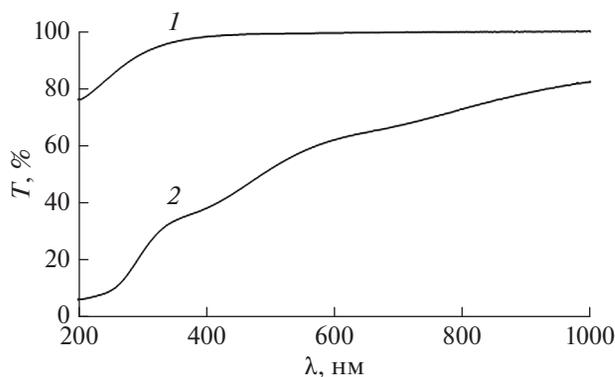


Рис. 6. Пропускание *c*-сапфира (1) и пленки LiCoO_2 (2) толщиной 40 нм, полученной на *c*-сапфировой подложке при комнатной температуре.

пленок LiCoO_2 , полученных низкотемпературным лазерным синтезом, изменяется от 40 до 60% в видимом диапазоне спектра, что может негативно сказаться при создании электрохромных устройств, работающих на изменении оптических свойств в видимом диапазоне спектра. Таким образом, с целью увеличения прозрачности пленок твердотельного электролита LiCoO_2 при комнатной температуре подложки методом ИЛО требуются дальнейшие исследования.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части выращивания тонких пленок, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-03032) в части исследования тонких пленок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang H., Yu J.H., Seo H.J. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 461. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.231>
2. Qiu D., Ji H., Zhang X. et al. // *Inorg. Chem.* 2019. V. 58. P. 2089. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03178>

3. Yuan G., Hua C., Huang L. et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 421. P. 630.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.176>
4. Yong T., Li X., Bae J. et al. // Mater. Des. 2019. V. 162. P. 45.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.016>
5. Nanda O., Gupta N., Grover R. et al. // AIP Adv. 2018 V. 8. P. 095117.
<https://doi.org/10.1063/1.5037454>
6. Белоусов А.Л., Патрушева Т.Н. // Журн. Сиб. фед. ун-та. Техника и технологии. 2014. Т. 7. № 2. С. 154.
http://elib.sfu-kras.ru/bitstream/handle/2311/10348/03a_Belousov.pdf;jsession-id=1F76FBFB923DD8104A85B44FC13DCF75?sequence=1
7. Sauvet K., Sauques L., Rougier A. // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. P. 696.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2009.12.069>
8. Wang S.-C., Liu K.-Y., Huang J.-L. // Thin Solid Films. 2011. V. 520. P. 1454.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.08.046>
9. Li J., Jiang Q., Yuan N. et al. // Materials. 2018. V. 11. P. 2280.
<https://doi.org/10.3390/ma11112280>
10. Kim K., Choi D., Kim H. et al. // Int. J. Prec. Engineer. Manufacturing-Green Technol. 2018. V. 5. № 3. P. 409.
<https://doi.org/10.1007/s40684-018-0043-4>
11. Ah C.S., Song J., Cho S.M. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. 2018. V. 39. P. 1186.
<https://doi.org/10.1002/bkcs.11574>
12. Yan X., Wang L., Qian X. // Coatings. 2020. V. 10. № 1. P. 35.
<https://doi.org/10.3390/coatings10010035>
13. Wang D., Wei L., Shi P. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 771. P. 100.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.268>
14. Yano A., Hikima K., Hata J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. № 14. P. A3221.
<https://doi.org/10.1149/2.0151814jes>
15. Patel K.J., Bhatt G.G., Ray J.R. et al. // J. Solid State Electrochem. 2017. V. 21. P. 337.
<https://doi.org/10.1007/s10008-016-3408-z>
16. Atak G., Coşkun Ö.D. // Opt. Mater. 2018. V. 82. P. 160.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.062>
17. Mehmood A., Long X., Haidry A.A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 23295.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.035>
18. Parshina L.S., Novodvorsky O.A., Khramova O.D. et al. // Semiconductors. 2019. V. 53. № 2. P. 160.
<https://doi.org/10.1134/S1063782619020192>
19. Parshina L.S., Khramova O.D., Novodvorsky O.A. et al. // Semiconductors. 2017. V. 51. № 3. P. 407.
<https://doi.org/10.1134/S1063782617030228>
20. Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Filippova E.O. et al. // Proc. SPIE. 2001. V. 4644. P. 58.
<https://doi.org/10.1117/12.464189>
21. Evecan D., Zayim E. Highly // Curr. Appl. Phys. 2019. V. 19. P. 198.
<https://doi.org/10.1016/J.CAP.2018.12.006>
22. Parshina L.S., Novodvorsky O.A., Khramova O.D. et al. // Optical and Quantum Electronics. 2016. V. 48. № 6. P. 316.
<https://doi.org/10.1007/s11082-016-0586-y>
23. Shiraki S., Shirasawa T., Suzuki T. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 48. P. 41732.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b08926>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 579.695;546.85;502.55;661.63

БИОЛОГИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ЖЕЛТОГО (БЕЛОГО) ФОСФОРА –
ВЕЩЕСТВА ПЕРВОГО КЛАССА ОПАСНОСТИ

© 2021 г. А. З. Миндубаев^а, *, Э. В. Бабынин^б, Е. К. Бадеева^с,
С. Т. Минзанова^с, Л. Г. Миронова^с, Й. А. Акосах^б

^аИнститут энергетики и перспективных технологий ФИЦ Казанского научного центра РАН,
ул. Лобачевского, 2/31, Казань, 420111 Россия

^бИнститут органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,
ул. Арбузова, 8, Казань, 420088 Россия

^сКазанский (Приволжский) федеральный университет,
ул. Университетская, 18, Казань, 420008 Россия

*e-mail: a.mindubaev@knc.ru

Поступила в редакцию 12.01.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 11.03.2021 г.

Биодеградация является важным методом очистки сточных вод предприятий и окружающей среды от химических отходов. Но для элементного белого (желтого) фосфора биодеградация наблюдалась только в наших исследованиях. Это один из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Он и продукты его превращений применяются в промышленности, сельском хозяйстве, производстве лекарств и в военных целях. Впервые получены культуры микроорганизмов, растущих в средах с содержанием белого фосфора, многократно превышающим предельно допустимую концентрацию в сточных водах. Элемент фосфор представляет собой сильнейший яд в виде восстановленных соединений и ряда эфиров фосфорной кислоты. Но в полностью окисленном состоянии (неорганические фосфаты) он является биогенным элементом, необходимым для всех форм жизни. Биомасса Земли состоит из фосфора приблизительно на 3%. Перспективы биодеградации токсичных соединений фосфора, в том числе элементного фосфора, огромны. Практическое внедрение нового и обладающего рядом преимуществ способа обезвреживания позволит существенно сократить штрафы, налагаемые на предприятия, производящие и потребляющие желтый фосфор.

Ключевые слова: элементный фосфор, микробные культуры, черный аспергилл

DOI: 10.31857/S0044457X21080158

ВВЕДЕНИЕ

Метод биодеградации используется для очистки сточных вод много десятилетий [1]. Он основан на метаболическом обезвреживании токсичных соединений микроорганизмами – бактериями или грибами. Однако сравнительно недавно считалось, что способность к метаболизму ксенобиотиков – веществ, не встречающихся в природе и производимых химической промышленностью, у микроорганизмов очень ограничена, и большинство созданных человеком химических соединений ими не используется. Но в настоящее время убедительно показана способность как аэробных, так и анаэробных микроорганизмов к деградации ксенобиотиков [2].

Главное преимущество биодеградации перед существующими альтернативными методами обезвреживания заключается в том, что при ее использовании в окружающую среду не вносятся новые химические загрязнители. Представленная

на рис. 1 схема метаболизма токсичного вещества второго класса опасности фенола, изображенная на основании данных [3], указывает на непревзойденное совершенство биохимии микроорганизмов.

На сегодняшний день известны бактерии и грибы, которые разлагают азокрасители [4], сырую нефть [5], капроновую ткань [6], пестицид глифосат [7], цианиды [8] и полихлорированные бифенилы [9], но главной сферой применения биодеградации являются органические соединения – их углеродный скелет подвержен ферментативным трансформациям. Неорганические вещества значительно реже подвергаются обезвреживанию этим методом, поскольку устойчивы к действию ферментов. Некоторые неорганические композиты даже специально применяются для подавления роста микроорганизмов [10], хотя примеры биодеградации известны и для них [11].

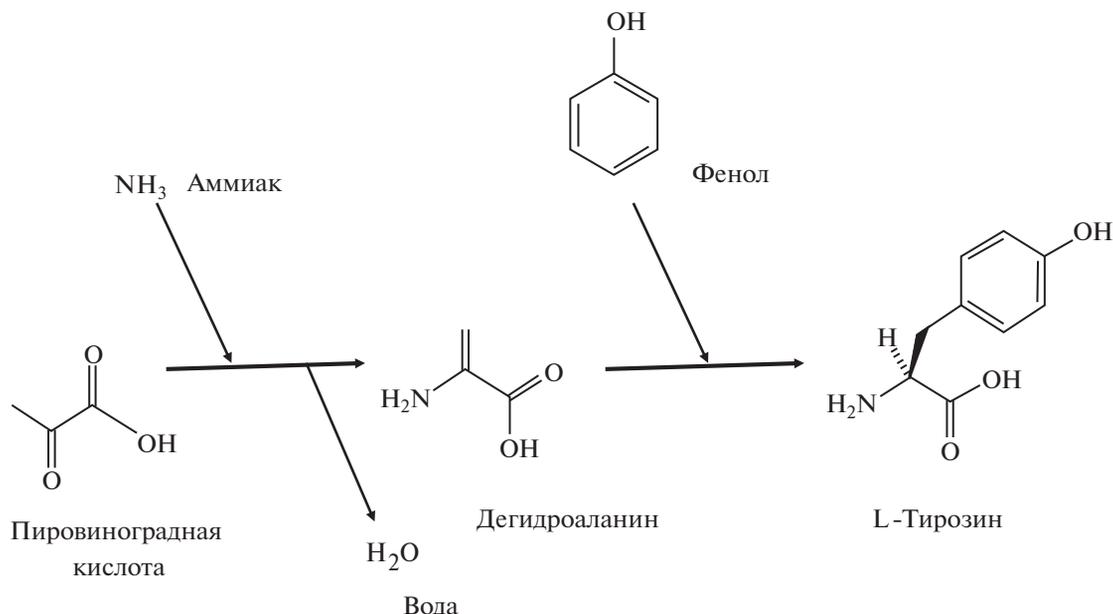


Рис. 1. Включение фенола в состав аминокислоты при помощи фермента β-тирозинызы.

Двенадцать лет назад возник наш проект обезвреживания ксенобиотиков, предназначенный для очистки сточных вод и загрязненных грунтов.

Цель работы – разработка научных основ детоксикации белого фосфора – опасного промышленного загрязнителя окружающей среды.

Белый (вещество технической чистоты носит название “желтый”) фосфор является крупнотоннажным продуктом химической промышленности, стратегически важным сырьем в производстве красного фосфора, фосфорного ангидрида, суперфосфата, фосфатных подкормок для животноводства, треххлористого и пятихлористого фосфора, сульфида фосфора, высокочистой фосфорной кислоты, фосфорорганических антипиренов, комплексонов, пестицидов, боевых отравляющих веществ (включая ставшие известными в последнее время “Новички”), лекарственных препаратов, в том числе последнего поколения, сплавов цветных металлов, полупроводников на основе фосфидов металлов и фосфина, дымообразующих составов. В нем нуждаются металлургические предприятия и предприятия оборонной промышленности.

Согласно обзору рынка, мировое производство белого фосфора в 2019 г. составляло 1.87 млн т. В мире 21 компания производит белый фосфор, из них 6 крупнейших находятся в Китае, США и Казахстане. В 2019 г. Китай произвел 1.48 млн т белого фосфора, США – 0.2, Казахстан – 0.12, Вьетнам – 0.08 млн т [12]. На территории Российской Федерации потребителями белого фосфора и производителями токсичных соединений фосфора являются ПАО Новочебоксарский Химпром,

ВАО Волгоградский Химпром, Камтэкс Химпром (г. Пермь), ООО “Химпром Технология” (г. Дзержинск). В ближайшие десятилетия замены белому фосфору не будет.

В связи с потребностью в перечисленных крупнотоннажных продуктах производство белого и желтого фосфора в России в будущем должно возобновиться.

Однако при всей своей востребованности белый фосфор чрезвычайно опасен (вещество первого класса опасности) и является загрязнителем окружающей среды [13–15]. Содержание основного загрязнителя в сточных водах с предприятий, производящих или потребляющих белый фосфор, не должно превышать двух частей на миллион. Желтый фосфор, имеющий техническую чистоту, содержит примеси, не менее токсичные, чем он сам. Расплавленный белый фосфор хорошо растворяет ртуть – единственный пример растворения металла в неметалле [16]. Это делает загрязнения желтым фосфором еще более опасными.

Следует особо указать, что все загрязнения желтым фосфором в России находятся в бассейне р. Волги – важнейшей водной и транспортной артерии. Поволжье – один из густонаселенных регионов нашей страны (рис. 2). Следовательно, связанные с загрязнениями экологические риски очень велики.

Высокая горючесть белого фосфора нашла применение в военных целях – в разработке специальных зажигательных боеприпасов и дымовых завес [17]. К сожалению, продолжается варварское применение белого фосфора в военных



Рис. 2. Большая физическая карта Поволжья (<http://kartgeoburo.ru>). Стрелками обозначены загрязнения желтым фосфором.

целях, например, в Сирии, на Украине. Напомним, что военное применение белого фосфора запрещено Протоколом III “Конвенции о конкретных видах обычного оружия” 1980 г. Угроза применения белого фосфора в террористических целях определяется и сравнительной легкостью его получения. Белый фосфор можно получить пиролизом без доступа воздуха практически любого вещества или материала, содержащего фосфор.

