# Том 58, номер 10, 2022

Прочность и проницаемость пористого материала на основе субмикронного порошка карбида титана	
В. С. Шустов, В. А. Зеленский, А. Б. Анкудинов, А. С. Устюхин	1047
Структура, механические свойства, термическая стабильность и химическая устойчивость метастабильного твердого раствора $Ti_{1-x}Al_xN$ ( $x = 0.03-0.05$ ), сформированного в виде <i>arc</i> -PVD-покрытия на сплавах BK	
И. В. Блинков, В. С. Сергевнин, А. В. Черногор, Д. С. Белов, А. П. Демиров, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев	1053
Разработка межатомного потенциала системы Fe—Ni и оценка упругих свойств железоникелевого сплава	
М. Ю. Семенов, И. П. Королев, В. А. Панчо-Рамирес (W. A. Pancho-Ramirez)	1064
Влияние олова и титана на электрохимические свойства обогащенных литием катодных материалов	
Л. С. Печень, Е. В. Махонина, А. Е. Медведева, Ю. А. Политов, А. М. Румянцев, Ю. М. Коштял	1069
Исследование влияния размерных и поверхностных эффектов на электрофизические свойства наночастиц NiO, полученных в вакуумно-дуговом разряде	
И. В. Карпов, А. В. Ушаков, Л. Ю. Федоров, Е. А. Гончарова, М. В. Брунгардт	1079
Фазовые превращения и свойства тонких пленок феррониобата бария-неодима в интервале температур –190200°С	
А. В. Павленко, Д. В. Стрюков, К. М. Жидель, Я. Ю. Матяш	1087
Моделирование процесса охлаждения расплава Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> и продуктов его затвердевания в различных условиях	
Т. В. Бермешев, В. П. Жереб, М. П. Бундин, А. Н. Залога, А. С. Ясинский, О. В. Юшкова, Д. С. Ворошилов, Е. Ю. Подшибякина, И. Ю. Губанов, Е. В. Мазурова, А. Б. Набиулин, В. П. Ченцов, В. В. Рябов, О. В. Якивьюк	1094
Ликвационная плавка в системе LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -NaF как метод получения фторида лития	
Л. М. Делицын, Р. В. Кулумбегов, В. А. Синельщиков, О. С. Попель, М. Г. Сульман	1101
Термодинамическая оценка контроля чистоты галлия пирометрическим методом при его кристаллизационной очистке	
В. Б. Кольцов, Н. В. Березина, М. С. Михайлова, С. А. Слесарев, С. В. Ефимов, А. Д. Кирьянова, М. А. Чудакова	1111
Особенности стеклообразования и кристаллизация стекол в системе $CdO-B_2O_3-SiO_2$	
А. Ю. Колобов, Е. А. Семенова, Г. А. Сычева	1118
Микроструктура ультрамелкозернистой керамики Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –ZrO <sub>2</sub> , полученной методом двухстадийного электроимпульсного плазменного спекания	
М. С. Болдин, А. А. Попов, Г. В. Щербак, А. А. Мурашов, А. В. Нохрин, В. Н. Чувильдеев, К. Е. Сметанина, Н. Ю. Табачкова	1126
Синтез порошковых композитов на основе Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> для электроимпульсного плазменного спекания керамики	
П. В. Андреев, Л. С. Алексеева, Е. Е. Ростокина, П. Д. Дрожилкин, С. С. Балабанов, А. А. Мурашов, К. О. Каразанов	1134
Распределение фаз и нарушение ближнего порядка в наноструктурах SmS@Y2O2S и Y2O2S@SmS типа core-shell	
А. В. Сотников, В. В. Баковец, М. М. Сыроквашин, И. Ю. Филатова	1141

Структурные особенности и сорбционные свойства мезопористого углеродного материала, полученного из природного шунгита

Н. С. Сухинина, И. И. Ходос, И. И. Зверькова, А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Г. А. Емельченко	1151
Поправка	1160

\_

УДК 538.951+539.217

# ПРОЧНОСТЬ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СУБМИКРОННОГО ПОРОШКА КАРБИДА ТИТАНА

© 2022 г. В. С. Шустов<sup>1, \*</sup>, В. А. Зеленский<sup>1</sup>, А. Б. Анкудинов<sup>1</sup>, А. С. Устюхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: vshscience@mail.ru Поступила в редакцию 27.06.2022 г. После доработки 05.08.2022 г. Принята к публикации 12.08.2022 г.

Получен высокопористый материал на основе субмикронного порошка карбида титана с применением порообразователя. Установлены закономерности формирования пористой структуры в материале в зависимости от объемной доли порообразователя и температуры спекания, которые варьировались в пределах 75–85% и 1200–1500°С соответственно. Показано, что увеличение пористости материала приводит к повышению проницаемости и снижению прочности. Определено, что увеличение температуры спекания от 1200 до 1500°С позволяет получать материал с более высокой проницаемостью, при этом его прочность увеличивается при равных значениях пористости.

Ключевые слова: карбид титана, спекание, порошки, порообразователь, пористость, проницаемость, предел прочности

DOI: 10.31857/S0002337X22100128

## введение

Пористые керамические материалы находят широкое применение: для замены костных тканей, при очистке газов и нефтесодержащих сточных вод, в качестве элементов хранения энергии и т.д. [1–4].

Карбид титана обладает высокой коррозионной стойкостью, химической и электрохимической стабильностью, высокими значениями электро- и теплопроводности, а также хорошей смачиваемостью металлическими расплавами, что делает его перспективной основой для металлокерамических композитов, носителей катализаторов для химических и биохимических процессов, фильтров и т.д. [5–7].

Могіwaki Н. и др. показали возможности использования пористого ТіС в качестве нового сорбента для удаления загрязняющих веществ из воды и для твердофазной экстракции. Объектами сорбентов для пористой керамики ТіС были Pb(II), 2,4,6-трихлорфенол и перфторированные соединения. Преимуществами пористой керамики ТіС в качестве сорбента являются высокие сорбционные способности как для неорганических, так и для органических загрязнителей, возможность регенерации для повторного использования. Пористая керамика ТіС может использоваться для извлечения ценных ресурсов из окружающей среды или сточных вод (например, редких металлов) [8].

Карбид титана является сырьем для производства пористых углеродов — карбидных углеродов, получаемых химическим извлечением атомов металлов из карбидов. Они используются при изготовлении суперконденсаторов. Такой мезопористый карбидный углерод, полученный из TiC при 1500°С, демонстрирует и отличные каталитические свойства, сходные со свойствами углеродных наноматериалов [9]. Применение в качестве сырья высокопористого карбида титана позволит получать изделия необходимой формы и размеров из проницаемых углеродных материалов с мультимодальной пористостью, обладающие развитой поверхностью и высокой проницаемостью.

Пористый карбид титана используют для производства металлокерамических материалов, когда расплавленным металлом пропитывают каналы пористой керамической матрицы. Преимущество данного процесса заключается в получении материала с высоким содержанием керамики. При этом проникновению металла при пропитке часто способствует технологическое внешнее давление. Карбид титана выгодно отличается высокой смачиваемостью некоторыми металлами. В этом случае металлокерамические материалы могут быть получены за счет действия капиллярных сил [10].



Рис. 1. РЭМ-изображение порошка карбида титана.

Особое внимание уделяется возможности создания пористого материала с заданной структурой. Контроль пористости (объемной доли, размера и геометрии пористого пространства) имеет решающее значение для придания конкретных свойств конечному материала.

В данной работе синтезировали пористый материал из порошка карбида титана с применением временного порообразователя. Данный метод позволяет контролировать пористую структуру материала за счет подбора размера частиц порошка карбида титана, порообразователя, условий формования и спекания.

Целью работы являлось установление закономерностей формирования пористой структуры материала в зависимости от объемной доли порообразователя и температуры спекания, а также определение влияния этих параметров на пористость, проницаемость и механическую прочность синтезированных высокопористых образцов.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование пористой структуры в материале проводилось посредством добавления к порошку карбида титана временного порообразователя, который полностью удалялся на начальной стадии термообработки. Использовали порошок карбида титана со средним размером частиц 500 нм, полученный гидриднокальциевым методом [11]. Частицы имеют форму, близкую к кубической, со скругленными ребрами (рис. 1). В качестве порообразователя использовали порошок бикарбоната аммония NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> с размером частиц 50–125 мкм.

Порошковые смеси для прессования образцов готовили смешением порошка карбида титана с порообразователем в смесителе С 2.0. Объемное содержание последнего составляло 75, 80 и 85%. Такое содержание порообразователя обеспечивает формирование проницаемой пористой структуры в материале, обладающей достаточной прочностью [12].

Образцы для исследования пористой структуры и проницаемости получали методом спекания спрессованных заготовок. Одноосное одностороннее прессование шихт выполняли на гидравлическом прессе Knuth в разъемной матрице диаметром 13.6 мм. Давление прессования составляло 300 МПа. Получали образцы в виде таблеток высотой около 7 мм. Для удаления порообразователя прессовки нагревали в аргоне за 90 мин до 100°С и выдерживали при этой температуре в течение 10 мин. При этом происходил полный пиролиз бикарбоната аммония по реакции  $NH_4HCO_3 = NH_+CO_2 + H_2O$  с удалением образовавшихся газообразных продуктов. Окончательное спекание выполнялось в вакууме не ниже 10<sup>-2</sup> Па при температурах 1200, 1300, 1400 и 1500°С. Скорость нагрева составляла 10°С/мин, выдержка при максимальной температуре – 150 мин.

Для механических испытаний изготавливали образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размером 40 × 4 × 4 мм. Режимы прессования и спекания были такими же, как для цилиндрических образцов.

Морфологию поверхности пористого материала исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega3 Tescan в режиме вторичных электронов. Фазовый состав полученной пористой керамики определяли методом рентгеновской дифракции на установке "Дифрей 401".

Открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания. Проницаемость полученных образцов пористой керамики измеряли по методике, основанной на законе Дарси, пропуская под давлением дистиллированную воду при комнатной температуре. Перепад давления на тестируемом образце изменялся в пределах от 0 до 0.02 МПа.

Предел прочности на изгиб определяли методом трехточечного изгиба на базе 10 мм при скорости нагружения 1 мм/мин на установке Instron 3382.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пористость полученных материалов в зависимости от температуры спекания и объемной доли порообразователя представлена на рис. 2. При температуре спекания 1200°С пористость близка к значению объемной доли порообразователя в исходной смеси. На образцах, изготовленных из смесей, содержащих 75 и 80 об. % порообразователя, пористость немного выше этих значений, что объясняется сохранением большей части межчастичных пор после спекания. С увеличением температуры спекания до 1500°С пористость образцов уменьшается на 7.1–8.5%. Практически все поры в полученных материалах открытые.



**Рис. 2.** Зависимости пористости образцов из порошка карбида титана от температуры спекания при содержании 75, 80 и 85 об. % порообразователя в исходной смеси.

Наблюдаемое уменьшение пористости коррелирует с температурной зависимостью объемной усадки спеченных образцов (рис. 3).

Структура. Рентгенофазовый анализ выявил наличие однофазной структуры при всех исследуемых температурах спекания. На рентгенограммах обнаруживаются только пики карбида титана. Для примера на рис. 4 представлена рентгенограмма спеченного при 1500°С материала.



**Рис. 3.** Зависимости объемной усадки образцов из порошка карбида титана от температуры спекания при содержании 75, 80 и 85 об. % порообразователя в исходной смеси.

На рис. 5 представлено РЭМ-изображение пористой структуры спеченного карбида титана с объемным содержанием порообразователя 80% в исходной смеси. Структура пор, сформированная в материале временным порообразователем, на первый взгляд, одинакова при всех температурах спекания. Однако при исследовании морфологии поверхности пор спеченного при различных температурах материала наблюдаются существенные отличия.



Рис. 4. Рентгенограмма образца, спеченного при 1500°С.



Рис. 5. РЭМ-изображения пористой структуры образцов ТіС, спеченных при 1200 (а) и 1500°С (б).



Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности пор керамики ТіС, спеченной при 1200 (а), 1300 (б), 1400 (в) и 1500°С (г).

Динамику изменения поверхности пор материала с увеличением температуры спекания от 1200 до 1500°С можно наблюдать на рис. 6. При 1200°С за счет диффузии лишь немного увеличилась область контакта между частицами, а сами частицы при этом сохранили свою форму. При 1500°С значительно увеличилась площадь контакта между частицами, произошло их взаимное сплавление с потерей первоначальной формы и сглаживание поверхности пор.

Механические свойства. Результаты испытания образцов пористой керамики на прочность представлены на рис. 7. Образцы, спеченные при 1200°С, обладали недостаточной прочностью, поэтому испытания на них не проводились. Предел прочности уменьшается с ростом пористости образцов. С повышением температуры спекания увеличивается прочность материала при равных значе-



**Рис.** 7. Зависимости предела прочности от пористости материала для образцов, спеченных при 1300, 1400 и 1500°С.



Рис. 8. Проницаемость полученных материалов в зависимости от объемной доли порообразователя для разных температур спекания.

ниях пористости, что является следствием увеличения степени спекания частиц друг с другом.

Проницаемость. Для каждой из исследуемых температур спекания наблюдается рост проницаемости с увеличением объемной доли порообразователя в исходной смеси порошков (рис. 8). Как отмечалось выше, пористость материала уменьшается с повышением температуры спекания, вследствие чего объем порового пространства, по которому может проходить жидкость сквозь материал, также должен уменьшаться. Однако наблюдалось увеличение проницаемости. Такой результат может быть связан с тем. что происходит сглаживание поверхности пор, приводящее к уменьшению сопротивления течению жидкости. Вероятно, также происходит интегральное увеличение площади проходов (окон) между порами за счет диффузионных процессов при спекании. Это явление требует дальнейшего изучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спеканием в вакууме получен материал с пористостью 66.5—84.0% из порошка карбида титана с применением бикарбоната аммония в качестве порообразователя. При температуре спекания 1200°С пористость материала имеет значения, близкие к объемной доли порообразователя. С увеличением температуры спекания до 1500°С пористость образцов уменьшается на 7.1–8.5%, при этом в материале основную часть составляют открытые поры.

Увеличение объемной доли порообразователя при синтезе материала приводит к повышению проницаемости. Максимальное значение проницаемости  $11 \times 10^{-12}$  м<sup>2</sup> достигнуто на образце с содержанием порообразователя 85 об. %, спеченном при температуре 1500°С.

Повышение температуры спекания приводит к увеличению прочности материала при равных значениях пористости, что является следствием увеличения степени спекания частиц друг с другом.

# БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00748 (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фадеева И.В., Рыжов А.П., Титов Д.Д., Филиппов Я.Ю., Тютькова Ю.Б., Давыдова Г.А., Баринов С.М. Керамика из барийзамещенных трикальцийфосфатов // Неорган. материалы. 2022. T. 58. № 3. C. 333–340.

https://doi.org/10.31857/S0002337X22030034

- 2. Wang J.W., Li N.X., Li Z.R., Wang J.R., Xu X., Chen C.S. Preparation and Gas Separation Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) Membranes Supported on Silicon Nitride Ceramic Hollow Fibers // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 8949–8954. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.153
- 3. Yu L., Kanezashi M., Nagasawa H., Tsuru T. Phase Inversion/Sintering-Induced Porous Ceramic Microsheet Membranes for High-Quality Separation of Oily Wastewater // J. Membrane Sci. 2020. V. 595. P. 117477. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117477
- 4. Chang Y., Sun X., Ma M., Mu C., Li P., Li L., Li M., Nie A., Xiang J., Zhao Z., He J., Wen F., Liu Z., Tian Y. Application of Hard Ceramic Materials  $B_4C$  in Energy Storage: Design B<sub>4</sub>C@C Core-Shell Nanoparticles as Electrodes for Flexible All-Solid-State Micro-Supercapacitors with Ultrahigh Cyclability // Nano Energy. 2020. V. 75. P. 104947. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104947
- 5. Shi Y., Zheng D., Zhang X., Lv K., Wang F., Dong B., Wang S., Yang C., Li J., Yang F., Hao L.Y., Yin L., Xu X., Xian Y., Agathopoulos S. Self-Supported Ceramic Electrode of 1T-2H MoS<sub>2</sub> Grown on the TiC Membrane for Hydrogen Production // Chem. Mater. 2021. V. 33. № 15. P. 6217-6226. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c01965

6. Mao H., Shen F., Zhang Y., Wang J., Cui K., Wang H.,

Lv T., Fu T., Tan T. Microstructure and Mechanical Properties of Carbide Reinforced TiC-Based Ultra-High Temperature Ceramics: a Review // Coatings.

2021. V. 11. Nº 12. P. 1444.

https://doi.org/10.3390/coatings11121444

- 7. Popovska N., Streitwieser D.A., Xu C., Gerhard H. Paper Derived Biomorphic Porous Titanium Carbide and Titanium Oxide Ceramics Produced by Chemical Vapor Infiltration and Reaction (CVI-R) // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. № 6. P. 829-836. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.007
- 8. Moriwaki H., Kitajima S., Shirai K., Kiguchi K., Yamada O. Application of the Powder of Porous Titanium Carbide Ceramics to a Reusable Adsorbent for Environmental Pollutants // J. Hazard. Mater. 2011. V. 185. № 2-3. P. 725-731.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.079

- 9. Christians H., Brunnengräber K., Gläsel J., Etzold B.J. Mesoporous and Crystalline Carbide-Derived Carbons: Towards a General Correlation on Synthesis Temperature and Precursor Structure Influence // Carbon. 2021. V. 175. P. 215-222. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.003
- 10. Muscat D., Drew R.A.L. Modeling the Infiltration Kinetics of Molten Aluminum into Porous Titanium Carbide // Metall. Mater. Trans. A. 1994. V. 25. № 11. P. 2357–2370. https://doi.org/10.1007/BF02648856
- 11. Alymov M.I., Shustov V.S., Kasimtsev A.V., Zhigunov V.V., Ankudinov A.B., Zelenskii V.A. Synthesis of Titanium Carbide Nanopowders and Production of Porous Materials on Their Basis // Nanotechnol. Russ. 2011. V. 6. № 1. P. 130–136.

https://doi.org/10.1134/S1995078011010022

12. Gnedovets A.G., Zelensky V.A., Ankudinov A.B., Shustov V.S., Alymov M.I. Highly Porous, Hierarchically Structured Nickel Nanomaterials Consolidated by Powder Metallurgy Methods // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 1942. № 1. P. 012019. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1942/1/012019

УДК 621.793.18

# СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАСТАБИЛЬНОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА Ті<sub>1 – x</sub>Al<sub>x</sub>N (x = 0.03–0.05), СФОРМИРОВАННОГО В ВИДЕ *arc*-PVD-ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ ВК

© 2022 г. И. В. Блинков<sup>1,</sup> \*, В. С. Сергевнин<sup>1</sup>, А. В. Черногор<sup>1</sup>, Д. С. Белов<sup>1</sup>, А. П. Демиров<sup>1</sup>, Ф. В. Кирюханцев-Корнеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия \*e-mail: biv@misis.ru Поступила в редакцию 23.05.2022 г. После доработки 28.06.2022 г. Принята к публикации 05.07.2022 г.

Проведены сравнительные исследования химической и термической устойчивости, а также механических свойств *arc*-PVD-покрытий TiN и Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N. При нагреве покрытий в вакууме до 600 и 700°С происходят рост размеров OKP, уменьшение значений двухосных макронапряжений, периодов решетки, микродеформаций, что определяется термически активируемыми процессами восстановления структуры, обусловленного аннигиляцией дефектов, возникающих при формировании покрытий. В покрытии Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N релаксация напряжений осуществляется более интенсивно, что связано с большей плотностью дефектов. При 700°С происходит спинодальный распад твердого раствора Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N на TiN и AlN (ГЦК). В отличие от покрытия TiN твердость, параметры  $H^3/E^2$  и H/E Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N с ростом температуры отжига до 700°С практически не изменяются, что определяется дисперсионным упрочнением в результате спинодального распада. В кислотной и щелочной средах поведение покрытий однотипно, при этом Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N проявляет несколько бо́льшую стойкость к окислению на воздухе при 550°С.

**Ключевые слова:** нитриды, твердость, термическая стабильность, спинодальный распад, *arc*-PVD **DOI:** 10.31857/S0002337X22100037

## введение

В равновесных условиях растворимость AlN в TiN в твердом состоянии крайне ограничена и составляет менее 2 ат. % при 1000°С [1]. Авторам [2–4] удалось в виде покрытий получить однофазные ГЦК-нитриды Ti<sub>1 – x</sub>Al<sub>x</sub>N с  $x \sim 0.4$  и x < 0.6-0.7 соответственно магнетронным распылением и вакуумно-дуговым испарением при температурах подложки 500 и 400–500°С.

Покрытия Ti–Al–N обладают стойкостью к окислению вплоть до 750–800°С против 500–550°С, характерных для TiN<sub>x</sub>. В результате окисления на поверхности образуется плотный адгезионный слой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, который защищает покрытия от дальнейшего окисления. При этом покрытия Ti–Al–N характеризуются высокой твердостью – до 37 ГПа, которая сохраняется при температурах отжига до 950°С, что указывает на их повышенную стабильность по сравнению с покрытиями Ti–N и Ti(C,N) [5, 6].

Свойства покрытий TiAlN зависят от их химического состава, условий осаждения, в частности, отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку [4, 7]. Исследование свойств покрытий  $Ti_{1 - x}Al_xN$  показало перспективность их использования для самых различных функциональных назначений, в том числе и для упрочнения режущего инструмента [8, 9].

Наиболее широко используются покрытия этой системы с содержанием Al от 20 до 60–70 ат. %, поскольку твердость возрастает с ростом концентрации этого компонента. При этом эксплуатационные возможности данных покрытий ограничены из-за высокой склонности к хрупкому разрушению, что ограничивает применение режущего инструмента на операциях прерывистого резания [10–12].

В работах [13, 14] исследованы возможности упрочнения твердосплавного режущего инструмента покрытиями Ti–Al–N с содержанием алюминия 3–5 ат. %. Увеличение вязкости таких покрытий по сравнению с покрытиями, содержащими от 20 и выше ат. % алюминия, при некотором снижении твердости расширяет область использования режущего инструмента на операции как непрерывного (точение), так и прерывистого резания (фрезерование, строгание). Данный вывод был подтвержден стойкостными испытаниями твердосплавного режущего инструмента WC–Со (6 мас. %), упрочненного покрытием Ti–Al–N с содержанием алюминия ~3 ат. %, при фрезеровании сплава ЭИ 698-ВД, при точении стали 45 и серого чугуна.

В настоящей работе продолжено изучение функциональных возможностей покрытия Ti–Al–N с содержанием алюминия ~3 ат. %, их термической и химической устойчивости в сравнении с покрытиями TiN.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нанесения покрытий Ti<sub>0 97</sub>Al<sub>0 03</sub>N и TiN применяли установку ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления с тремя испаряемыми катодами, оснащенную сепараторами капельной фазы, аналогичную используемой в работе [15] за исключением того, что в данном исследовании для осаждения покрытий использовались соответственно катоды из сплава Ti-Al (6 ат. %) и из титана (BT1). В качестве реакционного газа применялся азот марки ВЧ6.0. Парциальное давление азота  $(p_{N_2})$  поддерживалось на уровне 0.5 Па. Время осаждения составляло 60 мин, толщина покрытий – 4–4.5 мкм. В качестве подложек были использованы твердосплавные пластины ВК6 и ВК8. Потенциал смещения ( $U_s$ ) на подложке был –120 В при токе дуги, испаряющей материал катода, ~120 А.

Морфологию и состав покрытий изучали с применением растрового электронного микроскопа JSM-7600F с приставкой для энергодисперсионной спектрометрии JED-2300F (JEOL, Япония). Для определения фазового состава покрытия использовали дифрактометр Ultima 4 (Rigaku, Япония): излучение СоК<sub>α</sub>, графитовый монохроматор на дифрагированном пучке в асимметричной геометрии (угол между падающим лучом и поверхностью образца составлял  $\alpha = 5^{\circ}$ ). Количественный фазовый анализ выполнялся с использованием метода Ритвельда. Для определения размера областей когерентного рассеяния (OKP) (D) по методу Селякова–Шеррера [16] ( $D = K\lambda/\beta \cos\theta$ , где K – коэффициент формы частиц (K = 0.9 для сферических частиц), λ – длина волны рентге-новского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах и в единицах 2 $\theta$ ),  $\theta$  – угол дифракции (брэгговский угол)), величины микродеформаций решетки (ε), параметров решетки TiN и Ti<sub>0 97</sub>Al<sub>0 03</sub>N выполнялась съемка отражений 111 и 222 в симметричной геометрии.

Выделение физического уширения проводилось совместной аппроксимацией двух порядков отражений эталона и образца псевдофункциями Фойгта. В качестве эталона использовался порошок мелкозернистого германия (10–20 мкм).

Химический состав и энергия связи элементов фаз покрытия были исследованы на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (**РФЭС**) PHI 5500 ESCA (Perkin-Elmer, США). Для проведения структурных исследований покрытий применялся просвечивающий электронный микроскоп (**ПЭМ**) JEM 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония).

Твердость (H), модуль упругости (E), относительную работу пластической (*W*<sub>p</sub>) и упругой деформации (W<sub>e</sub>) покрытий определяли методом измерительного индентирования при малых нагрузках (Оливера и Фарра), который осуществляли на микроиндентометре MicroHardnessTester (CSM Instruments, Швейцария). Индентирование проводили в динамическом режиме при постоянно возрастающей нагрузке с шагом 10 мН до максимального значения 200 мН. Результаты измерения, представленные в виде графических зависимостей твердости-модуль упругости от глубины проникновения индентора, давали возможность определить значения физико-механических характеристик на глубине проникновения индентора, соответствующей порядка 10% от толщины покрытия согласно требованиям стандарта [17].

Для определения термической стабильности покрытий проводился отжиг в вакууме ( $5 \times 10^{-3}$  Па) в алундовых тиглях при температурах 400, 500, 600°С для TiN и 500, 600, 700°С для Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N в течение 1 ч с последующим анализом морфологии, фазового состава и характеристик структуры.

Для изучения распределения элементного состава покрытий по толщине слоя после проведения окислительного отжига при анализе жаростойкости использовали метод высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES/BOЭCTP) [18]. Исследования проводили на приборе Profiler 2 (HoribaJobinYvon, Франция). Разрешение по концентрации химических элементов, содержащихся в покрытии, составляло 0.01 ат. %, разрешение по глубине исследуемого слоя не менее 20 нм.

Испытания на стойкость покрытий TiN и Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N в кислотной и щелочной средах были осуществлены с помощью измерения потенциала динамической поляризации по ГОСТ 9.914–91 со скоростью развертки потенциала 0.2 мB/с при 25°C. Анодные поляризационные кривые снимались после достижения стационарных потенциалов образцов. Электрохимическое поведение по-крытий исследовалось с использованием потенциостата IPC-ProMF



Рис. 1. РЭМ-изображения покрытий TiN (а) и  $Ti_{0.97}AI_{0.03}N$  (б) на подложках из твердых сплавов.



**Рис. 2.** Морфология поверхности покрытия TiN после отжига при t = 400 (a), 500 (б), 600°С (в).

Поскольку возможное применение данных покрытий связано с упрочнением режущего инструмента, эксплуатация которого в ряде случаев предусматривает применение смазочно-охлаждающих жидкостей, обладающих различным pH (2.5–10), в качестве коррозионно-активной среды использовали растворы следующих составов: I – 100 см<sup>3</sup> (20 г FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O + 5%-ная HNO<sub>3</sub>) + 19 г/см<sup>3</sup> HCl; II – 0.12 г/л NaOH. Раствор I содержит сильные окислители (Fe<sup>3+</sup> и азотную кислоту), оказывающие пассивирующее действие, и активирующие анионы Cl<sup>-</sup>, необходимые для активации поверхности при изучении склонности покрытий к питтинговой коррозии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения поверхности всех полученных образцов сплавов ВК6 и ВК8 с покрытиями TiN и TiAlN представлены на рис. 1. Она имеет "ячеистую" структуру, обычную для *arc*-PVD-покрытий

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

и связанную с повторением ими рельефа поверхности подложки после газоабразивной обработки. Шероховатость покрытий характеризуется значением параметра  $R_a$  порядка 0.1 мкм, на поверхности наблюдается относительно небольшое количество капельной фазы. Морфология покрытий не зависела от материала используемой подложки.

Исследования по термостабильности структуры и состава покрытий показали, что в процессе отжига морфология покрытий не претерпевает существенных изменений (рис. 2, 3).

Микроструктура покрытия TiN до и после термической обработки имеет плотное столбчатое строение (рис. 4) со средним диаметром столбцов до отжига ~70 нм. После отжига при 600°С он увеличился до ~120 нм. В случае покрытия  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$ средний диаметр столбцов до отжига составлял ~100 нм. После отжига при 700°С в покрытии образуется мелкозернистая структура, состоящая из зерен со средним размером ~40 нм (рис. 5).

1055



**Рис. 3.** Морфология поверхности покрытия  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  после отжига t = 500 (a), 600 (б), 700°С (в).