Следовательно, создание эффективных методов обезвреживания белого фосфора – актуальная задача. В распоряжении Правительства предлагается стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 г. Эти запланированные меры свидетельствуют о злободневности ликвидации загрязнений особо опасными веществами, к которым относится и белый (желтый) фосфор. Следует иметь в виду, что очистка химических загрязнений требует значительных вложений. Новочебоксарский Химпром в год выделяет свыше 200 млн руб. на мероприятия по снижению выбросов (данные с официального сайта этого предприятия).

Но у элемента фосфора есть уникальное качество – будучи сильнейшим ядом в виде простого вещества, в окисленном состоянии (соли, ряд эфиров и амидов фосфорной кислоты) он абсолютно необходим для всех форм жизни, являясь биогенным макроэлементом [18]. Содержание его в земной коре сравнительно низкое и составляет 0.08–0.09%, человеческое тело на 1.1% состоит из фосфора, играющего в организме целый ряд ролей: от составной части костной ткани и эмали зубов до фосфолипидов клеточных мембран, наследственного материала нуклеиновых кислот и макроэргических молекул, без которых невозможен энергообмен [19, 20]. Большинство веществ вступают в метаболизм только в фосфорилированной форме [21].

С учетом этого существует перспектива биодеградации белого фосфора. Наибольшей трудностью для метаболизма белого фосфора является отсутствие углеродного скелета. Ферментные системы клетки адаптированы к метаболизму органических веществ. Белый фосфор представляет собой простое вещество, не только чрезвычайно токсичное, но и не встречающееся в природе.

В наших работах впервые получены культуры микроорганизмов, растущих в средах с содержанием белого фосфора до 1%. Это значение в 5000 раз превышает предельно допустимую концентрацию в сточных водах. Культуры уникальны, не имеют мировых аналогов и в настоящее время имеются только у нас.

Главное преимущество метода – экологическая безопасность. Все существующие в настоящий момент методы обезвреживания [22–24] на-

ряду с очевидными достоинствами представляют экологическую угрозу, поскольку требуют применения опасных химикатов. А также они требуют значительных энергетических затрат. Биологическая деградация белого фосфора – метод, не требующий отказа от других методов детоксикации. Он способен дополнить их, так как позволяет обезвреживать белый фосфор в следовой концентрации. Данный метод может использоваться для илов и шламов после извлечения большей части содержащегося в них P_4 .

Впервые произведены посеы микроорганизмов (преимущественно плесневых грибов из родов *Aspergillus* и *Trichoderma*) в культуральные среды, содержащие белый фосфор в качестве единственного источника фосфора. В указанных средах микроорганизмы росли и не испытывали фосфорного голодания, т.е. окисляли белый фосфор до фосфата, необходимого для жизнедеятельности! Это первый в мире пример включения белого фосфора в биосферный круговорот элемента фосфора и обезвреживания его живыми организмами. Результаты данной работы запатентованы в патенте России № 2603259 [25]. Конкурентов в производстве штаммов биодеструкторов белого фосфора в настоящее время нет не только в России, но и в мире.

Наш проект возник в 2009 г. в связи с заинтересованностью голландской фирмы Thermphos International. Задачей являлось обезвреживание белого и желтого фосфора, за присутствие которого в сточных водах предприятие выплачивало крупные штрафы. В 2010 г. сформулирован план работ, дальнейшие исследования стали его последовательной реализацией. В 2011 г. по итогам работы вышла первая публикация. В 2012 г. из осадка сточных вод, в которые добавляли белый фосфор, был выделен первый штамм устойчивого микроорганизма *Streptomyces* sp. A8. В 2013 г. методом хроматомасс-спектрометрии показана взаимосвязь между активностью микроорганизмов осадка сточных вод и скоростью снижения концентрации белого фосфора в осадке. В 2014 г. на средства гранта РФФИ 14-08-31091 мол_a (2014–2015 гг.) “Биологическая деградация промышленных стоков, содержащих белый фосфор и его производные” создана первая культуральная среда, содержащая в качестве источника биогенного элемента белый фосфор. Она была создана на основе известной среды Придхем Готлиба для микроорганизмов – деструкторов нефти, но состав был изменен: в качестве источника углерода была добавлена глюкоза и исключена смесь фосфатов в качестве источника фосфора. Из реактива белого фосфора, внесенного в эту питательную среду, был выделен штамм *Aspergillus niger* AM1. Вещество содержало жизнеспособные споры этого микроорганизма (табл. 1), что само по себе является неординарным явлением и демонстрирует

Таблица 1. Рост грибов *A. niger* в средах с различными источниками фосфора через 6 сут после посева

Источник фосфора	Количество колоний <i>A. niger</i>	Внешний вид колоний
$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O - 7.4$ г, $KH_2PO_4 - 2.38$ г	49	Крупные спорообразующие
P_4 0.05 мас. %	11	Спорообразующие, замедленный рост
Отсутствует	33	Мелкие, спорообразование снижено

изумительную жизнеспособность микроорганизмов [26]. В следующих исследованиях мы впервые в мире приготовили ряд культуральных сред, в составе которых содержался белый фосфор в качестве единственного источника данного биогенного элемента. Рост грибов в таких средах свидетельствует о превращении белого фосфора в фосфат, без которого невозможны метаболические процессы и сама жизнедеятельность. Это позволяет пересматривать определение белого фосфора как биоцида.

В 2015 г. осуществлена селекция штаммов на рост устойчивости к белому фосфору. Показано, что деструкторами белого фосфора являются не только черные аспергиллы, но и плесневые грибы триходермы (*Trichoderma asperellum*). Выделенный из белого фосфора штамм *Aspergillus niger* зарегистрирован в базе Gen Bank под названием AM1. В 2016 г. в результате селекции получен суперустойчивый штамм *Aspergillus niger* AM2.

В 2017 г. впервые продемонстрирована генотоксичность белого фосфора на прокариотическом организме – бактерии *Salmonella typhimurium* и эукариотическом – растении *Allium cepa*. Исследования впервые показали, что белый фосфор является сильным мутагеном и даже в низкой концентрации (0.008%) вызывает резкое увеличение частоты генных и геномных перестроек.

В 2018 г. проведены протеомные исследования, оптическая и электронная микроскопия штаммов AM1 и AM2, позволившие установить механизмы адаптации аспергиллов к белому фосфору. Выяснилось, что в устойчивости к этому веществу задействованы как минимум три механизма: утолщение и усложнение структуры клеточной стенки – физического барьера на пути проникновения токсичных веществ в клетки; увеличение числа и размеров митохондрий – органелл, отвечающих за клеточное дыхание и продуцирующих активные формы кислорода, окисляющие ксенобиотики; изменение белкового профиля – появление белков, запускающих каскадные реакции ответа на стрессирующие факторы [27].

Методом ядерного магнитного резонанса установлены метаболиты белого фосфора. Показано влияние наших штаммов аспергилла на деструкцию белого фосфора. Установлено, что один из промежуточных продуктов – гипофосфит – в присутствии аспергиллов окисляется в культуральной среде быстрее по сравнению с

контролем – стерильной средой. Начаты работы по расширению спектра обезвреживаемых соединений, включающих красный фосфор, фосфит, гипофосфит, фосфонаты, которые успешно продолжают по настоящее время. Показано, что красный фосфор – вторая практически значимая аллотропная модификация этого элемента – также служит источником фосфора для наших штаммов. Более того, он не проявляет токсические свойства в отношении аспергиллов. Штаммы *Aspergillus niger* AM1 и AM2 депонированы во Всероссийской коллекции микроорганизмов с целью дальнейшего патентования. Присвоенные во Всероссийской коллекции микроорганизмов названия штаммов не раскрываем в публикациях, поскольку это может воспрепятствовать получению патентов на эти культуры. За период 2019 г. оптимизирован состав культуральных сред, обнаружена минимальная ингибирующая концентрация белого фосфора для грибов. В 2020 г. построены филогенетические деревья штамма AM1. Согласно полученным данным, штамм AM1 имеет китайское происхождение и, вероятно, был завезен в Россию вместе с белым фосфором китайского производства. У близкородственных штаммов способность к усвоению фосфора из труднодоступных источников уже сформировалась эволюционно – они растворяют малорастворимые фосфатные минералы и делают почвенный фосфор более доступным. В настоящее время ведется работа по полной расшифровке геномов AM1 и AM2. Начаты исследования биодegradации нефти и нефтепродуктов нашими культурами грибов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получена культура микроорганизмов, растущая в средах, содержащих белый фосфор. В данных условиях микроорганизмы растут и не испытывают фосфорное голодание. Следовательно, белый фосфор может служить источником биогенного элемента, окисляясь (вероятно, с участием ферментных систем микроорганизмов) до безвредной и биосовместимой формы – фосфата. Этот результат не описан в более ранних источниках. Он является, по всей вероятности, первым в мире примером включения белого фосфора в биосферный круговорот элемента фосфора. Работа имеет важное фундаментальное, а в перспек-

тиве и прикладное значение как основа создания нового метода обезвреживания белого (желтого) фосфора.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-31091 мол_а) и Фонда содействия инновациям (проект № 39113, заявка № С1-34299).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saraswat S.* // J. Bioremed. Biodeg. 2014. V. 5. № 251. P. 1. <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000251>
2. *Meckenstock R.U., Elsnor M., Griebler C. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2015. V. 49. № 12. P. 7073. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00715>
3. *Do Q., Nguyen G.T., Phillips R.S.* // Amino Acids. 2016. V. 48. P. 2243. <https://doi.org/10.1007/s00726-016-2263-7>
4. *Pereira L., Coelho A.V., Viegas C.A. et al.* // J. Biotechnol. 2009. V. 139. P. 68. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2008.09.001>
5. *Atlas R.M.* // Microbiol. Rev. 1981. V. 45. № 1. P. 180.
6. *Otzen M., Palacio C., Janssen D.B.* // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2018. V. 102. P. 6699. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9073-7>
7. *Grandcoin A., Piel S., Baures E.* // Water Research. 2017. V. 117. № 187e197. P. 187. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.055>
8. *Knowles K.J.* // Bacteriolog. Rev. 1976. V. 40. № 3. P. 652. <https://doi.org/10.1007/s10482-006-9057-y>
9. *Furukawa K., Fujihara H.* // J. Biosci. Bioengineer. 2008. V. 105. № 5. P. 433. <https://doi.org/10.1263/jbb.105.433>
10. *Грищенко Д.Н., Слободюк А.Б., Курявый В.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1408. [*Grishchenko D.N., Slobodyuk A.B., Kuryavyy V.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1606.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620100083>
11. *Мухаметова Г.М., Винокуров Е.Г., Бабусенко Е.С. и др.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 9–10. С. 89.
12. Yellow Phosphorus Market: Production Capacity reach to 1.87 million tons in 2019 // HDIN Research. 31.10.2019. <https://www.hdinresearch.com/news/36>
13. *Walsh M.E., Collins C.M., Racine C.* // Environ. Toxicol. Chem. 1996. V. 15. № 6. P. 846. <https://doi.org/10.1002/etc.5620150605>
14. *Vann S.L., Sparling D.W., Ottinger M.A.* // Environ. Toxicol. Chem. 2000. V. 19. № 10. P. 2525. <https://doi.org/10.1002/etc.5620191019>
15. *Aviv U., Kornhaber R., Harats M. et al.* // Disaster Mil. Med. 2017. V. 3. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1186/s40696-017-0034-y>
16. *Ван Везер Дж.Р.* // Пер. с англ. под ред. Шерешевского А.И. М.: Изд-во иностр. литер., 1962. 688 с.
17. *Кальной А.И., Тарасов С.В., Катунин Ф.А. и др.* // Наука и военная безопасность. 2017. № 4. С. 13.
18. *Cummins C.C.* // Daedalus. 2014. V. 143. № 4. P. 9. https://doi.org/10.1162/DAED_a_00301
19. *Takeda E., Taketani Y., Sawada N. et al.* // BioFactors. 2004. V. 21. № 1–4. P. 345. <https://doi.org/10.1002/biof.552210167>
20. *Цыганова А.А., Голованова О.А., Еловский А.Н.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 888. [*Tsyganova A.A., Golovanova O.A., Elovsky A.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 975.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620070220>
21. *Gray L.R., Tompkins S.C., Taylor E.B.* // Cell. Mol. Life Sci. 2014. V. 71. № 14. P. 2577. <https://doi.org/10.1007/s00018-013-1539-2>
22. *Ma H., Feng X.* // Chem. Engineer. Transact. 2017. V. 61. P. 451. <https://doi.org/10.3303/CET1761073>
23. *Li S., Yang J., Wang C. et al.* // Energy Fuels. 2018. V. 32. № 4. P. 5279. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03964>
24. *Ning P., Wang X., Bart H.-J. et al.* // J. Cleaner Production. 2011. V. 19. № 13. P. 1547. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.05.001>
25. *Миндубаев А.З., Алимова Ф.К., Волошина А.Д. и др.* // Пат. РФ № 2603259 от 1.11.2016. // Бюл. изобр. 33. Дата приоритета 28.07.2015 г.
26. *Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В. и др.* // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22. № 1. С. 33. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2018-1-33-37>
27. *Миндубаев А.З., Кузнецова С.В., Евтюгин В.Г. и др.* // Прикладная биохимия и микробиология. 2020. Т. 56. № 2. С. 156. [*Mindubaev A.Z., Kuznetsova S.V., Evtugin V.G. et al.* // Appl. Biochem. Microbiol. 2020. V. 56. № 2. P. 194.] <https://doi.org/10.1134/S0003683820020118>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3;666.3.019;546.05;535.8

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ ПУТЕМ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $MgAl_2O_4-Ga_2O_3$

© 2021 г. А. В. Ульянова^а, *, М. О. Сенина^а, Д. О. Лемешев^а

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

*e-mail: ulianovaav@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.02.2021 г.

После доработки 24.03.2021 г.

Принята к публикации 25.03.2021 г.