Рис. 4. ПЭМ-изображения покрытия TiN до (а, в), после отжига при 600°С (б, г).

При анализе электронограмм покрытий TiN и  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  (рис. 6а, 7а) установлено, что до отжига в их составе присутствует одна фаза — TiN со структурой *B*1—NaCl. Этот же состав сохраняется в покрытии TiN после отжига при 600°C (рис. 6б). При этом наблюдается текстурированность исходных покрытий, выражающаяся в неоднородности интенсивности дифракционных колец и сохраняющаяся после отжига. После отжига при 700°С на электронограммах покрытия  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  наряду с дифракционными линиями, характерными для фазы TiN (*B*1), были обнаружены линии, соответствующие AlN с ГЦК-решеткой (рис. 76) [19]. Появление нитрида алюминия свидетельствует о спинодальном распаде метастабильного твердого раствора Ti–Al–N. Этот эф-



**Рис. 5.** ПЭМ-изображения покрытия Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N до (а, в), после отжига при 700°С (б, г).



Рис. 6. Электронограммы образцов с покрытием TiN до (а) и после (б) отжига при 600°С.

фект описан в литературе для покрытий  $Ti_{1-x}Al_xN$  с большим содержанием алюминия [20, 21]. Кроме того, в данном покрытии после отжига, судя по характеру электроннограмм, пропадают признаки

наличия текстуры, присущие как покрытию TiN, так и исходному образцу покрытия TiAlN.

Как следует из исследований характеристик субструктуры, макронапряжений и физикомеха-



**Рис.** 7. Электронограммы образцов с покрытием  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  до (а) и после (б) отжига при 700°С.

нических свойств покрытий TiN и Ti<sub>0 97</sub>Al<sub>0 03</sub>N (табл. 1, 2), исходные образцы имеют большие значения двухосных сжимающих напряжений (σ): -2.2 и -3.7 ГПа соответственно. Их значения уменьшаются после отжига. По мнению ряда исследователей [22, 23], это уменьшение связано с активируемыми термически процессами пластической деформации и восстановлением структуры, обусловленной аннигиляцией дефектов, возникающих при формировании покрытий и являющихся причиной появления в них структурной составляющей макронапряжений [24, 25]. При этом следует отметить, что в покрытии Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N peлаксация напряжений происходит более интенсивно, т. к. плотность дефектов в нем значительно выше. Об этом можно судить по величинам микродеформаций (є), природа которых определяется концентрационными неоднородностями в объеме кристаллита и наличием дислокаций [26]. О восстановлении структуры покрытий обоих составов свидетельствует также уменьшение периодов их решеток. Одновременно с изменением структурных характеристик происходит изменение твердости покрытий, а также показателей  $H^3/E^2$  и H/E, определяющих их сопротивление пластической и упругой деформациям [27]. Для покрытия TiN их значения уменьшаются, что объясняется процессом восстановления с аннигиляцией возникших при осаждении дефектов и рекристаллизацией. Для покрытия Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N значения твердости практически сохраняются, как и параметров  $H^3/E^2$  и H/E, что определяется дисперсионным упрочнением в результате спинодального распада [20, 28].

Стойкость покрытий к воздействию кислотной и щелочной сред определялась в процессе электрохимических испытаний. Анодные поляризационные кривые, снятые в кислотной среде (рис. 8a), характеризуются наличием активационных пиков. Активационный пик для покрытия TiN наблюдается в пределах потенциала от 0 до 650 мВ, покрытие в пассивном состоянии находится в пределах

Температура отжига, °С	До отжига	400	500	600
Размер ОКР ( <i>D</i> ), нм	$48 \pm 4$	54 ± 3	59 ± 2	67 ± 3
Период решетки (а), Å	$4.2478 \pm 0.0013$	$4.2450 \pm 0.0004$	$4.2446 \pm 0.0002$	$4.2441 \pm 0.0009$
Микродеформации (ε), %	$0.15\pm0.02$	$0.12 \pm 0.01$	$0.09\pm0.01$	$0.07\pm0.02$
Макронапряжения (σ), ГПа	-2.2	-2.1	-1.8	-1.6
Твердость (Н), ГПа	$25.1 \pm 1.0$	$24.5\pm1.0$	$22.6\pm0.9$	$17.7\pm0.8$
Модуль Юнга (Е), ГПа	$441 \pm 18$	423 ± 17	399 ± 16	$345 \pm 14$
$H^3/E^2$ , ГПа	0.08	0.08	0.07	0.05
H/E	0.06	0.06	0.06	0.05

Таблица 1. Характеристики субструктуры и физико-механические свойства покрытия TiN до и после термической обработки

Температура отжига, °С	До отжига	500	600	700
Размер ОКР ( <i>D</i> ), нм	16 ± 2	17 ± 1	19 ± 2	$19.5 \pm 2$
Период решетки (a), Å	$4.2386 \pm 0.0003$	$4.2366 \pm 0.0002$	$4.2321 \pm 0.0002$	$4.2306 \pm 0.0002$
Микродеформации (ε), %	$0.6 \pm 0.1$	$0.6 \pm 0.1$	$0.4 \pm 0.2$	$0.1\pm0.2$
Макронапряжения (σ), ГПа	-3.7	-3.1	-2.5	-2.1
Твердость (Н), ГПа	$29 \pm 1.2$	$30.5 \pm 1.2$	$25.1\pm1.0$	$28.3\pm1.0$
Модуль Юнга (Е), ГПа	$454 \pm 18$	$463 \pm 18$	$403 \pm 16$	$480 \pm 19$
$H^3/E^2$ , ГПа	0.12	0.13	0.1	0.1
H/E	0.06	0.07	0.06	0.06

Таблица 2. Характеристики субструктуры и физико-механические свойства покрытия Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N до и после термической обработки

потенциалов от 650 до 1000 мВ, дальнейшее увеличение потенциала приводит к окислению покрытия. Для покрытия Ті<sub>0 97</sub>Аl<sub>0 03</sub>N активационный пик находится в пределах от 250 до 1000 мВ. Покрытие в пассивном состоянии нахолится в пределах потенциалов от 1000 до 1250 мВ. Дальнейшее увеличение потенциала приводит к окислению покрытия. Исходя из того, что анодные поляризационные кривые в целом повторяют друг друга, т.е. динамика окисления покрытий сходная, можно сделать вывод, что введение Al в небольших количествах (2-3 ат. %) незначительно влияет на электрохимические характеристики в кислотной среде. Однако добавка Al увеличивает ток коррозии с 80 до 180 мкА/см<sup>2</sup>. Это косвенно свидетельствует о большей подверженности коррозии покрытий TiAlN в кислотной среде по сравнению с покрытиями TiN.

В щелочной среде анодные поляризационные кривые (рис. 8б) характеризуются отсутствием активационных пиков. Этот факт говорит о самопассивации исследуемых покрытий. При анализе поляризационных кривых установлено, что при увеличении потенциала от 1000 до 1500 мВ для TiN и от 800 до 1500 мВ для  $Ti_{0.97}Al_{0.03}$  N плотность тока увеличивается незначительно, токи коррозии для обоих покрытий составляют порядка 3 мкA/см<sup>2</sup>, что говорит об их близкой скорости коррозии в щелочной среде без приложения потенциала. Интенсивного окисления исследуемых покрытий не происходит, оба покрытия обладают стойкостью в щелочной среде.

Элементный состав покрытий, полученный методом РФЭС, свидетельствует о том, что в процессе электрохимических испытаний в кислотной среде покрытия TiN и  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  разрушаются. В составе поверхностного слоя присутствуют Со и W, находящиеся в составе подложки BK6. В щелочной среде образцы обоих покрытий характеризуются высокими защитными свойствами. В поверхностных слоях образцов Со и W отсутствуют, т.е. вскрытия покрытий не происходит. Основная часть энергетических спектров фотоэлектронов Ti2*p* (68–73%) в образцах покрытий (Ti,Al)N и TiN, подвергнутых обработке щелочью, локализована на  $E_{cB}$ (Ti2 $p_{3/2}$ ) = 454.8 эВ и отвечает энергии связи титана с азотом (рис. 9а, 9в)



**Рис. 8.** Анодные поляризационные кривые, снятые в кислотной (а) и щелочной (б) средах.



**Рис. 9.** РФЭС Ті2*p* образцов покрытий  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  (а, б) и ТіN (в, г) после обработки в щелочной (а, в) и кислотной (б, г) средах.

[29]. Одновременно в высокоэнергетической части спектра (порядка 458.8 эВ) имеется плечо, которое может быть отнесено к оксиду и оксинитриду титана [30], доля которых составляет в сумме до 10%. В покрытиях после обработки в кислотной среде в энергетическом спектре Ti2*p* фотоэлектронов (рис. 96, 9г) имеется дублет пиков Ti2*p*<sub>1/2</sub> и Ti2*p*<sub>3/2</sub> (*1*, *1*' и *2*, *2*'), отвечающих состоянию титана с энергиями связи 458.8 и 464.7 эВ, что соответствует оксиду титана TiO<sub>2</sub> (*2*, *2*'), а также с энергиями связи 454.7 и 461.1 эВ, соответствующими нитриду титана (1, 1'). Его доля не превышает 5%.

Исследование морфологии поверхности образцов покрытий TiN и Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N (рис. 10а, 10б) также свидетельствует об их разрушении в процессе электрохимических испытаний в кислотной среде, сопровождающемся появлением рыхлой структуры. В щелочной среде сохраняется плотная структура, характерная для исходного состояния покрытий (рис. 10в, 10г).





**Рис. 10.** Морфология поверхности покрытий TiN (а, в) и  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  (б, г) после электрохимических испытаний в кислотной (а, б) и щелочной (в, г) средах.

Методом ВОЭСТР были получены концентрационные профили распределения элементов по толщине покрытий TiN и Ti<sub>0 97</sub>Al<sub>0 03</sub>N (рис. 11) после их окисления при температуре 550°С в течение 45 мин. Выбор данной температуры определяется тем, что она соответствует заметной скорости окисления покрытий из нитрида титана [31, 32]. Известно, что образование оксидной фазы при термообработке керамики TiN<sub>x</sub> на воздухе контролируется объемной диффузией кислорода из газовой среды через первоначально образующийся слой рутила TiO<sub>2</sub> [33]. Проникновение кислорода в покрытия TiN и Ti<sub>0 97</sub>Al<sub>0 03</sub>N происходит на глубины более 0.35 и 0.25 мкм соответственно. Об относительных количествах кислорода в окисленном материале обоих покрытий судили по площадям под соответствующими концентрационными кривыми, определенными методом Симпсона.

Относительное содержание кислорода в окисленном слое покрытия TiN выше на 5–7%. Полученные результаты свидетельствуют о незначительном улучшении жаростойкости покрытий  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  в области температуры 550°С.



**Рис. 11.** Концентрационные профили распределения элементов в приповерхностном слое покрытий TiN (а) и  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  (б).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфологических изменений поверхности покрытий TiN и  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  при нагреве в вакууме до 600 и 700°С соответственно не обнаружено. Происходящие структурные изменения в покрытиях обоих составов проявляются в росте размеров OKP, уменьшении двухосных макронапряжений, периодов решетки, микродеформаций. Эти явления определяются активируемыми термически процессами восстановления структуры, обусловленного аннигиляцией дефектов, возникающих при формировании покрытий. В покрытии  $Ti_{0.97}Al_{0.03}N$  релаксация напряжений происходит более интенсивно, что связано с большей плотностью дефектов.

При отжиге покрытия TiN происходит уменьшение твердости (*H*) и параметров  $H^3/E^2$  и *H/E*, определяющих сопротивление пластической и упругой деформациям. Данное явление объясняется процессом восстановления структуры с аннигиляцией возникших при осаждении покрытия дефектов и рекристаллизацией. Для покрытия Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N значения *H*, как и параметров  $H^3/E^2$  и *H/E*, практически не изменяются по отношению к состоянию до отжига, что определяется дисперсионным упрочнением покрытий Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N в результате спинодального распада.

Покрытия TiN и Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N показывают однотипное поведение в процессе электрохимических испытаний. Они разрушаются в кислотной среде, в щелочной среде происходит их самопассивация. Покрытие Ti<sub>0.97</sub>Al<sub>0.03</sub>N характеризуется лучшей жаростойкостью при 550°C, что проявляется в меньшей толщине окисленного слоя.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00555, https://rscf.ru/project/19-19-00555/.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schuster J.C., Bauer J. The Ternary System Titanium-Aluminum-Nitrogen // J. Solid State Chem. 1984. V. 53. № 2. P. 260–265. https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90100-2
- Wahlstrom U., Hultman L, Sundgren J.-E., Adibi F., Petrov I., Greene J.E. Crystal Growth and Microstructure of Polycrystalline Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N Alloy Films Deposited by Ultra-High-Vacuum Dual-Target Magnetron Sputtering // Thin Solid Films. 1993. V. 235. № 1–2. P. 62–70.

https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90244-J

 Tanaka Y., Gur T.M., Kelly M., Hagstrom S.B., Ikeda T., Wakihira K., Satoh H. Properties of (Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>)N Coatings for Cutting Tools Prepared by the Cathodic arc Ion Plating Method // J. Vac. Sci. Technol., A. 1992. V. 10. № 4. P. 1749–1756. https://doi.org/10.1116/1.577742

- 4. *Ikeda T., Satoh H.* Phase Formation and Characterization of Hard Coatings in the Ti–Al–N System Prepared by the Cathodic arc Ion Plating Method // Thin Solid Films. 1991. V. 195. № 1–2. P. 99–110.
- Hörling A., Hultman L., Odén M., Sjölén J., Karlsson L. Mechanical Properties and Machining Performance of Ti<sub>1 - x</sub>Al<sub>x</sub>N-Coated Cutting Tools // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 191. № 2–3. P. 384–392. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.056
- Kutschej K., Mayrhofer P.H., Polcik P., Kathrein M., Tessadri R., Mitterer C. Structure, Mechanical and Tribological Properties of Sputtered Ti<sub>1 - x</sub>Al<sub>x</sub>N Coatings with 0.5 < x < 0.75 // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. № 7. P. 2358–2365. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.12.008
- 7. Wang D.-Y., Li Y.-W., Ho W.-Y. Deposition of High
- (Ti,Al)N Hard Coatings by Vacuum arc Evaporation Process // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 114.  $\mathbb{N}_{2}$  2–3. P. 109–113.

https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00020-1

 Bressan J.D., Hesse R., Silva E.M., Jr. Abrasive Wear Behavior of High Speed Steel and Hard Metal Coated with TiAlN and TiCN // Wear. 2001. V. 250. № 1–12. P. 561–568.

https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00638-X

 Bouzakis K.-D., Michailidis N., Skordaris G., Bouzakis E., Biermann D., M'Saoubi R. Cutting with Coated Tools: Coating Technologies, Characterization Methods and Performance Optimization // CIRP Ann. 2012. V. 61. № 2. P. 703–723. https://doi.org/10.1016/j.cirp.2012.05.006

10. Sui X., Lin G., Qin X., Yu H., Zhou X., Wang K., Wang Q.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.159

- Vereschaka A.A., Grigoriev S.N., Sitnikov N.N., Batako A.D. Delamination and Longitudinal Cracking in Multi-Layered Composite Nanostructured Coatings and Their Influence on Cutting Tool Life // Wear. 2017. V. 390–391. P. 209–219. https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.07.021
- Beake B.D., Ning L., Gey Ch., Veldhuis S.C., Komarov A., Weaver A., Khanna M., Fox-Rabinovich G.S. Wear Performance of Different PVD Coatings during Hardwet Endmilling of H13 Tool Steel // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 279. P. 118–125. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.038
- Анкин В.Н., Блинков И.В., Волхонский А.О., Соболев Н.А., Кратохвил Р.В., Фролов А.Е., Царева С.Г. Ионно-плазменные покрытия Ті–АІ–N на режущем твердосплавном инструменте, работающем в условиях постоянных и знакопеременных нагрузок // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. № 1. С. 44–52.
- 14. Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskiy A.O., Chernogor A.O., Sergevnin V.S. Hardening ion plasma coatings (Ti, Al<sub>x</sub>)N (x = 3 at. %) for Carbide Cutting Tools // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1713. P. 012011. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1713/1/012011

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

- 15. Блинков И.В., Волхонский А.О., Белов Д.С., Блинков В.И., Скрылёва Е.А., Швындина Н.В. Наноструктурирование и модифицирование свойств вакуумно-дуговых покрытий TiN введением в их состав никеля // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 2. C. 163-170.
- 16. Вайнштейн Б.К. Современная кристаллография (в четырех томах). Т. 1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. М.: Наука, 1979. 384 c.
- 17. ISO/FDIS14577-1:2002 Металлические материалы инструментальное индентирование для определения твердости и механических свойств.
- 18. Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Анализ элементного состава покрытий с использованием высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 488-494.
- 19. Xia Q., Xia H., Ruoff A.L. Pressure Induced Rocksalt Phase of Aluminum Nitride: A Metastable Structure at Ambient Condition // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 8198. https://doi.org/10.1063/1.353435
- 20. Horling A., Hultman L., Oden M., Sjolen J., Karlsson T. Thermal Stability of arc Evaporated Highaluminum-Content  $Ti_{1-x}Al_xN$  Thin Films // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 1815–1823. https://doi.org/10.1116/1.1503784
- 21. Mayrhofer P.H., Horling A., Karlsson L., Mitterer C., Hultman L. Self-Organized Nanostructures in the Ti-Al-N System // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 10. P. 2049. https://doi.org/10.1063/1.1608464
- 22. Donohue L.A., Lewis D.B., Munz W.-D., Stack M.M., Lyon S.B., Wang H.-W., Rafaja D. The Influence of Low Concentrations of Chromium and Yttrium on the Oxidation Behaviour, Residual Stress and Corrosion Performance of TiAlN Hard Coatings on Steel Substrates // Vacuum. 1999. V. 55. № 2. P. 109-114. https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00135-9
- 23. Suh C.-M., Hwang B.-W., Murakami R.-I. Behaviors of Residual Stress and Hightemperature Fatigue Life in Ceramic Coatings Produced by PVD // Mater. Sci. Eng. A. 2003. V. 343. № 1-2. P. 1-7. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00327-1
- 24. Jaros M., Musil J., Haviar S. Interrelationships among Macrostress, Microstructure and Mechanical Behavior of Sputtered Hard Ti(Al,V)N Films // Mater. Lett.

2019. V. 235. P. 92-96.

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.173

25. Thornton J.A., Hoffman D.W. Stress-Related Effects in Thin Films // Thin Solid Films. 1989. V. 171. № 1. P. 5-31. https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90030-8

- 26. Kim J.H., Gu G., Kwon M.-H., Koo M., Kim E.-Y., Kim J.-K., Lee J.S., Suh D.-W. Microstructure and Tensile Properties of Chemically Heterogeneous Steel Consisting of Martensite and Austenite // Acta Mater. 2022. V. 223. P. 117506. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117506
- 27. Levland A., Matthews A. On the Signification of the H/E Ratio in Wear Control: a Nanocomposite Coatings Approach to Optimized Tribological Behaviour // Wear. 2000. V. 246. № 1–2. P. 1–11.
  - https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00488-9
- 28. Mannling H.-D., Patil D.S., Moto K., Jilek M., Veprek S. Thermal Stability of Superhard Nanocomposite Coatings Consisting of Immiscible Nitrides // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 146-147. P. 263-267. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01474-8
- 29. Bertoti I. Characterization of Nitride Coatings by XPS // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 151–152. P. 194–203. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01619-X
- 30. Burke A.R., Brown C.R., Bowling W.C., Glaub J.E., Kapsch D., Love C.M., Whitaker R.B., Moddeman W.E. Ignition Mechanism of the Titanium-Boron Pyrotechnic Mixture // Surf. Interface Anal. 1988. V. 11. P. 353-358. https://doi.org/10.1002/sia.740110614
- 31. Munz W.-D. Titanium Aluminum Nitride Films: A New Alternative to TiN Coatings // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. V. 4. P. 2717-2725. https://doi.org/10.1116/1.573713
- 32. Chen L., Paulitsch J., Du Y., Mayrhofer P.H. Thermal Stability and Oxidation Resistance of Ti-Al-N Coatings // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 206. P. 2954-2960. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.12.028
- 33. Ковалёв И.А., Огарков А.И, Шокодько А.В., Шевцов С.В., Коновалов А.А., Канныкин С.В., Ашмарин А.А., Кочанов Г.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структурные и фазовые превращения в компактной керамике на основе нитрида титана в прцессе высокотемпературного нагрева в газовых средах // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 903-907.

УДК 538.95:544.116

# РАЗРАБОТКА МЕЖАТОМНОГО ПОТЕНЦИАЛА СИСТЕМЫ Fe-Ni И ОЦЕНКА УПРУГИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

© 2022 г. М. Ю. Семенов<sup>1, \*</sup>, И. П. Королев<sup>1</sup>, В. А. Панчо-Рамирес (W. A. Pancho-Ramirez)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5/1, Москва, 105005 Россия

> \*e-mail: Semenov.m.yu@bmstu.ru Поступила в редакцию 11.01.2022 г. После доработки 25.04.2022 г. Принята к публикации 11.05.2022 г.

Разработаны парные межатомные потенциалы γ-Fe, Ni вида Морзе, а также асимметричный парный потенциал взаимодействия атомов Fe и Ni на основе параметров Грюнайзена и энергий сублимации, впервые калиброванных при помощи эмпирических температурных зависимостей модуля сдвига. Впервые для широкого интервала температур от 600 до 1000°С, с возможностью аппроксимации до 1100°С, на основе полученных парных потенциалов в классическом виде Морзе получены расчетные температурные зависимости объемного модуля упругости, которые удовлетворительно сходятся с соответствующими экспериментальными зависимостями для железа, никеля и железоникелевого сплава со структурой ГЦК. Полученные межатомные потенциалы могут быть использованы для анализа энергий активации диффузионных процессов, зарождения вакансий и других эффектов в сплавах системы железо–никель.

**Ключевые слова:** межатомный потенциал, потенциал Морзе, железо, никель, модель упругости, параметр Грюнайзена

**DOI:** 10.31857/S0002337X22090111

### введение

Как известно, парные межатомные потенциалы открывают возможность с разной степенью точности проводить атомистические расчеты энергетических параметров, характеризующих различные аспекты физических явлений, происходящих в различных веществах, находящихся в конденсированном состоянии. Наиболее распространены простые выражения межатомных потенциалов Леннарт-Джонса в форме степенных функций, а также Морзе в виде экспоненциальных функций [1–3].

Так, в работе [4] при помощи потенциала Ми– Леннарт–Джонса для системы Fe–Pd были рассчитаны температуры фазового превращения (в интервале от 700 до 1100 K), весьма удовлетворительно соответствующие экспериментальным результатам. Этими же авторами при помощи аналогичного парного потенциала для системы Fe–Ni выполнены расчеты фазового равновесия между неупорядоченными фазами FeNi<sub>3</sub> и FeNi в температурном интервале от 400 до 800 K, условно удовлетворительно соответствующие эмпирическим данным [5].

С другой стороны, по мнению автора [6], именно потенциал Морзе в наибольшей мере отражает физическую природу межатомного взаимодействия в переходных металлах.

В предшествующих работах нами разрабатывались парные потенциалы типа Морзе для железа, хрома и марганца [7] с использованием значений атомной сжимаемости, представленных в [8], с помощью которых были выполнены адекватные экспериментальным данным оценки значений объемного модуля упругости и энергетического порога полиморфного превращения. Аналогичные потенциалы были разработаны для никеля и кобальта [9] на основе выбора значений параметра Грюнайзена из экспериментально определенных различными методами.

В последнее время опубликованы многочисленные работы, в которых разрабатывали межатомные потенциалы в системах Fe—Ni, Fe—Ni—Cr и др., как правило, методом погруженного атома, основанным на теории функционала плотности. Так, в [10] определены значения коэффициентов самодиффузии Fe, Ni и Cr в тройной системе при температуре 1373 К. В [11] разработан межатомный потенциал для системы Fe—Ni при 0 К. В [12] определены константы упругости для различных сплавов системы Fe—Ni—Cr при комнатной температуре, удовлетворительно соотносящиеся с экспериментальными данными. Поскольку в указанных работах применяли межатомные потенциалы для конкретных температур (как правило, низких), то и температурные распределения констант упругости не рассчитывались.

Таким образом, как потенциалы, учитывающие многочастичное взаимодействие (например, метод погруженного атома), так и более простые выражения (например, Морзе) как правило приводят к результатам, точность которых достаточна для большинства прикладных задач. Несмотря на большую физическую строгость потенциалов, учитывающих многочастичное взаимодействие, на наш взгляд, использование более простых парных потенциалов также обосновано и целесообразно, особенно при моделировании процессов, происходящих в широких температурных интервалах, когда возникает необходимость учета влияния температуры на константы упругости, для чего приходится прибегать к различным искусственным методам по причине недостатка экспериментальных данных [7].

Следует отметить, что полные экспериментальные данные о взаимном влиянии Fe, Ni и Cr на кинетику диффузии на всем интервале температур, имеющем практическое значение (т.е. примерно до 1100–1250°С), отсутствуют. Имеются лишь разрозненные эмпирические данные [13].

Целью настоящей работы явилось построение адекватного эмпирическим данным межатомного потенциала в системе Fe—Ni (а в перспективе и Fe—Ni–Cr) для моделирования диффузионных процессов, зарождения вакансий и иных схожих явлений.

# МЕТОДИКА РАЗРАБОТКИ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Разрабатывали парный потенциал Морзе в форме

$$U = U_b + U_r =$$
  
=  $U_0 \left\{ \exp\left[-2\varphi\left(\frac{d}{d_0} - 1\right)\right] - 2\exp\left[-\varphi\left(\frac{d}{d_0} - 1\right)\right] \right\},$  (1)

где  $U_b$  — энергия взаимного притяжения атомов (энергия электронной связи);  $U_r$  — энергия взаимного отталкивания атомов (энергия взаимодействия одинаково заряженных ионных остовов и электронов);  $U_0$  — значение минимума межатомного потенциала; d — межатомное расстояние;  $d_0$  — равновесное межатомное расстояние;  $\varphi$  — константа,  $\varphi = 2\gamma$ , где  $\gamma$  — параметр Грюнайзена.

Равновесное межатомное расстояние  $d_0$  в никеле и железе приняли равным 0.248 и 0.252 нм, соответственно.

Значение параметра Грюнайзена никеля приняли равным 1.72 [9]. Значение параметра Грюнайзена железа существенно зависит от кристаллической решетки [14]. Так, при комнатной температуре и нормальном давлении параметр Грюнайзена ОЦК-железа равен 1.74, ГЦК-железа — 2.20. С увеличением температуры до 900 К значение параметра Грюнайзена ОЦК-железа незначительно возрастает — до 1.79. При этом значение параметра Грюнайзена ГЦК-железа практически не изменяется [14].

Поскольку целью настоящей работы является исследование диффузионных процессов и превращений в системе Fe—Ni, в которой при температурах выше 600°С и содержании более 20 ат. % Ni образуется твердый раствор с ГЦК-решеткой [15], то при разработке межатомного потенциала для железа значение параметра Грюнайзена принималось равным 2.20.

Минимум межатомного потенциала  $U = U_0$ при равновесном межатомном расстоянии  $d = d_0$ равен энергии сублимации металла:

$$U_0 = -U_s. \tag{2}$$

Температурная зависимость энергии сублимации представляет собой сумму

$$U_s = H_s + S_s T, \tag{3}$$

где  $H_s$  — энтальпия сублимации,  $S_s$  — энтропия сублимации при 450—1250 К.

Энтальпию сублимации никеля при комнатной температуре приняли равной 421 кДж/моль [16], железа — 415 кДж/моль [17].

Величину *S<sub>s</sub>* определяли аналогично энтропии активации диффузии по формуле [18]

$$S_s = \frac{H_s}{G_0} \frac{\partial G}{\partial T},\tag{4}$$

где G – модуль сдвига,  $G_0$  – модуль сдвига при T = 0 K.

Калибровку энергии сублимации проводили при помощи формулы (4) по температурной зависимости модуля сдвига

$$G = G(T) = G_0 + \xi T, \tag{5}$$

где ξ — коэффициент пропорциональности, который находили путем регрессионного анализа экспериментальных данных.