Приведены основные результаты исследований, посвященных вопросам получения плотной керамики, а именно керамики на основе алюмомагниево-шпинели (АМШ). Установлено, что введение модифицирующих добавок способствует получению плотной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками. Описаны основные закономерности действия спекающих добавок, не вступающих в реакцию с основным соединением. Выявлено, что добавка играет роль не только ограничителя роста кристаллов во время удаления пористости, но интенсифицирует сам процесс удаления пор. Составлены схемы дефектообразования оксида иттрия и оксида галлия с алюмомагниево-шпинелью. Особенно положительно действуют на процесс удаления пористости добавки, которые растворяются в подрешетке магния и создают высокую концентрацию вакансий в подрешетке алюминия. Экспериментально доказано, что способ введения добавки (на примере введения оксида галлия) играет немаловажную роль в повышении свойств керамики на основе алюмомагниево-шпинели. При введении добавки в порошок АМШ относительная плотность образца оказалась выше, чем при добавлении в прекурсор, и составила 91% от теоретической.

Ключевые слова: спекающая добавка, реакция дефектообразования, вакуумное спекание

DOI: 10.31857/S0044457X21080304

ВВЕДЕНИЕ

Получение плотной беспористой керамики является актуальным вопросом материаловедения. Такую керамику практически невозможно синтезировать без применения специальных уплотняющих добавок, механизм действия которых может быть различен.

Одной из областей применения такой керамики является производство элементов бронезащиты.

Хорошо известна технология получения прозрачного бронематериала, созданного на основе оксинитрида алюминия (AlON) и имеющего шпинелидную структуру и обладающего высокими физико-механическими характеристиками. Но технология производства изделий из данного материала довольно ресурсно-затратна из-за использования специального оборудования, высоких значений температур в процессе получения, сложного синтеза исходных порошков и необходимости точного соблюдения условий при синтезе для получения монофазного продукта [1–3].

В качестве аналога можно использовать алюмомагниево-шпинель $MgAl_2O_4$ (АМШ) для по-

лучения плотного и прозрачного материала. Шпинель немного уступает оксинитриду алюминия по своим механическим свойствам, но имеет значительное преимущество по оптическим показателям. Она считается одним из перспективных материалов для получения прозрачной брони благодаря такому свойству, как изотропность структуры, что позволяет достичь светопропускания до 95% в видимой области спектра, а также невысокой плотности (3.58 г/см^3) по сравнению с металлами в совокупности с повышенными механическими характеристиками. К тому же технология получения материала отличается большей доступностью, чем изготовление AlON [4].

Однако сегодня керамику на основе $MgAl_2O_4$ получают с помощью горячего прессования. Поэтому активно рассматриваются и изучаются процессы спекания без применения дорогостоящих методов. Такой технологический прием возможен при использовании спекания в вакууме без приложения давления с применением спекающих добавок, например, фторидов (хорошо известна добавка LiF), оксидов бора, иттрия, скандия и других соединений. Добавки не только поз-

воляют снизить температуру спекания, но и способствуют подавлению высокоскоростного роста зерен, в результате чего можно снизить или в целом избежать пористости материала и повысить светопропускание, что даст возможность получать плотную керамику в вакууме без приложения давления.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В современной технологии на первое место при создании высокотемпературных функциональных материалов выходит вопрос снижения температуры спекания. Особенно сильно это касается материалов, при спекании которых реализуется твердофазный механизм массопереноса.

С целью более эффективного проведения процесса и снижения температур применяются специальные спекающие добавки, не образующие жидкую фазу и вступающие с основным соединением в реакции, в результате которых образуются дефекты кристаллической решетки, способствующие более интенсивному массопереносу.

Вопросам дефектообразования в керамике посвящено значительное количество работ, имеется большое число схем прохождения процесса. Несмотря на это, проблема образования твердых растворов до конца не изучена.

Остается актуальным исследование закономерностей влияния на образование дефектов в кристаллических решетках природы модификатора, технологического режима, при котором осуществляется введение добавки в шихту, режима термической обработки, обеспечивающей полноту прохождения дефектообразования.

В частности, интерес представляет керамика из алюмомагнетитовой шпинели, подбор уплотняющих, эффективных и недорогих добавок к которой является актуальной задачей.

Модифицирующие добавки, образующие твердые растворы, являются наиболее перспективными для управления процессом твердофазного спекания, а именно заключительной стадией спекания, на которой происходит формирование микроструктуры керамики. Это происходит благодаря регулированию концентраций вакансий в кристаллической решетке соединения при введении модифицирующих добавок с зарядом катиона, отличным от основного, в результате чего происходит возникновение катионных или анионных вакансий [5].

Известно, что в гетероионных материалах, к числу которых и относится шпинель, скорость спекания управляется диффузией либо катиона, либо иона кислорода. Спекающая добавка увеличивает концентрацию именно тех дефектов, которые отвечают за ограничение скорости спекания [6]. Но, к сожалению, установить конкрет-

ный тип дефекта, отвечающего за данную стадию, практически невозможно.

Вводя добавки, которые растворяются в кристаллической решетке, можно достичь образования твердых растворов внедрения или замещения. Это возможно в том случае, когда параметры решеток основного соединения и добавки имеют довольно близкие значения, т.е. различие ионных радиусов катионов составляет не более 15%, возможно также совпадение зарядов катионов оксидов в твердом растворе. Образование растворов внедрения возможно в том случае, когда размер катиона добавки меньше основного [7].

В работах [8–10] экспериментально показано, что применение добавок, образующих твердые растворы, значительно ускоряет спекание, при этом удаление пор происходит прежде роста кристаллов, что позволяет получать непористый и прозрачный материал. Исходя из вышесказанного можно заключить, что при спекании оксидных материалов процессы удаления пор и роста кристаллов разделены. Спекание порошка завершается подстройкой границ при деформации частиц за счет довольно интенсивной объемной диффузии благодаря действию добавки, которая образует твердый раствор. Ввиду потока вакансий, образующихся при формировании твердого раствора, по направлению к поверхности частиц от пор возможно удаление пористости еще до момента интенсивного роста кристаллов. Описанный механизм — действие добавки как ограничителя роста кристаллов во время удаления пористости.

Образование твердого раствора предусматривает, что скорость спекания существенно повышается по сравнению со скоростью роста кристаллов из-за резкого увеличения коэффициента диффузии растворенной добавкой. Решающую роль в данном процессе играет не столько ограничение роста кристаллов, сколько довольно быстрый процесс удаления пор на конечной стадии спекания, когда частицы подстраиваются друг к другу, при этом еще диффузионно деформируясь, а рост кристаллов не происходит благодаря потоку вакансий по поверхности частиц от пор, заполняющихся ими. Так, за высокую диффузионную подвижность частиц отвечают добавки, которые растворяются в кристаллической решетке. Тем самым они повышают концентрацию вакансий на несколько порядков по сравнению с равновесной, и в результате наблюдается наибольшая плотность и прозрачность материала при условии сохранения монофазности.

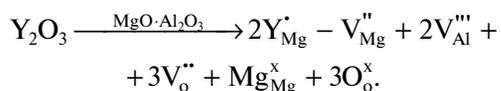
Эффект влияния добавок значительно усиливается при введении в матрицу соединений, образующих твердые растворы изовалентного и гетеровалентного замещения. Единственным ограничением является то, что добавки не должны

реагировать друг с другом с образованием соединения.

Для соединений, которые представлены кубической кристаллической решеткой, существует закономерность, согласно которой степень роста кристаллов в керамических материалах зависит от знака изменения параметра кристаллической решетки основного оксида. При введении добавки и уменьшении параметра решетки размер кристаллов тоже уменьшится по сравнению с чистым оксидом, и наоборот, при увеличении параметра решетки твердого раствора будет наблюдаться существенный рост кристаллов. Данная зависимость справедлива для всех оксидов и их соединений, имеющих кубическую кристаллическую решетку [11].

Все, за некоторым исключением, добавки, вводимые в систему $MgO-Al_2O_3$, обеспечивают удаление практически всей пористости, среди них есть те, которые образуют твердые растворы в одной из подрешеток шпинели. Не так давно появилась возможность создания таких условий введения добавок в исходную шихту, чтобы они полностью растворялись в подрешетке того оксида, с которым добавка образует твердый раствор. При введении добавки свыше 100% наблюдается ее растворение в какой-либо подрешетке, и это будет способствовать образованию вакансий по аниону или катиону в другой подрешетке. Положительное влияние на процесс уменьшения или же полного удаления пористости имеют добавки, при введении которых наблюдается значительное увеличение концентрации вакансий в подрешетке Al_2O_3 за счет их растворения в подрешетке MgO [12, 13].

Чтобы добиться высокой плотности керамики $MgO \cdot Al_2O_3$, вводят Y_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO , MgO , Sc_2O_3 , SrO , оксиды редкоземельных элементов. Оксид иттрия имеет некоторую растворимость в MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 ; CaO – в MgO ; MgO – в Al_2O_3 ; Sc_2O_3 растворяется в обоих оксидах, составляющих соединение, SrO должен растворяться в MgO , применяются также оксиды некоторых РЗЭ [6], например, Nd_2O_3 [14], Eu_2O_3 [15], Sm_2O_3 [16]. Так, при введении Y_2O_3 в $MgO \cdot Al_2O_3$ возможно образование твердого раствора по схеме:



Однако при использовании добавки оксида иттрия возможно образование иттрий-алюминиевого граната, что приводит к многофазности материала и, как следствие, к непрозрачности.

В данном случае образуются катионные и анионные вакансии в подрешетке магния. Обычно оксид иттрия вводят в количестве 0.1–0.2 мас. %, что достаточно для обеспечения высокой кон-

центрации дефектов в кристаллической решетке и, следовательно, увеличения степени спекания. В алюмомагниевого шпинели катионы алюминия диффундируют значительно медленнее катионов магния, поэтому целесообразно введение добавок, которые увеличивают концентрацию медленно диффундирующего иона, приводя к повышению скорости спекания [17].

Можно сделать вывод, что необходимо выбирать материал модифицирующей добавки таким образом, чтобы она входила в твердый раствор. В случае образования гетеровалентных твердых растворов необходимое количество добавок может варьироваться от 0.1 до 5 мол. %, изовалентных – от 15 до 30 мол. %. При изовалентном замещении можно использовать оксиды элементов, расположенных в одной подгруппе таблицы Д.И. Менделеева, или (для имеющих заряд катиона +3) оксиды редкоземельных элементов. Для гетеровалентных замещений используют оксиды элементов соседних подгрупп или РЗЭ. Особый интерес вызывает видимый заметный эффект при использовании оксидов, чьи катионы имеют довольно большие различия в ионных радиусах, что обеспечивает возникновение значительных напряжений в решетке основного оксида, благоприятно влияющих на процессы диффузии [6, 18].

Наиболее сильное влияние на процесс удаления пористости оказывают те добавки, которые растворяются в подрешетке магния и создают поэтому высокую концентрацию вакансий в подрешетке алюминия [6, 10]. Такой добавкой может быть оксид скандия или галлия.

Перечисленные выше добавки играют большую роль в образовании твердых растворов в обеих подрешетках шпинели с возникновением вакансий. Это обеспечивает на этапе спекания достижение плотности, близкой к теоретической, что позволяет получать керамику с высоким уровнем светопропускания. Световыход керамики из шпинели может достигать 85% в видимой области излучения [19].

Несмотря на высокую эффективность действия добавок РЗЭ, они крайне невыгодны в экономическом плане, так как малодоступны из-за высокой себестоимости. Так, для некоторых элементов цена может достигать нескольких тысяч долларов за грамм. Поэтому актуальной является разработка более дешевых аналогов, которые будут действовать наравне с оксидами РЗЭ.

На основании комплексного анализа свойств алюмомагниевого шпинели, оксида магния и оксидов различных металлов, которые часто используются в качестве добавок, можно обосновать целесообразность применения в качестве активатора процесса спекания для получения плотной керамики добавки оксида галлия. При выборе добавки прежде всего стоит обратиться к

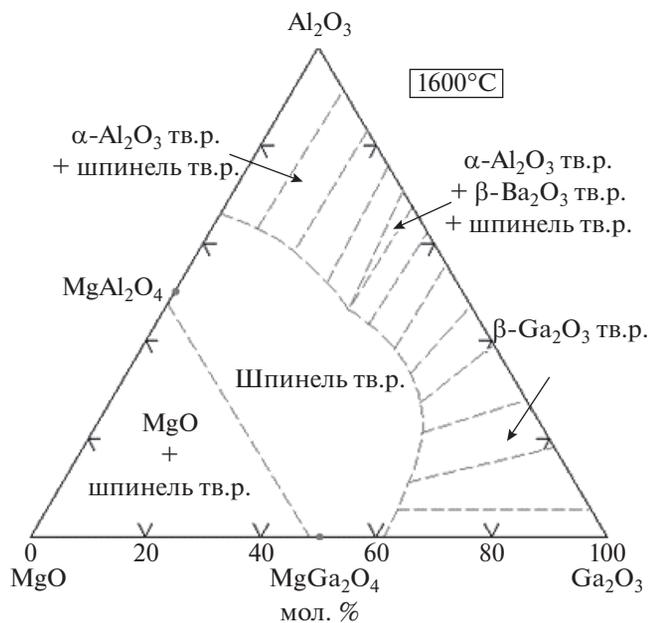


Рис. 1. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ [19].

диаграммам состояния. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 1 [20].

Авторами работы [20] была изучена система $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Ga}_2\text{O}_3$ (рис. 2) и фазовые равновесия в ней. Зависимости параметров решетки, объема элементарной ячейки и пикнометрической плотности от концентрации линейны практически во всем диапазоне от 0 до 100 мол. % MgGa_2O_4 , что указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов. Температура плавления MgAl_2O_4 составила $2135 \pm 20^\circ\text{C}$, что довольно близко к теоретическим значениям.