В результате регрессионного анализа экспериментальных данных из [19] выражение (5) для никеля приобрело вид

$$G_{\rm Ni} = 85.8 - 0.0221T. \tag{6}$$

Используя данные [19] для железа, выражение (5) преобразовали в

$$G_{\rm Fe} = 83.0 - 0.030T. \tag{7}$$

Полученные при помощи выражения (1) значения энергий взаимного притяжения и отталкивания атомов никеля и ГЦК-железа использовали для решения асимметричной задачи, т.е. расчета энергий взаимного притяжения и отталкивания пары атомов Fe и Ni ( $U_b^{\text{Fe-Ni}}(d)$  и  $U_r^{\text{Fe-Ni}}(d)$  соответственно) при произвольном межатомном расстоянии *d* согласно выражению [8]

$$U_{b}^{\rm Fe-Ni}(d) = -W^{\rm Fe-Ni}(d)N_{d}^{\rm Fe-Ni}(10 - N_{d}^{\rm Fe-Ni})/20,$$
(8)

где  $N_d^{\text{Fe-Ni}}$  — среднее количество валентных *d*-электронов в атомах железа и легирующего элемента;  $W^{\text{Fe-Ni}}(d)$  — средняя ширина валентной зоны атомов железа и легирующего элемента при межатомном расстоянии *d*. Эта характеристика определяется уравнением

$$W^{\rm Fe-Ni}(d) = \left\{ \left[ W^{\rm Fe}(d)^2 + W^{\rm Ni}(d)^2 \right] / 2 \right\}^{1/2}, \qquad (9)$$

где  $W^{Fe}(d)$  и  $W^{Ni}(d)$  (далее  $W^{M}(d)$ ) — соответственно ширина валентной зоны атомов железа и никеля при межатомном расстоянии *d*. Ширина валентной зоны легирующего элемента описывается уравнением

$$W^{\rm M}(d) = \frac{20}{N_d} U_b^{\rm M}(d) (1 - N_d), \qquad (10)$$

где  $U_b^{\rm M}(d)$  — рассчитанная ранее энергия взаимного притяжения атомов данного металла M на расстоянии  $d, N_d$  — количество валентных d-электронов. При этом

$$U_r^{\text{Fe-Ni}}(d) = W^{\text{Fe-Ni}}(d) N_d^{\text{Fe-Ni}}(10 - N_d^{\text{Fe-Ni}})/40,$$
(11)

где  $N_d^{\rm Fe-Ni}$  — среднее арифметическое количества d-электронов в атомах железа и никеля  $N_d$ .

Тогда межатомный потенциал в системе железо—никель при межатомном расстоянии *d* может быть определен по уравнению [9]

$$U^{\text{Fe-Ni}}(d) = U_b^{\text{Fe-Ni}}(d) + U_r^{\text{Fe-Ni}}(d).$$
 (12)

# РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

По выражениям (1)—(12) выполнили расчеты энергий взаимного притяжения и отталкивания атомов никеля и ГЦК-железа в рамках симметричных атомных потенциалов Fe,  $\gamma$ -Ni, а также асимметричных для системы Ni— $\gamma$ -Fe.

Адекватность разработанных выражений межатомных парных потенциалов оценили путем сравнения расчетного значения объемного модуля упругости при равновесном межатомном расстоянии с имеющимися в литературе данными.

Расчетное значение объемного модуля упругости при равновесном межатомном расстоянии определяли путем численного дифференцирования полученных выражений парного потенциала Морзе *U* в точке, соответствующей равновесному межатомному расстоянию  $d = d_0$ , по известной формуле [8, 20 и др.]



**Рис. 1.** Температурные зависимости объемного модуля упругости никеля, полученные расчетным путем из разработанного межатомного потенциала (*1*) и из экспериментальных данных [19] (*2*).

$$B(d = d_0) = \Omega \frac{\partial^2 U}{\partial \Omega^2},$$
(13)

где  $\Omega$  – атомный объем.

Полученную температурную зависимость объемного модуля упругости никеля сопоставили с зависимостью, полученной из экспериментальных температурных зависимостей нормального модуля упругости и модуля сдвига [21, 22]. Значение коэффициента Пуассона приняли в соответствии с данными [19] равным 0.33. Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями объемного модуля упругости Ni при 600–1000°С минимально (рис. 1).

Аналогичным образом полученную температурную зависимость объемного модуля упругости ГЦК-железа сопоставили с зависимостью, полученной по экспериментальным значениям модуля сдвига [23, 24]. Известны данные о коэффициенте Пуассона железа только до 800 К включительно: от 0.25 до 0.45. По нашему мнению, такой большой разброс значений коэффициента Пуассона в указанном температурном интервале обусловлен магнитным переходом в железе из ферромагнитного в парамагнитное состояние. В этой связи, учитывая сходство электронного строения атомов железа и никеля, мы для определения объемного модуля ГЦК-железа использовали значение коэффициента Пуассона ГЦК-никеля, т.е., как указано выше, 0.33. Расхождение между расчетными и экспериментальными значениями объемного модуля упругости Fe при 600-



**Рис. 2.** Температурные зависимости объемного модуля упругости ГЦК-железа, полученные расчетным путем из разработанного межатомного потенциала (*1*), из экспериментальных данных (*2*), расчетным путем на основе решения уравнения состояния [14] (*3*).

1000°С мало (рис. 2). Несколько больше расхождение между полученным нами значением объемного модуля упругости и данными, рассчитанными на основе решения уравнения состояния в работе [14].

Из полученного потенциала взаимодействия атомов Ni и Fe получили расчетную зависимость объемного модуля упругости при 600–1000°С (рис. 3). Эта зависимость удовлетворительно совпадает с величинами объемного модуля упругости, полученными из экспериментальных значений нормального модуля упругости и коэффициента Пуассона ГЦК-сплава, состоящего из 51% Fe и 49% Ni [19, 25].

Таким образом, на основе парного межатомного потенциала Морзе (1) с использованием данных о параметре Грюнайзена для никеля и ГЦК-железа разработаны адекватные межатомные потенциалы никеля и железа, а также асимметричный межатомный потенциал для системы Fe–Ni. Полученные межатомные потенциалы могут быть использованы для расчетов энергии активации зарождения вакансий, диффузионных скачков, а также иных эффектов для сплавов системы железо–никель.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны межатомные потенциалы в виде Морзе для ГЦК-железа и никеля на основе калибровки экспериментальных данных об энергии сублимации по температуре с использованием значений параметра Грюнайзена, имеющихся в лите-



**Рис. 3.** Температурная зависимость объемного модуля упругости ГЦК-сплава железо-никель, полученная расчетным путем из разработанного межатомного потенциала; *1* – экспериментальные данные [19, 25].

ратуре. Удовлетворительная адекватность полученных межатомных потенциалов проверена по экспериментальным и другим данным о температурных зависимостях констант упругости и коэффициента Пуассона в температурном интервале от 600 до 1000°С.

На основе полученных межатомных потенциалов для никеля и ГЦК-железа разработан асимметричный парный потенциал для атомов железа и никеля, удовлетворительная адекватность которого в температурном интервале от 600 до 1000°С проверена по температурным зависимостям нормального модуля упругости и коэффициента Пуассона железоникелевого сплава, содержащего 49% Ni.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Jones J.E.* On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas // Proc. R. Soc. London, A: Math., Phys. Eng. Sci. 1924. V. 106. № 738. P. 463–477.
- Morse P.M. Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels // Phys. Rev. 1929. V. 34. № 1. P. 57–64.
- 3. Рехвиашвили С.Ш., Бухурова М.М., Сокуров А.А. Определение парного взаимодействия атомов по взаимодействию адатома с графеном // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1229–1233.
- 4. *Horiuchi T., Uzawa H., Igarashi M., Abe F., Mohri T.* Determination of Lennard-Jones Type Potential for Fe–Pd Phase // Calphad. 2002. V. 26. № 1. P. 3–14.
- Horiuchi T., Igarashi M., Abe F., Mohri T. Phenomenological Calculation of Phase Equilibria in the Fe–Ni System // Calphad. 2002. V. 26. № 4. P. 591–597.

- 6. *Pettifor D.G.* Bonding and Structure of Molecules and Solids. Oxford: Claredon, 1996. 296 p.
- 7. Семенов М.Ю., Крапошин В.С., Талис А.Л., Симич-Лафицкий Н.Д. Переброска диагоналей в ромбе – элементарный акт полиморфного превращения. Расчет энергетического порога в металлах // Металловедение и термическая обработка металлов. 2020. № 2(776). С. 8–17.
- Pettifor D.G. Electron Theory of Metals / Ed. Cahn R.W. Haasen P. // Physical Metallurgy. Amsterdam: North-Holland, 1996. V. 1. P. 47–133.
- 9. Семенов М.Ю., Королев И.П., Арестов В. Построение парных потенциалов Морзе для никеля и кобальта на основе уточнения значений параметра Грюнайзена и атомной сжимаемости // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 7. С. 948–952.
- 10. Bonny G., Castin N., Terentyev D. Interatomic Potential for Studying Ageing under Irradiation in Stainless Steels: the FeNiCr Model Alloy // Modelling Simulat Mater. Sci. Eng. 2013. V. 21. № 8. AN 085004.
- Wu C., Lee B. J., Su X. Modified Embedded-Atom Interatomic Potential for Fe–Ni, Cr–Ni and Fe–Cr–Ni Systems // Calphad. 2017. V. 57. P. 98–106.
- Tong K., Ye F., Gao M., Lei M.K., Zhang C. Interatomic Potential for Fe–Cr–Ni–N System Based on the Second Nearest-Neighbor Modified Embedded-Atom Method // Mol. Simulat. 2016. V. 42(15). P. 1256–1262.
- Duyananda M.A. Diffusion in Ternary Alloys //Diffusion in Solid Metals and Alloys / Ed. Mehrer H. // Landolt-Bornstein New Series. V. III (26). Springer-Verlag, 1990. P. 372–436.
- Dorogokupets P.I., Dymshits A.M., Litasov K.D., Sokolova T.S. Thermodynamics and Equations of State of Iron to 350 GPa and 6000 K // Sci. Rep. 2017. V. 7. № 1. P. 1–11.

- Cacciamani G., De Keyzer J., Ferro R., Klotz U.E., Lacaze J., Wollants P. Critical Evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti Alloy Systems // Intermetallics. 2006. V. 14. № 10–11. P. 1312–1325.
- Kant A. Dissociation Energies of Diatomic Molecules of the Transition Elements. I. Nickel // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 6. P. 1872–1876.
- Desai P.D. Thermodynamic Properties of Iron and Silicon // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1986. V. 15. № 3. P. 967–983.
- *Zener C.* Theory of D<sub>0</sub> for Atomic Diffusion in Metals // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. № 4. P. 372–375.
- Ledbetter H.M., Reed R.P. Elastic Properties of Metals and Alloys, I. Iron, Nickel, and Iron-Nickel Alloys // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2. № 3. P. 531–618.
- Harrison W.A. Elementary Electronic Structure. Singapore: World Scientific, 1999. XXI + 819 p.
- 21. *Koch K.R., Dannecker C.* Die Elastizität einiger Metalle und Legierungen bis zu Temperaturen, die ihrem Schmelzpunkt naheliegen // Ann. Phys. 1915. V. 352. № 10. S. 197–226.
- Köster W. Die Tenperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls reiner Metalle // Z. Metallkd. 1948. V. 39. S. 1–12.
- Neuhaus J., Leitner M., Nicolaus K., Petry W., Hennion B., Hiess A. Role of Vibrational Entropy in the Stabilization of the High-Temperature Phases of Iron // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. № 18. AN. 184302.
- 24. *Lindgren L.E., Back J.G.* Elastic Properties of Ferrite and Austenite in Low Alloy Steels versus Temperature and Alloying // Materialia. 2019. V. 5. AN. 100193.
- Chevenard P, Crussard C. Influence des traitements thermiques et mécaniques sur le coefficient de Poisson des métaux et alliages // C. R. Acad. Sci. 1943. V. 216. P. 685.

УДК 546.05+546.06+546.136

# ВЛИЯНИЕ ОЛОВА И ТИТАНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБОГАЩЕННЫХ ЛИТИЕМ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. Л. С. Печень<sup>1,</sup> \*, Е. В. Махонина<sup>1</sup>, А. Е. Медведева<sup>1</sup>, Ю. А. Политов<sup>1</sup>, А. М. Румянцев<sup>2</sup>, Ю. М. Коштял<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия <sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия \*e-mail: lidia.s.maslennikova@gmail.com Поступила в редакцию 21.04.2022 г. После доработки 09.06.2022 г. Принята к публикации 14.06.2022 г.

Изучено влияние введения катионов олова и титана в состав обогащенных литием катодных материалов на их электрохимические показатели. Исследуемые образцы получены методом совместного соосаждения прекурсоров с последующей твердофазной реакцией с источником лития и олова (титана). Катодные материалы изучены методами РФА, СЭМ, РСМА и испытаны в литиевых полуячейках в режиме гальваностатического циклирования при разных плотностях тока. Материал, допированный титаном, показал значительно бо́льшую удельную разрядную емкость (270 мАч/г) по сравнению с недопированным материалом и материалом с оловом (230 мАч/г). При увеличении тока заряда/разряда образец с добавкой титана показал также лучшую стабильность циклирования среди всех материалов. Помимо этого, оба допированных материала продемонстрировали меньший гистерезис напряжений по сравнению с исходным образцом.

Ключевые слова: обогащенный литием оксид, катодный материал, допирование оловом, допирование титаном, литий-ионный аккумулятор

DOI: 10.31857/S0002337X22100116

# введение

Среди кандидатов на роль перспективных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов (**ЛИА**) оксиды с высоким содержанием лития с общей формулой  $\text{Li}_{1+x}M_{1-x}O_2$  занимают одну из лидирующих позиций с точки зрения интенсивности исследования. Огромное количество работ, например [1–5], посвящено изучению состава, структуры и свойств данного, уже отдельно выделившегося, класса оксидных катодных материалов, общую формулу которых также представляют как yLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1 – y)LiM'O<sub>2</sub>, где M' – чаще всего сочетание Mn, Ni, Co. Несмотря на большое количество работ, нет четкого понимания причин деградации таких материалов при использовании в качестве активного вещества катода ЛИА.

Структуру обогащенных литием оксидов рассматривают и как интегрированную из двух фаз: тригональной (пр. гр.  $R\overline{3}m$ ) и моноклинной (пр. гр. C2/m) [6–8], и как твердый раствор на основе моноклинной фазы (пр. гр. C2/m) [9, 10]. Авторы работы [11] на основании синтеза обогащенных литием оксидов с разным размером частиц и их исследования, в том числе методом РФА в процессе электрохимического циклирования, предполагают, что образование однофазной или двухфазной системы для данных соединений зависит от размера частиц. Тот факт, что функциональные свойства оксидов зависят не только от размера частиц, но и от метода синтеза и морфологии, также освещен в ряде работ [12–14].

Основные обсуждаемые в литературе проблемы катодных материалов с высоким содержанием лития связаны с предполагаемой структурной перестройкой фазы  $Li_2MnO_3$  (при рассмотрении двухфазной модели) или в целом материала в результате процессов, происходящих во время электрохимической активации при высоких значениях напряжения [15]. Активация сопровождается необратимой емкостью при разряде, что связывают с необратимым уходом части кислорода и лития главным образом с поверхности частиц [16–18], а постепенно, возможно, и из объема [16]. Прирост емкости на заряде и разряде после активации соотносят с электрохимической работой образовавшегося  $MnO_2$  или  $MO_2$  со смешанным составом по металлу [19]. В литературе также говорят о постепенной миграции переходных металлов (**ПМ**) в освободившиеся в процессе деинтеркаляции литиевые позиции [20, 21], что в свою очередь приводит к дальнейшей структурной перестройке в дефектную шпинелеподобную фазу в ходе электрохимического циклирования [20, 21].

Вышеизложенные проблемы ведут к падению емкости и напряжения в процессе циклирования, что неблагоприятно для практического применения материалов. Однако, несмотря на большое число проблем, оксиды с избытком лития рассматривают как один из наиболее перспективных классов катодных материалов благодаря их высокой разрядной емкости (более 220 мАч/г) при достаточно высоком напряжении разряда (порядка 3.5 В и выше).

Допирование является одним из способов модифицирования оксидных катодных материалов, с помощью которого, меняя локальное окружение, можно стабилизировать структуру оксидов, улучшить диффузию ионов лития, предотвратить миграцию ПМ в литиевые позиции и т.д., что положительно сказывается на электрохимических показателях материалов. Замещение преимущественно проводят либо за счет одного из входящих в состав ПМ [22–25] или их суммы [26–28], либо по позициям лития [29, 30]. Есть ряд работ по анионному замещению, в которых допирование осуществляют в позиции кислорода [21, 31].

В настоящей работе проведено замещение дорогостоящего и токсичного кобальта (Со<sup>3+</sup>) катионами более легкого элемента титана (Ti<sup>4+</sup>) и более тяжелого олова (Sn<sup>4+</sup>). Четырехвалентный титан относится к  $d^0$ -катионам, которые в ряде работ рассматриваются как предпочтительные допанты на места ПМ [32, 33]. Авторы работы [34] на основании результатов расчета методом функционала плотности (DFT) показали, что предпочтительным является замещение титаном ионов кобальта [32-34]. Sn<sup>4+</sup> имеет полностью заполненные *d*-орбитали ( $d^{10}$ ) и также рассматривается как один из перспективных элементов замещения ПМ. Катионам олова не свойственно тетраэдрическое окружение, что благоприятно при введении этого допанта, поскольку в шпинелеподобной фазе, образующейся в процессе циклирования, металлы расположены как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях [35]. Ионные радиусы Ti<sup>4+</sup> и Sn<sup>4+</sup> равны 0.605 и 0.690 Å соответственно, что соотносится с ионными радиусами входящих в состав ПМ (для  $Mn^{4+} - 0.530$  Å, для  $Co^{3+} - 0.545$  Å,

для  $Ni^{2+} - 0.690$  Å) с учетом их случайного распределения в структуре LiMO<sub>2</sub>. Все синтезированные материалы проанализированы методами РФА, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и испытаны в качестве активного вещества катода в литиевых полуячейках в режиме гальваностатического циклирования. Рассмотрено влияние вводимых допантов на функциональные электрохимические характеристики катодных материалов на основе синтезированных оксидов. Показано, что введение титана положительно сказывается на увеличении удельной разрядной емкости и улучшении стабильности циклирования обогащенного литием оксида в сравнении с недопированным оксидом. Допированные оловом и титаном материалы также показали значительно меньший гистерезис напряжений.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катодных материалов. Допированные титаном и оловом образцы получали методом совместного соосаждения исходного карбонатного прекурсора состава Мп<sub>0.68</sub>Ni<sub>0.17</sub>Co<sub>0.15</sub>CO<sub>3</sub> с дальнейшей твердофазной реакцией с необходимым количеством моногидрата гидроксида лития LiOH·H<sub>2</sub>O и TiO<sub>2</sub> или SnO<sub>2</sub> для допированных образцов (обозначения LR-Ti, LR-Sn), а также LiOH·H<sub>2</sub>O и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (обозначение LR-Co) для образца сравнения. Синтез карбонатного прекурсора более подробно описан в наших предыдущих работах [14, 36]. Титан и олово вводили на твердофазной стадии в количестве 2 ат. % от общего количества ПМ за счет кобальта. После проведения твердофазной реакции все материалы подвергали температурной обработке на воздухе в две стадии: отжиг при 480°С в течение 6 ч и высокотемпературный отжиг при 900°С в течение 12 ч. Состав конечного соединения для допированных оксидов можно представить формулами  $Li_{1,2}(Mn_{0.67}Ni_{0.17}Co_{0.15}Ti(Sn)_{0.02})_{0.8}O_2.$ 

Методы исследования. Полученные оксиды охарактеризованы методом РФА с уточнением структуры методом Ритвельда. Дифрактометрические исследования проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance (Си $K_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 0.15418$  нм, 45 кB/250 мА) в режиме  $\theta/2\theta$ -сканирования в интервале углов 5°–80° с шагом 0.02°. Сбор данных осуществляли с помощью программного комплекса BrukerDIFFRACplus, анализ – с помощью программ EVA, TOPAS.

Морфологию и микроструктуру, а также равномерность распределения элементов по объему полученных оксидов изучали с помощью СЭМ (микроскоп NVision-40 (Carl Zeiss)) с применением метода рентгеноспектрального микроанализа (**PCMA**, EDX).

Распределение частиц по размерам измеряли с использованием лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 MicroTec Plus.

Содержание металлов в полученных образцах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Agilent 7500се (Agilent Technologies Inc.).

Электрохимические испытания. Все синтезированные оксилы испытаны в качестве активного материала катода ЛИА. Испытания проводили в литиевых полуячейках на зарядно-разрядных стендах Neware CT-4008-5V10mA-164 в режиме гальваностатического циклирования (режим постоянного тока, постоянного напряжения (CCCV) на заряде и режим постоянного тока (СС) на разряде). Выбранный диапазон напряжений для испытаний 2.5-4.7 В. Ток заряда во время циклирования — 20 или 80 мА/г, ток разряда варьировали от 20 до 600 мА/г. Все ячейки с исследуемыми катодными материалами были предварительно сформированы по следующей схеме: по 2 цикла заряда/разряда в диапазонах 2.5-4.3, 2.5-4.5, 2.5-4.6 и 2.5-4.7 В. Все формировочные циклы проводили при токе заряда и разряда 20 мА/г. Данная схема выбрана для постепенной активации фазы Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. После формировки катодные материалы испытывали в трех режимах: 1) в диапазоне напряжений 2.5–4.7 В при токе заряда/разряда 20 мА/г; 2) в диапазоне 2.5-4.7 В при 80 мА/г и 3) в том же диапазоне напряжений при 80 мА/г, при этом ток разряда постепенно повышали с 80 до 600 мА/г.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Бо́льшая часть пиков на дифрактограммах всех образцов хорошо описываются структурой с тригональной ячейкой, пр. гр.  $R\overline{3}m$  (рис. 1). На дифрактограммах оксидов наблюдаются также пики моноклинной фазы с пр. гр. C2/m. Пики моноклинной фазы сильно уширены и перекрываются с рефлексами для тригональной модификации, поэтому достоверно оценить параметры ячейки и размер областей когерентного рассеяния (**OKP**) для данной фазы не представляется возможным. Несмотря на перекрывание пиков, по более интенсивным линиям тригональной фазы можно определить ее параметры ячейки и размеры OKP (табл. 1).



**Рис.** 1. Дифрактограммы синтезированных оксидов (звездочкой на примере LR-Со обозначены пики кремниевого стандарта).

Зависимость уширения пиков от дифракционного угла была описана методом Вильямсона– Холла. Для образца LR-Ті уширение пиков близко к приборному; более того, основной вклад в

Образец	LR-Co	LR-Ti	LR-Sn
ОКР, нм	100(8)	110(30)	49(2)
<i>a</i> , Å	2.84678(6)	2.85010(11)	2.8525(4)
<i>c</i> , Å	14.2180(5)	14.2272(10)	14.2332(19)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	99.788(5)	100.086(10)	100.29(3)

Таблица 1. Размер ОКР и параметры элементарной ячейки тригональной фазы образцов

уширение вносят именно микронапряжения в образце, поэтому для этого оксида можно заключить, что размер ОКР больше 100 нм. Наименьший раз-



**Рис. 2.** СЭМ-снимки образцов LR-Co (a), LR-Ti (б), LR-Sn (в).

мер ОКР наблюдается для образца LR-Sn. Из табл. 1 видно, что параметры элементарных ячеек LR-Ti и LR-Sn бóльше, чем для недопированного оксида, что соотносится с бóльшими ионными радиусами Ti<sup>4+</sup> и Sn<sup>4+</sup> по сравнению с Co<sup>3+</sup>и Mn<sup>4+</sup>.

Морфология полученных оксидов схожа (рис. 2); размер первичных частиц составляет в среднем 400—800 нм для всех образцов, однако наблюдаются и отдельные частицы порядка 1—1.5 мкм, в большем количестве для образца LR-Co.

Распределение агломератов по размерам приведено на рис. 3 в виде диаграммы для величин d10, d50, d90 и дифференциальных кривых распределения трех последовательных измерений. Видно, что величины d10, d50 и d90 для образцов близки; все оксиды имеют асимметричное одномодальное распределение агломератов с плечом в сторону более мелкого размера вторичных частиц, наибольшее количество агломератов с меньшим размером наблюдается для недопированного образца LR-Co. Таким образом, введение допантов приводит к небольшому увеличению размера вторичных частиц.

Данные элементного анализа методом ICP-MS показали значения, близкие к заложенным при синтезе. Данные PCMA подтвердили равномерное распределение всех элементов, в том числе олова и титана, по объему частиц (рис. 4).

С помощью энергодисперсионной спектроскопии определены атомные концентрации элементов по выбранным областям (от 6 до 8). Полученные значения во всех областях близки к заложенным при синтезе:  $Mn/\Sigma M : Ni/\Sigma M : Co/\Sigma M = 0.67 : 0.17 : 0.17$  для LR-Co и  $Mn/\Sigma M : Ni/\Sigma M : Co/\Sigma M : Ti(Sn)/\Sigma M = 0.67 : 0.17 : 0.15 : 0.02 для LR-Ti/LR-Sn. Отклонения составили не более 3%. Таким образом, все металлы, включая олово и титан, распределены равномерно на микроуровне.$ 

Во время проведения формировочных циклов у допированного титаном образца при первом заряде до 4.5 В и соответствующем разряде наблюдаются наибольшие величины емкости по сравнению с двумя другими оксидами (рис. 5). Прирост емкости на этом цикле соотносится с длинным плато при 4.5 В на зарядных кривых, которое соответствует окислению кислорода в процессе активации фазы Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> (рис. 5а-5в). Плато при ~4.5 В наблюдается и на последующих формировочных циклах при повышении напряжения до 4.6 В. Для LR-Со и LR-Sn это плато исчезает раньше, чем для LR-Ti. Для LR-Ti наблюдается интенсивный прирост разрядной емкости вплоть до 270 мАч/г в последнем формировочном цикле, в то время как емкости LR-Co, LR-Sn на этом



**Рис. 3.** Величины *d*10, *d*50, *d*90 и дифференциальные кривые распределения агломератов по размерам (цифрами отмечены номера измерений) для полученных оксидов.

цикле достигают только 220 мАч/г. Величина необратимой емкости характеризует необратимое окисление кислорода с выделением молекулярного кислорода и лития. Для образцов LR-Со и LR-Sn суммарная величина необратимой емкости за циклы формировки больше, чем для образца, допированного титаном, что может свидетельствовать о частичной обратимости процесса окисления кислорода в последнем образце.

Зарядно-разрядные кривые с 1-го по 55-й цикл дальнейшего циклирования с плотностью тока 20 мА/г показаны на рис. 5г—5е. Емкость всех образцов на первых циклах еще выше, чем на последнем цикле формировки. По абсолютной величине емкости оксид LR-Ті значительно превосходит другие материалы, однако к 55-му циклу падение разрядной емкости для всех оксидов примерно одинаково и составляет порядка 10%.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

Во время циклирования значительно падает и напряжение разряда. Зависимости разрядной энергии в Втч/кг оксидов в зависимости от номера цикла приведены на рис. 6. Падение разрядной энергии при токе 20 мА/г (рис. 6а) также близко для всех исследуемых материалов, однако для недопированного образца падение больше.

Зависимость разрядной энергии от номера цикла при циклировании с плотностью тока 80 мА/г приведена на рис. 6б. При этом токе начальные значения разрядной энергии оксидов близки друг к другу, однако их циклируемость значительно различается. Так, для недопированного оксида падение энергии к 100-му циклу составило практически 35%, в то время как для оксидов LR-Ti и LR-Sn – 23 и 32% соответственно. Хотя падение энергии к 100-му циклу близко для материалов LR-Co и LR-Sn, разрядная энергия LR-Sn до 80-го цикла превышает значение разрядной энергии LR-Co.



Рис. 4. Карты распределения элементов (РСМА) для полученных образцов.

Таким образом, введение олова также несколько стабилизирует структуру материла.

Кривые dQ/dU на 30-м цикле при заряде/разряде с плотностью тока 20 мА/г показаны на рис. 7а, на 70-м цикле при плотности тока 80 мА/г на рис. 7б, а соответствующие им зарядно-разрядные кривые, отражающие гистерезис напряжения, на рис. 7в, 7г. При токе заряда 80 мА/г (рис. 7б) на катодной ветви dQ/dU кривых сложно разделить окислительно-восстановительные пики. Можно отметить, что образец сравнения LR-Со в отличие от допированных образцов имеет только один анодный пик, характеризующий окисление никеля (кобальта) в материале. При плотности тока 20 мA/г (рис. 7а) кривые dQ/dU схожи для всех образцов, однако пик на анодной кривой в области



**Рис. 5.** Зарядно-разрядные кривые формировочных циклов (цифрами обозначены номера циклов) для образцов LR-Co (a), LR-Ti (б), LR-Sn (в) и зарядно-разрядные кривые циклирования с плотностью тока 20 мА/г с 1-го по 55-й цикл для тех же образцов (г), (д) и (е) соответственно.



**Рис. 6.** Зависимости разрядной энергии для исследуемых материалов при циклировании с плотностями тока 20 (а) и 80 мА/г (б).

3.1—3.3 В, который может быть отнесен к окислению марганца, заметно более выражен в допированном титаном образце. Это может быть связано с тем, что редокс-процесс марганецсодержащей фазы, образующейся в результате структурной перестройки, в образцах LR-Co, LR-Sn в большей степени необратим, по всей видимости, в результате кинетических затруднений при окислении, которые снимаются в образце с титаном. Таким образом, в образце с титаном по сравнению с другими материалами бо́льшая часть марганца работает обратимо, что вносит свой вклад в величину

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022



**Рис. 7.** Кривые dQ/dU при циклировании с плотностью тока 20 мА/г в 30-м цикле (а) и с плотностью тока 80 мА/г в 70-м цикле (б) и соответствующие им зарядно-разрядные кривые в виде зависимостей напряжения от нормализованной разрядной емкости (в, г).

удельной емкости. Величины гистерезиса при циклировании током 20 мА/г также схожи для всех оксидов (рис. 7в). При большем токе оба допированных материала показывают значительно меньшее значение гистерезиса напряжения (рис. 7г), что может говорить о том, что при введении как титана, так и олова подавляется неблагоприятная перестройка материала в шпинелеподобную фазу.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение титана в состав обогащенного литием катодного материала значительно увеличивает его разрядные емкость и энергию за счет обратимой работы формирующейся марганецсодержащей фазы. Этот фактор также способствует улучшению стабильности циклирования и уменьшению гистерезиса напряжений для материала с добавкой титана. Материал, допированный оловом, также показал меньший гистерезис напряжений по сравнению с материалом сравнения, вероятно, за счет подавления неблагоприятной структурной перестройки в процессе циклирования.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ (20-13-00423).

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Авторы благодарят А.С. Головешкина (ИНЭОС РАН) за проведение рентгенофазового анализа.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramesha R.N., Bosubabu D., Kartick Babu M.G., Ramesha K. Tuning of Ni, Mn, and Co (NMC) Content in

 $0.4(\text{LiNi}_{x}\text{Mn}_{v}\text{Co}_{z}\text{O}_{2})\cdot 0.4(\text{Li}_{2}\text{MnO}_{3})$  toward Stable High-Capacity Lithium-Rich Cathode Materials // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. P. 10872-10881. https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01897

- 2. Croy J.R., Gallagher K.G., Balasubramanian M., Long B.R., Thackeray M.M. Quantifying Hysteresis and Voltage Fade in  $xLi_2MnO_3(1-x)LiMn_0 Ni_0 O_2$ Electrodes as a Function of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Content // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. P. A318-A325. https://doi.org/10.1149/2.049403jes
- 3. Makhonina E.V., Maslennikova L.S., Volkov V.V., Medvedeva A.E., Rumyantsev A.M., Koshtyal Yu.M., Maximov M.Yu., Pervov V.S., Eremenko I.L. Li-Rich and Ni-Rich Transition Metal Oxides: Coating and Core-Shell Structures // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 474. P. 25-33. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.159
- 4. Ji X., Xia O., Xu Y., Feng H., Wang P., Tan O. A Review on Progress of Lithium-Rich Manganese-Based Cathodes for Lithium Ion Batteries // J. Power Sources. 2021. V. 487. P. 29362. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229362
- 5. Ates M.N., Mukerjee S., Abraham K.M. A Search for the Optimum Lithium Rich Layered Metal Oxide Cathode Material for Li-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. P. A1236-A1245.
  - https://doi.org/10.1149/2.0481507jes
- 6. Viji M., Budumuru A.K., Hebbar V., Gautam S., Chae K.H., Sudakar C. Influence of Morphology and Compositional Mixing on the Electrochemical Performance of Li-Rich Layered Oxides Derived from Nanoplatelet-Shaped Transition Metal Oxide-Hydroxide Precursors // Energy Fuels. 2021. V. 35. P. 4533-4549. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04061
- 7. Guo L., Tan X., Mao D., Zhao T., Song L., Kang X., Wang H., Sun L., Chu W. Improved Electrochemical Activity of the Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-Like Superstructure in High-Nickel Li-Rich Layered Oxide Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> and Its Enhanced Performances via Tungsten Doping // Electrochim. Acta. 2021. V. 370. P. 137808. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137808
- 8. Bian X., Zhang R., Yang X. Effects of Structure and Magnetism on the Electrochemistry of the Layered  $Li_{1 + x}(Ni_{0.5}Mn_{0.5})_{1 - x}O_2$  Cathode Material // Inorg. Chem. 2020. V. 59. P. 17535–17543. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02766
- 9. Shukla A.K., Ramasse Q.M., Ophus C., Duncan H., Hage. F., Chen G. Unravelling Structural Ambiguities in Lithium- and Manganese-Rich Transition Metal Oxides // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 8711. https://doi.org/10.1038/ncomms9711
- 10. Genevois C., Koga H., Croguennec L., Mentrier M., Delmas C., Weill F. Insight into the Atomic Structure of Cycled Lithium-Rich Layered Oxide Li<sub>1.20</sub>Mn<sub>0.54</sub>Co<sub>0.13</sub>Ni<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> Using HAADF STEM and Electron Nanodiffraction // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 75-83. https://doi.org/10.1021/jp509388j
- 11. Li J., Shunmugasundaram R., Doig R., Dahn J.R. In Situ X-ray Diffraction Study of Layered Li-Ni-Mn-Co Oxides: Effect of Particle Size and Structural Stability of Core-Shell Materials // Chem. Mater. 2016. V. 28. P. 162-171.

https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03500

- 12. Zheng J., Gu M., Genc A., Xiao J., Xu P., Chen X., Zhu Z., Zhao W., Pullan L., Wang C., Zhang J.-G. Mitigating Voltage Fade in Cathode Materials by Improving the Atomic Level Uniformity of Elemental Distribution // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 2628-2635. https://doi.org/10.1021/nl500486y
- 13. Fu F., Yao Y., Wang H., Amine K., Sun. S.-G., Shao M. Structure Dependent Electrochemical Performance of Li-Rich Layered Oxides in Lithium-Ion Batteries // Nano Energy. 2017. V. 35. P. 370-378. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.005
- 14. Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М., Коштял Ю.М., Первов В.С., Еременко И.Л. Влияние метода синтеза на функциональные свойства обогащенных по литию сложных оксидов состава  $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$  // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 12. C. 1522-1529. https://doi.org/10.1134/S0044457X18120176
- 15. Chernyavsky V., Kim A., Koshtyal Yu., Rumyantsev A., Popovich A., Maximov M.Yu. Structural Features of Complete and Partial Activation of Li-Rich Cathodes Studied by in-situ XRD // Electrochim. Acta. 2022. V. 414. P. 140237. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140237
- 16. Nachimuthu S., Huang H.-W., Lin K.-Y., Yu C., Jiang J.-C. Direct Visualization of Lattice Oxygen Evolution and Related Electronic Properties of Li12Ni02Mn06O2 Cathode Materials // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 563. P. 150334. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150334
- 17. Seo D.-H., Lee J., Urban A., Malik R., Kang S., Ceder G. The Structural and Chemical Origin of the Oxygen Redox Activity in Layered and Cation-Disordered Li-Excess Cathode Materials // Nat. Chem. 2016. V. 8. P. 692-697.
  - https://doi.org/10.1038/nchem.2524
- 18. Rana J., Papp J.K., Lebens-Higgins Z., Zuba M., Kaufman L.A., Goel A., Shmuch R., Winter M., Whittingham M.S., Yang W., McCloskev B.D., Piper L.F.J. Quantifying the Capacity Contributions during Activation of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> // ACS Energy Lett. 2020. V. 5. P. 634-641.

https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02799

- 19. Akhilash M., Salini P.S., John B., Mercy T.D. A Journey through Layered Cathode Materials for Lithium Ion Cells - from Lithium Cobalt Oxide to Lithium-Rich Transition Metal Oxides // J. Alloys Compd. 2021. V. 869. P. 159239. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159239
- 20. Ye D., Zeng G., Nogita K., Ozawa K., Hankel M., Searles D., Wang L. Understanding the Origin of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Activation in Li-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // Adv. Func. Mater. 2015. V. 25. P. 7488-7496.

https://doi.org/10.1002/adfm.201503276

- 21. Wang T., Zhang C., Li S., Shen X., Zhou L., Huang Q., Liang C., Wang Z., Wang X., Wei W. Regulating Anion Redox and Cation Migration to Enhance the Structural Stability of Li-Rich Layered Oxides // ACS Appl. Mater. Interface. 2021. V. 13. P. 12159-12168. https://doi.org/10.1021/acsami.1c01351
- 22. Liang X., Wu H., Chen H., Mercy T.D. Improving Electrochemical Performance of  $Li_{1,2}Ni_{0,13}Co_{0,13}Mn_{0.54}O_2$ Cathode Material by Al<sup>3+</sup> Doping // Int. J. Electro-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ 2022 том 58 № 10

chem. Sci. 2016. V. 11. P. 9164–9174. https://doi.org/10.20964/2016.11.30

- Kou Y., Han E., Zhu L., Liu L., Zhang Z. The Effect of Ti Doping on Electrochemical Properties of Li<sub>1.167</sub>Ni<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.383</sub>Co<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> for Lithium-Ion Batteries // Solid State Ionics. 2016. V. 296. P. 154–157. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.09.020
- 24. Печень Л.С., Махонина Е.В., Медведева А.Е., Румянцев А.М., Коштял Ю.М., Политов Ю.А., Головешкин А.С., Еременко И.Л. Влияние допантов на функциональные свойства катодных материалов с высоким содержанием лития для литий-ионных аккумуляторов // ЖНХ. 2021. Т. 66 № 5. С. 682–694. https://doi.org/10.31857/S0044457X21050147
- Makhonina E., Pechen L., Medvedeva A., Politov Yu., Rumyantsev A., Koshtyal Yu., Volkov V., Goloveshkin A., Eremenko I. Effects of Mg Doping at Different Positions in Li-Rich Mn-Based Cathode Material on Electrochemical Performance // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 156.

https://doi.org/10.3390/nano12010156

- Liu Y., Zhang Z., Gao Y., Yang G., Li C., Zheng J., Dou A., Wang Q., Su M. Mitigating the Voltage Decay and Improving Electrochemical Properties of Layered-Spinel Li<sub>1.1</sub>Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>O<sub>2.3</sub> Cathode Material by Cr Doping // J. Alloys Compd. 2016. V. 657. P. 37–43. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.060
- Dong S., Zhou Y., Hai C., Zeng J., Sun Y., Shen Y., Li X., Ren X., Sun G., Zhang G., Wu Z. Understanding Electrochemical Performance Improvement with Nb Doping in Lithium-Rich Manganese-Based Cathode Materials // J. Power Sources. 2020. V. 462. P. 228185. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228185
- Huang Z., Li X., Liang Y., He Z., Chen H., Wang Z., Guo H. Structural and Electrochemical Characterization of Mg-doped Li<sub>1.2</sub>[Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> Cathode Material for Lithium Ion Batteries // Solid State Ionics. 2015. V. 282. P. 88–94. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.10.005
- 29. Jin Y., Xu Y., Ren F., Ren P. Mg-Doped Li<sub>1.133</sub>Ni<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.467</sub>O<sub>2</sub> in Li Site as High-Performance Cathode Material for Li-ion Batteries // Solid State Ionics. 2019. V. 336. P. 87–94. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.03.020

Huang Z., Wang Z., Jing Q., Guo H., Li X., Yang Z. Investigation on the Effect of Na Doping on Structure and Li-ion Kinetics of Layered LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material // Electrochim. Acta. 2016. V. 192. P. 120–126.

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.139

- Zhang P, Zhai X., Huang H., Zhou J., Li X., He X., Guo Z. Synergistic Na<sup>+</sup> and F<sup>-</sup> co-oping Modification Strategy to Improve the Electrochemical Performance of Li-Rich Li<sub>1.20</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>O<sub>2</sub> Cathode // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 24723–24736. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.263
- 32. Taylor Z.N., Perez A.J., Coca-Clemente J.A., Braga F., Drewett N.E., Pitcher M.J., Thomas W.J., Dyer M.S., Collins C., Zanella M., Johnson T., Tay S., Tang C., Dhanak V.R., Claridge J.B., Hardwick L.J., Rosseinsky M.J. Stabilization of O–O Bonds by d0 Cations in  $\text{Li}_{4+x}\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_6$  ( $0 \le x \le 0.25$ ) Rock Salt Oxides as the Origin of Large Voltage Hysteresis // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 7333–7346. https://doi.org/10.1021/iacs.8b13633
- Okubo M., Yamada A. Molecular Orbital Principles of Oxygen-Redox Battery Electrodes // ACS Appl. Mater. Interface. 2017. V. 9. P. 36463–36472. https://doi.org/10.1021/acsami.7b09835
- 34. Liang C., Kong F., Longo R.C., Zhang C., Nie Y., Zheng Y., Cho K. Site-dependent Multicomponent Doping Strategy for Ni-Rich LiNi<sub>1 – 2</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (y = 1/12) Cathode Materials for Li-Ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 25303–25313.
- 35. Paulus A., Hendrickx M., Bercx M., Karakulina O.M., Kirsanova M.A., Lamoen D., Haderman J., Abakumov A.M., Van Bael M.K., Hardy A. An in-depth Study of Sn Substitution in Li-Rich/Mn-Rich NMC as a Cathode Material for Li-Ion Batteries // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 10486–10497. https://doi.org/10.1039/D0DT01047B
- 36. Pechen L.S., Makhonina E.V., Rumyantsev A.M., Koshtyal Yu.M., Goloveshkin A.S., Volkov V.V., Politov Yu.A., Eremenko I.L. Synthesis and Electrochemical Performance of Li-Rich xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1 – x)LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.2–0.5) Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. P. 012042. https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/01204

УДК 538.956

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНЫХ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ NiO, ПОЛУЧЕННЫХ В ВАКУУМНО-ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

© 2022 г. И. В. Карпов<sup>1, 2,</sup> \*, А. В. Ушаков<sup>1, 2</sup>, Л. Ю. Федоров<sup>1, 2</sup>, Е. А. Гончарова<sup>1, 2</sup>, М. В. Брунгардт<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия <sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр "Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук", Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия \*e-mail: sfu-unesco@mail.ru Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г. Принята к публикации 15.06.2022 г.

В работе исследовано влияние размера наночастиц оксида никеля на резистивно-емкостные свойства. Синтезируемые методом вакуумно-дугового осаждения наночастицы были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Показано, что с увеличением температуры подложки от 300 до 600 К размер образующихся наночастиц растет от 3.2 до 32.7 нм. На частотные зависимости проводимости переменного тока, импеданса, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, определенные в интервале от 50 Гц до 5 МГц, влияет размер наночастиц NiO. В рассматриваемом диапазоне размеров результаты импедансной спектроскопии можно интерпретировать с учетом относительной доли межфазных границ. Транспортные свойства частиц с размером 12.1 нм отличаются от свойств как более крупных, так и более мелких частиц, что обусловлено объемной долей межчастичных границ.

Ключевые слова: оксид никеля, наночастицы, импедансная спектроскопия, диэлектрическая проницаемость

DOI: 10.31857/S0002337X22100074

### введение

Наноразмерные оксиды переходных металлов привлекают повышенное внимание благодаря простоте их получения и уникальным физическим свойствам [1–3]. Такие материалы находят технологические применения в высокочувствительных сенсорах [4], электрохимических конденсаторах [5], в качестве твердых электролитов [6].

NiO обладает рядом интересных полупроводниковых свойств. Объемный NiO имеет кубическую структуру (типа NaCl) с параметром решетки 0.4177 нм и классифицируется как диэлектрик Мотта—Хаббарда с очень низкой проводимостью (порядка 10<sup>-11</sup> См/м) при комнатной температуре [7]. Однако его проводимость резко увеличивается при получении в виде тонких пленок или консолидированных наночастиц вследствие дырочной проводимости, создаваемой вакансиями Ni в решетке. Проводимость нанокристаллического NiO резко увеличивается из-за модификации поверхности, вызванной микроструктурными дефектами, такими как вакансии никеля и межузельный кислород в кристаллитах NiO [8]. Из-за модификации поверхности, вызванной дефектами микроструктуры, электрические свойства наночастиц сильно отличаются от свойств их монокристаллических и поликристаллических аналогов. Для размера частиц менее 10 нм было показано [9], что межфазная область, состоящая из границ зерен и тройных стыков, значительным образом определяет транспортные свойства наночастиц NiO. Прыжковый механизм проводимости и влияние остаточных напряжений было рассмотрено в работах [10, 11]. NiO обладает сложной зонной структурой [12], его диэлектрические свойства зависят от размера наночастиц и подробно изучались теоретически и экспериментально [13, 14].

Данная работа направлена на то, чтобы связать морфологические особенности наночастиц оксида никеля, полученных в условиях высокоскоростного плазмохимического синтеза в плазме дугового разряда низкого давления, с импедансными и электрофизическими характеристиками.



**Рис. 1.** Измерительная ячейка со встречно-штыревой структурой.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок NiO был получен в результате плазмохимического синтеза в дуговом реакторе низкого давления [15]. Катодом служил никель высокой чистоты (99.99%). Использовался дуговой испаритель со следующими характеристиками: ток дугового разряда 150 А, напряженность продольного магнитного поля на поверхности катода, создаваемого фокусирующей катушкой, 80 А/м, расстояние между катодом и анодом 50 мм. Вакуумная камера откачивалась до  $3 \times 10^{-4}$  Па, а расстояние от подложки до катода во время плазмохимического синтеза поддерживалось на уровне 200 мм. В качестве реакционного газа использовали О2, в качестве плазмообразующего – Аг. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Синтез наночастиц проводился при базовом давлении 70 Па в течение 30 мин. Осаждение наночастиц проводили при температурах подложки 300, 400 и 600 К.

Фазововый состав полученных образцов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в Cu $K_{\alpha}$ -монохроматизированном излучении ( $\lambda = 0.15406$  нм). Количественный полнопрофильный анализ дифрактограмм проведен с помощью программы Powder Cell 2.4. Средние параметры кристаллической решетки определялись методом Шеррера по дифракционным пикам с использованием уравнения  $d = K\lambda/\beta \cos\theta$ . Для идентификации рентгенограмм использованы базы данных PDF-4+ от International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Морфологический состав образцов изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100.

Диэлектрическое поведение образцов изучали с помошью потенциостата-гальваностата Р-45Х с молулем частотного анализатора FRA-24M (Electrochemical Instruments, Россия) и векторного анализатора цепей Agilent E5061B. Рассматривался диапазон частот 50 Гц-5 МГц при комнатной температуре. Для электротехнических исследований использовался специальный датчик емкостного типа на подложке из поликора толщиной h = 1 мм и размером 17 × 22 мм (рис. 1). Вокруг встречно-штыревой структуры приклеивался стеклянный бордюр высотой 10 мм, в который насыпался нанопорошок, а затем уплотнялся стеклянным поршнем. Высота уплотняемого порошка была не менее 3 мм от поверхности электродов. Датчик такого типа может работать в широком диапазоне частот (~0.1 Гц-100 МГц) и его удобно использовать для тестирования не только сыпучих, но и жидких веществ [16, 17].

Для проведения измерений датчик через контакты подключался к анализатору импеданса. Амплитуда синусоидального напряжения выбиралась в пределах 200-250 мВ. Методика измерений включает регистрацию частотных зависимостей модуля импеданса |Z(f)| и угол сдвига фазы  $\phi(f)$ между током и напряжением. Эти данные позволяют рассчитать действительную  $Z(f) = |Z(f)| \cos \varphi(f)$  и мнимую  $Z'(f) = |Z(f)| \sin \varphi(f)$  компоненты импеданса, которые затем используются для вычисления частотных зависимостей эффективного сопротивления  $R_{eff}(f)$ , емкости  $C_{eff}(f)$  и других электрофизических характеристик. Для определения частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости материалов  $\varepsilon^*(f)$  проводилась предварительная калибровка датчика, основанная на регистрации изменения электрической емкости пустого датчика  $C_0 = 6.2 \ \Pi \Phi$  при заполнении кюветы тестовыми жидкостями: хлороформом  $(\varepsilon = 4.8)$ , дихлорэтаном ( $\varepsilon = 10.36$ ) и изопропиловым спиртом ( $\varepsilon = 18$ ) во всем рассматриваемом диапазоне частот. Для расчета частотных зависимостей эффективного сопротивления и емкости датчика использовались следующие формулы:

$$\begin{split} R_{eff}(f) &= Z'(f) \Biggl[ 1 + \left( \frac{Z''(f)}{Z'(f)} \right)^2 \Biggr], \\ C_{eff}(f) &= \frac{Z''(f)}{\omega R_{eff}(f) Z'(f)}, \end{split}$$

где  $\omega = 2\pi f$  — угловая частота. Такая калибровка позволяет рассчитать частотную зависимость комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(f)$ смеси порошка с воздухом с точностью до  $\pm 0.1$ . В данной работе использовались исходные порошки NiO, полученные при различной температуре подложки во время осаждения.
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены дифрактограммы наночастиц NiO, осажденных при температурах подложки 300, 400 и 600 К. Видно, что на дифрактограмме наночастиц, осажденных при 400 К, преобладает пик 111. Дальнейшее повышение температуры подложки приводит к увеличению относительной интенсивности пика 220. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) увеличивается с 13 до 30.3 нм при увеличении температуры подложки с 300 до 400 К. Однако при дальнейшем повышении температуры наблюдается лишь незначительное увеличение. Предпочтительная ориентация изменяется с (200) на (111) по мере увеличения температуры подложки от комнатной до 400 К, а с ростом температуры до 600 К изменяется на (220) (рис. 2).

Спектры были проанализированы и идентифицированы с помощью базы PDF4+. Уточненные размеры OKP составляли  $5.12 \pm 0.15$ ,  $12.7 \pm 0.25$ ,  $27.1 \pm 0.37$  нм. Самые маленькие наночастицы образовывались при 300 К, а более крупные — при нагреве до 600 К. Также наблюдалась зависимость параметра решетки от размера OKP. Параметр кристаллической решетки больше для более мелких частиц с линейным увеличением. Кроме того, размер OKP линейно растет с температурой от 300 К, однако при 600 К наблюдается резкое увеличение.

Изображения ПЭМ показаны на рис. 3. Эволюция роста наночастиц NiO наблюдается с увеличением температуры от 300 до 600 К. По микрофотографиям была проведена количественная оценка распределения по размерам при подсчете 200 частиц на образец. Из гистограмм видно, что разброс по размерам растет при повышении температуры. Средний размер частиц и стандартное отклонение ( $\sigma$ ) составляют: 3.2 нм с  $\sigma$  = 1.34 (a); 12.1 нм с  $\sigma$  = 3.62 (б); 32.7 нм с  $\sigma$  = 8.34 (в). Измеренные межплоскостные расстояния составили  $d_1$  = 0.246 нм,  $d_2$  = 0.244 нм и  $d_3$  = 0.211 нм для кристаллографических плоскостей (111), (111) и 200 соответственно. Теоретические значения межплоскостных расстояний:  $d_{\overline{111}}$  = 0.242 нм,  $d_{1\overline{11}}$  = 0.242 нм и  $d_{200}$  = 0.209 нм. Межплоскостные углы равны:  $\theta$ 1 = 71.72° и  $\theta$ 2 = 53.71°.

Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости при комнатной температуре для наночастиц NiO с различным размером показана на рис. 4.

В низкочастотной области є' имеет высокое значение для всех образцов, затем быстро уменьшается с увеличением частоты и становится почти постоянной на более высоких частотах. Это скорее всего связано с тем, что диэлектрическое поведение наноструктурированных материалов на низких частотах зависит от возбуждения связанных электронов, колебаний решетки, ориента-



**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов NiO, осажденных при температурах подложки 300, 400 и 600 К.

ции диполей и поляризации пространственного заряда [18]. Кривая диэлектрической дисперсии может быть описана с помощью теории Купа [19], которая основана на модели Максвелла—Вагнера [20]. Согласно этой модели, диэлектрическую структуру можно представить как систему, состоящую из зерен с высокой проводимостью, разделенных относительно резистивными областями, называемыми межчастичными. Под действием электрического поля на границах зерен происходит локализованное накопление зарядов, что приводит к поляризации межфазного/пространственного заряда.

Процесс проводимости в NiO описывается моделью коррелированных прыжков через барьер [7]. Эта модель предлагает два типа переноса носителей заряда в наночастицах NiO. В первом случае возможен перенос заряда между потенциальными ямами — перескок дырки от иона Ni<sup>3+</sup>, расположенного в одной потенциальной яме дефекта, к иону Ni<sup>2+</sup> или O<sup>2-</sup> в соседней потенциальной яме дефекта. А также возможен перенос заряда внутри ямы — движение дырок между ионами в пределах одной потенциальной ямы. Эти дырки при достижении границ наночастицы накапливаются из-за высокого удельного сопротивления между частицами, тем самым создавая поляризацию пространственного заряда.

Резкое увеличение є' на низкой частоте также связано с поляризацией пространственного заряда, вызванной примесями и дефектами кристалла. С увеличением частоты носители заряда, вносящие вклад в поляризацию, отстают от приложенного поля и, следовательно, приводят к уменьшению



**Рис. 3.** ПЭМ-изображения и распределение по размерам наночастиц NiO, полученных при температурах подложки 300 (а), 400 (б) и 600 К (в).

диэлектрической проницаемости. За пределами определенной частоты диполи не могут следовать за переменным полем, поэтому наблюдается не зависящее от частоты диэлектрическое поведение. Значение є' для образца 2 выше, чем для образца 1, но быстро падает для образца 3. Повышенная объемная доля тройных стыков в межфазной области образца 1 (с наименьшим размером ча-

2022



**Рис. 4.** Частотные зависимости диэлектрической проницаемости образцов, осажденных при разных температурах подложки (см. табл. 1).

стиц) влияет на механизм поляризации, что приводит к снижению его диэлектрической проницаемости. Неупорядоченная структура поверхности, поверхностная энергия и распределение вакансий Ni<sup>2+</sup> в наночастицах NiO могут влиять на значение диэлектрической проницаемости [21].

Частотная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь tg $\delta$  для образцов с различным размером частиц при комнатной температуре показана на рис. 5. Он уменьшается с увеличением частоты и достигает постоянного значения в высокочастотной области для всех образцов. Ток поглощения, возникающий из-за примесей, дефектов и образования пространственного заряда в межфазных слоях наночастии. приводит к диэлектрическим потерям. Высокое значение tg\delta на низкой частоте связано с поляризацией пространственного заряда. Ток поглощения и, следовательно, диэлектрические потери снижаются с увеличением приложенной частоты. С увеличением частоты реакция диполей на изменяющееся поле уменьшается, следовательно, тангенс угла диэлектрических потерь приближается к низкому постоянному значению.

Максимальное значение  $tg\delta$  наблюдается для образца с наименьшим размером частиц. Это связано с тем, что с уменьшением размера частиц могут увеличиваться объемная доля межфазных областей, а также количество дефектов, вносящих вклад в диэлектрические потери.

На рис. 6 представлена частотная зависимость действительной (Z) и мнимой (Z) компонентов импеданса образцов, полученных при различных температурах подложки.

Действительная компонента Z сначала убывает с ростом частоты и температуры осаждения на-



**Рис. 5.** Частотные зависимости тангенса угла потерь образцов, осажденных при разных температурах подложки (см. табл. 1).

ночастиц (размер частиц увеличивается), и при частоте ~100 кГц все линии сливаются в одну. Однако с увеличением температуры до 600 К Z' увеличивается. По-видимому, это связано с тем, что в процессе осаждения наночастиц на подложку образуются сильно неоднородные области, имеющие развитую дендритную структуру поверхности [22], в результате чего возрастает зернограничное (межчастичное) сопротивление.

На рис. 7 представлены годографы Найквиста для всех образцов, измеренные при комнатной температуре. Годографы представляют собой две частично перекрывающиеся полуокружности. Низ-



**Рис. 6.** Частотные зависимости действительной (Z) и мнимой (Z") компонентов импеданса образцов.

КАРПОВ и др.



**Рис.** 7. Годографы Найквиста образцов *1* (а), *2* (б), *3* (в) и эквивалентная схема (СРЕ1, *R*1 – параметры для частиц, СРЕ2, *R*2 – параметры для межчастичных областей) (г).

кочастотная часть полуокружности отвечает за межчастичное сопротивление, а высокочастотная часть — за объемное сопротивление наночастиц.

На рис. 7 также представлена эквивалентная электрическая схема, состоящая из двух параллельных цепей *R*—СРЕ (constant phase element), соединенных последовательно. Частотно-зависимый элемент СРЕ отражает фрактальную структуру наночастиц или их агломератов. Численная подгонка параметров данной эквивалентной схемы проводилась в программе EIS Spectrum Analyser.

Импеданс элемента СРЕ задается следующим выражением:

$$Z_{\text{CPE}}(f) = \frac{1}{Q\omega^n \left[\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) - i\sin\left(n\frac{\pi}{2}\right)\right]},$$

где Q — коэффициент пропорциональности, n характеризует степень неоднородности распределения концентрации зарядов в структуре наноча-

стицы. В предельном случае для n = 1 элемент СРЕ отражает емкостное поведение, а для n = 0 – резистивное. При дробных значениях элемент СРЕ становится частотно-зависимым конденсатором или резистором. В результате подгонки в программе были получены параметры, указанные в табл. 1. Полученные результаты можно объяснить развитой поверхностью и наличием разновалентных ионов Ni, между которыми возможен обмен либо электронами, либо дырками. А также возможно осуществление поляронного типа проводимости [21].

Параметры для межчастичных областей оказались более емкостными и резистивными, чем параметры для наночастиц всех исследованных образцов. Значение n < 1 подтверждает недебаевский тип релаксации для всех образцов.