Поскольку алюмомагниева шпинель содержит катионы различной валентности, добавка Ga_2O_3 будет осуществлять как гетеровалентное (с магнием), так и изовалентное (с алюминием) замещение. Согласно [21], ионные радиусы катионов составляют: $\text{Al}^{3+} - 0.062$ нм, $\text{Mg}^{2+} - 0.086$ нм, $\text{Ga}^{3+} - 0.076$ нм. Таким образом, ионный радиус галлия меньше радиуса магния, что может привести к созданию дефектов внедрения в кристаллической решетке алюмомагниева шпинели. Создаваемые дефекты в кристаллической решетке способствуют вакансионному удалению пор из материала.

Схема дефектообразования при реакции оксида галлия с алюмомагниева шпинелью представлена следующим образом:

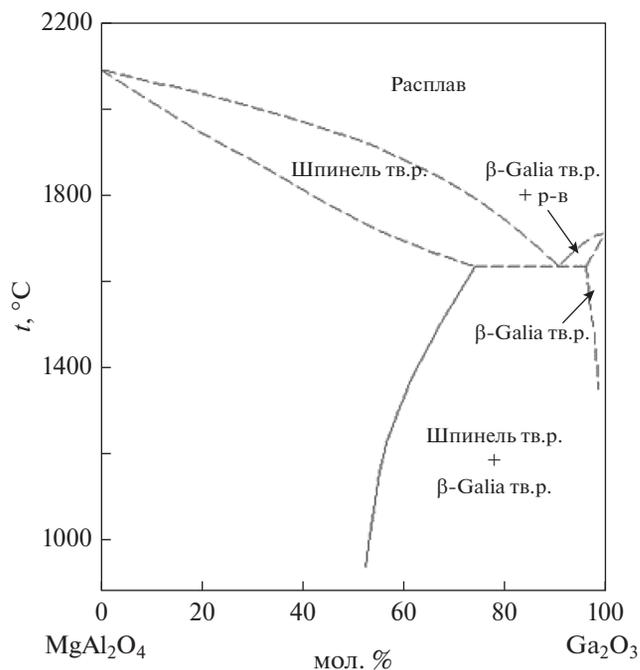
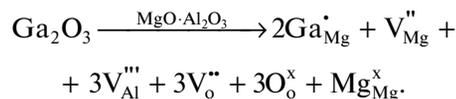


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{MgAl}_2\text{O}_4-\text{Ga}_2\text{O}_3$ [19].



Оксид галлия в качестве добавки имеет и отрицательные стороны: он довольно неустойчив при низких температурах, при обжиге в вакууме может происходить изменение валентности катиона с резким понижением температуры плавления, а в воздушной атмосфере спекание происходит довольно сложно. Тем не менее он по-прежнему представляет интерес в качестве модифицирующей добавки.

Известно, что немалое влияние оказывает технология применения уплотняющей добавки для керамики из алюмомагниева шпинели [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовано влияние способа введения добавки оксида галлия на плотность материала на основе алюмомагниева шпинели.

Прекурсоры шпинели получали гетерофазным соосаждением смеси водных растворов нитратов магния ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) марки “ч.”. Осаждение солей проводили в раствор-осадитель — водный раствор аммиака марки “А”. Смешение, помол порошков и введение добавок мокрым способом осуществляли с применением в качестве диспергирующей среды

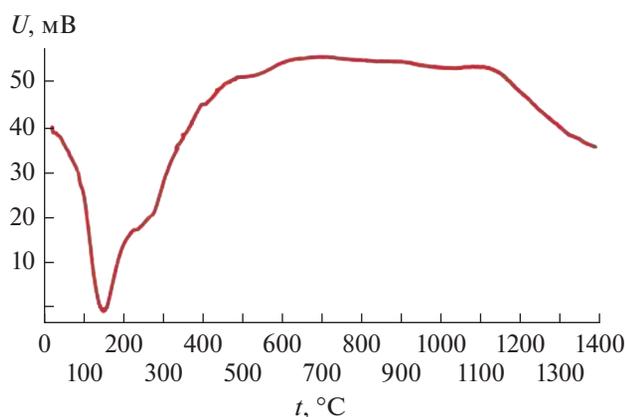


Рис. 3. ДТА прекурсора.

технического ацетона квалификации “ос. ч.” или технического спирта марки “А”. В качестве спекающей добавки применяли галлий азотнокислый ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) квалификации “ос. ч.”, который вводили в порошок в количестве 7 мол. % в пересчете на Ga_2O_3 в одном случае непосредственно в прекурсор, в другом – в синтезированную шпинель. Формование заготовок проводили при давлении 100 МПа полусухим одноступенчатым прессованием на прессе П-50, в качестве временной технологической связки использовали парафин П-2, который растворяли в четыреххлористом углероде (х. ч.). Для получения плотных материалов проводили два обжига. Первый обжиг проводили на воздухе при температуре 1100°C для удаления органической связки из полуфабриката и придания ему достаточной прочности. Обжиг до полного спекания проводили в высокотемпературной вакуумной печи при температуре 1750°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 3 ч.

Использовали следующие методики исследования порошков АМШ и полученных керамических изделий. Определение средней плотности и открытой пористости проводили согласно ГОСТ 24409-80 (с Изменениями № 1, 2, 3, 4); дифференциальный термический анализ осуществляли на установке Q-1500D системы Paulik–Paulik–Erdey, для количественной обработки использовали программу ЭКОХРОМ; исследование микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA III XMU, рентгенофазовый анализ – на приборе ДРОН-3М, для обработки результатов применяли программу Crystallographica, а также программу “Match!”, микротвердость измеряли на приборе Microhardness Tester 401/402 MVD.

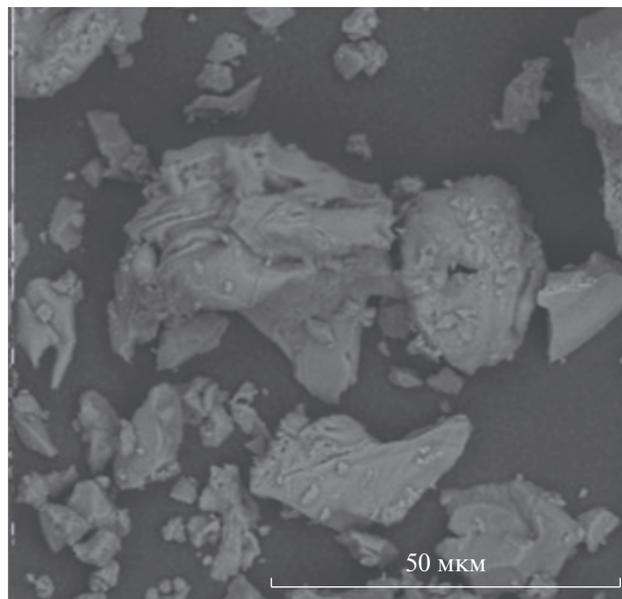


Рис. 4. СЭМ-изображение порошка шпинели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальную температуру синтеза порошка прекурсора подбирали по результатам дифференциального термического анализа, термическая кривая которого представлена на рис. 3. Для формирования фазы MgAl_2O_4 температура составляет 1200°C.

Для анализа формы и размеров частиц была проведена сканирующая электронная микроскопия, результаты которой представлены на рис. 4. Следует отметить, что порошок АМШ имеет полифракционный состав, частицы имеют различную форму и размер. Такое строение может обуславливать появление пор в материале.

В качестве уплотняющей добавки (исходным компонентом) служил водный раствор нитрата галлия (7 мол. % в пересчете на оксид). Добавку вводили мокрым способом, что обеспечивало более равномерное ее распределение в материале, это подтверждают результаты СЭМ (рис. 5).

Двумя способами определены свойства образцов при введении спекающей добавки: в порошок прекурсора и в порошок шпинели. Результаты представлены в табл. 1. Обжиг спрессованных образцов проводили при температуре 1750°C.

При введении добавки в порошок АМШ образец имеет пористость в количестве 3.1%, а относительная плотность составляет 91% от теоретической, что может быть связано с неполным прохождением реакции дефектообразования и формирования твердого раствора

На рис. 6 представлена дифрактограмма образца после обжига при 1750°C. По данным РФА,

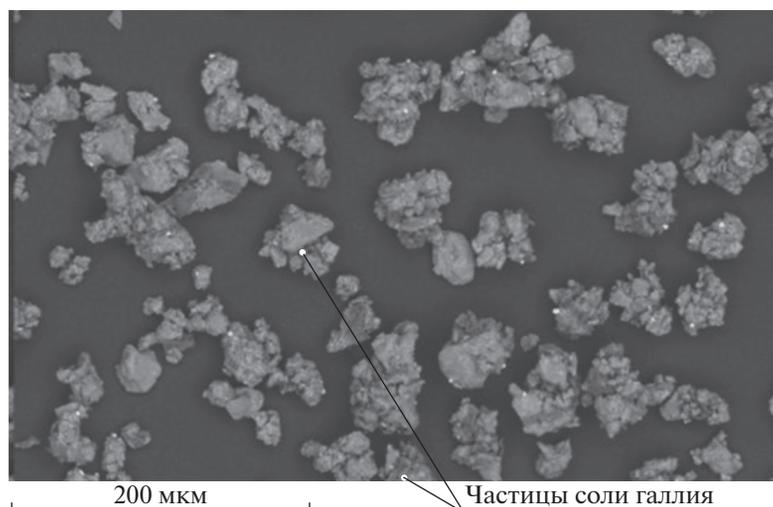


Рис. 5. Фотография распределения оксида галлия в шпинели.

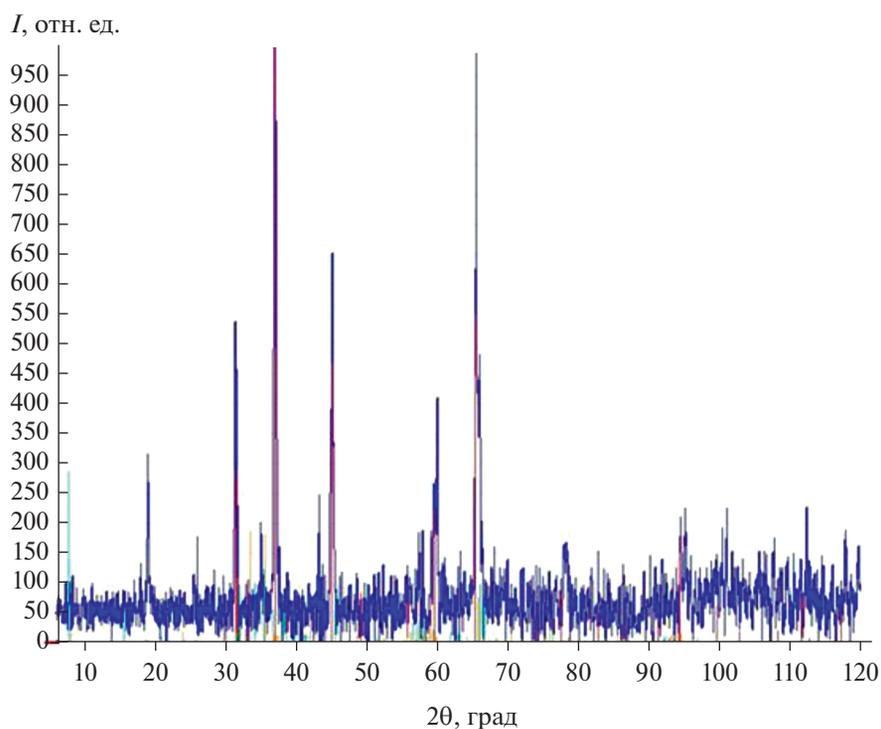


Рис. 6. Дифрактограмма твердых растворов Ga_2O_3 в MgAl_2O_4 .

Таблица 1. Свойства полученной керамики

Введение добавки	Средняя плотность, г/см^3	Открытая пористость, P_o , %
В прекурсор	3.20	8.3
В шпинель	3.24	3.1

добавка оксида галлия вошла в твердый раствор переменного состава.

Измерена микротвердость образцов, для которых спекающую добавку вводили в синтезированную шпинель. Среднее значение составило 13.1 ± 0.7 ГПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Технология введения оксида галлия в качестве уплотняющей добавки оказывает значительное

влияние на керамику из алюмомагниевого шпинели. При введении добавки в порошок АМШ наблюдаются более высокие значения средней плотности (3.24 г/см^3) и открытой пористости (3.1%), в отличие от введения добавки в прекурсор ($\rho_c = 3.20 \text{ г/см}^3$ и $\Pi_o = 8.3\%$). Относительная плотность в данном случае составляет 91%, что может быть связано с неполным прохождением реакции дефектообразования и формированием твердого раствора с кубической решеткой.