Зависимость проводимости по переменному току  $\sigma_{AC}$  от частоты приложенного поля при ком-

Образец	Температура подложки, К	CPE1, Φ	<i>R</i> 1, Ом	п	CPE2 × $10^8$ , $\Phi$	<i>R</i> 2, Ом	п
		Д	тя наночастиц	Ĺ	для межчастичных областей		
1	300	$1.463 \times 10^{-10}$	355.61	0.9478	2.504	703.85	0.7568
2	400	$1.311 \times 10^{-10}$	189.70	0.9873	3.714	241.64	0.8167
3	600	$1.324 \times 10^{-8}$	734.21	0.7213	1.774	5974.1	0.8409

Таблица 1. Параметры эквивалентной схемы

натной температуре показана на рис. 8. Измеренная проводимость по переменному току для всех образцов оказалась намного выше, чем у монокристаллического NiO ( $10^{-11}$  См/м при комнатной температуре). Повышенная проводимость на переменном токе обусловлена высокой плотностью вакансий Ni<sup>2+</sup>, присутствующих в образцах NiO [23]. Для всех образцов  $\sigma_{AC}$  не зависит от частоты приложенного сигнала до ~50 кГц, в то время как на более высоких частотах наблюдается тенденция к увеличению проводимости. Такое частотно-независимое поведение на более низких частотах указывает на преобладание проводимости постоянного тока в этой области.

Согласно модели коррелированных прыжков через барьер, проводимость переменного тока определяется выражением

$$\sigma_{AC} = \frac{\pi^3}{24} N^2 \varepsilon R_{\omega}^6 \omega,$$

где N — концентрация дефектных участков, участвующих в прыжковом механизме,  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $R_{\omega}$  — расстояние прыжка.



Рис. 8. Частотные зависимости проводимости переменного тока образцов (см. табл. 1).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

Из рис. 8 видно, что проводимость по переменному току сначала увеличивается, а затем уменьшается с увеличением размера частиц. Изменение структуры межфазной области является причиной низкого значения проводимости по переменному току для образца, полученного при 300 К. Величина  $\sigma_{AC}$  наночастиц NiO размером <10 нм зависит от относительной объемной доли границ зерен и тройных стыков, составляющих межфазную область [23]. Уменьшение  $\sigma_{AC}$  для образца, полученного при 600 К, связано с уменьшением плотности границ частиц.

Температура подложки увеличивает размер частиц, а следовательно, снижает плотность границ. Это в свою очередь снижает концентрацию дефектных участков N, что способствует проводимости образца по переменному току.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрофизические свойства наночастиц NiO, синтезированных в плазме дугового разряда низкого давления, существенным образом зависят от их размера, определяемого температурой подложки.

Частотные зависимости позволили выявить, что резистивно-емкостные свойства наночастиц определяются структурой межфазных областей, нелинейным образом зависящей от размера частиц. В самых мелких частицах (3 нм) наблюдались наибольшие диэлектрические потери, вызванные поверхностными дефектами и образованием пространственного заряда в межфазных слоях. В то же время частицы промежуточного размера (12 нм) показывают наибольшие значения проводимости переменного тока и диэлектрической проницаемости, что вызвано дефектами поверхности.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00021).

Электронно-микроскопические исследования проведены в центре коллективного пользования Сибирского федерального университета при поддержке Государственного задания министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSRZ-2020-0011).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Sheena P.A., Hitha H., Sreedevi A., Varghese T. Microstructural Characterization and Modified Spectral Response of Cobalt Doped NiO Nanoparticles // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 229. P. 412–420. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.033
- Shehata M.M., Youssef W.M., Mahmoud H.H., Masoud A.M. Sol-Gel Synthesis of NiO/CuO Nanocomposites for Uptake of Rare Earth Elements (Ho, Yb, and Sm) from Aqueous Solutions // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 279–289. https://doi.org/10.1134/S0036023620020163
- 3. Simonenko T.L., Ivanova V.M., Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Obtaining of NiO Nanosheets by a Combination of Sol–Gel Technology and Hydrothermal Treatment Using Nickel Acetylacetonate as a Precursor // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1753–1757. https://doi.org/10.1134/S0036023619140080
- Bartolomé J., Taeño M., Martínez-Casado R., Maestre D., Cremades A. Ethanol Gas Sensing Mechanisms of p-Type NiO at Room Temperature // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 579. 152134. P. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152134
- Dhas S.D., Maldar P.S., Patil M.D., Nagare A.B., Waikar M.R., Sonkawade R.G., Moholkar A.V. Synthesis of NiO Nanoparticles for Supercapacitor Application as an Efficient Electrode Material // Vacuum. 2020. V. 181. 109646. P. 1–4. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109646
- Lee M.S., Lee S., Jeong W., Ryu S., Yua W., Lee H., Cho G.Y., Cha S.W. Nanoporous Nickel Thin Film Anode Optimization for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 73. P. 36445–36453. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.138
- Morin F.J. Electrical Properties of NiO // Phys. Rev. B. 1954. V. 93. 1199. P. 1–3. https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.1199
- Puspharajah P., Radhakrishna S., Arof A.K. Transparent Conducting Lithium-Doped Nickel Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis Technique // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 3001–3006. https://doi.org/10.1023/A:1018657424566
- Makhlouf S.A., Kassem M.A., Abdel-Rahim M.A. Particle Size-Dependent Electrical Properties of Nanocrystalline NiO // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 3438–3444. https://doi.org/10.1007/s10853-009-3457-0
- Fuschillo B., Lalevic B., Leung B. Dielectric Properties of NiO and NiO(Li) // Thin Solid Films. 1974. V. 24. № 1. P. 181–192. https://doi.org/10.1016/0040-6090(74)90263-6
- Kashir A., Jeong H.-W., Lee G.-H., Mikheenko P., Jeong Y.H. Dielectric Properties of Strained Nickel Oxide Thin Films // J. Korean Phys. Soc. 2019. V. 74. P. 984–988. https://doi.org/10.3938/jkps.74.984

- Kaviyarasu K., Manikandan E., Kennedy J., Jayachandran M., Ladchumananandasiivam R., De Gomes U.U., Maaza M. Synthesis and Characterization Studies of NiO Nanorods for Enhancing Solar Cell Efficiency Using Photon Upconversion Materials // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 7. P. 8385–8394. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.054
- Bonomo M. Synthesis and Characterization of NiO Nanostructures: a Review // J. Nanopart. Res. 2018. V. 20. № 8. P. 222. https://doi.org/10.1007/s11051-018-4327-y
- Usha V., Kalyanaraman S., Vettumperumal R., Thangavel R. A Study of Frequency Dependent Electrical and Dielectric Properties of NiO Nanoparticles // Phys. B: Condens. Matter. 2017. V. 504. P. 63–68. https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.10.011.
- Карпов И.В., Ушаков А.В., Лепешев А.А., Федоров Л.Ю. Плазмохимический реактор на основе импульсного дугового разряда низкого давления для синтеза нанопорошков // ЖТФ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 140–145. https://doi.org/10.21883/JTF.2017.01.1851
- Reddy B. Purusottam, Ganavesh K. Sivajee, Hussain O.M. Growth, Microstructure and Supercapacitive Performance of Copper Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering // Appl. Phys. A. 2016. V. 122. P. 128. https://doi.org/10.1007/s00339-015-9588-z
- Lepeshev A.A., Drokin N.A., Ushakov A.V., Karpov I.V., Fedorov L.Yu., Bachurina E.P. Localization and Transfer of Charge Carriers in CuO Nanopowder by Impedance Spectroscopy // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2018. V. 29. № 14. P. 12118–12125. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9319-2
- Rao K.V., Smakula A. Dielectric Properties of Cobalt Oxide, Nickel Oxide, and Their Mixed Crystals // J. Appl. Phys. 1965. V. 36. P. 2031. https://doi.org/10.1063/1.1714397
- Koops C.G. On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies // Phys. Rev. 1951. V. 83. P. 121. https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.121
- Arun L., Karthikeyan C., Philip D., Unni C. Optical, Magnetic, Electrical, and Chemo-Catalytic Properties of Bio-Synthesized CuO/NiO nanocomposites // J. Phys. Chem. Solids. 2020. V. 136. P. 109155. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109155
- Koshy J., Soosen S.M., Chandran A., George K.C. Correlated Barrier Hopping of CuO Nanoparticles // J. Semicond. 2015. V. 36. № 12. P. 122003. https://doi.org/10.1088/1674-4926/36/12/122003
- Lepeshev A.A., Ushakov A.V., Karpov I.V., Balaev D.A., Krasikov A.A., Dubrovskiy A.A., Velikanov D.A., Petrov M.I. Particularities of the Magnetic State of CuO Nanoparticles Produced by Low-Pressure Plasma Arc Discharge // J. Supercond. Novel Magn. 2017. V. 30. № 4. P. 931–936. https://doi.org/10.1007/s10948-016-3885-4
- Biju V., Abdul Khadar M. AC Conductivity of Nanostructured Nickel Oxide // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 5779. https://doi.org/10.1023/A:1012995703754

УДК 539.23,539.216.2

# ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ФЕРРОНИОБАТА БАРИЯ-НЕОДИМА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР –190...200°С

© 2022 г. А. В. Павленко<sup>1, \*</sup>, Д. В. Стрюков<sup>1</sup>, К. М. Жидель<sup>1, 2</sup>, Я. Ю. Матяш<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006 Россия <sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия \*e-mail: antvpr@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2022 г. После доработки 31.05.2022 г. Принята к публикации 18.06.2022 г.

С использованием метода высокочастотного катодного распыления в атмосфере кислорода на подложке Pt(001)/MgO(001) синтезированы однофазные и беспримесные пленки феррониобата бариянеодима ( $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$ ) толщиной ~660 нм. На основе данных рентгендифракционного анализа показано, что пленки являются *c*-ориентированными. В интервале температур —190...200°С в пленках  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$  выявлены два фазовых превращения: параэлектрик  $\rightarrow$  сегнетоэлектрик и сегнетоэлектрик  $\rightarrow$  сегнетоэлектрик. Показано, что в окрестности комнатных температур пленки  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$  характеризуются высокой энергоэффективностью. Обсуждаются причины выявленных закономерностей и перспективы использования данного материала в виде наноразмерных тонких пленок.

**Ключевые слова:** мультиферроик, диэлектрические характеристики, сегнетоэлектрик, тетрагональная вольфрамовая бронза

DOI: 10.31857/S0002337X22100104

## **ВВЕДЕНИЕ**

Мультиферроики, сочетающие сегнетоэлектрические (СЭ) и магнитные свойства, могут быть использованы в элементах энергонезависимой памяти, новых транзисторах, датчиках, сенсорах и метаматериальных структурах [1, 2]. Такими материалами являются содержащие редкоземельный элемент (Ln) феррониобаты Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (BLnFNO) со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ). Впервые о сосуществовании в такого рода материалах СЭ и ферримагнитных (FM) свойств отмечено в работе 1960 г. [3]. Однако интенсивные исследования монокристаллов BLnFNO начались только с 2012 г. [4, 5], керамик с 2009 г. [6], тонких пленок – с 2014 г. [7]. Было показано, что на их основе могут быть созданы новые функциональные материалы с сосуществующими СЭ- и ФМ-свойствами при комнатной температуре. Наличие ФМ-свойств в соединениях BLnFNO связывают либо с наличием ФМ-примесей  $BaFe_{12}O_{19}$  и/или  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, возникающих по механизму компенсации дефицита Ln [3-5], либо со свойствами самих соединений [4, 5]. Кристаллическую решетку BLnFNO образуют кислородные октаэдры, центры которых статистически заняты катионами Fe<sup>3+</sup> и Nb<sup>5+</sup> с близкими радиусами, а сами они стыкуются таким образом, что образуются трех-, четырех- и пятиугольные каналы. Катионы Ba<sup>2+</sup> занимают пятиугольные каналы, Ln<sup>3+</sup> – четырехугольные, а треугольные остаются пустыми [4]. Исследованию диэлектрических свойств BLnFNO посвящен ряд работ [3–9], анализ которых показал, что именно тип редкоземельного элемента влияет на температуру упорядочения в кристаллах и керамике BLnFNO, а наличие вакансий в четырехугольных каналах (в монокристаллах их концентрация достигает 40% [4]) в ряде случаев приводит к проявлению релаксорных свойств. Все это свидетельствует о чувствительности материалов к технологии получения и твердотельному состоянию, что затрудняет исследования их физических свойств (в монокристаллах из-за высокой электропроводности не проведены детальные исследования СЭ-поляризации, пиро-и магнитоэлектрического эффектов) и размерных эффектов (наличие примесей осложняет изучение влияния толщины пленок на их свойства).

С нашей точки зрения данный тип материалов в виде тонких пленок может представлять интерес и как самостоятельное соединение, и в виде компонента многослойных гетероструктур (например, в сочетании с близкими по структуре ниобатами бария-стронция), а имеющиеся сложности в их получении могут быть устранены при использовании развиваемого преимущественно в России метода ВЧ-катодного распыления в атмосфере кислорода [10].

Целью данной работы явилось установление закономерности формирования диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств тонких пленок  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$  (BNFNO) в интервале температур – 190...200°С, полученных на подложке Pt(001)/MgO(001) указанным выше методом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пленок  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$  толщиной ~660 нм осуществлялся в одну стадию на установке "Плазма-50-СЭ". Начальная температура подложки составляла 400°С, в процессе роста пленки ~550°С. В процессе напыления и при последующем охлаждении до температуры 20°С в качестве рабочего газа использовался кислород (ГОСТ 5583-78) при давлении 67 Па. В качестве мишени использовался керамический диск стехиометрического состава  $Ba_2NdFeNb_4O_{15}$  диаметром 50 и толщиной 3 мм, изготовленный в отделе ИМиНТ НИИФ ЮФУ.

Рентгендифракционные исследования гетероструктур, включающие анализ фазового состава, структурного совершенства, параметров элементарной ячейки и ориентационных соотношений между пленкой и подложкой, проводились на многофункциональном рентгеновском комплексе "РИКОР" (гониометр с шагом до 0.001° (Crystal Logic Inc.); рентгеновская трубка БСВ21-Си (АО "Светлана-Рентген"), сцинтилляционный детектор (ООО ИТЦ "Радикон")).

Исследования зависимости относительной диэлектрической проницаемости ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $tg\delta$ ) в диапазоне частот измерительного электрического поля f ==  $10^5-2 \times 10^6$  Гц амплитудой 40 мВ получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A. Диэлектрическая дисперсия рассчитывалась по формуле  $\Delta\epsilon(T) = (\epsilon/\epsilon_0(T, f =$ =  $500 \ {\rm k}\Gamma{\rm u}) - \epsilon/\epsilon_0(T, f = 2 \ {\rm M}\Gamma{\rm u}))/\epsilon/\epsilon_0(T, f = 2 \ {\rm M}\Gamma{\rm u}).$ Для проведения измерений в направлении, перпендикулярном плоскости пленки, на свободную поверхность пленки через маску с отверстиями диаметром ~100 мкм осаждались электроды. Величина  $\epsilon/\epsilon_0$  определялась из соотношения  $C = \epsilon\epsilon_0 S/h$ , где C – емкость структуры, h – толщина слоя сегнетоэлектрика, *S* – площадь электрода,  $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \, \Phi/\text{м}$  – электрическая постоянная. Площадь электрода измерялась на *3D*-микроскопе KeyenceVK-9700 (ЦКП "Объединенный центр научно-технологического оборудования ЮНЦ РАН (исследование, разработка, апробация)").

Характеристики P(U) при t = -150...100°С измеряли с использованием анализатора TFAnalyzer2000. По программе Hysteresis Software для положительной и отрицательной ветвей P(U) рассчитывались остаточная поляризация  $(P_r^+, P_r^-)$ , максимальная поляризация  $(P_{max}^+, P_{max}^-)$  и коэрцитивное поле  $(U_c^+, U_c^-)$ , а также величины  $P_r =$  $= 0.5(|P_r^+| + |P_r^-|), P_{max} = 0.5(|P_{max}^+| + |P_{max}^-|), U_c =$  $= 0.5(|U_c^+| + |U_c^-|)$ . Температуру при измерениях контролировали с помощью системы Linkam THMS600 stage.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгендифракционного анализа гетероструктуры BNFNO/Pt/MgO(001) при комнатной температуре приведены на рис. 1. Из присутствующего на рентгенограмме  $\theta - 2\theta$  (рис. 1a) набора линий следует, что при напылении слоев платины и мультиферроика BNFNO в гетероструктуре не возникает примесных фаз. При ф-сканировании (рис. 1в) установлено, что пленка Pt выращена на подложке MgO(001) эпитаксиально в соотношении "куб на кубе", а для слоя BNFNO наблюдались лишь слабые следы рефлексов семейства 311 с положениями, соответствующими ориентационным доменам ±18.4°. Низкая интенсивность и существенное размытие рефлексов 311 свидетельствует о достаточно сильной разориентировке кристаллографических осей в плоскости сопряжения, в то время как для оси [001] значение составляет менее 3.5° (рис. 1б). Достоверно экспериментально измерить параметр а элементарной ячейки BNFNO не удалось из-за значительной разориентировки осей в плоскости сопряжения и снижения интенсивности отражений при асимметричной геометрии съемки.

Таким образом, можно утверждать, что в нашем случае на подложке Pt/MgO(001) формируется беспримесная *c*-ориентированная пленка BNFNO. Параметр элементарной ячейки слоя Pt равен c = 0.3938(1) нм, а слоя BNFNO – c = 0.3976(1) нм, что свидетельствует о наличии значительной деформации элементарной ячейки в пленке BNFNO даже толщиной ~660 нм. Известно, что одной из основных причин развития внутренних напряжений в пленках, которые могут сохраняться и в до-





Рис. 1.  $\theta$ -2 $\theta$ -рентгенограмма пленки BNFNO/Pt/MgO(001) (a); кривая качания рефлекса 002 (б);  $\varphi$ -сканы рефлексов 113 Рt-электрода и подложки MgO (в).

статочно толстых слоях, являются эволюция и уплотнение их структуры в процессе роста. Пленки BNFNO выращены по механизму Фольмера-Вебера [11] (зарождение и рост на подложке трехмерных островков — коалесценция — рост сплошной пленки), при котором имеют место сжимающие напряжения в плоскости сопряжения пленки с подложкой и растягивающие в перпендикулярном направлении, что мы и наблюдаем.

Для исследований электрофизических свойств пленок были сформированы конденсаторные структуры Pt/BNFNO/Pt. Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$  и  $tg\delta(t)$  пленки BNFNO, полученные в режиме охлаждения со скоростью 5°С/мин, приведены на рис. 2. При t = -190...200°C значения  $\varepsilon/\varepsilon_0$  пленки сопоставимы с  $\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_0$  монокристаллов BNFNO (300–550)

[3] и выше, чем у керамики BNFNO (80-220) [4]. Учитывая, что измерения проводились вдоль полярной оси (в мультиферроиках BLnFNO это направление [001] [6, 7]), разница в величинах ε/ε<sub>0</sub> обусловлена анизотропией диэлектрических свойств в СЭ со структурой ТВБ. В SBN, например, при комнатной температуре  $\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp} = 2.6$ [12], в BNN  $\varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp} = 4.74$  [13]. Как и в случае керамики и монокристаллов, в пленках BNFNO присутствует дисперсия  $\varepsilon/\varepsilon_0$  и tg $\delta$ , которая в материалах данного типа обусловлена как спецификой СЭ-фазы [14], так и поляризацией Максвелла-Вагнера [15] вследствие накопления зарядов на границах раздела. Максимальные значения  $\Delta \varepsilon / \varepsilon_0 \sim 200$  и tg  $\delta \sim 0.35$  наблюдаются при 200°C. По мере снижения температуры на графиках  $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$ 

вне зависимости от *f* наблюдаются размытые максимумы при 56°С и слабо выраженные изломы при –125°С. На зависимости ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ )<sup>-1</sup>(*t*) (рис. 2в) выделяются 4 температурных диапазона, только в одном из которых ( $t_1 < t < t_d$ ) наблюдается отклонение от линейности. Учитывая, что эти аномалии не связаны с изменениями условий охлаждения образца (рис. 2в), можно отнести их к фазовым превращениям в феррониобате бариянеодима в окрестности максимума на зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$  и при температуре –125°С, где наблюдается излом на кривой ( $\varepsilon/\varepsilon_0$ )<sup>-1</sup>(*t*).

Результаты исследования зависимостей P(U)пленки BNFNO в интервале  $t = -190...100^{\circ}C$  (рис. 3) свидетельствуют о том, что отмеченные аномалии связаны с фазовыми переходами параэлектрик (ПЭ)  $\rightarrow C$ Э и СЭ  $\rightarrow C$ Э. При  $t > 40^{\circ}C$  зависимость P(U) близка к линейной в малых полях, а при увеличении U измерения были затруднительны из-за роста электропроводности пленки. При температуре 40°C зависимость P(U) имела форму вытянутой петли с параметрами  $P_{\text{max}} = 31 \text{ мкKл/см}^2$ ,  $P_r =$  $= 3.768 \text{ мкKл/см}^2$ ,  $U_c = 0.68 \text{ B}$ . С понижением температуры происходило расширение петли P(U), нарастали значения  $U_c$  (с 0.68 до 20.20 В) и  $P_r$  (с 3.768 до 32.58 мкКл/см<sup>2</sup>), а  $P_{\text{max}}$  увеличивалась до температуры  $-100^{\circ}$ С, а далее снижалась (рис. 3).

Таким образом, представленные выше результаты свидетельствуют о том, что при снижении температуры в пленке BNFNO при  $t = -67...160^{\circ}$ C, где наблюдается отклонение от закона Кюри-Вейса, начинается размытый фазовый переход  $\Pi \Im \rightarrow C\Im$ . Это коррелирует с результатами наших предшествующих исследований пленок BNFNO толщиной ~300 нм [16]. Так как  $t_m$  от f не зависит, можно сделать вывод о принадлежности BNFNO в виде наноразмерных пленок к обычным СЭ, однако размытие фазового перехода в пленках из-за наличия деформации элементарной ячейки и проявления размерных эффектов было выше, чем в керамике [10]. В соединениях BLnFNO возникновение полярной фазы связано со смещением катионов Fe<sup>3+</sup> и Nb<sup>5+</sup> вдоль оси 4-го порядка (в ПЭ-фазе материалам свойственна пр. гр. P4/mbm). Температура упорядочения, СЭ-свойства и характер их проявления зависят от типа и концентрации редкоземельного катиона в четырехугольных каналах. Например, в  $Ba_2Pr_xNd_{1-x}FeNb_4O_{15}$  по мере увеличения концентрации Pr происходит переход трической спектроскопии все монокристаллы BLnFNO (Ln = Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>) являются СЭР [5], а среди керамик релаксорами являются только Ba<sub>2</sub>PrFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> и Ba<sub>2</sub>LaFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> [5]. Кера-

мика BNFNO без вакансий в четырехугольных каналах имеет температуру Кюри ~60°С [5, 6], а монокристаллы BNFNO с долей вакансий ~24% являются СЭР с  $t_m = -83^{\circ}$ С при  $f = 10^{6}$  Гц [5]. Эти результаты косвенно свидетельствуют в пользу того, что в полученных нами пленках BNFNO вакансии в четырехугольных каналах отсутствуют. При дальнейшем понижении температуры в окрестности -125°С происходит фазовый переход между различными СЭ-фазами. На данный момент сложно ответить, реализуется ли этот фазовый переход только в тонких пленках из-за проявления размерных эффектов или имеет место также в монокристаллах и керамиках BNFNO. Учитывая поведение поляризационных характеристик (тенденция к снижению  $P_{\text{max}}$  и росту  $P_r$ при измерении вдоль направления [001]) при этих температурах, в объекте, вероятнее всего, происходит фазовый переход в СЭ-фазу с компонентой поляризации в плоскости сопряжения пленкаподложка. Для ответа на этот вопрос целесообразно проведение как рентгендифракционных исследований при этих температурах, так и диэлектрических измерений при планарной топологии электродов.

Размытие области фазового перехода СЭ  $\rightarrow$  ПЭ в пленках BNFNO привело к наличию достаточно узких петель диэлектрического гистерезиса при комнатных температурах. При приложении внешнего поля к мультиферроику энергия системы накапливается и в дальнейшем выделяется в виде полезной энергии во время разрядки, при этом часть энергии рассеивается и выделяется в виде тепла в процессе переключения. В этом случае используется характеристика

$$W_{st} = \int_{P_r}^{P_{\text{max}}} EdP, \quad W_{re} = -\int_{P_{\text{max}}}^{P_r} EdP, \quad (1)$$

где  $W_{st}$  – энергия, накопленная во время зарядки,  $W_{re}$  – восстановленная полезная энергия,  $P_r$  – остаточная поляризация,  $P_{max}$  – максимальная поляризация при пиковом значении электрического поля, E – приложенное электрическое поле. Гистерезисные потери энергии рассчитываются как  $W_{loss} = W_{st} - W_{re}$ , а энергоэффективность – как  $n = W_{re}/W_{st} \times 100\%$ . Результаты выполненных расчетов показали, что для исследуемой пленки BNFNO характерны следующие параметры:

для t = 40°C:  $W_{loss} = 540$  мДж/см<sup>3</sup>,  $W_{st} = 2843$  мДж/см, n = 81%,

для  $t = 0^{\circ}$ C:  $W_{loss} = 3401 \text{ мДж/см}^3$ ,  $W_{st} = 14122 \text{ мДж/см}^3$ , n = 76%.

Видно, что достаточно высокие значения поляризации в пленках BNFNO и низкие коэрци-



**Рис. 2.** Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(t)$  и tg $\delta(t)$  (a),  $t(\tau)$  (б),  $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{-1}(t, f = 2 \text{ M}\Gamma_{\text{H}})$  и  $\Delta\varepsilon(t)$  (в) для гетероструктуры BNFNO/Pt/MgO при  $t = -190...200^{\circ}\text{C}$ .

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

ПАВЛЕНКО и др.



**Рис. 3.** Зависимости P(U) гетероструктуры Pt/BNFNO/Pt(001)/MgO(001) на частоте 1 кГц при температурах –150 (а), –100 (б), –50 (в), 0 (г) и 40°C (д); е – температурные зависимости  $U_c^+$ ,  $U_c^-$ ,  $P_r^+$ ,  $P_r^-$ ,  $P_{\text{max}}^+$  и  $P_{\text{max}}^-$ .

тивные поля приводят к высоким значениям энергоэффективности, сопоставимым с таковыми в антисегнетоэлектриках и СЭР со структурой типа перовскита [17].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным рентгендифракционного анализа установлено, что получены однофазные *с*-ориентированные пленки феррониобата бария-неодима толщиной ~660 нм, в которых имела место существенная для материалов со структурой ТВБ деформация элементарной ячейки (более 1.3%) вдоль полярной оси. Показано, что в рамках используемого метода получения тонких пленок не образуется примесных фаз  $BaFe_{12}O_{19} u/или \gamma$ - $Fe_2O_3$ , часто возникающих в монокристаллах, керамиках и пленках BLnFNO на стадии синтеза.

При анализе диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств пленок BNFNO в интервале t = -190...200°C показано, что по мере снижения температуры в материале происходят два фазовых превращения: размытый фазовый переход  $\Pi \ni \rightarrow C \ni (-67...160^{\circ}C)$  и  $C \ni \rightarrow C \ni (-125^{\circ}C)$ .

Снижение  $P_{\text{max}}$  в окрестности  $-125^{\circ}$ С свидетельствует о фазовом переходе в СЭ-фазу с компонентой поляризации в плоскости сопряжения пленка-подложка.

Анализ зависимостей P(U) пленки BNFNO показал, что при t = 0...40°C данные материалы характеризуются высокой энергоэффективностью (более 76%), что свидетельствует о перспективах их использования в устройствах накопления энергии [17].

Полученные результаты целесообразно учитывать при синтезе, исследовании и разработке функциональных элементов на основе наноразмерных пленок мультиферроика BNFNO.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-72-10180).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Рабе К.М., Ана Ч.Г., Трискона Ж.-М.* Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 440 с.
- 2. Вендик И.Б., Вендик О.Г. Метаматериалы и их применение в технике сверхвысоких частот // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 1. С. 3–28.
- 3. *Fang P.H., Roth R.S.* Ferroelectric and Ferrimagnetic Properties of  $(Ba_{6-2x}R_{2x})(Nb_{9-x}Fe_{1+x})O_{30}//J$ . Appl. Phys. 1960. V. 5. P. S278. https://doi.org/10.1063/1.1984698
- Albino M., Veber P., Pechev S., Labrugere C., Velazquez M., Maglione M., Josse M. Growth and Characterization of Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu) Relaxor Single Crystals // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 2. P. 500-512.

https://doi.org/10.1021/cg401181j

- Castel E., Veber P., Albino M., Vela'zquez M., Pechev S., Denux D., Chaminade J.P., Maglione M., Josse M. Crystal Growth and Characterization of Tetragonal Tungsten Bronze FerroNiobates Ba<sub>2</sub>LnFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> // J. Cryst. Growth. 2012. V. 340. № 1. P. 156–165. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.082
- 6. *Castel E., Josse M., Michau D., Maglione M.* Flexible Relaxor Materials: Ba<sub>(2)</sub>Pr<sub>(x)</sub>Nd<sub>(1 - x)</sub>FeNb<sub>(4)</sub>O<sub>(15)</sub> Tetragonal Tungsten Bronze Solid Solution // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. № 45. P. 452201. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/45/452201
- Hajlaoui T., Harnagea C., Pignolet A., Michau D., Josse M. Highly Oriented Multiferroic Ba<sub>2</sub>NdFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>-Based Composite Thin Films with Tetragonal Tungsten Bronze Structure on Silicon Substrates // J. Alloys Compd. 2017. V. 711. P. 480–487. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.051
- Bodeux R., Michau D., Josse M., Maglione M. Dielectric Properties of Tetragonal Tungsten Bronze Films Deposited by RF Magnetron Sputtering // Solid State Sci. 2014. V. 38. P. 112–118.

https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.007

- Bodeux R., Michau D., Maglione M., Josse M. Thin Films Sputtered from Ba<sub>2</sub>NdFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub> Multiferroic Targets on BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Coated Substrates // Mater. Res. Bull. 2016. V. 81. P. 49–54. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.04.027
- Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Ростов н/Д.: ЮНЦ РАН, 2008. 224 с.
- Шугуров А.Р., Панин А.В. Механизмы возникновения напряжений в тонких пленках и покрытиях // Журн. техн. физики. 2020. Т. 90. В. 12. С. 1971–1994. https://doi.org/10.21883/JTF.2020.12.50417.38-20
- Павленко А.В., Ивлева Л.И., Стрюков Д.В., Ковтун А.П., Анохин А.С., Лыков П.А. Получение, структура и диэлектрические характеристики монокристаллов и тонких пленок Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> // ФТТ. 2019. Т. 61. № 2. С. 376–380. https://doi.org/10.21883/FTT.2019.02.47140.217
- Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 400 с.
- Лотонов А.М., Новик В.К., Гаврилова Н.Д. Диэлектрическая дисперсия как признак появления полярной фазы в сегнетоэлектриках // ФТТ. 2006. Т. 48. № 6. С. 969–972.
- Богатин А.С., Турик А.В. Процессы релаксационной поляризации в диэлектриках с большой сквозной проводимостью. Ростов н/Д.: Феникс, 2013. 256 с.
- Павленко А.В., Ильина Т.С., Киселев Д.А., Стрюков Д.В., Очкуров М.В. Структура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства тонких пленок мультиферроика Ba<sub>2</sub>NdFeNb<sub>4</sub>O<sub>15</sub>//ФТТ. 2022. Т. 64. Вып. 6. С. 658–664. https://doi.org/10.21883/FTT.2022.06.52391.286
- Xihong H. A Review on the Dielectric Materials for High Energy-Storage Application // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. № 1. P. 1330001. https://doi.org/10.1142/S2010135X13300016

УДК 54.057+66-97+004.942

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> И ПРОДУКТОВ ЕГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. Т. В. Бермешев<sup>1, \*</sup>, В. П. Жереб<sup>1, 2</sup>, М. П. Бундин<sup>1</sup>, А. Н. Залога<sup>1</sup>, А. С. Ясинский<sup>1, 3</sup>, О. В. Юшкова<sup>1</sup>, Д. С. Ворошилов<sup>1</sup>, Е. Ю. Подшибякина<sup>1</sup>, И. Ю. Губанов<sup>1</sup>, Е. В. Мазурова<sup>4</sup>, А. Б. Набиулин<sup>5</sup>, В. П. Ченцов<sup>6</sup>, В. В. Рябов<sup>6</sup>, О. В. Якивьюк<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

 $^{2}$ Сибирский университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнёва,

пр. им. газеты "Красноярский рабочий", 31, Красноярск, 660037 Россия

<sup>3</sup>IME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling,

RWTH Aachen University, Intzestraße, 3, Aachen, 52056 Germany

<sup>4</sup>Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук,

Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

<sup>5</sup>ООО "Красноярский котельный завод", ул. Кишинёвская, 16, Красноярск, 660013 Россия

<sup>6</sup>Институт металлургии УрО Российской академии наук,

ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: irbis\_btv@mail.ru Поступила в редакцию 10.02.2022 г. После доработки 15.08.2022 г. Принята к публикации 19.08.2022 г.

Выполнено компьютерное моделирование процесса охлаждения расплава состава  $Bi_2O_3 \cdot SiO_2$  и метастабильной фазы  $Bi_2SiO_5$  в разных условиях охлаждения с помощью программного комплекса ProCAST. С использованием взятых из литературы (теплопроводность, теплоемкость, плотность) и экспериментально определенных (коэффициент температуропрводности метастабильного соединения  $Bi_2SiO_5$  в интервале температур 299–700°С) теплофизических характеристик расплава и метастабильной фазы, рассчитаны величины скоростей охлаждения, которые показали хорошую сходимость с определенными экспериментально значениями, что подтверждает адекватность допущений, принятых при моделировании.

**Ключевые слова:** расплав  $Bi_2O_3$ ·SiO<sub>2</sub>, силикат висмута, метастабильное соединение  $Bi_2SiO_5$ , компьютерное моделирование, время охлаждения, затвердевание **DOI:** 10.31857/S0002337X22100025

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Метастабильный силикат висмута Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> со слоистой кристаллической структурой типа Ауривиллиуса является не содержащим свинца экологически приемлемым сегнетоэлектриком и ионным проводником. Как сам по себе, так и в составе гетероструктур, нанокомпозитов это весьма перспективный фотокатализатор для дезактивации различных органических загрязнителей (родамин В, метиленовый синий, тетрациклин, фенол, малахитовый зеленый, фуксин, метилоранж, конго красный, Cr (VI)) [1-6], а также для восстановления СО<sub>2</sub> до СО [7] и в синтезе бензальдегида из бензилового спирта [8]. Кроме того, он является перспективным катализатором для окислительной димеризации метана [9], а в составе нанокомпозитов — для окислительной конверсии н-бутана в бутадиен, этилен/пропилен или синтез-газ [10]. В составе нанокомпозитов его используют в качестве материала, в котором возможно сосуществование ферромагнетизма и сверхпроводимости [11], и для обнаружения сжиженного нефтяного газа [12]. В некоторых работах  $Bi_2SiO_5$ используется для получения высокотемпературной диэлектрической керамики [13] и материалов (в составе метакомпозитов) с регулируемыми отрицательными диэлектрическими дисперсионными свойствами [14]. В работе [15] наносферы  $Bi_2SiO_5$ , легированные Nd<sup>3+</sup>, позиционируются как многообещающие температурные зонды для люминесцентной нанотермометрии.

Система  $Bi_2O_3$ —SiO<sub>2</sub> представлена стабильной диаграммой состояния и двумя метастабильными. В состоянии стабильного равновесия в ней образуется конгруэнтно плавящийся силикат висмута  $Bi_{12}SiO_{20}$  с кристаллической структурой силленита и



**Рис. 1.** Границы температурных зон *A*, *B* и *C* (*1*), построенные по результатам нагревания в области расплава на фазовой диаграмме стабильного равновесия (*2*) системы  $Bi_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> [16], *3* – температуры начала охлаждения расплава.

инконгруэнтно плавящаяся фаза  $Bi_4Si_3O_{12}$  с кристаллической структурой эвлитина. В состоянии метастабильного равновесия образуются широкие области твердых растворов на основе  $\delta^*$ - $Bi_2O_3$  и метастабильного силиката висмута  $Bi_2SiO_5$ .

На фазовой диаграмме стабильного равновесия системы  $Bi_2O_3$ – $SiO_2$  в области жидкого состояния можно выделить три интервала температур, соответствующих трем температурным зонам расплава – A, B и C, в которых состояние расплава отличается не только характером температурных зависимостей свойств, но и фазовым составом кристаллов, образующихся при кристаллизации медленно охлаждаемых (5–10°С/мин) расплавов от температур, относящихся к разным температурным зонам (рис. 1, 2) [16, 17]. При закалке с тиглем в воду от температур зоны C (1180 и 1100°С), благодаря обнаруженному в системе расслаиванию, будет образовываться трехслойный материал, состоящий из слоя черного стекла (затвердевший расплав, который контактировал с дном и стенками тигля) и слоя желтого стекла (затвердевший расплав, который контактировал с воздухом), между которыми будет образовываться широкая область поликристаллического  $\delta^*$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; закалка же от температур зоны В (1040°С) будет приводить к получению аморфного материала (желтое стекло). Более медленное охлаждение на воздухе из температурных зон С и В приводит к получению частично аморфных (желтое стекло - там, где расплав контактировал с воздухом) и частично поликристаллического ( $Bi_2SiO_5 + \delta^* - Bi_2O_3 - там$ , где расплав контактировал с дном и стенками тигля) образцов. И только медленное охлаждение с печью позволяет получить соединение Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> [18].

К настоящему времени существует множество способов синтеза Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (гидротермальный, из расплава солей, сольвотермический, золь-гель, метод металлического органического разложения, магнетронное распыление. химический. метод ионного обмена, механическая активация, лазерная абляция, комбинированные методы), которые при всех своих достоинствах все же имеют и серьезные недостатки, такие как длительность, высокая трудоемкость, требование дополнительного оборудования, значительные затраты. В [18] показано, что получение метастабильных фаз кристаллизацией расплава является не только простым, удобным, но и наиболее продуктивным способом синтеза метастабильного соединения Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>. Однако ограниченная устойчивость метастабильного состояния расплава требует осторожного обращения и плохо совмещается с использованием термопар или других датчиков, необходимых для оптимизации условий охлаждения.

Поэтому цель исследования состояла в изучении возможности надежной оценки характеристик процесса нагрева и охлаждения расплава состава  $Bi_2O_3$ ·SiO<sub>2</sub> и метастабильной фазы  $Bi_2SiO_5$  с использованием программного комплекса Pro-CAST, а также сопоставление их с результатами экспериментов. На первом этапе решалась задача получения надежных теплофизических характеристик расплава и метастабильной фазы, необходимых для моделирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плотность кристаллов  $Bi_2SiO_5$  определялась методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре с помощью аналитических автоматических весов Vibra HT и далее принималась за константу вплоть до температуры солидуса. Значение плотности расплава, содержащего 35 мол. % SiO<sub>2</sub>, при температуре 1097°C было взя-



**Рис. 2.** Фазовые диаграммы метастабильных равновесий системы  $Bi_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>, построенные по результатам охлаждения расплава от температур, лежащих в зонах *B* (а) и *C* (б) [17].

то из работы [19] и принималось за константу вплоть до температуры ликвидуса.

Температуры ликвидуса и солидуса определяли по диаграммам метастабильного равновесия. В зависимости от температуры начала охлаждения они составили 885 и 835°С для зоны *С* и 850°С для зоны *В*.

Зависимость теплоемкости от температуры в диапазоне 400–985°С была взята из работы [20] и представлена полиномиальным уравнением третьей степени, описывающим линию тренда до температуры 1200°С,

$$y = 2 \times 10^{-10} x^3 - 5 \times 10^{-7} x^2 + 0.0005 x + 0.2875, (1)$$

где *х* – температура нагрева.

Коэффициент температуропроводности измеряли на установке LFA 457 MicroFlash (компания Netzsch). Коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ) рассчитывали по формуле

$$\lambda = \alpha C_p \rho, \qquad (2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент температуропроводности, *C<sub>p</sub>* – теплоемкость,  $\rho$  – плотность материала.

Плотность рассчитывалась по формуле

$$\rho = m/V, \tag{3}$$

где m — масса, V — объем образца (пористость вещества не учитывали). Ввиду отсутствия сведений о температурной зависимости теплопроводности расплава состава  $Bi_2O_3$ :  $SiO_2 = 1$ : 1, для предварительных расчетов использовали характеристики теплопроводности расплава состава  $Bi_2O_3$ :  $GeO_2 = 2$ : 3, соответствующие составу ближайшего стабильного соединения  $Bi_4Ge_3O_{12}$  аналогичной германатной системы (табл. 1) [21].

Материал тигля — чистая платина. Геометрия изделия соответствует изделию № 100-10 по ГОСТ 6563-75. Масса навески для плавки 10 г. Толщина закристаллизовавшегося расплава 1.97—2.4 мм. Теплофизические характеристики материала тигля (чистой платины) были взяты из работы [22].

Моделирование проводили с использованием профессионального программного комплекса ProCAST. Режимы охлаждения аналогичны 9 режимам охлаждения, представленным для германатной системы в работе [18], но имеют несколько иные температуры начала охлаждения: 1180, 1100 и 1040°С (рис. 3). Поскольку теплопроводность и теплоемкость слабо зависят от структуры материала, для первичных расчетов по всем девяти режимам охлаждения (рис. 3) основные теплофизические характеристики соответствовали соединению  $Bi_2SiO_5$ . Расслаивание расплава в расчет не принимали.

t, °C	$C_p$ , Дж/(моль К)	t, °C	ρ, г/см <sup>3</sup>	t, °C	λ, Вт/(м К)
400	0.409 [21]	20	7.0555	401	1.55
500	0.425 [21]	1097	7.6 [20]	499	1.56
600	0.435 [21]			600	1.57
700	0.444 [21]			700	2.30
800	0.451 [21]			1067	0.20 [21]**
900	0.458 [21]				
985	0.463 [21]				
1000	0.562*				
1050	0.578*				
1100	0.596*				
1150	0.615*				
1200	0.637*				

Таблица 1. Зависимости теплофизических свойств Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> от температуры

\* Получено с помощью математического прогнозирования.

\*\* Значения теплопроводности расплава стабильного соединения Bi<sub>4</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> схожей германатной системы.

Параметры моделирования тепловой задачи были следующими: температура окружающей среды 20°С, температура воды 15°С, температура ликвидуса платины 1768°С. Коэффициенты теплопередачи составляли (Вт/(м<sup>2</sup> К)): расплав-ти-

гель — 10000, тигель — вода — 5000, тигель — шамотный кирпич — 300.

Реальное время кристаллизации определяли во время закалки с тиглем в воду и охлаждения на воздухе от температур верхней части зоны *С* 



**Рис. 3.** Схема режимов термообработки расплава при различных температурах начала охлаждения  $(t_{\text{нач.охл}})$ , относящихся к различным температурным зонам: верхняя часть зоны *C* (а), нижняя часть зоны *C* (б) и зона *B* (в): *I* – охлаждение с печью, *2* – охлаждение на воздухе, *3* – охлаждение тигля в воде.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022



**Рис. 4.** Распределение времени охлаждения по сечению образца (расплава) в тигле при закалке из нижней части зоны  $C(t_{\text{нач.охл}} = 1100^{\circ}\text{C})$ : а – охлаждение до полной кристаллизации, б – охлаждение от температуры ликвидуса до температуры солидуса.

(1180°С). Из-за невозможности определения реального времени кристаллизации метастабильного расплава контактными методами (например, вискозиметрией, т. к. это может привести к зародышеобразованию и росту стабильных фаз), проводили измерение по видеозаписи. Процесс кристаллизации фиксировали на видеокамеру Sony HDR-PJ620. Во время охлаждения с печью (режим 3, рис. 3а), учитывая низкую контролируемую скорость охлаждения  $-4^{\circ}$ С/мин (сопоставимую с равновесной), практическое время кристаллизации выбирали согласно диаграммам метастабильных равновесий (рис. 3).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости теплофизических свойств ( $C_p$  – теплоемкость,  $\rho$  – плотность и  $\lambda$  – теплопроводность) Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> представлены в табл. 1.

На рис. 4а показан пример распределения времени охлаждения по сечению материала в тигле при закалке расплава в тигле в воду из зоны C (режим 3, рис. 3а). Аналогичное распределение при охлаждении расплава от ликвидуса до солидуса показано на рис. 46.

Изменения температуры во времени при охлаждении расплава до комнатной температуры по разным режимам (рис. 3) представлены в табл. 2. Видно, что полученные расчетные значения для времени как кристаллизации, так и полного охлаждения хорошо коррелируют между собой.

В качестве примера на рис. 5 приведена зависимость температуры от времени при закалке расплава с тиглем в воду (режим *3*, рис. 3а). Из данных расчетов видно, что значения скорости охлаждения расплава в центральной части тигля и на расстоянии 1/2 *R* практически одинаковы и от-

<i>t</i> <sub>нач.охл</sub> , °С	Режим охлаждения тигля с расплавом	Расчетное время кристаллизации*, с	Реальное (практическое)время кристаллизации, с	Температура полного охлаждения*, °С (контроль по центру тигля)	Время полного охлаждения*, с
	Закалка в воду	6	5-6	34	28
1180	Охлаждение на воздухе	38	43	34	571
	Охлаждение с печью	5328	5175	380	12761
	Закалка в воду	3		43	25
1100	Охлаждение на воздухе	28		43	391
	Охлаждение с печью	3910		380	10921
1040	Закалка в воду	5		30	28
	Охлаждение на воздухе	22		43	411
	Охлаждение с печью	3513		380	11771

**Таблица 2.** Экспериментальные и рассчитанные значения времен кристаллизации расплава состава  $Bi_2O_3$ :  $SiO_2 = 1:1$  и полного охлаждения продуктов его затвердевания при различных режимах

\* Значения округлены до целых.





*t*, °C 1400

1200

1000

800

**Рис. 5.** Изменение температуры во времени при закалке из зоны  $C(t_{\text{нач.охл}} = 1180^{\circ}\text{C})$  в центральной части тигля (синий цвст), на расстоянии 1/2 R (оранжевый цвет) и 0.9 R (серый цвет).

личаются только на периферии — у стенок тигля и дна, где происходит наиболее быстрый теплоотвод. На этот факт также будут оказывать влияние количество расплава и геометрия самого тигля. При охлаждении на воздухе скорость охлаждения расплава по сечению в тигле будет отличаться меньше, чем при закалке в воду. При охлаждении с печью материал будет иметь минимальный градиент температур между слоями.

Сопоставление расчетного времени охлаждения с реальным (табл. 2) указывает на хорошую сходимость результатов компьютерного моделирования с экспериментальными значениями.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное моделирование процессов охлаждения метастабильного соединения  $Bi_2SiO_5$  с кристаллической структурой типа Ауривиллиуса при помощи программного комплекса ProCAST показывает хорошую сходимость расчетных значений с реальными скоростями охлаждения расплавов и может применяться для моделирования процессов нагрева и охлаждения метастабильных соединений в системе  $Bi_2O_3$ -SiO<sub>2</sub>.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код научной темы ФСРЗ-2020-0013).

Использовано оборудование Красноярского краевого научно-исследовательского центра Федерального исследовательского центра "Красноярский научный центр СО РАН".

Отмечено использование оборудования Центра коллективного пользования "Наукоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья" ФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Zhang Q., Ravindra, Xia H., Zhang L., Zeng K., Xu Y., Xin C.* Microwave Hydrothermal Synthesis of a Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Bi<sub>12</sub>SiO<sub>20</sub> Heterojunction with Oxygen Vacancies and Multiple Charge Transfer for Enhanced Photocatalytic Activity // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 581. № 152337. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152337
- Dou L., Li J., Long N., Lai C., Zhong J., Li J., Huang S. Fabrication of 3D Flower-Like OVs-Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Hierarchical Microstructures for Visible Light-Driven Removal of Tetracycline // Surf. Interfaces. 2022. V. 29. № 101787.

https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101787

- 3. Xie Y., Zhang H., Lv J., Zhao J., Jiang D., Zhan Q. Synthesis and Characterization of Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>-Coated Ag/AgBr Photocatalyst with Highly Efficient Decontamination of Organic Pollutants // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. № 152074. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152074
- Belik Y.A., Vodyankin A.A., Fakhrutdinova E.D., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. Photoactive Bismuth Silicate Catalysts: Role of Preparation Method // J. Photochem. Photobiol., A. 2022. V. 425. № 113670. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113670
- Shafafi S., Habibi-Yangjeh A., Feizpoor S., Chand H., Krishnan V., Wang C. Impressive Visible-Light Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> by Integration with Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Nanoparticles: Binary TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Photocatalysts with n-n Heterojunction // Colloids Surf., A. 2021. V. 629. № 127392. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127392
- Dou L., Zhong J., Li J., Pandian R., Burda C. In-Situ Construction of 3D Nanoflower-Like BiOI/Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Performance for Removal of Decontaminants Originated from a Step-Scheme Mechanism // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 544. № 148883. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148883
- Guan X., Zhang X., Zhang C., Li R., Liu J., Wang Y., Wang Y., Fan C., Li Z. In Situ Hydrothermal Synthesis of Metallic Bi Self-Deposited Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> with Enhanced Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction Performance // Sol. RRL. 2022. № 2200346. https://doi.org/10.1002/solr.202200346
- Sarkar D., Paliwal K.S., Ganguli S., Praveen A.E., Saha D., Mahalingam V. Engineering of Oxygen Vacancy as Defect Sites in Silicates for Removal of Diverse Organic Pollutants and Enhanced Aromatic Alcohol Oxidation // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 105134. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105134
- 9. *Жереб В.П.* Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
- 10. Qureshi Z.S., Tanimu G., Aitani A.M., Asaoka S. Alasiri H. Production of Butadiene and Lower Olefins via Oxidative Conversion of n-Butane Over Ni-Bi-O/Zeolite Catalysts // Mol. Catal. 2022. V. 522. № 112224. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112224
- Haldar T., Ravi Kanth Kumar V.V. Coexistence of Ferromagnetism and Superconductivity in MWCNT/Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Nanocomposites // Phys. Scr. 2021. V. 96. № 12.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

№ 125859.

https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac39ba

- Haldar T., Kumar U., Yadav B.C., Ravi Kanth Kumar V.V. Hierarchical Flower-Like Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/MWCNT Nanocomposites for Highly Sensitive LPG Sensor at Room Temperature // J. Alloys Compd. 2021. V. 856. № 158157. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158157
- Sakamoto K., Hagiwara M., Taniguchi H., Fujihara S. Fabrication of Bismuth Silicate Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Ceramics as a Potential High-Temperature Dielectric Material // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 8415–8426.
- Haldar T., Kumar U., Yadav B.C., Ravi Kanth Kumar V.V. Effect of Direct–Current Biasing on the Adjustable Radio-Frequency Negative Permittivity Characteristics of Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>/Multiwall Carbon Nanotube Metacomposites // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 1389–1398.
- Chen D., Liang Y., Miao S., Bi J., Sun K. Nd<sup>3+</sup>-Doped Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Nanospheres for Stable Ratiometric Optical Thermometry in the First Biological Window // J. Lumin. 2021. V. 234. № 117967. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117967
- Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Скориков В.М. Стабильное и метастабильное фазовые равновесия в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 10. С. 2611–2616.

- Жереб В.П. Физико-химические исследования метастабильных равновесий в системах Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ЭO<sub>2</sub>, где Э Si, Ge, Ti: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1980. 22 с.
- Бермешев Т.В., Жереб В.П., Тас-Оол Р.Н., Мазурова Е.В., Метелица С.И. Расслаивание в системе Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав и микроструктуру продуктов затвердевания // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 8. С. 1462–1470.
- Жереб В.П. Физико-химические исследования метастабильных равновесий в системах Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ЭO<sub>2</sub>, где Э Si, Ge, Ti: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1980.
- 20. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Денисов В.М. Теплоемкость оксидов системы Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 10. С. 2076-2078.
- Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B. Spectral Absorptivity and Thermal Conductivity of BGO and BSO Melts and Single Crystals // Int. J. Thermophys. 2008. V. 29. P. 1480–1490. https://doi.org/10.1007/s10765-008-0499-5
- 22. Зиновьев В.Е. Справочник теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. С. 381.

УДК 546.05

## ЛИКВАЦИОННАЯ ПЛАВКА В СИСТЕМЕ LIAISi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaF КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДА ЛИТИЯ

© 2022 г. Л. М. Делицын<sup>1,</sup> \*, Р. В. Кулумбегов<sup>1</sup>, В. А. Синельщиков<sup>1</sup>, О. С. Попель<sup>1</sup>, М. Г. Сульман<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 127412 Россия <sup>2</sup>Тверской государственный технологический университет, наб. А. Никитина, 22, Тверь, 170026 Россия \*e-mail: delitzin@ihed.ras.ru Поступила в редакцию 10.03.2022 г. После доработки 24.05.2022 г. Принята к публикации 07.08.2022 г.

Исследован метод получения фторида лития из природного сподумена (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), основанный на ликвационной плавке в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—NaF. Изучено формирование двух несмешивающихся расплавов: силикатного и солевого, которые вследствие низкого межфазного натяжения легко отделяются друг от друга. Солевой расплав является концентратором Li<sup>+</sup>, который находится в нем в виде LiF. Извлечение Li<sup>+</sup> из LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в солевой расплав достигает 75%. Силикатный расплав содержит мелкие капли солевого расплава, которые выщелачиваются водой. В результате взаимодействия между Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaF образуется двойная соль Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F которая вступает в реакцию со сподуменом, в результате чего образуются промежуточные соединения, в том числе Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

**Ключевые слова:** сподумен, фторид лития, сульфат натрия, фторид натрия, ликвационная плавка **DOI:** 10.31857/S0002337X22100062

## введение

Литий — один из наиболее востребованных металлов в современных отраслях промышленности: в производстве керамики, смазочных материалов в авиационных двигателях, металлургии, атомной энергетике, в качестве накопителя электроэнергии и др. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) становятся основным сегментом использования лития, превысив 35% от его мирового потребления в 2015 г. В 2020 г. уже более 60% мирового потребления лития приходилось на рынок ЛИА, сырьем для производства которых является Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Кроме того, широкое применение находят и другие соединения лития, одним из которых является LiF, используемый в смеси с фторидом бериллия в качестве растворителя для жидкосолевых ядерных реакторов [1]. Он также используется в оптической и поляризационной микроскопии, спектроскопии и других областях.

Из нескольких крупнейших, детально разведанных месторождений с утвержденными запасами лития в России не введено в эксплуатацию ни одного. Общие запасы лития в России, по данным [2], оцениваются в 8 млн т, в т.ч. ~7.0 млн т в месторождениях Кольского полуострова и ~1 млн т в Восточно-Саянском регионе [2, 3]. Поэтому необходимость промышленного освоения месторождения лития является стратегически важной задачей, актуальность которой очевидна в связи с необходимостью снятия зависимости от импорта [4, 5]. Данные [2, 6, 7] подчеркивают большой потенциал отечественной литиевой базы, способный удовлетворить потребности промышленности на много лет.

В настоящее время основным методом вскрытия сподумена является сернокислотный метод. Долгое время промышленным способом переработка литийсодержащих руд являлся метод сульфатного вскрытия [8, 9] с получением сульфата лития. В основу щелочного метода переработки литиевых руд положено их спекание с известью или известняком с получение гидроксида лития.

Известны работы Плющева В.Е. [10] по применению  $Na_2SO_4$  и  $K_2SO_4$  для получения сульфата лития в расплавах. Приемлемые выходы сульфата лития были получены при использовании  $K_2SO_4$ . При использовании в качестве компонента шихты  $Na_2SO_4$  максимальное извлечение лития в солевой расплав не превышает 50%. РФА показал, что при спекании сподумена с  $Na_2SO_4$  образуется вязкая масса, т.н. "сподуменовое стекло" [9], что делает невозможным вскрытие сподумена с использованием Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [11]. В результате был сделан вывод о бесперспективности использования сульфата натрия для получения сульфата лития из сподумена [10]. Недостатком метода с использованием сульфата калия является его дороговизна.

Ранее [12] была показана эффективность использования NaF для извлечения редкоземельных элементов из силикатно-солевых систем. В этой связи в данной работе для извлечения лития из сподумена предложено использование смеси Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaF.

Цель работы — изучение влияния параметров ликвационной плавки в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>— Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—NaF на извлечение фторида лития. Полученные данные могут быть использованы в разработке технологии переработки Колмозерских сподуменовых руд с целью получения из них фторида лития.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментальных исследований были использованы: природный минерал сподумен (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, месторождение Васин Мыльк (Кольский полуостров)), содержащий 6% Li<sub>2</sub>O; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ("х. ч." ООО "Группа компаний Химпром"); NaF ("ч. д. а.", ООО "Группа компаний Химпром"); H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ("х. ч.", ГОСТ 4204-77, ООО "Воскресенский завод фосфорных кислот"); HF 45%-ная ("х. ч.", ГОСТ 10484-78, Уральское ПО "Галоген").

Сподумен, являющийся инертным материалом, для активации был подвержен декрипитации при 1050—1080°С в течение 60 мин для перехода кристаллической  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу. При этом его кристаллическая структура изменяется и становится схожей по текстуре с природными цеолитами. В таком кристалле возможно проведение обмена ионов лития на катионы других щелочных металлов.