Данные микротвердости образцов приближены к теоретическому значению для алюмомагниевого шпинели и составляют $13.1 \pm 0.7 \text{ ГПа}$, это позволяет высказать предположение, что микроструктура полученной керамики близка к совершенной.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева, проект № 2020–21.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Smorchkov K.G., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 5. P. 668. [Сморчков К.Г., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 5. С. 619.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620050228>
2. Kong L.B., Huang Y.Z., Que W.X. et al. Transparent Ceramics, Topics in Mining: Metallurgy and Materials Engineering. 2015.
3. Качаев А.А., Гращенков Д.В., Лебедева Ю.Е. и др. // Стекло и керамика. 2016. № 4. С. 3.
4. Бхатнагар А. Легкие баллистические материалы / Пер. с англ. под ред. Бхатнагара А.М.: Техносфера, 2014. 392 с.
5. Левит Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Metallurgy, 1979. 472 с.
6. Уэрт Ч.А., Томсон Р.М. Физика твердого тела. М.: Мир, 1969. 567 с.
7. Лукин Е.С., Бакунов В.С. // Стекло и керамика. 2008. № 4. С. 14.
8. Лукин Е.С., Глазачев В.С., Боровкова Л.Б. // Огнеупоры. 1978. № 3. С. 44.
9. Лукин Е.С. О влиянии методов синтеза и условий подготовки порошков оксидов в технологии высокоплотной и прозрачной керамики. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1974. № 123. С. 5.
10. Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 7. С. 2.
11. Лукин Е.С. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 3. С. 2.
12. Kim T., Kim D., Kang S. // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 594. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.250>
13. Лукин Е.С., Попова Н.А., Павлюкова Л.Т. Прозрачная керамика из алюмомагнезиальной шпинели // Тез. докл. “V Междунар. конф. Российского химического общества им. Д.И. Менделеева”. 2013. С. 28.
14. Golyeva E.V., Vaishlia E.I., Kurochkin M.A. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 286. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121486>
15. Zisheng Wang, Shihui Jiao, Ye Xu et al. // J. Lumin. 2019. V. 211. P. 108. <https://doi.org/10.1002/adfm.200301005>
16. Xinming Re, Beiyue Ma, Guangli Zhan et al. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 252. P. 123. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123309>
17. Сокол В.А., Рохленко Д.А., Бромберг А.В. Алюмомагниевого шпинель для прозрачной керамики: обзорная информация. Сер. Реактивы и особо чистые вещества. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 35 с.
18. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С. и др. Оксидная керамика: спекание и ползучесть. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 583 с.
19. Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 3. С. 24.
20. Katz J., Roy R. // J. Am. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 9. P. 450. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb14796.x>
21. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянц И.Л. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 623 с.
22. Педченко М.С., Швецов А.А., Акаев Р.Б. и др. // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 4. С. 118.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05

СИНТЕЗ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ AlMgB_{14} , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО
ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2021 г. П. Ю. Никитин^{а, *}, И. А. Жуков^а, М. С. Болдин^б, С. Н. Перевислов^с, В. Н. Чувильдеев^б

^аТомский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

^бНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Научно-исследовательский физико-технический институт, пр-т Гагарина, 23, корп. 3, Нижний Новгород, 603950 Россия

^сИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: upavelru@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Методом искрового плазменного спекания порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}\text{-B}$ при температурах спекания 1300 и 1400°C получены материалы на основе AlMgB_{14} . Проведены исследования фазового состава, структуры и свойств материалов. Согласно результатам рентгеноструктурных исследований, в процессе искрового плазменного спекания формируется фаза AlMgB_{14} и шпинель MgAl_2O_4 . Содержание фазы AlMgB_{14} в полученных материалах составляет ~95 мас. %. При температуре спекания 1400°C твердость и относительная плотность образца составляют 30.1 ГПа и 90.3% соответственно. Установлено, что основным источником кислорода в порошковой смеси является оксидная пленка V_2O_3 на поверхности порошка бора. Таким образом, при использовании интерметаллического порошка $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ в качестве исходного прекурсора шпинель MgAl_2O_4 формируется в результате реакции интерметаллидов Al_xMg_y и оксида V_2O_3 .

Ключевые слова: бориды, твердые материалы, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, шпинель

DOI: 10.31857/S0044457X2108016X

ВВЕДЕНИЕ

AlMgB_{14} , известный также как борид алюминия-магния (БМ), – орторомбическое соединение на основе связанных алюминием и магнием икосаэдров бора B_{12} , обладающее рядом потенциально значимых для промышленного использования свойств. Хотя первые исследования монокристаллов AlMgB_{14} проводились с 1969 г. [1, 2], о физико-механических свойствах поликристаллических материалов AlMgB_{14} стало известно лишь в 2000 г. Группой ученых лаборатории Ames под руководством В. Соок было обнаружено, что поликристаллические материалы на основе AlMgB_{14} , полученные методом горячего прессования механически активированных смесей порошков алюминия, магния и бора, имеют значение твердости 32 ГПа (в композитах с 30 мас. % TiB_2 твердость достигает 46 ГПа [3]), низкий коэффициент трения, равный 0.02 [4], и коэффициент теплового расширения (КТР), близкий к КТР стали [5]. Благодаря уникальному сочетанию этих свойств поликристаллические материалы на основе AlMgB_{14} стали

объектом активных исследований ученых из Америки, Китая, Японии и стран Европы.

Обычно для получения AlMgB_{14} порошки алюминия, магния и бора различной дисперсности смешиваются в атомном соотношении $\text{Al} : \text{Mg} : \text{B} = 1 : 1 : 14$, а затем спекаются методами высокотемпературного вакуумного спекания [6, 7], горячего прессования [3, 8–10], искрового плазменного спекания [11, 12]. Для интенсификации процессов синтеза AlMgB_{14} используется предварительная механическая активация порошковой смеси [13]. Для получения композиционного порошка $\text{AlMgB}_{14}\text{-TiB}_2$ авторами [14] был также применен метод термомеханически сопряженного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). После СВС-синтеза полученный порошок был консолидирован методом искрового плазменного спекания.

Основная проблема получения БМ связана с формированием примесных фаз, в особенности шпинели MgAl_2O_4 , значительно снижающей свойства AlMgB_{14} [15]. В процессе спекания

AlMgV_{14} шпинель формируется по реакции кислорода с алюминием и магнием. Основным источником кислорода являются оксидные пленки на поверхности частиц бора (B_2O_3) и алюминия (Al_2O_3). Учеными из Словении предложено использовать в качестве исходных прекурсоров порошки боридов AlB_2 и MgB_2 вместо порошков алюминия, магния и бора [7]. Ими обнаружено, что для образования AlMgV_{14} необходимо наличие свободного бора в смеси, поэтому получение БАМ из порошков AlB_2 и MgB_2 оказалось безрезультатным. Синтез материалов на основе AlMgV_{14} из смесей AlB_2 , MgB_2 и бора проведен в [6]. В результате полученные материалы с содержанием фазы AlMgV_{14} ~85 мас. %. Во избежание контакта исходных порошков с кислородом синтез исходной порошковой смеси и ее спекание осуществляли в условиях высокого вакуума. В работе также предложено проводить предварительный высокотемпературный отжиг порошка бора в вакууме. Это позволило сократить содержание шпинели до 3.3 мас. %, а содержание фазы AlMgV_{14} в полученном материале составило 92.6 мас. %. В этой связи особый интерес представляет использование интерметаллических порошков алюминия и магния в качестве исходного прекурсора для получения материалов на основе AlMgV_{14} . Это может повысить эффективность получения AlMgV_{14} , поскольку магний не испаряется из соединения, как при использовании отдельных порошков. Для компенсации испарения магния из порошковой смеси Al-Mg-V в процессе спекания AlMgV_{14} авторы [16] предложили использовать смесь с избытком магния, в которой атомное соотношение $\text{Al} : \text{Mg} : \text{V} = 1 : 6 : 14$. В полученных материалах было обнаружено высокое содержание фазы AlMgV_{14} , однако предложенный авторами метод требует использования порошков с минимальным содержанием примесей и спекания в условиях высокого вакуума, что значительно увеличивает трудоемкость и стоимость изготовления. Более того, использование порошка интерметаллического сплава для синтеза БАМ может снизить содержание шпинельной фазы в спеченных образцах. Это связано с тем, что оксидная пленка интерметаллического соединения не такая плотная, как у алюминия [17]. В нашей предыдущей работе [18] предложен механизм формирования AlMgV_{14} в процессе горячего прессования порошковой смеси интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ и бора. Установлено, что для достижения плотности материала, близкой к теоретической, и увеличения содержания фазы AlMgV_{14} необходимо оптимизировать процесс спекания порошковой смеси. При этом по сравнению с технологиями высокотемпературного вакуумного спекания и горячего прессования метод искрового плазменного спекания является

более эффективным как за счет сокращения длительности спекания, так и за счет возможности точного контроля и управления параметрами процесса: температурой спекания, временем изотермической выдержки, скоростью нагрева и давлением [19, 20].

Цель настоящей работы – исследование фазового состава, структуры и физико-механических свойств материалов AlMgV_{14} , полученных методом искрового плазменного спекания порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ -В.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали порошок интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ и порошок аморфного черного бора. Интерметаллический порошок получали сплавлением слитков алюминия и магния чистотой 99.9% в графитовом тигле в среде аргона. Для этого на первом этапе расплавляли 1 кг алюминия при температуре 720°C, затем в расплав алюминия добавляли магний в массовом соотношении $\text{Al} : \text{Mg} = 1 : 1$. Для достижения гомогенности расплава смешивание осуществляли с помощью устройства, описанного в [21]. Полученный расплав выливали в стальной кокиль при температуре 670°C с одновременным вибрационным воздействием на кристаллизатор [22]. На втором этапе полученный сплав механически измельчали в щековой дробилке, а затем подвергали обработке в планетарной мельнице в среде аргона. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 8.7 мм. Массовое соотношение шаров к порошковой смеси составляло 2 : 1, частота вращения барабанов – 12 Гц. Механическую обработку проводили в течение 5 ч.

Полученный порошок интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (средний размер частиц 20 мкм) смешивали с аморфным черным бором (средний размер частиц 2.1 мкм) в атомном соотношении $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17} : \text{B} = 2 : 14$. Полученную смесь механически активировали в планетарной мельнице в среде аргона с частотой вращения барабанов 14 Гц. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром 4.5 мм. Массовое соотношение мелющих тел к порошковой смеси составляло 3 : 1, продолжительность механической активации 3 ч.

Спекание керамических образцов из полученной порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ -В проводили методом искрового плазменного спекания (установка DR. SINTER model SPS-625 Spark Plasma Sintering System) в графитовой пресс-форме диаметром 12.8 мм. Для отделения порошковой навески от стенок графитовой пресс-формы использовали графитовую бумагу. Для обеспечения однородности температурного поля внутри пресс-формы при спекании и уменьшения риска возникновения

Таблица 1. Результаты измерения твердости спеченных образцов

$t_{\text{спек}}, ^\circ\text{C}$	Микротвердость HV , ГПа									
	№ измерения									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1300	27.1	26.8	25.2	22.5	21.8	21.8	20.0	19.9	18.6	18.0
1400	32.4	32.3	31.8	30.9	30.7	29.6	29.0	28.9	28.5	27.0

остаточных термических напряжений в спекаемом образце при остывании графитовую матрицу покрывали графитовым войлоком толщиной 4 мм. Порошковую смесь спекали при давлении 70 МПа, скорости нагрева 50 град/мин и температурах 1300 и 1400°C. После завершения спекания подачу тока прекращали, образцы охлаждали в режиме выключенной установки. Для удаления с поверхности образца остатков графитовой бумаги использовали отжиг в муфельной печи при температуре 700°C в течение 2–4 ч. Для проведения дальнейших исследований поверхность образца полировали при помощи станка Buehler Esomet 250 алмазными пастами с финишной обработкой на пасте 5/3.

Для оценки параметров микроструктуры полученных образцов и их элементного состава использовали метод сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 с рентгеновским микроанализатором Oxford Instruments INCA-350. Зеренную структуру оценивали по фрактографии излома. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 при следующих параметрах сканирования: диапазон углов 20°–90°; шаг сканирования 0.04°; длительность экспозиции в каждой точке 3 с. Качественный фазовый анализ выполняли в программе Diffpac.EVA по полученным в ходе экспериментов дифрактограммам с использованием базы данных PDF 4. Количественный фазовый анализ проводили по методу Ритвельда с моделированием полученных дифрактограмм в программе Topas. Количество кислорода в исходных порошках определяли с помощью прибора Leco ONH. Плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Твердость по Виккерсу (HV) определяли по измерению длин диагоналей отпечатка алмазной пирамидки (индентора) на полированной поверхности образца при нагрузке 1 кг (9.8 Н). Время нагружения составляло 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура поверхности разрушения спеченных образцов приведена на рис. 1. Искро-

вое плазменное спекание порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}\text{-B}$ приводит к формированию плотной зеренной структуры. Согласно результатам элементного анализа (рис. 2), основными элементами в полученных образцах являются алюминий, магний, бор и кислород. Средний размер зерен в спеченной керамике составляет 3 мкм.

Согласно исследованиям фазового состава полученных образцов керамики (рис. 3), в процессе искрового плазменного спекания формируются фазы AlMgB_{14} и MgAl_2O_4 . Количественный анализ с использованием метода Ритвельда показал, что содержание фазы AlMgB_{14} в полученных образцах составляет ~95 мас. % независимо от температуры спекания. Относительная плотность образца, полученного при температуре спекания 1300°C, составляет 96.3%. Увеличение температуры спекания до 1400°C приводит к повышению относительной плотности образца до 99.3%.

Результаты измерения твердости приведены в табл. 1. Согласно полученным данным, средняя микротвердость образца, спеченного при температуре 1300°C, составляет 22.2 ГПа. С увеличением температуры спекания до 1400°C средняя микротвердость полученного образца увеличивается до 30.1 ГПа.