После декрипитации вспученный материал просеивали на лабораторном рассеве У1-ЕРЛ-10 для отделения фракции <200 мкм от примесей марганцевых минералов, полевого шпата и др. Шихту готовили смешением сподумена (10-80%) с Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5-80%) и NaF (10-70%). Термическую обработку шихты (10-100 г) осуществляли в муфельной печи ПМ-14М1П-1250Т при температуре 580-1050°C в течение 60 мин на воздухе с открытой поверхностью расплава в корундовых или фарфоровых тиглях. По окончании экспериментов продукты плавления закаливали на стальной холодной плите. Потеря массы в экспериментах составляла 0.2-0.5%. Полученный солевой расплав выщелачивали дистиллированной водой при постоянном перемешивании на магнитной мешалке MSH-300 BIOSAN в течение 2 ч при комнатной температуре. Количество воды брали из расчета недопущения растворения LiF (растворимость в воде при комнатной температуре 0.12% [13]). После этого нерастворимый остаток отфильтровывали и высушивали при 105°С, фильтрат упаривали досуха. Силикатный расплав истирали на лабораторном истирателе КМ-1 до фракции <100 мкм и выщелачивали в дистиллированной воде при отношении Ж : T = 3 : 1.

Концентрацию лития и натрия определяли с помощью пламенно-фотометрического анализатора ПФА-378.

Определение термических эффектов в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—NaF проводили на термоанализаторе STD Q600, который позволяет одновременно осуществить термогравиметрический (**T**Г) и дифференциальный сканирующий калориметрический (**ДСК**) анализы. Максимальная температура нагрева составляла 1100°С при скорости нагрева  $10^{\circ}$ С/мин на воздухе в платиновых микротиглях.

Продукты плавления исследовали петрографическим методом в прозрачных и полированных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5 (JEOL) и методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометров ДРОН-2 и Proto's AXRD Benchtop (Си $K_{\alpha}$ -излучение). Идентификация фаз проводилась на основе баз данных Crystallography Open Database (COD) и Pcpdfwin-JCPDS.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые ДСК для NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и их смесей. Температуры плавления, определенные по положению минимумов на ДСК-кривых для чистых NaF и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, составили 997 и 882°С соответственно, что хорошо согласуется с данными [14].

Минимум, наблюдаемый в низкотемпературной области 260°С для ДСК-кривой Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, обусловлен эндотермическим процессом, связанным с полиморфным переходом вещества. На ДСК-зависимостях для смесей NaF + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> минимум, соответствующий плавлению NaF, наблюдается при температуре, равной температуре плавления чистого NaF. При этом с уменьшением доли NaF в смеси его амплитуда падает, а положение практически не изменяется. В то же время минимум, соответствующий плавлению Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в смесях NaF + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не проявляется. На ДСК-зависимостях появляется минимум в области температур 784°С (рис. 1), который соответствует температуре плавления двойной соли  $NaF \cdot Na_2SO_4$  ( $Na_3SO_4F$ ) [15]. Таким образом, при взаимодействии NaF с Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> образуется двойная соль Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, что подтверждено методом РФА. Отсутствие на ДСК-кривой смеси NaF + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> минимума, отвечающего плавлению Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, объясняется избытком NaF. Для образования двойной соли мольное отноше-



Рис. 1. ДСК-кривые для NaF, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и их смесей.

ние NaF: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1: 1. Введение сподумена в систему Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—NaF отражается на кривой ДСК появлением нового минимума при температуре 620°С (рис. 2). Одновременно исчезает минимум при температуре 784°С, соответствующий плавлению двойной соли Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, при этом минимум, отвечающий плавлению NaF, практически не меняется.

Вероятно, при температуре 620°С происходит взаимодействие между компонентами системы с образованием новых фаз: NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaLiSO<sub>4</sub>, что подтверждается данными РФА.

Отсутствие на ДСК-кривой минимума плавления (784°С) двойной соли, в отличие от NaF, в присутствии сподумена указывает на то, что  $Na_3SO_4F$ вступает в реакцию со сподуменом еще в твердой фазе.

Экспериментально установлено, что оптимальная температура ликвации расплавов в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF равна 1050°С. Ликвация расплавов протекает очень быстро, фактически расход тепла требуется только на достижение температуры полного плавления шихты, после чего расплавы распадаются на две несмешивающиеся жидкие фазы, которые вследствие низкого межфазного натяжения легко разделяются на два слоя: силикатный и солевой.

Результаты экспериментальных исследований ликвации расплавов в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>- Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—NaF нанесены на основание правильной треугольной призмы в виде проекции изотермических сечений при температуре 1050°С (рис. 3). Область ликвации занимает 70% площади диаграммы.

Полученные данные свидетельствуют о значительном влиянии NaF на расширение поля ликвации расплавов в сторону боковой грани LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—NaF при соответствующем снижении расхода Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Предел плавления в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—NaF на изотерме 1050°C ограничивается содержанием сподумена 80%.

Всего в системе нами было изучено 3 разреза, положения которых показаны на рис. 3: 1 – разрез LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-точка 32 на боковой грани Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaF при их массовом отношении 1 : 1; 2 – разрез LiAl-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-точка 39 на боковой грани Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaF при их массовом отношении 1 : 3; 3 – боковая грань системы LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-NaF. Для других разрезов (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-точка 44, LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, A-Bи A-C) были изучены только точки с ликвацией расплавов. Точки на линии А-В отделяют область ликвации от системы LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в которой, по данным [9, 10], находится область образования тугоплавких и очень вязких расплавов, непригодных для получения сульфата лития. Реакция между компонентами системы начинается при температуре ~580°С (рис. 4) с образованием сульфатов лития.

В низкотемпературной области разреза LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>— точка 39 (массовое отношение  $Na_2SO_4: NaF = 1:3$ )



**Рис. 2.** ДСК-кривые для смесей LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaF с различным содержанием LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (соотношение массовых долей Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : NaF = 1 : 1).



**Рис. 3.** Положение области несмешивающихся расплавов (изотерма  $1050^{\circ}$ C) на фазовой диаграмме системы LiAl-Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaF: I – два несмешивающихся расплава (область  $L_1 + L_2$ ): разрез LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-точка 32 при массовом отношении Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : NaF = 1 : 1; разрез LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-точка 39 при массовом отношении Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : NaF = 1 : 3; A-B – несмешиваемость расплавов при содержании Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5%, A-C – несмешиваемость расплавов при содержании NaF 15%, II – нет полного плавления.

в спеках присутствуют LiAlSi $_2O_6$ , NaLiSO $_4$  и Li $_2SO_4$ , NaF и LiF. С повышением температуры вместо LiAlSi $_2O_6$  фиксируются щелочные алюмосилика-

ты NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, сульфаты лития отсутствуют. Ниже линии ликвидуса вместе с NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> находится сульфатно-фторидный



**Рис. 4.** Сечение LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-точка 39 (рис. 3); *К* и *L* – соответственно кристаллическая и жидкая фазы неуточненного состава.

расплав. Выше линии ликвидуса при температуре 1020°С (линия *a*-*c*) в равновесии сосуществуют два несмешивающихся расплава: силикатный и солевой (сульфатно-фторидный). Для лучшего разделения расплавов в области ликвации и их анализа все дальнейшие эксперименты проводились при 1050°С.

Область ликвации расплавов на изотерме  $1050^{\circ}$ С ограничивается содержанием LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 80–81% (рис. 3). Со стороны Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—NaF область ликвации проведена при содержании LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ~ 5%, поскольку при его содержании в шихте 10% расплавы распадаются на две жидкие фазы.

Поведение компонентов на разрезе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>точка 32 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : NaF = 1 : 1) почти такое же, как на разрезе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-точка 39 (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : NaF = 1 : 3) (рис. 5). Небольшое отличие состоит лишь в том, что область ликвации ограничивается содержанием LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 76-77% (рис. 3).

Боковая грань LiAlSi $_2O_6$ —NaF представляет собой частное сечение взаимной системы LiAlSi $_2O_6$ —NaF—NaAlSi $_2O_6$ —LiF (рис. 6).

На изотерме 1050°С область двух несмешивающихся расплавов ограничивается содержанием LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 80% с силикатной стороны системы и ~5–8% с фторидной. Ниже 1000°С имеются две ветви кристаллизации, пересекающиеся в точке M, где две жидкие фазы находятся в равновесии с кристаллическими фазами: левее точки минимума M (t = 830°С) с алюмосиликатами, правее точки M (t = 830°С) с фторидами. По нашим данным, в системе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF никаких фаз кроме NaF·Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не обнаруживается, что соответствует исследованиям [16].

Поскольку система LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>—NaF—Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> относится к классу взаимных, число компонентов в которых превышает 5, изобразить коноды, связывающие равновесные жидкие фазы, составы которых известны (табл. 1), представляет собой достаточно сложную задачу. Чтобы изобразить их на диаграмме, потребуется точное определение количественного химического состава равновесных жидкостей, что планируется выполнить в дальнейших исследованиях.



**Рис. 5.** Сечение LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-точка 32 (рис. 3).

В зависимости от состава шихты солевой расплав либо тонет и находится в донной части тигля под слоем силикатного расплава (рис. 7а), либо всплывает над силикатным расплавом (рис. 7б).

По данным РФА (табл. 1), закристаллизованный солевой расплав представлен смесью кристаллов LiF, NaF и Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F (рис. 8).

При выщелачивании солевого расплава расчетным количеством воды в раствор переходят NaF и Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, в нерастворимом остатке остаются LiF и следы Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (рис. 9). Закаленный силикатный расплав находится в аморфном состоянии. В нем обнаружена фаза LiF, однако наблюдается смещение пиков, что может быть связано с влиянием аморфной фазы (рис. 10).

Содержание LiF в силикатном расплаве составляет от 2 до 3 мас. %, остальное количество LiF концентрируется в солевом расплаве. В упаренном фильтрате содержание LiF колеблется от 0.9 до 1.1 мас. %, нерастворимый остаток на 95–97 мас. % состоит из LiF. В структуре закаленного силикатного расплава, представленного стеклом, содержатся мелкие (0.1–3 мкм (рис. 11) и реже до 100–

Таблица 1. Фазовый состав продуктов плавления системь	$LiAlSi_2O_6 - Na_2SO_4 - NaF (t = 1050^{\circ}C)$
---	--

Продукт плавления	Основные кристаллические фазы	Примеси кристаллических фаз
Солевой расплав	NaF, Na <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> F, LiF	_
Силикатный расплав	Стекло	LiF
Упаренный фильтрат	Na <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> F, NaF	LiF
Нерастворимый остаток	LiF	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (следы)



Рис. 6. Политермический разрез LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-NaF.



**Рис. 7.** Ликвация расплавов в системе LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> $-Na_2SO_4-NaF$  ( $t = 1050^{\circ}C$ ): a -40% LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 45% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 15% NaF, солевой расплав находится в донной части тигля; 6 -70% LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 7.5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 22.5% NaF, солевой расплав находится в верхней части тигля; 1 -кристаллизованный солевой расплав, 2 -закаленный силикатный расплав (мас. %).

200 мкм) капли солевого расплава. Наличие мелких капель солевого расплава в силикатной матрице, вероятно, связано с их малыми размерами, малой массой и высокой вязкостью силикатного расплава, что не позволяет им слиться с основным солевым слоем. Подобное взаимоотношение жид-ких фаз вызывает тонкую опалесценцию стекла.

Солевые капли легко выщелачиваются водой из растертого до фракции <100 мкм силикатного стекла, образуя ямки травления (рис. 12).



Рис. 8. Дифрактограмма закристаллизованного солевого расплава.



Рис. 9. Дифрактограмма нерастворимого солевого остатка LiF.

Методом РФА установлено, что состав капель солевого расплава в силикатной матрице аналогичен составу основного солевого слоя и представлен LiF,  $Na_3SO_4F$  и NaF.

При постоянном содержании сподумена в системе  $LiAlSi_2O_6-Na_2SO_4-NaF$  соотношение со-

лей  $Na_2SO_4$ : NaF оказывает влияние на концентрацию Li<sup>+</sup> в солевом расплаве (табл. 2).

Максимальное извлечение Li<sup>+</sup> из сподумена получено при составе шихты (мас. %): 70% LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>— 7.5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 22.5% NaF и составляет 75%. Отношение концентрации Li<sup>+</sup> в солевом расплаве к

Таблица 2. Зависимость концентрации  $Li^+$  в продуктах ликвации от отношения  $Na_2SO_4$ : NaF в шихте ( $t = 1050^{\circ}C$ , содержание LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 70%)

Na <sub>2</sub> SO4 : NaF	Концентрация Li <sup>+</sup> , мас. %			
	силикатный расплав	солевой расплав		
0.33	0.61	10.8		
0.5	0.89	9.5		
1.0	0.6	8.7		
1.6	0.7	6.0		



Рис. 10. Дифрактограмма закаленного силикатного расплава.



**Рис. 11.** Структура закаленного силикатного расплава системы LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaF: а – тонкая опалесценция стекла с солевыми капельками диаметром <1 мкм, б – солевые капли *1* в стеклянной матрице *2*.



**Рис. 12.** Структура закаленного силикатного расплава системы LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaF до (а), после выщелачивания водой (б).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

концентрации Li<sup>+</sup> в силикатном расплаве зависит от состава шихты и колеблется от 9 до 18.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые показано, что ликвационная плавка может быть использована для получения фторида лития из сподумена. Система LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaF характеризуется широким полем двух несмешивающихся расплавов: силикатного и солевого. Количество NaF оказывает влияние на расширение поля ликвации расплавов. Показано, что Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaF взаимодействуют с образованием двойной соли Na<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>F, которая вступает в реакцию со сподуменом на стадии спекания. Солевой расплав является концентратором Li<sup>+</sup>, который находится в нем в виде LiF. Содержание Li<sup>+</sup> в солевом расплаве при разном составе шихты составляет от 6.0 до 10.8%, в силикатном расплаве от 0.6 до 0.89 мас. %. Извлечение Li<sup>+</sup> из сподумена в солевой расплав составляет 75%.

Данный способ переработки сподумена может оказаться привлекательным, поскольку при короткой технологической схеме конечным результатом является готовый продукт — фторид лития. Силикатный расплав, содержащий 0.60–0.89% Li<sup>+</sup>, может быть использован в производстве керамики [17].

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-08-00017 А.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ignatiev V., Feynberg O., Kormilitsyn M. et al. Molten Salt Actinide Recycler and Transforming System without and with Th–U Support: Fuel Cycle Flexibility and Key Material Properties // Ann. Nucl. Energy. 2014. V. 64. P. 408–420.
- Юсупов Т.С., Исупов В.П., Владимиров А.Г., Загорский В.Е. и др. Исследование вещественного состава и разделимости минералов техногенного сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2014. № 6. С. 144–150.
- 3. Владимиров А.Г., Ляхов Н.З., Загорский В.Е., Макагон В.М. и др. Литиевые месторождения сподуме-

новых пегматитов Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 3–20.

- 4. *Мелентьев Г.Б.* Литиевый потенциал России // Редкие Zемли. 2016. Вып. 2(7). С. 150–163.
- 5. Наумов А.В. Литий: сверхвозможности суперметалла // Редкие Zемли. 2016. Вып. 2(7). 2016. С. 140–149.
- 6. *Морозова Л.Н.* Колмозерское литиевое месторождение редкометальных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров) // Литосфера. 2018. Т. 18. № 1. С. 82–98. https://doi.org/10.24930/1681-9004-2018-18-1-082-098
- Морозова Л.Н., Серов П.А., Кунакузин Е.Л., Борисенко Е.С. и др. Кольский редкометальный пегматитовый пояс: основные черты геологического строения // Тр. Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. Т. 17. С. 374–378.
- 8. Отроушко Ю.И., Бучихин П.И., Алексеева В.В. и др. Литий, его химия и технология. М.: Атомиздат, 1960. С. 201.
- 9. Плющев В.Е., Степин Б.Д. Химия и технология соединений лития, рубидия и цезия. М.: Химия, 1970. С. 407.
- Плющев В.Е. Исследование взаимодействия минералов, содержащих редкие щелочные элементы, с солями и окислами в процессах спекания и сплавления. VI. О взаимодействии сподумена с сульфатом натрия // Химия и хим. технология. 1961. № 3. С. 463–470.
- 11. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Литий. М.: МИСИС, 2006. С. 126–127.
- Делицын Л.М. Механиз ликвации в природных и технологических силикатно-солевых расплавах – концентраторах редких земель и ниобия. М.: ГЕОС, 2018. 408 с.
- Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лавреньтева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. С. 9.
- Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
- Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия, 1977. С. 310–311.
- Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы. М.: Химия, 1977. С. 67–70.
- Кичкайло О.В., Левицкий И.А. Особенности структуры и свойств сподуменовой керамики, полученной методом шликерного литья // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 11. С. 34–38.

УДК 54.058

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КОНТРОЛЯ ЧИСТОТЫ ГАЛЛИЯ ПИРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ

© 2022 г. В. Б. Кольцов<sup>1,</sup> \*, Н. В. Березина<sup>1</sup>, М. С. Михайлова<sup>1</sup>, С. А. Слесарев<sup>1</sup>, С. В. Ефимов<sup>1</sup>, А. Д. Кирьянова<sup>1</sup>, М. А. Чудакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет "Московский институт электронной техники", пл. Шокина, 1, стр. 2, Зеленоград, Москва, 124498 Россия \*e-mail: koltsov\_v\_b@mail.ru Поступила в редакцию 27.04.2021 г. После доработки 24.08.2022 г. Принята к публикации 25.08.2022 г.

Рассмотрены особенности получения Ga высокой чистоты из отходов электротехнической и электронной промышленностей. В приближении идеального раствора дана термодинамическая оценка понижения температуры плавления Ga, содержащего примеси. Предложено в ходе процесса финишной кристаллизационной очистки осуществлять контроль чистоты материала путем прецизионного измерения температуры расплава пирометрическим методом.

Ключевые слова: галлий, технология производства, особо чистые вещества, технология очистки, отходы электронной промышленности

**DOI:** 10.31857/S0002337X22100098

## введение

Свыше 70% научных и технических публикаций в области полупроводников и полупроводниковых приборов посвящено исследованию соединений типа  $A^{III}B^{V}$  и  $A^{II}B^{VI}$  [1–4]. Основной задачей материаловедения является получение новых материалов с заданными свойствами, а также ресурсосбережение, т.е. возвращение отходов в цикл производства [5].

Получение галлия из отходов алюминиевой промышленности в настоящее время используется на крупных производствах, предлагающих партии материала от 500 кг. Качество такого материала обычно составляет 99.99%, что соответствует марке технического галлия Гл-0. Однако для полупроводниковой промышленности необходим Ga марок 5N и 6N, что требует специальных, высокотехнологичных методов очистки. Галлий чистоты 5N и 6N получают либо из технического галлия марок Гл-0 и Гл-1, либо извлечением его из отходов электронной и электротехнической промышленностей. В настоящее время в электронной промышленности произошел массовый переход на МОС-гидридные технологии роста эпитаксиальных структур, называемого жидкофазной эпитаксией (ЖФЭ), особенностью которых является большой расход металла-растворителя, галлия, который в ходе технологического процесса загрязняется твердыми питателями, легирующими компонентами и их производными. Стоимость очистки использованного галлия в 5–10 раз меньше, чем стоимость первичного материала. Суммарная месячная потребность в галлии для ЖФЭ на всех существующих в России производствах составляет порядка 100-150 кг, и 50 кг необходимо для получения других галлийсодержаших материалов. Для производства указанного количества галлия переработкой отходов необходимо учитывать, что на каждом производстве этот металл имеет свой набор загрязнений, который даже в рамках одного предприятия может существенно меняться. Поэтому основной задачей является создание универсального технологического процесса, который позволил бы проводить единый цикл очистки.

Впервые полупромышленная технология очистки галлийсодержащих отходов была описана в работе [6]. Данная технология включает следующие операции: очистка галлия физическим (фильтрационным) методом; гидрохимическая очистка для удаления из галлия более электроотрицательных примесей; кристаллизационная очистка для удаления примесей, имеющих меньшую растворимость в твердом галлии, чем в жидком; электролитическое рафинирование для отделения более электроположительных, чем галлий, примесей; а также вакуум-термическая очистка. Применение всего комплекса методов очистки галлия позволяет получать материал уровня 6N и выше.

Целью работы является модернизация процесса получения особо чистого галлия путем расширения спектра исходных материалов, включающих отходы электронной и электротехнической промышленностей, а также повышение его экономической эффективности.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе создания технологического участка переработки галлийсодержащих отходов нами была разработана схема получения галлия высокой чистоты, которая приведена на рис. 1 [7].

Здесь исходными материалами являются отходы ЖФЭ, лангаситы ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ ) и технический галлий как побочный продукт переработки бокситов. До этапа фильтрации каждый вид отходов имеет свой технологический маршрут подготовки. После фильтрации расплав поступает на кристаллизационную очистку для получения особо чистого галлия. Если кристаллизация происходит из расплава, то, как известно, соотношение компонентов в жидкой и равновесной с расплавом твердой фазах можно характеризовать коэффициентом распределения

$$K_0 = C_{\rm TB} / C_{\rm w}, \tag{1}$$

где  $C_{\rm TB}$ ,  $C_{\rm w}$  — концентрация примеси в твердой и жидкой фазах соответственно.

Этот коэффициент определяет поведение примеси при проведении самого процесса кристаллизации и характер ее распределения в выращенном кристалле. Величина  $K_0$  зависит от ряда факторов: природы примеси и основного вещества, условий кристаллизации, ее скорости, интенсивности перемешивания расплава, но в первую очередь определяется типом фазовой диаграммы.

Рассмотрим диаграмму состояния двухкомпонентной системы с полной взаимной растворимостью при малых концентрациях второго компонента, приведенную на рис. 2.

Если примесь (В) понижает температуру плавления основного вещества, то это означает, что она будет растворяться в расплаве лучше, чем в твердой фазе, т.е.  $C_{\rm TB} < C_{\rm ж}$ , и тогда  $K_0 < 1$ . Следовательно, кристаллизующаяся фаза будет чище расплава. Из рис. 2 следует, что коэффициент распределения можно рассчитать по отрезкам горизонтальных линий от оси температур до их пересечения соответственно с линиями солидуса и ликвидуса. При малых концентрациях (до 1 ат. %) для описания состояния системы используют законы разбавленных растворов, считая, что кривые солидуса и ликвидуса близки к линейным. Однако если угол между этими кривыми мал, то тогда величины  $C_{\rm TB}$  и  $C_{*}$  близки между собой и  $K_0 \approx 1$ . Это возможно при большом сходстве природы, размеров атомов и характера химической связи основного вещества и примеси. Коэффициент распределения можно определить из химических потенциалов примеси в твердой фазе  $\mu_1$  и жидкой фазе  $\mu_2$  [8], т.е.

$$K_0 = \alpha_1 / \alpha_2 = \exp(\mu_1 - \mu_2) / RT$$
, (2)

где  $\alpha_1, \alpha_2, \mu_1, \mu_2$  – активности и химические потенциалы примеси в твердой и жидкой фазах соответственно, *R* – универсальная газовая постоянная, а Т – термодинамическая температура. Из соотношения (2) следует, что если  $K_0 \approx 1(\mu_1 \approx \mu_2)$ , то очистка твердой фазы происходить не будет. Поэтому необходимо знать значения коэффициентов распределения примесей. Определить равновесный коэффициент распределения из соответствующих диаграмм состояния практически невозможно, поскольку линии ликвидуса и солидуса в области малых концентраций либо очень близки, либо неизвестны или известны приблизительно, и оценка коэффициента  $K_0$  будет приближенной. Кроме того, коэффициент распределения – понятие термодинамическое и, следовательно, применимо только к равновесным процессам. А равновесная кристаллизация, как известно, протекает бесконечно большое время, проходя с бесконечно малой скоростью. Поэтому при проведении процесса кристаллизации коэффициент распределения определяют экспериментально и, имея дело с конечной скоростью процесса, вводят понятие эффективного коэффициента распределения, отличного от равновесного. Такое различие между эффективным и равновесным коэффициентами возникает еще и оттого, что если скорость кристаллизации конечна (состояние системы неравновесное), то движущийся фронт при условии  $K_0 < 1$  будет оттеснять примесь в расплав быстрее, чем она успеет диффундировать в глубь расплава. Поэтому перед фронтом кристаллизации (поверхность раздела расплав/ кристалл) возникает обогащенный примесью слой, называемый диффузионным слоем [9]. Этот слой имеет определенную толщину δ (рис. 3), величина которой находится в пределах 0.001-0.01 см и уменьшается с увеличением перемешивания расплава. Повышение концентрации примеси в расплаве на фронте кристаллизации в свою очередь приводит к ее возраста-

нию и в твердой фазе, т.е.  $C_{TB}^* > C_{TB}$ . Очевидно,

что  $C_{\text{тв}}^* - C_{\text{тв}} \neq C_{\text{ж}}^* - C_{\text{ж}}$  и поэтому  $K_0 \neq K_{\text{р}}$ .

Экспериментально определяемый коэффициент распределения является эффективным, а количественная связь между этими величинами определяется соотношением



Рис. 1. Технологическая схема получения высокочистого галлия.



Рис. 2. Диаграмма состояния эвтектического типа.

$$K_{3\phi} = K_0 / [K_0 + (1 - K_0) \exp(-v\delta/D)], \qquad (3)$$

где v — скорость перемещения фронта кристаллизации, D — коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе,  $\delta$  — толщина диффузионного слоя. Величина  $v\delta/D$  называется приведенной скоростью, от нее зависит значение  $K_{3\phi}$ . Расчет равновесного коэффициента распределения проводился по методике, изложенной в работе [10]. В табл. 1 приведены рассчитанные нами равновесные коэффициенты распределения  $K_0$  для примесей в галлии, удаляемых кристаллизационной очисткой.

Из табл. 1 видно, что Ca, Al, Mg, Ti кристаллизационной очисткой убрать из Ga невозможно, да и Ge удалить затруднительно, т. к. требуется многократная кристаллизация. Здесь нет сведений о  $K_0$  для Gd и Te, но из диаграмм фазовых равновесий [11] видно, что для этих примесей в Ga также  $K_0 < 1$ . Рассчитанные нами значения равновесного коэффициента распределения  $K_0$  хорошо согласуются с результатами работы [12]. Вещества, указанные в табл.1, согласно экспериментальным результатам [11], образуют с галлием системы с эвтектикой, которые могут быть описаны с помо-



**Рис. 3.** Распределение примесей у фронта кристаллизации при финишной кристаллизационной очистке  $K_0 < 1$ : а – скорость кристаллизации пренебрежимо мала, б – скорость кристаллизации конечна.

щью теории растворов. Рассматривая компонент A (Ga) как растворитель, а компонент В как растворяемое вещество, для примесей, представленных в табл. 1, можно констатировать, что кривая ликвидуса является кривой, отображающей понижение температуры плавления (или замерзания) компонента A при добавлении компонента B, что описывается соотношением Вант-Гоффа [8]:

$$\Delta T = T_{\rm A} - T \simeq \frac{RT_{\rm A}^2}{\Delta H_{\rm A}} X_{\rm B},\tag{4}$$

где  $X_{\rm B}$  – мольная доля (атомный процент) компонента B,  $\Delta H_{\rm A}, \Delta S_{\rm A}, T_{\rm A}$  – энтальпия, энтропия и температура плавления компонента A соответственно, R – универсальная газовая постоянная.