Следует отметить, что спекание при температуре 1400°C позволяет получать керамику с наибольшими значениями микротвердости (30.1 ГПа) и плотности (99.3%). Полученные результаты согласуются с данными работ [3, 6, 7]. При этом на дифрактограмме образца, полученного при температуре 1300°C (рис. 3а), наблюдается более высокий фон при малых углах дифракции, по-видимому, указывающий на содержание аморфных боридных соединений или аморфного бора. В работе [18] установлено, что в процессе горячего прессования AlMgB_{14} формируется из промежуточной фазы диборида $\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{B}_2$. При этом на первой стадии происходит прямое борирование интерметаллического соединения до диборидов $\text{Al}_x\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$, тогда как при использовании отдельных порошков сначала происходит образование интерметаллического соединения Al_xMg_y , а затем борирование. В табл. 2 приведены результаты измерения содержания кислорода в исходных порошках интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ и бора. Установле-

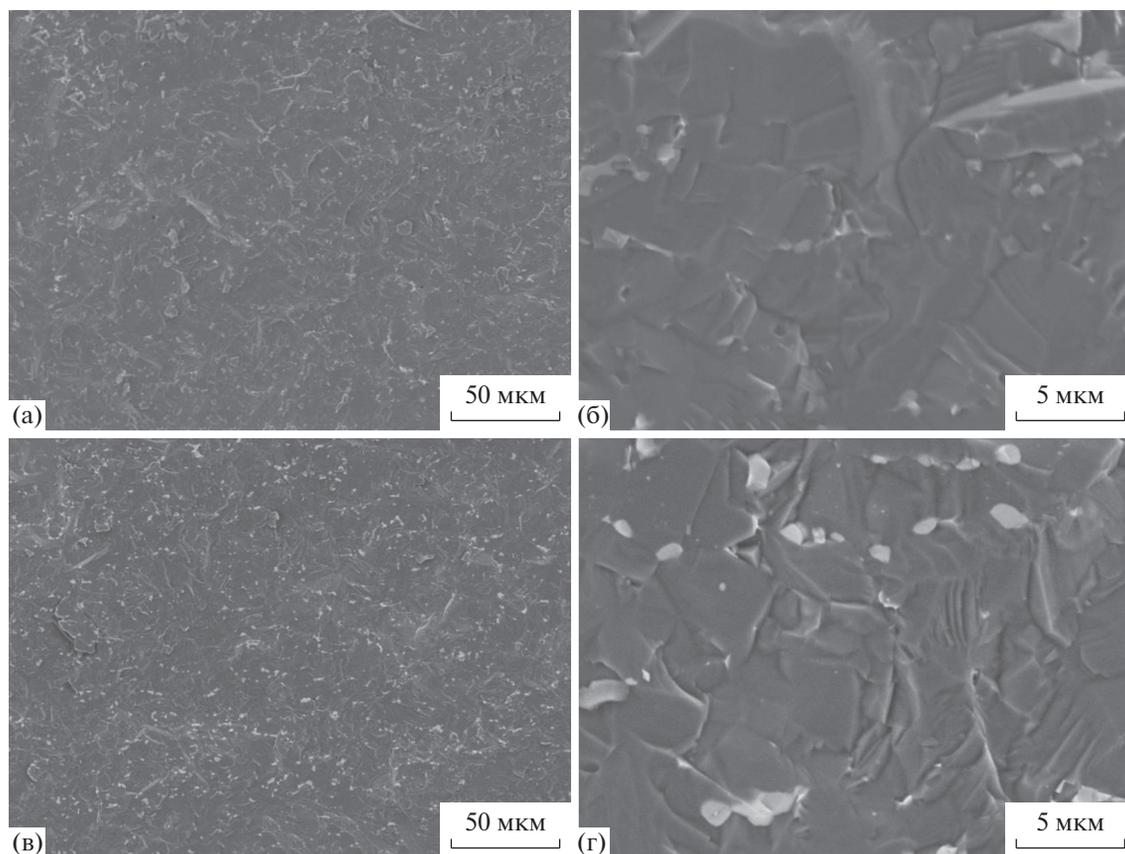


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности излома образцов, спеченных при температурах 1300 (а, б) и 1400°С (в, г).

но, что основным источником кислорода является порошок бора (1.1 мас. %). Таким образом, несмотря на равное содержание фазы AlMgB_{14} в полученных образцах керамики, обнаруженные аморфные структуры в образце, спеченном при 1300°С, могут являться источником формирования шпинели MgAl_2O_4 . В процессе искрового плазменного спекания шпинель MgAl_2O_4 формируется в результате реакции между интерметалли-

ческим сплавом Al_xMg_y и оксидной пленкой B_2O_3 на поверхности свободного бора.

Таким образом, использование интерметаллического сплава $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ в качестве исходного прекурсора имеет ряд преимуществ. Во-первых, плотность образца, полученного методом искрового плазменного спекания смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ -В при температуре 1400°С, близка к теоретической. Во-вторых, согласно результатам элементного анализа (табл. 2), $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ меньше подвержен окислению, чем отдельные порошки алюминия и магния. В-третьих, $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ не является источником кислорода, следовательно, не может служить источником формирования шпинели (при использовании отдельных порошков алюминия и магния шпинель формируется в результате реакции между оксидами алюминия и магния ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования получены материалы на основе AlMgB_{14} методом искрового плазменного спекания порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ -В. Обнаружено, что увеличение

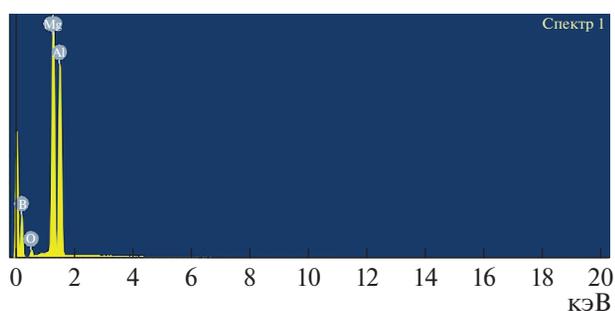


Рис. 2. Данные качественного рентгеноспектрального микроанализа образца, спеченного при температуре 1300°С.

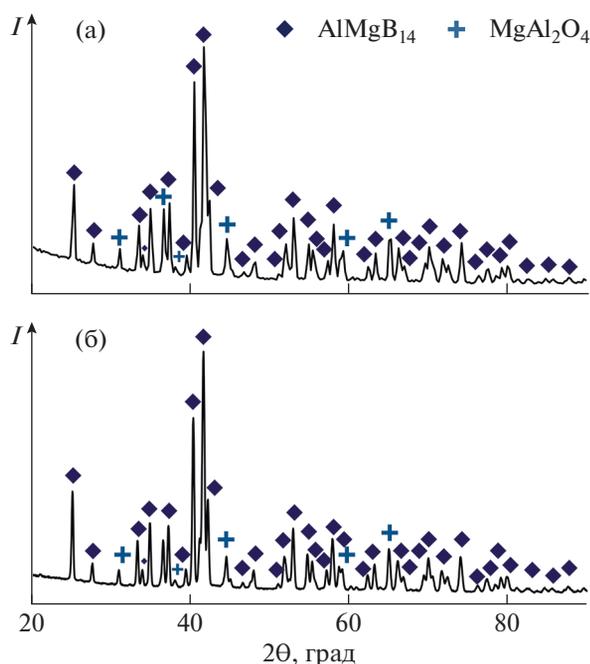


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных при температурах 1300 (а) и 1400°С (б).

температуры спекания порошковой смеси $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}\text{-B}$ от 1300 до 1400°С приводит к повышению относительной плотности (99.3%) и твердости (30.1 ГПа) образца. При этом уменьшается содержание свободного бора. Показана эффективность использования интерметаллического порошка $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ в качестве исходного прекурсора вместо отдельных порошков алюминия и магния. Порошок интерметаллического сплава меньше подвержен окислению, чем отдельные порошки алюминия и магния. Установлено, что основным источником кислорода является порошок бора. В процессе искрового плазменного спекания шпинель MgAl_2O_4 формируется в результате реакции между оксидной пленкой V_2O_3 и интерметаллидами Al_xMg_y .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10042).

Таблица 2. Результаты исследований содержания кислорода

Порошок	Содержание кислорода, мас. %
Бор	1.1
$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$	0.07

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matkovich V., Economy J. // Acta Crystallogr., Sect. B. 1970. V. 26. № 5. P. 616. <https://doi.org/10.1107/S0567740870002868>
2. Higashi I., Ito T. // J. Less Common. Metals. 1983. V. 92. № 2. P. 239. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(83\)90490-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(83)90490-3)
3. Cook B.A., Harringa J.L., Lewis T.L. et al. // Scripta Mater. 2000. V. 42. № 6. P. 597. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(99\)00400-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(99)00400-5)
4. Cook B.A., Harringa J.L., Anderegg J. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 7. P. 2296. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.007>
5. Russell A.M., Cook B.A., Harringa J.L. et al. // Scripta Mater. 2002. V. 46. № 9. P. 629. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(02\)00034-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(02)00034-9)
6. Xie Z., DeLucca V., Haber R.A. et al. // Adv. Appl. Ceram. 2017. V. 116. № 6. P. 341. <https://doi.org/10.1080/17436753.2017.1317116>
7. Kevorkijan V., Škapin S.D., Jelen M. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 2–3. P. 493. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.114>
8. Liu W., Wu Y.T., Mao S.H. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2013. V. 22. № 4. P. 983. <https://doi.org/10.1007/s11665-012-0370-5>
9. Zhuang L., Lei Y., Chen S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 328. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.127>
10. Liu W., Miao Y., Meng Q. et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2013. V. 29. № 1. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2012.12.008>
11. Nikitin P.Y., Zhukov I.A., Vorozhtsov A.B. // J. Mater. Res. Technol. 2021. V. 11. P. 687. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.044>
12. Roberts D.J., Zhao J., Munir Z.A. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2009. V. 27. № 3. P. 556. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2008.07.009>
13. Жуков И.А., Зиятдинов М.Х., Дубкова Я.А. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2018. Т. 61. № 8. С. 87. [Zhukov I.A., Ziatdinov M.K., Dubkova Y.A. et al. // Russ. Phys. J. 2018. V. 61. № 8. P. 1466.] <https://doi.org/10.1007/s11182-018-1557-5>
14. Nikitin P.Y., Zhukov I.A., Matveev A.E. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 14. P. 22733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.039>

15. *Lewis T.L., Cook B.A., Harringa J.L. et al.* // Mater. Sci. Eng., A. 2003. V. 351. № 1–2. P. 117.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00835-3](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00835-3)
16. *Li C.S., Yang F., Yan G. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 587. P. 790.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.013>
17. *Комаров В.Ф., Комарова М.В., Ворожцов А.Б. и др.* // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 10. С. 13. [*Komarov V., Komarova M.V., Vorozhtsov A.B. et al.* // Russ. Phys. J. 2013. V. 55. № 10.]
<https://doi.org/10.1007/s11182-013-9931-9>
18. *Zhukov I.A., Nikitin P.Y., Vorozhtsov A.B. et al.* // Mater. Today Comm. 2020. V. 22. P. 100848.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2019.100848>
19. *Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 8. С. 1088. [*Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Dyatlova Ya.G. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 8. P. 987.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023615080057>
20. *Шичалин О.О., Фролов К.Р., Буравлев И.Ю. и др.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1119. [*Shichalin O.O., Frolov K.R., Buravlev I.Y. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1245.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620080148>]
21. *Vorozhtsov S., Minkov L., Dammer V. et al.* // JOM. 2017. V. 69. № 12. P. 2653.
<https://doi.org/10.1007/s11837-017-2594-1>
22. *Promakhov V.V., Khmeleva M.G., Zhukov I.A. et al.* // Metals. 2019. V. 9. № 1. P. 87.
<https://doi.org/10.3390/met9010087>

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.03

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ
КЕРАМИК НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ

© 2021 г. Е. Д. Политова^{а, *}, Г. М. Калева^а, А. В. Мосунов^б, Н. В. Садовская^с,
Т. С. Ильина^д, Д. А. Киселев^д, В. В. Шварцман^е

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия
^сИнститут кристаллографии, федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН,
Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333 Россия

^дНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049 Россия

^еИнститут материаловедения, Университет Дуйсбурга-Эссена,
Университетская ул., 15, Эссен, 45141 Германия

*e-mail: politova@nifhi.ru

Поступила в редакцию 02.03.2021 г.

После доработки 12.03.2021 г.

Принята к публикации 15.03.2021 г.

Изучено влияние модифицирования по подрешеткам А и В на параметры кристаллической структуры, микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства перовскитной керамики $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$. Установлено уменьшение объема решетки и среднего размера зерен, понижение температуры полиморфного фазового перехода и температуры Кюри при повышении концентрации второго компонента. Выявлена немонотонная зависимость диэлектрических и эффективных пьезоэлектрических свойств образцов от состава, среднего размера зерен и степени текстурирования керамики.

Ключевые слова: структура перовскита, микроструктура, сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики

DOI: 10.31857/S0044457X21080237

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные материалы на основе сегнетоэлектрика со структурой перовскита ниобата калия-натрия $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ (KNN) рассматриваются как одни из наиболее перспективных бессвинцовых материалов для замены конденсаторных, пьезоэлектрических, электрокалорических и других материалов, содержащих высокотоксичный оксид свинца [1–16]. Основная проблема в применении данных материалов – это сложность получения плотной однофазной керамики методом твердофазного синтеза, которая в значительной мере определяется летучестью щелочных элементов при высоких температурах спекания [17, 18], что в итоге приводит к плохой воспроизводимости функциональных свойств керамики. К эффективным способам преодоления указанной проблемы относится модифицирование составов из области морфотропной фазовой границы (МФГ) и введение добавок с низкими температурами плавления [19, 20]. Следует отметить, что замещение катионов в подрешетках А- и В-структу-

ры перовскита влияет как на структурный (intrinsic) вклад в формирование функциональных характеристик, так и на вклад, определяемый переключением доменов (extrinsic) под действием прикладываемого электрического поля [7–10]. Для электрокалорического применения важную роль играют также величины поляризации, коэрцитивного поля, электропроводности и релаксационные свойства материалов [12].

Ранее нами выявлено улучшение пьезоэлектрических характеристик KNN-керамики при замещении катионами Ag^+ [21] и Sb^{5+} [22]. В работе [23] отмечено также улучшение электрокалорических характеристик при введении катионов La^{3+} .

В настоящей работе изучено влияние модифицирования ниобата калия-натрия по подрешеткам А- и В-структуры перовскита на параметры кристаллической структуры, микроструктуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамики системы твердых растворов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ с $x = 0-0.15$, полученных методом твердофазного

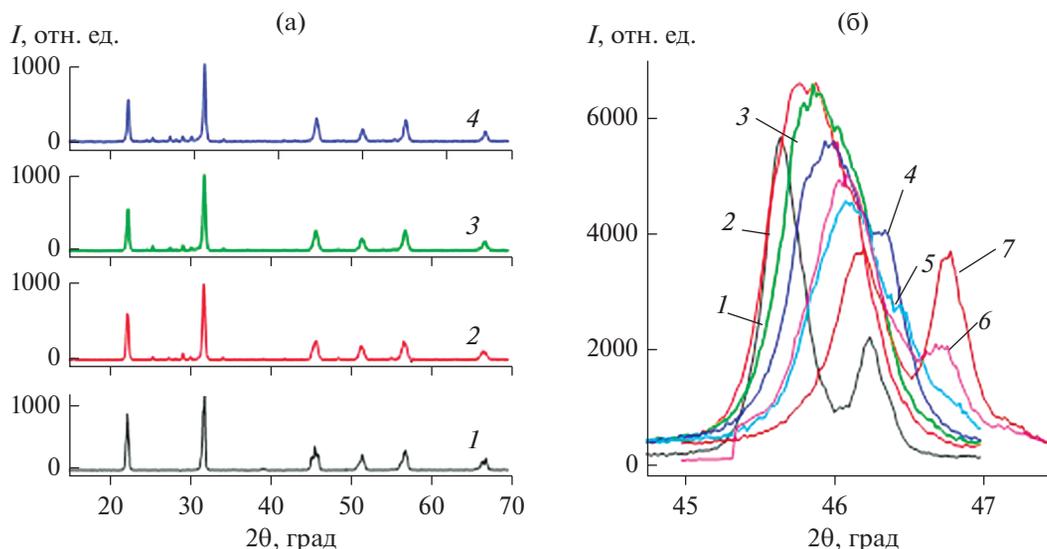


Рис. 1. Дифрактограммы образцов KNN-LAS с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), спеченных при 1423 К в течение 2 ч (а); участки дифрактограмм образцов KNN-LAS с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7) (б), спеченных при 1373 К в течение 4 ч.

синтеза. Изучено влияние состава и микроструктуры (среднего размера зерен керамик) на диэлектрические и эффективные пьезоэлектрические свойства образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ (KNN-LAS) с $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15$ получали методом твердофазного синтеза при температурах $T_1 = 1073$ К (6 ч) и $T_2 = 1223-1473$ К (2 ч). В качестве исходных реагентов использовали карбонаты K_2CO_3 , Na_2CO_3 (ч. д. а.), оксиды Nb_2O_5 (ос. ч.), La_2O_3 , Sb_2O_5 , нитрат AgNO_3 (ч.). Синтезированные при $T_1 = 1073$ К (6 ч) образцы перетирали, прессовали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм и обжигали на воздухе.

Образцы исследовали с помощью комплекса физико-химических методов. Фазовый состав и параметры кристаллической структуры керамических образцов изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА, ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$ -излучение), микроструктуру образцов – методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, JEOL YSM-7401F), диэлектрические свойства керамики – методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 А, 1 В) в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц, используя серебряные электроды, вожданные при 973 К. Доменную структуру, процессы переключения поляризации полированных образцов керамики KNN-LAS исследовали методом сило-

вой микроскопии пьезоотклика на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D (Asylum Research, США) с использованием кантиллеров марки “Asytec-02” (Asylum Research, США). Изображения доменной структуры в локальном режиме получены при приложении к кантиллеру переменного напряжения с амплитудой 5 В и частотой 27 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, однофазные керамические образцы KNN-LAS из области МФГ наиболее высокой плотности (~95%) с ромбической структурой перовскита были получены при спекании при температуре $T_2 = 1373$ К (2 ч) (рис. 1а). Исходные образцы KNN характеризуются выраженной текстурой – значительным повышением интенсивности пиков с hkl 100 в интервале углов $2\theta \sim 22^\circ-23^\circ$. Эффект текстурирования ослабляется при повышении концентрации LAS. Наблюдаемое смещение дифракционных пиков в область больших углов с увеличением x свидетельствует об уменьшении объема решетки перовскита, которое определяется комплексным замещением катионов структуры перовскита (в основном катионами La^{3+} с меньшим ионным радиусом в А-подрешетке) (рис. 1б).

Представленное на рис. 2 разложение дифракционных пиков в интервале углов $2\theta = 46^\circ-47^\circ$ свидетельствует об изменении соотношения сегнетоэлектрических (СЭ) фаз в области МФГ при введении LAS.

Микроструктуру исходных образцов KNN составляют зерна размером ~1–5 мкм с выражен-

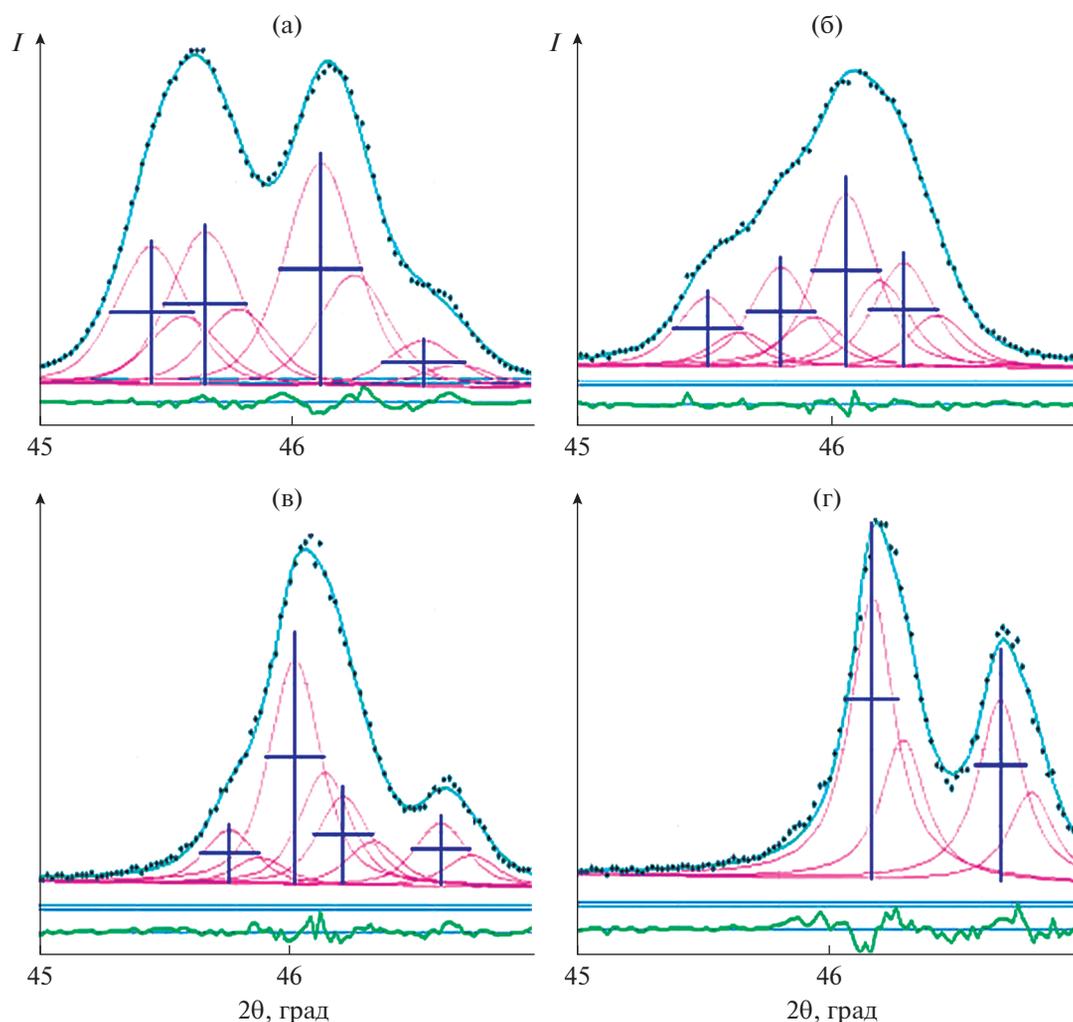


Рис. 2. Результаты разложения участков дифрактограмм образцов KNN-LAS $x = 0.0$ (а), 0.04 (б), 0.10 (в), 0.15 (г) с помощью программы ProfitVZ [24].

ными гранями прямоугольной формы. С повышением температуры обжига наблюдается небольшое увеличение среднего размера зерен. Микроструктура образцов чувствительна к катионным замещениям — при введении добавки LAS средний размер зерен уменьшился до ~ 200 нм при увеличении $x > 0.06$ (рис. 3).

При измерении диэлектрических характеристик полученных образцов керамики KNN-LAS выявлены характерные для систем на основе KNN фазовые СЭ-переходы, проявляющиеся как ступеньки диэлектрической проницаемости вблизи ~ 450 К, и пики при $T_m \sim 650$ К (рис. 4). Наблюдалось понижение температуры полиморфного фазового перехода из ромбической СЭ в тетрагональную СЭ-фазу и температуры фазового перехода из тетрагональной СЭ в кубическую параэлектрическую фазу (температуры Кюри T_C) при повышении концентрации второго компонента (рис. 5).

Наблюдались также концентрационные изменения диэлектрических параметров при комнатной температуре, указывающие на изменение величины спонтанной поляризации и электропроводности модифицированных образцов на основе KNN. В интервале концентраций $x = 0.02-0.06$ наблюдалось повышение значения диэлектрической проницаемости при комнатной температуре ϵ_{rt} . С учетом наблюдаемого понижения температуры полиморфного фазового перехода и известной корреляции величин диэлектрической проницаемости ϵ_r и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} эти результаты указывают на перспективы улучшения пьезоэлектрических параметров керамики KNN-LAS [24, 25].

На рис. 6 представлены изображения доменной структуры керамики KNN-LAS с различными значениями x . Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации LAS происходит изменение доменной структуры исследуемой кера-

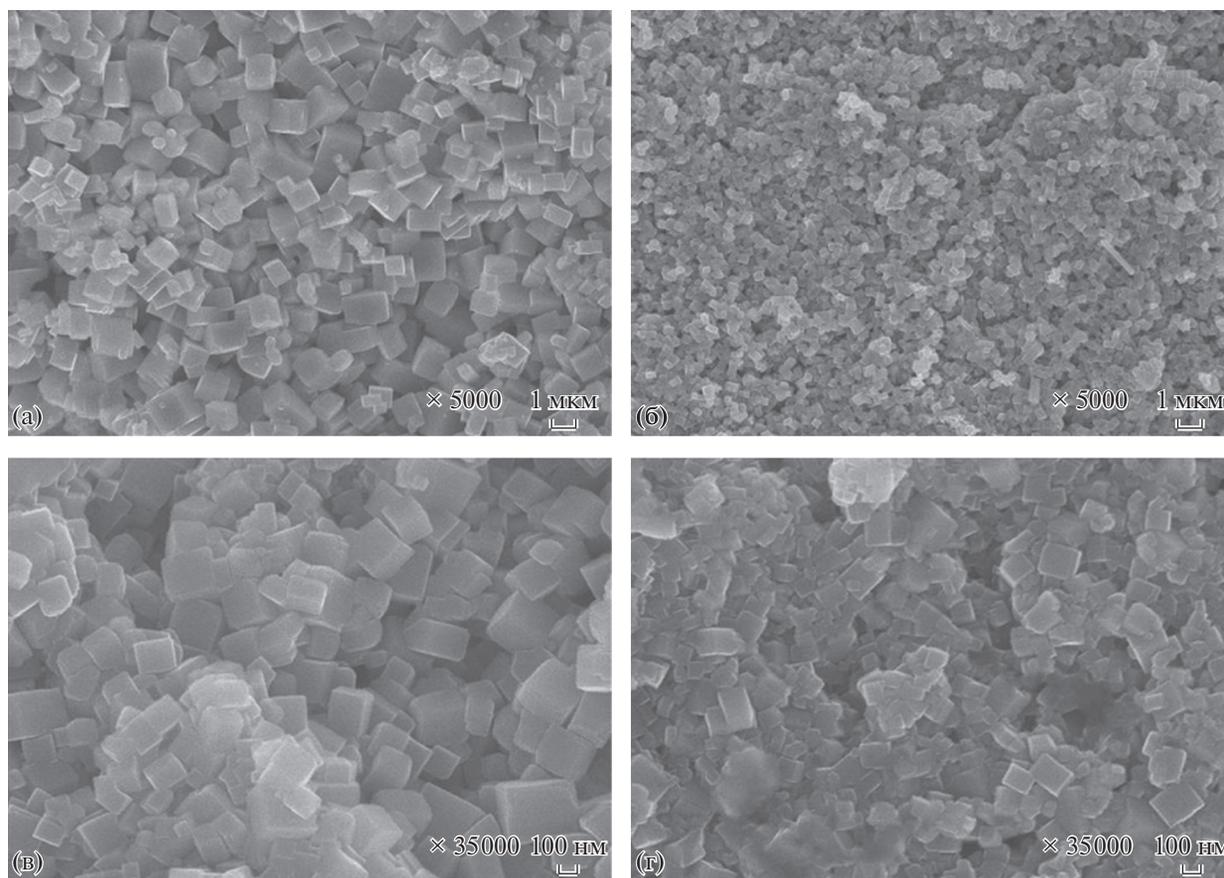


Рис. 3. Микроструктура образцов KNN-LAS с $x = 0.04$ (а), 0.08 (б), 0.10 (в) и 0.15 (г).

мики. Для состава с $x = 0$ наблюдается макродоменная структура с размером доменов 2–3 мкм (рис. 6а). Незначительное увеличение x приводит к существенному уменьшению размеров доменов до сотен нм, что свойственно для релаксорной керамики, в которой наблюдаются полярные нанодомены [26]. Помимо уменьшения размеров доменов в керамике с увеличением концентрации LAS также уменьшается величина сигнала пьезоэлектрического отклика (см. вертикальную шкалу для изображений на рис. 7), очевидно, коррелирующая со снижением величины эффекта текстурирования.

Для исследуемых составов керамики получены локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса (рис. 7), подтверждающие переключение СЭ-поляризации на наномасштабе. Наблюдается общая тенденция в уменьшении как максимального сигнала пьезоотклика, так и величины коэрцитивного напряжения (напряжения, при котором сигнал пьезоотклика равен 0) с ростом концентрации LAS. Однако для состава с $x = 0.06$ величина остаточного пьезоотклика при максимальном напряжении $U = 20$ В на 25% превосходит аналогичные значения для образцов с $x = 0.02$.

Это коррелирует с понижением температуры полиморфного фазового перехода и результатами измерений диэлектрической проницаемости. Таким образом, при повышении концентрации LAS наблюдается сжатие решетки и уменьшение среднего размера зерен, а также понижение температуры полиморфного фазового перехода, которые в совокупности определяют немонотонную зависимость диэлектрических и эффективных пьезоэлектрических свойств образцов от состава, среднего размера зерен и степени текстурирования керамики (увеличение значений ϵ_r и величины остаточного пьезоотклика для образцов с $x = 0.06$ по сравнению с данными для образцов с $x = 0.02$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования структуры и микроструктуры полученных образцов KNN-LAS и их измерения методами диэлектрической спектроскопии и силовой микроскопии пьезоотклика подтверждают перспективность использования модифицированных материалов на основе ниобата калия-натрия для разработки новых эффективных бессвинцовых материалов с пьезоэлектрическими и электрокалорическими свойствами.

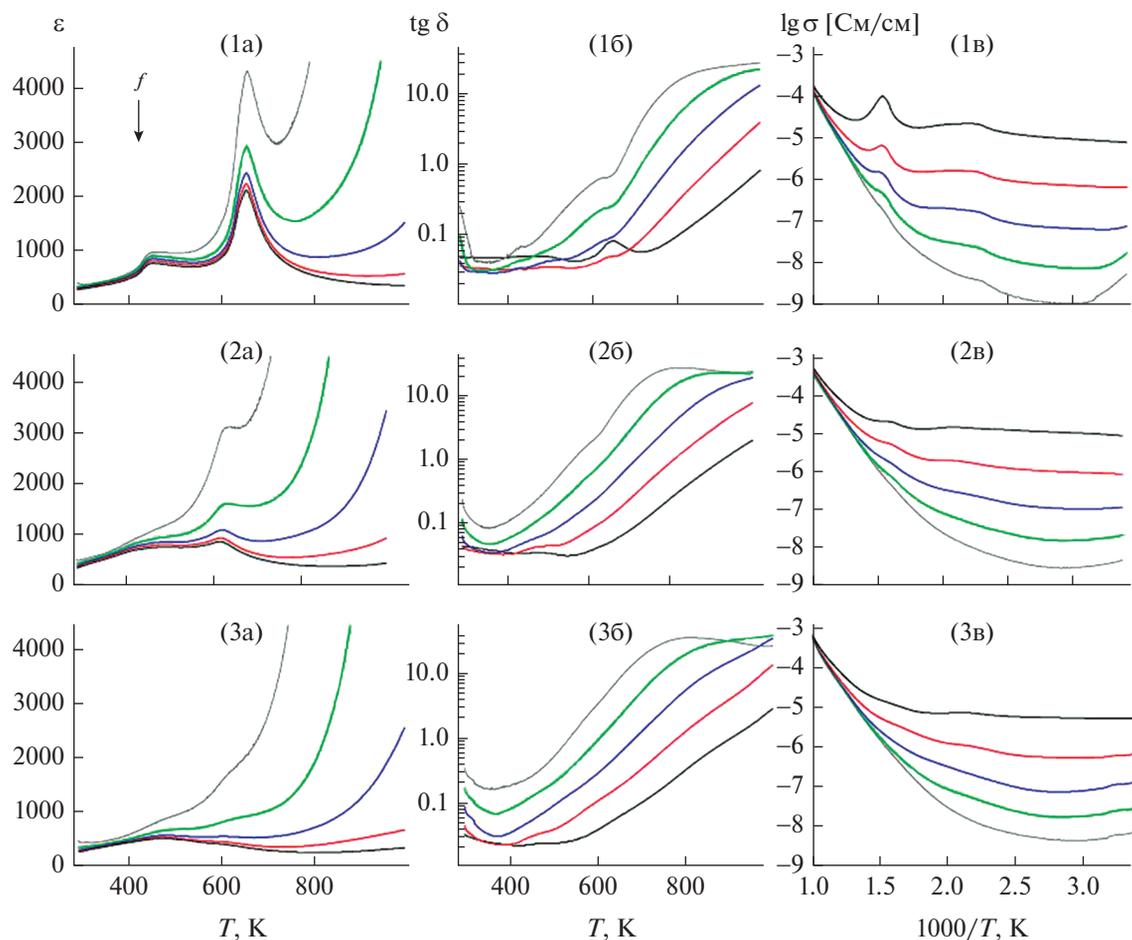


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (б) и электропроводности $\lg\sigma(1/T)$ (в) образцов KNN-LAS (1–3) с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), измеренные на частотах $f = 1$ (серые), 10 (зеленые), 100 (синие), 300 кГц (красные), 1 МГц (черные кривые).

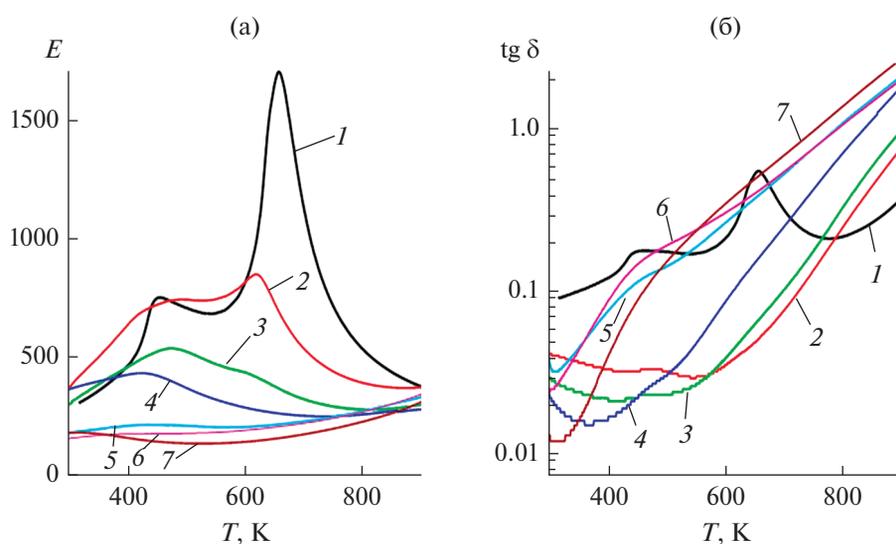


Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а) и диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (б) образцов KNN-LAS с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7), измеренные на частоте $f = 1$ МГц.

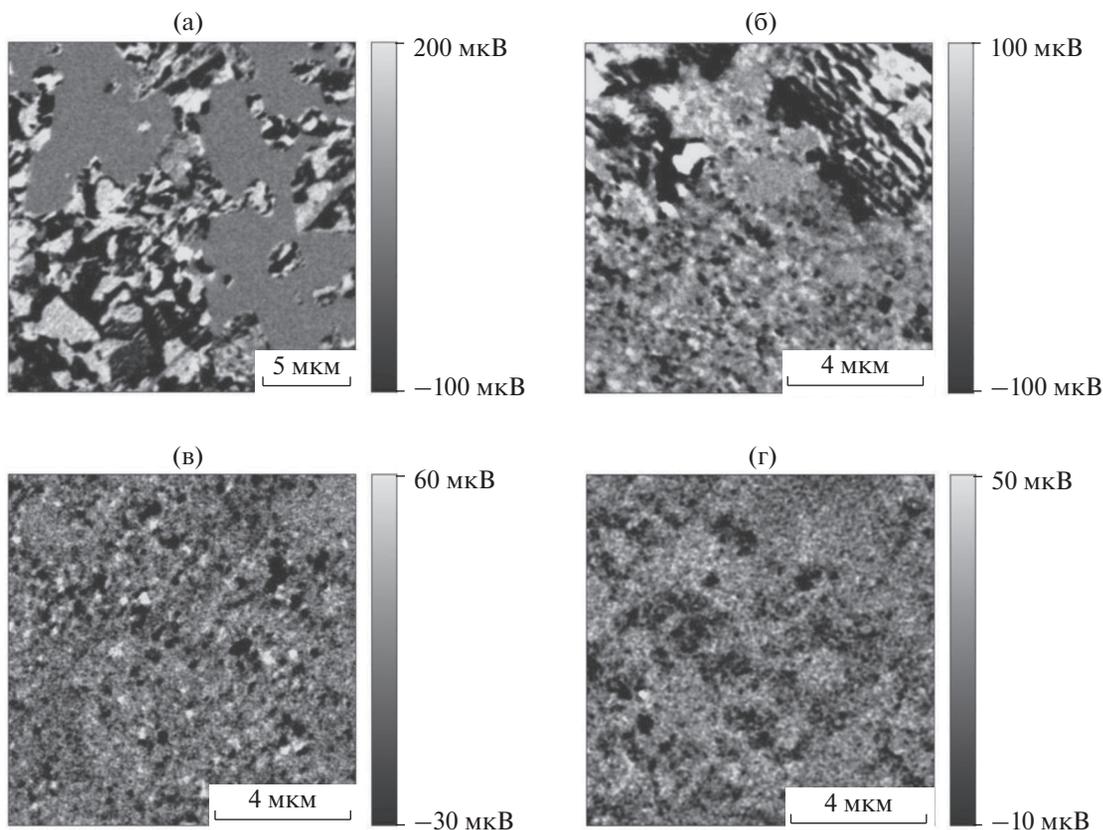


Рис. 6. Изображения доменной структуры керамики KNN-LAS с $x = 0$ (а), 0.02 (б), 0.06 (в), 0.15 (г).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 21-53-12005, 20-32-90117), госзадания Минобрнауки РФ по теме № 45.22 (AAAA-A18-118012390045-2) и

проекту № 0718-2020-0031, госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

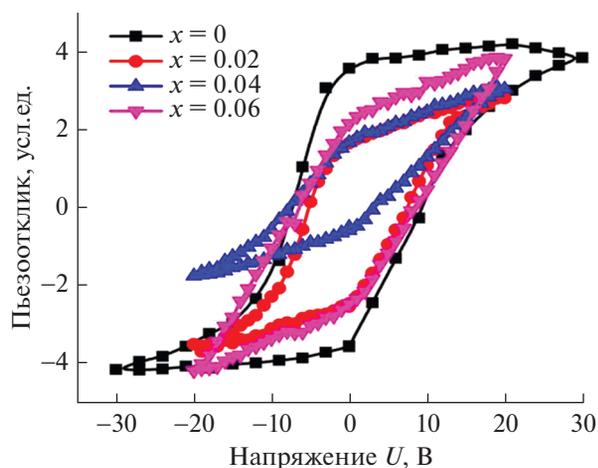


Рис. 7. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики KNN-LAS с $x = 0$, 0.02, 0.04 и 0.06.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coondoo I., Panwar N., Kholkin A. // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. Art. 1330002. <https://doi.org/10.1142/S2010135X13300028>
2. Panda P.K., Sahoo B. // Ferroelectrics. 2015. V. 474. P. 128. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.997146>
3. Rödel J., Webber K.G., Dittmer R. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35 P. 1659. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013>
4. Rödel J., Li J. // MRS Bull. 2018. V. 43. P. 576. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181>

5. *Истомин С.Я., Бер А.П., Лысков Н.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1023.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X17080013>
6. *Митрофанова А.В., Фортальнова Е.А., Сафроненко М.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 1461.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20110136>
7. *Wang K., Li J.F.* // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 1924.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201000284>
8. *Yoon M.S., Khansur N.H., Lee W.J. et al.* // Adv. Mater. Res. 2011. V. 287–290. P. 801.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.287-290.801>
9. *Suchanicz J., Smeltere I., Finder A. et al.* // Ferroelectrics. 2011. V. 424. P. 53.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2011.623927>
10. *Li J.F., Wang K., Zhu F.Y. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 3677.
<https://doi.org/10.1111/jace.12715>
11. *Wu J.G., Xiao D.Q., Zhu J.G.* // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 2559.
<https://doi.org/10.1021/cr5006809>
12. *Kumar A., Thakre A., Jeong D.Y. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 6836.
<https://doi.org/10.1039/c9tc01525f>
13. *Kutnjak Z., Rozic B., Pirc R.* Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. John Wiley & Sons, Inc., 2015.
14. *Koruza J., Rožič B., Cordoyiannis G. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. Art. 202905.
<https://doi.org/10.1063/1.4921744>
15. *Kumar R., Singh S.* // Sci. Rep. 2018. V. 8. P. 3186.
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-21305-0>
16. *Wang X., Wu J., Dkhil B. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2017. V. 110. Art. 063904.
<https://doi.org/10.1063/1.4976026>
17. *Cheng L.Q., Wang K., Yao F.Zh. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 2693.
<https://doi.org/10.1111/jace.12497>
18. *Malič B., Koruza J., Hreščak J. et al.* // Materials. 2015. V. 12. P. 8117.
<https://doi.org/10.3390/ma8125449>
19. *Xiang Lv, Jianguo Zhu, Dingquan Xiao et al.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 671.
<https://doi.org/10.1039/c9cs00432g>
20. *Nan Zhang, Ting Zheng, Jiagang Wu.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 3099.
<https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.9b03658>
21. *Politova E.D., Kaleva G.M., Golubko N.V. et al.* // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 848. Art. 012072.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012072>
22. *Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al.* // Diffusion Foundations. 2020. V. 27. P. 90.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DF.27.90>
23. *Kumar R., Kumar A., Singh S.* // Sustainable Energy Fuels. 2018. V. 2. P. 2698.
<https://doi.org/10.1039/C8SE00276B>
24. *Zhurov V.V., Ivanov S.A.* // Crystall. Rep. 1997. V. 42. P. 239.
25. *Lee H.J., Zhang Sh.* Lead-Free Piezoelectrics. N.Y.: Springer, 2012. 291 p.
https://doi.org/10.1007/978-1-4419-9598-8_9
26. *Сегалла А.Г., Нерсесов С.С., Калева Г.М. и др.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. С. 655.
<https://doi.org/10.1134/S0020168514060168>
27. *Shvartsman V.V., Lupascu D.C.* // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04952.x>