Множитель  $\frac{RT_{\rm A}^2}{\Delta H_{\rm A}}$  определяется только свойствами

растворителя и не зависит от свойств растворяемого вещества. Понижение температуры растворителя пропорционально лишь мольной доле растворяемого вещества при образовании им с растворителем

Примесь	$K_0$	Примесь	$K_0$	Примесь	$K_0$
Ag	$2.7 \times 10^{-3}$	Cu	$11 \times 10^{-1}$	Ge	$6.5 \times 10^{-1}$
Sn	$1 \times 10^{-2}$	Zn	$1.35 \times 10^{-1}$	Ca	$9.5 \times 10^{-1}$
Ni	$4.3 \times 10^{-2}$	Pb	$2.6 \times 10^{-1}$	Al	1.0
In	$8 \times 10^{-2}$	Fe	$3.5 \times 10^{-1}$	Mg	1.0
Hg	$1.05 \times 10^{-1}$	Cd	$5.1 \times 10^{-1}$	Ti	1.0

Таблица 1. Равновесные коэффициенты распределения K<sub>0</sub> примесей при кристаллизации галлия

Чистота	Мольная доля, 10 <sup>-6</sup>	Понижение температуры	Чистота	Мольная доля, 10 <sup>-6</sup>	Понижение температуры	Чистота	Мольная доля, 10 <sup>-6</sup>	Понижение температуры
Ag	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Sn	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Ni	X <sub>B</sub>	$\Delta T$
3N	1546	0.211	3N	1701.472	0.232	3N	841.978	0.115
4N	155	0.021	4N	170.255	0.023	4N	84.1858	0.011
5N	15.5	0.002	5N	17.0266	0.002	5N	8.41846	0.001
6N	1.55	0.0002	6N	1.70267	0.0002	6N	0.841845	0.0001
In	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Hg	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Cu	X <sub>B</sub>	$\Delta T$
3N	1645.8	0.225	3 <i>N</i>	2872	0.392	3N	912	0.124
4N	164.7	0.022	4N	288	0.039	4N	91.1	0.012
5N	16.47	0.002	5 <i>N</i>	28.8	0.003	5N	9.11	0.001
6N	1.647	0.0002	6 <i>N</i>	2.88	0.0003	6N	0.911	0.0001
Zn	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Pb	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Fe	X <sub>B</sub>	$\Delta T$
3N	937.8	0.128	3N	2966.039	0.405	3N	801.149	0.109
4N	93.78	0.013	4N	297.13	0,.041	4N	80.1	0.011
5N	9.78	0.001	5N	29.7183	0.004	5N	8.00991	0.001
6N	0.9378	0.0001	6N	2.97188	0.0004	6N	0.80099	0.0001
Cd	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Ge	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Ca	X <sub>B</sub>	$\Delta T$
3N	1611	0.220	3N	1042	0.142	3N	575.087	0.079
4N	161	0.022	4N	104	0.014	4N	57.4867	0.008
5N	16.1	0.002	5N	10.4	0.001	5N	5.74845	0.0008
6N	1.61	0.0002	6N	1.04	0.0001	6N	57.5	$7.851 \times 10^{-5}$
Al	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Mg	X <sub>B</sub>	$\Delta T$	Ti	X <sub>B</sub>	$\Delta T$
3N	387.2	0.052	3N	348.836	0.048	3N	687	0.094
4N	38.7	0.005	4N	34.8631	0.005	4N	68.7	0.009

3.48611

0.348609

5N

6N

0.0005

 $47.61 \times 10^{-5}$ 

Таблица 2. Мольная доля примесей, удаляемых кристаллизационной очисткой, и величина понижения температуры плавления Ga (°C) в зависимости от степени чистоты

идеальных разбавленных растворов. Величина мольной доли примесного элемента будет равна

0.001

 $5.29 \times 10^{-5}$ 

3.87

0.387

5N

6N

$$x_{\rm B} = v_1/(v_1 + v_2) = (m_1/M_1)/(m_1/M_1 + m_2/M_2),$$
 (5)

где  $v_1$ ,  $v_2$  — количества вещества компонентов A и В соответственно,  $m_1$ ,  $m_2$  — массы растворенного вещества и растворителя, а  $M_1$ ,  $M_2$  — соответственно их молекулярные массы. Для галлия, содержащего примеси, удаляемые кристаллизационной очисткой (табл. 1), по соотношениям (5), (6) были проведены расчеты понижения температуры плавления для чистоты галлия, равной 3N, 4N, 5N и 6N соответственно. Результаты расчетов представлены в табл. 2. В [13] показано, что для разбавленных растворов, доля примеси в которых составляет менее 1 ат. %, взаимодействие между примесными элементами можно не учитывать и совокупно рассматривать примесь как второй элемент. Особенно это справедливо для галлия, температура плавления которого составляет величину 303 К. Тогда уравнения (4), (5) можно записать в виде

5N

6N

$$\Delta T = T_{\rm A} - T \approx R T_{\rm A}^2 X_{\rm np} / \Delta H_{\rm A} \,, \tag{6}$$

6.87

0.687

0.001

 $9.38 \times 10^{-5}$ 

И

$$X_{\rm np} = \frac{\nu_{\rm np}}{\nu_{\rm np} + \nu_{\rm Ga}} = \left(\frac{m_{\rm np}}{M_{\rm np}}\right) / \left(\frac{m_{\rm np}}{M_{\rm np}} + \frac{m_{\rm Ga}}{M_{\rm Ga}}\right), \quad (7)$$

где  $X_{np}$  — мольная доля (ат. %) примеси в основном веществе, в данном случае Ga,  $m_{np}$  — масса примеси в смеси с Ga,  $M_{np}$  — молекулярная масса примеси.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным [11, 14], в галлии обнаружены на сегодняшний день 62 примесных элемента, но только 15 из них понижают температуру плавления последнего, и поэтому эти примеси, как было показано выше, могут быть удалены из Ga кристаллизационной очисткой.

Предположим, что в исходном галлии содержатся различные комбинации всех пятнадцати возможных элементов, поэтому молекулярную массу примеси  $M_{\rm np}$  можно представить как

$$M_{\rm np} = \alpha_1 M_1 + \alpha_2 M_2 + \ldots + \alpha_n M_n, \tag{8}$$

 $M_1...M_n$  — молекулярные массы элементов, входящих в примесь;  $\alpha_1...\alpha_n\%$  — процентное содержание элементов примесного вещества в смеси.

Конечно, в случае различного элементного состава примесей действительное распределение примесных элементов в смеси неизвестно, но в первом приближении его можно принять как равномерное. Если все 15 рассматриваемых элементов присутствуют в равном количестве и распределены равномерно, то  $\alpha_1 \dots \alpha_{15}$  – составляет величину 6.66...67% для каждого. Проведенные оценки показали, что понижение температуры плавления галлия совместно с вышеуказанными элементами при его чистоте 3N составляет величину порядка 0.1000°С, для чистоты 4N - 0.0100°С, для 5N -0.0010°С и для 6N – 0.0001°С, при средней молекулярной массе примесей 87.80 × 10<sup>-3</sup> кг-моль. Нужно отметить, что приведенные оценки хорошо согласуются с данными [15, 16], где в зависимости от чистоты Ga исследовалась его температура плавления.

Прецизионное измерение температуры плавления Ga в вышеуказанных работах проводилось в термических ячейках стандартным платиновым термометром сопротивления при равновесном фазовом переходе. Так, в работе [15] приведены температуры плавления Ga разной чистоты, а именно: 3N, 5N и выше 6N. Они составляют соответственно 29.76, 29.7701-29.7712 и 29.7713-29.7716°С. В работе [16] приведена температура плавления ультрачистого Ga выше 6N (99.999995%), которая составляет 29.7646°С. Ошибка измерения температуры плавления при использовании данного метода составляет порядка (или менее) 10<sup>-4</sup>°C, что позволяет сделать заключение о значимости изменений в четвертом знаке после запятой, вероятно, соответствующих ликвации примесей в образцах. Как видно из [16], увеличение количества примесей в Ga приводит к понижению его температуры плавления. При чистоте Ga порядка 5N ликвации примесей приводят к изменению температуры в третьем знаке после запятой и составляют порядка 10<sup>-3</sup>°C. Понижение температуры плавления Ga при снижении его чистоты до 3N составляет уже порядка 10<sup>-1</sup>-10<sup>-2</sup>°С. Приведенные в [15] и [16] экспериментальные результаты согласуются с термодинамической оценкой значения понижения температуры плавления Ga с учетом второго элемента. Сравнивая проведенные нами оценки понижения

температуры плавления Ga с расчетными результатами (табл. 2), можно сделать вывод, что величина  $\Delta T$  будет увеличиваться с ростом содержания в смеси более тяжелых элементов (Ag, In, Sn, Hg, Pb и т.п.), что, вероятно, является общей термодинамической закономерностью и хорошо сопасуется с нашими экспериментальными данными. В нашем эксперименте процесс кристаллизационной очистки продолжительностью около 20 ч проводился таким образом, чтобы на момент его окончания жидкой фазы оставалось примерно 10—15% от общего объема загрузки. До настоящего времени постепенная очистка контролировалась визуально.

Приведенные выше соображения позволяют предложить метод пирометрического контроля температуры кристалла и расплава в течение всего процесса кристаллизационной очистки. Суть метода заключается в наведении прецизионного пирометра на зеркало расплава вблизи кристалла. Для таких измерений, как показано в работе [17], необходимо применять высокоточный пирометр спектрального диапазона с  $\lambda = 0.3 - 0.5$  мкм с точностью измерения до сотых долей градуса с последующей калибровкой прибора на стандартную эталонную температуру плавления галлия [15, 16]. Согласно стандарту IPTS-68 температура плавления Ga составляет 29.7714  $\pm$  0.0014°C, а по стандарту ITS-90 - 29.7646 ± 0.0046°С. Использование такого пирометра позволяет внести существенные уточнения в вопрос о числе стадий кристаллизационной очистки. В ходе эксперимента, включающего несколько повторений процесса кристаллизации, на первой стадии кристаллизации температура расплава составляла 29.60°С (или 29.3677°С по шкале ITS-90), что свидетельствовало о довольно широком примесном составе данного материала, но после шестой стадии температура составила 29.98°С (или 29.7448°С по шкале ITS-90), что свидетельствует о чистоте материала не менее 5N, согласно ТУ48-4-350-84. В его основе лежат спектральные, полярографические, экстракционноколориметрические и электрические определения содержания примесных элементов в галлии.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные термодинамические расчеты понижения температуры плавления галлия при его финишной кристаллизационной очистке позволяют правильно оценить чистоту получаемого материала при применении экспресс-метода пирометрического контроля его температуры в течение всего процесса кристаллизации. Применяя экспресс-метод пирометрического контроля материала, можно уменьшить количество повторений процесса кристаллизации с 10 до 5–6 раз, т.е. 15–17 кг очищенного сырья получается из 35–40 кг исходного материала уже через 5–6 сут. Такой кон-
троль приводит к уменьшению нагрузки на оборудование и экономии электроэнергии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Медведева З.С., Калашник О.Н., Калашников Я.А. и др. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. М.: Наука, 1979. 339 с.
- Маренкин С.Ф., Федорченко И.В., Изотов А.Д., Васильев М.Г. Физико-химические основы синтеза магнитогранулированных структур полупроводник-ферромагнетик на примере А<sup>II</sup>GeAs<sub>2</sub>, где А<sup>II</sup> – Zn, Cd // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 920–926. https://doi.org/10.1134/S0002337X19090069
- Novotortsev V.M., Kochura A.V., Marenkin S.F. New Ferromagnetics Based on Manganese-Alloyed Chalcopyrites A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sub>2</sub><sup>V</sup> // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 13. P. 1421–1436. https://doi.org/10.1134/S0020168510130029
- 4. Маренкин С.Ф., Изотов А.Д., Федорченко И.В., Новоторцев В.М. Изготовление магнитных гранулированных структур в системах полупроводникферромагнетик // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 295–300. https://doi.org/10.1134/S0036023615030146
- 5. Скобелев Д.О., Шубов Л.Я., Иванков С.И., Доронкина И.Г. Систематизация технологий ресурсосбере-
- на И.1. Систематизация технологии ресурсосоере жения. М.: Сам Полиграфист, 2020. 610 с.
- Потолоков Н.А., Козлов С.А., Захарова Н.С., Федоров В.А. Получение высокочистых галлия и мышьяка из отходов производства полупроводниковых материалов // Тез. докл. XI конф. по химии высокочистых веществ. Нижний Новгород. 2000. С. 35–36.
- 7. Кольцов В.Б., Ларионов Н.М., Слесарев С.А., Баркинхоева Т.А. Разработка технологии получения

галлия полупроводниковой чистоты // Естеств. и техн. науки. 2016. № 4(94). С. 12–20.

- 8. Глазов В.М., Павлова Л.М. Химическая термодинамика и фазовые равновесия. М.: Металлургия, 1988. 560 с.
- 9. *Угай Я.А.* Введение в химию полупроводников. М.: Высш. Школа, 1975. 302 с.
- Маренкин С.Ф., Очертянова Л.И., Бельский Н.К., Харсика В.Ф. Эффективный коэффициент распределения Те в ZnAs<sub>2</sub> // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 411–414.
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Справочник / пер. с англ. Новика П.К.; под ред. Новикова И.И. и Рогельберга И.Л. М.: Металлургиздат, 1962. 1488 с.
- 12. Козлов С.А. Получение высокочистого галлия из отходов производства полупроводниковых материалов: дис. ... к. х. н. М.: ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 2004. 116 с.
- 13. *Ухов В.Ф., Ватолин Н.А., Гельчинский Б.Р.* Межчастичное взаимодействие в жидких металлах. М.: Наука, 1979. 195 с.
- Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставкаколлекция веществ особой чистоты / под ред. Девятых Г.Г. М.: Наука, 2003. 236 с.
- The Gallium Melting-Point Standard / U.S. Department of Commerce National Bureau of Standards. NBS Special Publication 481. Washington. 1977. 36 p.
- Strouse G.F. Standard Reference Material 1751: Gallium Melting-Point Standard, NIST Special Publication 260-157, Chemical Science and Technology Laboratory Process Measurements Division National Institute of Standards and Technology Gaithersburg, MD 20899-8. Washington. 2004. 20 p.
- 17. *Фрунзе А.В.* Методология повышения точности бесконтактных приборов теплового контроля, веществ, материалов и изделий: автореф. дис. ... д. т. н. Тамбов. 2017. 35 с.

УДК 666.112.9:539.42:534:16

# ОСОБЕННОСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

© 2022 г. А. Ю. Колобов<sup>1</sup>, Е. А. Семенова<sup>2</sup>, Г. А. Сычева<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>ОАО "ДИНУР", ул. Ильича, 1, Первоуральск, Свердловская обл., 623103 Россия <sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия \*e-mail: sycheva galina@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2022 г. После доработки 30.05.2022 г. Принята к публикации 17.06.2022 г.

Исследовано стеклообразование и кристаллизация стекол в системе  $CdO-B_2O_3-SiO_2$ . Стекла получены в диапазоне составов с содержанием CdO от 21.12 до 87.00 мол. %. Для системы  $CdO-B_2O_3-SiO_2$  фазовая диаграмма отсутствует, поэтому режимы синтеза выбирали на основе существующих фазовых диаграмм тройных щелочноземельных боросиликатных систем, а также подбирали эмпирическим путем. Установлена область стеклообразования в системе  $CdO-B_2O_3-SiO_2$  и идентифицированы кристаллические фазы, образующиеся при выработке стекол.

**Ключевые слова:** система CdO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, область стеклообразования, структура, кристаллизация **DOI:** 10.31857/S0002337X22100086

### введение

Боратные стекла привлекают к себе повышенное внимание, во-первых, в связи с обнаружением нелинейно-оптических свойств у многих кристаллов, полученных на их основе [1]. Кадмиевоборатные составы используются для получения "лантановой" оптики, создавая уникальность оптических постоянных [2]. Во-вторых, они представляют большой интерес для практики, так как являются основой для синтеза стекол, керамики и огнеупорных материалов. Изучение областей стеклообразования в этих системах актуально также в связи с проблемами захоронения радиоактивных отходов в боросиликатные матрицы. Одно из первых упоминаний о системе CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведено в работе [3, С. 55]. Именно там приведена таблица (рис. 1), в которой среди прочих указана информация о CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рядом мелким шрифтом в скобках указана цифра 156. смысл которой раскрывается на стр. 76 в разделе "Литература": Магzetti and de Carli // Gazzetta chimica italiana. 1926. Т. 56 II. Р. 19–29. Таким образом, одними из первых исследователей, обративших внимание на кадмиевоборатную систему, были итальянские ученые Мазетти и де Карли. Затем после долгого перерыва в 1956 г. выходит работа Субарро и Хаммеля [4], посвященная изучению системы CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; в 1962 г. – Хэнда и Крог–Му [5]: новые данные о кадмиевоборатной системе; а в 1964 г. – Хаяши, Накаяма и др. [6]: фазовые превращения в кадми-

евом оливине. Систематический анализ накопленного к настоящему времени экспериментального материала о стеклообразовании в системе CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> представляет собой достаточно трудную задачу, что можно проиллюстрировать на некоторых примерах. В литературе представлены физико-химические свойства отдельных составов стекол этой системы. О стеклообразовании в двойных системах можно составить представление по данным электронного информационного справочника [7] из разделов, посвященных определению температур стеклования и плотностей стекол CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CdO-SiO<sub>2</sub>, существующих в достаточном объеме. Отдельные составы системы  $CdO-B_2O_3-SiO_2$  приведены в [8]. Однако содержание CdO,  $B_2O_3$ , SiO<sub>2</sub> в них не анализировалось, составы приводятся по синтезу. Из экспериментальных работ авторов по синтезу стекол в боратных системах следует, что в процессе их синтеза происходит улетучивание боратной составляющей, что ведет к изменению содержания CdO и SiO<sub>2</sub> в синтезированных стеклах.

Целью настоящего исследования было проведение синтеза кадмиевоборосиликатных стекол, их химический анализ, установление области стеклообразования в системе  $CdO-B_2O_3-SiO_2$  и идентификация кристаллических фаз, образующихся при выработке стекол.



Рис. 1. Изображение стр. 55 (а) и увеличенный фрагмент о системе CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (б) [3].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования и аппаратура. Химический анализ проводился по классическим методикам "мокрой химии". Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на установках ДРОН-7 и "Дифрей-401". Оптическая микроскопия в отраженном свете осуществлялась на микроскопе Neophot 32, в проходящем — на микроскопе Jenaval (оба производства фирмы Carl Zeiss, Jena, Германия).

Для синтеза стекол использовали реактивы квалификаций "ос. ч." и "х. ч.": карбонат кадмия (CdCO<sub>3</sub>), борную кислоту (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) и аморфный диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>). Количество исходного материала для приготовления шихты рассчитывали на 75 г готового продукта. При синтезе щелочноборатных стекол рекомендуется температуру синтезу выбирать выше температуры ликвидуса на фазовой диаграмме в среднем на 50°C, однако фазовая диаграмма для системы CdO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> не найдена. Варку стекол проводили в платиновом тигле в силитовой печи при температурах синтеза 850–1250°C в течение 1–2 ч в зависимости от заданного состава. Выработку стекол выполняли

методом "молота и наковальни": быстрая закалка на металлическую плиту с последующим прижатием расплава молотом. Сразу после выработки свежеприготовленные стекла из-за их гигроскопичности помещали в эксикатор, в который добавляли пентаоксид фосфора и гидроксид калия для поглощения углекислоты и влаги воздуха.

На рис. 2 приведен внешний вид синтезированных стекол. Видно, что образцы 1–6 – прозрачные с легким желтоватым оттенком. В образцах 7 и 8 наблюдается частичная кристаллизация, образцы 9 и 10 полностью закристаллизованы, образец 10 разрушается в процессе выработки.

Определение содержания компонентов в исследуемых стеклах. Для определения содержания компонентов в исследуемых стеклах использовали классические методы "мокрой химии": гравиметрический (кремний) [9], комплексонометрический (кадмий) [10] и потенциометрический (бор) [11] методы анализа.

Определение содержания кремния. Кремний определяли в виде хинолята кремнемолибденовой кислоты после сплавления навески образца с содой и борной кислотой и последующего растворения



**Рис. 2.** Внешний вид синтезированных стекол: 1–6 (а), 7–9 (б).

плава в HCl [9]. Погрешность определения кремния составила ±0.4 отн. %.

Определение содержания кадмия. В литературе предлагается много разнообразных методов комплексонометрического титрования кадмия [10, 11]. Выбор того или иного способа зависит в первую очередь от состава анализируемого материала. Отсутствие в образцах мешающих элементов, вступающих в реакцию с комплексоном III, позволяет успешно проводить титрование кадмия при рН 5 как прямым титрованием комплексоном III, так и обратным титрованием его избытка. Предварительные испытания показали, что второй способ предпочтительнее, так как в этом случае переход окраски индикатора более четкий, что позволяет получить точные результаты.

Содержание кадмия определяли в том же растворе, что и кремния. Кадмий образует достаточно прочный комплекс с комплексоном III в широком диапазоне pH. Поэтому определение кадмия проводили следующим образом: к аликвотной порции раствора добавляли избыток раствора комплексона III, буферный раствор с pH 5 и индикатор — ксиленоловый оранжевый. Титрование проводили раствором сернокислого цинка до перехода окраски из желтой в персиковую. Погрешность составляла ±1 отн. %.

Определение содержания бора. Для определения бора отдельную навеску стекла сплавляли с содой и растворяли в соляной кислоте. Для устранения влияния мешающих ионов авторы [12] предлагали добавлять комплексон III при растворении плава в незначительном избытке, так как большой его избыток завышает результаты. Наши предварительные испытания показали, что предпочтительнее добавлять комплексон III непосредственно в титруемый раствор. Было установлено, что его избыток не должен превышать 0.5 мл, так как в противном случае скорость титрования замедляется и возможно искажение результатов. Определение бора проводили следующим образом: к аликвотной порции раствора добавляли рассчитанный по отношению к кадмию в анализируемом растворе объем комплексона III с небольшим превышением необходимого количества, но не более 0.5 мл. Нейтрализовали раствором гидроксида натрия примерно до рН 5 и кипятили в течение 2-3 мин для удаления углекислого газа. Охлажденный раствор нейтрализовали раствором гидроксида натрия до рН 6.9. Затем добавляли маннит и образовавшуюся борноманнитовую кислоту титровали раствором гидроксида натрия до рН 6.9. Величину рН устанавливали с помощью рН-метра (рН-метр–миливольтметр рН-673.М). Погрешность составляет  $\pm 0.4$  отн. %.

Составы полученных стекол по анализу приведены в табл. 1.

РФА синтезированных стекол. РФА показал, что образцы 1–6 рентгеноаморфны. В образцах стекол 7, 8 наблюдается некоторое количество кварца и (или) кристобалита. На рентгенограм-

Образец	С, мол. %					
	CdO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>			
1	21.12	11.53	67.35			
2	27.81	6.61	65.58			
3	34.47	23.46	42.07			
4	37.45	9.53	53.01			
5	40.28	10.48	49.24			
6	47.50	29.40	23.09			
7	48.44	14.71	36.86			
8	48.92	10.45	40.64			
9	85.44	14.56	—			
10	87.00	13.00	_			

Таблица 1. Результаты химического анализа стекол

мах образцов 9 и 10 присутствовали четкие кристаллические пики кварца и (или) кристобалита (рис. 3). Кроме того, образцы синтезированных стекол просматривали в оптических микроскопах NEOPHOT-32 (в отражающем свете) и JENAVAL (в проходящем свете). Рентгеноаморфные образцы 1–6 были оптически прозрачны, в образцах 7, 8 наблюдались единичные кристаллы кварца и кристобалита.

Измерения массовой доли кварца и (или) кристобалита в исследуемых пробах выполняли с помощью РФА методом внешнего стандарта.

Метод количественного определения кристобалита и кварца, использованный в работе, основан на измерении интенсивности дифракционного отражения в зависимости от содержания остаточного кварца и (или) кристобалита. В общем виде задача количественного определения остаточного кварца (кристобалита) представляет собой несложную задачу РФА.

Подготовка проб для РФА. Полученные пробы измельчали до полного прохождения через сетку с номером 0063 по ГОСТ 6613 [13] в агатовых ступках, исключая загрязнение пробы. Пробы материала перед проведением анализа высушивали в сушильном шкафу при 105-110°С (точность поддержания температуры ±5°С). После высушивания пробы охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры. После истирания в агатовой ступке пробу материала засыпали в лунку кюветы, набивали, припрессовывали и смачивали спиртом. При этом достигается значительная разориентация, т. к. быстрое улетучивание спирта препятствует возникновению преимущественной ориентации кристалликов образца. Измерения и обработку результатов проводили в соответствии с руководствами по эксплуатации [14, 15]. Съемку рентгенограммы проводили в диапазоне углов 20 от 10° до 80°, качественный анализ исследуемых образцов выполняли, используя базу порошковых дифракционных данных PDF-2.

Определение количества кварца и кристобалита в исследуемых образцах. Для дифрактометра ДРОН-7 устанавливали следующий режим работы рентгеновской трубки: U = 40 kB, I = 30 мA. Воспользовавшись программой модифицированного сбора, задавали следующие параметры съемки дифрактограмм для определения содержания кварца и кристобалита на дифрактометре ДРОН-7 (элемент анода Си, элемент фильтра Ni): угол сканирования 20 для кристобалита 20.6°–22.6°, для кварца 26.0°–27.2°; шаг сканирования 0.02°; время экспозиции в одной точке 10 с.

Для дифрактометра "Дифрей-401" (элемент анода Cr) угол рентгеновской трубки 20 выставляли на 15°, угол детектора — на 20°. Напряжение на рентгеновской трубке U = 20-25 кB, ток I = 5-10 мА выставляли в зависимости от конкретных

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

задач съемки, содержания кварца, кристобалита и аморфной фазы в исследуемом образце после приблизительной их оценки.

На одной пробе проводили съемку двух дифрактограмм в идентичных условиях. После завершения измерений при помощи программы предварительной обработки вычитали фон и определяли интегральную интенсивность пика.

Определение массовой доли кварца и (или) кристобалита в исследуемых пробах проводили методом внешнего стандарта при помощи программы количественного анализа в следующей последовательности: загружали в программу Data Collection для ДРОН-7 файл полученных первичных данных; вводили параметры геометрии съемки; запускали процесс обработки данных; записывали полученные результаты измерений фазового состава и содержания (мас. доли) остаточного кварца (кристобалита) в образце.

Содержание кварца и (или) кристобалита в исследуемых пробах рассчитывали по формуле

$$W = W_{\rm er} I_{\rm up} / I_{\rm er}, \tag{1}$$

где  $W_{\rm 3T}$  – содержание фазы в эталоне, %;  $I_{\rm np}$ ,  $I_{\rm 3T}$  – интегральные интенсивности фазы в исследуемой пробе и эталоне соответственно, отн. ед.

В расчетах использовали следующие эталоны: для кварца – кварц молотый пылевидный с массовой долей оксида кремния не менее 99.0% по ГОСТ 9077 [16]; для кристобалита – кварцевое стекло, обожженное при температуре 1600°С с выдержкой 4 ч. Для количественной оценки содержания кристобалита в кварцевом стекле был выбран наиболее интенсивный кристобалитовый рефлекс 101 (d = 4.04 Å). Для получения точных результатов интегральную интенсивность эталона кварца или кристобалита измеряли 1 раз в неделю. Это позволило с высокой точностью определить содержание кварца и кристобалита в образцах 7 (48.44CdO·14.71B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·36.86SiO<sub>2</sub>) и 8 (48.92CdO 10.45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40.64SiO<sub>2</sub>). В образце 7 содержание кристобалита составило 4 мас. %, в образце 8 кристобалита — 2 мас. % и кварца — 1 мас. %.

Расчет содержания аморфной фазы. Хотя рентгеновская дифрактометрия не предназначена для определения содержания аморфной фазы, без учета последней любое заключение по РФА будет неинформативно [17]. Можно сформулировать по крайней мере три непрямых подхода для расчета содержания аморфной фазы.

Аморфную фазу можно рассчитать, во-первых, как разность 100% и суммы кристаллических фаз в образце:

$$\sum (аморфных фаз) =$$
= 100% -  $\sum (кристаллических фаз).$  (2)

1122



**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов 1–6 (а), 7 (б), 8 (в), 9 (г).



**Рис. 4.** Область стеклообразования в системе CdO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>: красные кружки – данные [7], белые кружки – данные [8], черные кружки – данные настоящей работы, штриховая линия – граница стеклообразования, предложенная в настоящей работе.

Каждую из кристаллических фаз в отдельности, если есть возможность, можно определить с использованием метода внешнего стандарта, в нашем случае для образцов 7 и 8, — это эталонный образец кварца или кристобалита со 100%-ным содержанием чистой фазы.

Во-вторых, можно воспользоваться отношением интенсивности нелинейного фона исследуемого образца к интенсивности нелинейного фона известной рентгеноаморфной фазы. Расчет возможен с использованием специального программного обеспечения. Данный подход также использовался в нашей работе.

В-третьих, с использованием данных химического анализа, если известна структура аморфной фазы и процентное содержание в ней конкретного оксида. Зная содержание данного оксида (за вычетом его содержания в имеющихся кристаллических фазах), можно без труда посчитать содержание аморфной фазы в исследуемом образце.

Определение массовой доли кристаллических фаз было проведено в образце 9 85.44CdO·14.56B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сначала с помощью автоматизированного программного комплекса с возможностью ручной корректировки и вводом необходимых параметров качественно (по трем совпавшим линиям) идентифицировали кристаллические фазы. О наличии стеклофазы в образце можно судить по гало (рис. 3г). Расчет аморфной фазы проводили с учетом интенсивности нелинейного фона образца 9 и анализа содержания аморфной фазы в образцах 1–8. Следует отметить, что метод Ритвельда [18] и другие количественные и полуколичественные бесстандартные методы не позволяют определить содержание аморфной фазы. После оценки содержания аморфной фазы сумму кристаллических фаз в образце 9 вычислили по формуле

$$\sum (кристаллических фаз) = 100 \% - -\sum (аморфных фаз) = 100 - 15 = 85\%.$$
 (3)

Затем идентифицированные и рассчитанные с помощью встроенного программного комплекса дифрактометра кристаллические фазы были отнормированы на коэффициент 0.85 для учета вклада аморфной фазы. В результате расчетов содержания кристаллических и аморфных фаз в образце 9 получены следующие значения (мас. %): CdO – 52,  $3CdO \cdot B_2O_3 - 33$ , аморфная фаза – 15. Определение кристаллических фаз в образце 9 проводили по картотеке PDF-2 (Card 11049 и 90130 соответственно).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведен треугольник составов  $CdO-B_2O_3-SiO_2$ . На нем нанесены экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, и данные [7, 8], совокупность которых позволяет определить область стеклообразования в системе.

Известно, что стеклообразующая способность оксидов зависит от размеров ионов и увеличива-



**Рис. 5.** Сопоставление дифракционных данных настоящего исследования (a) и работы [8] (б): дифрактограммы образцов 1-6 (табл. 1, нумерация сверху вниз) (a) и стекол состава:  $45CdO-45B_2O_3-10SiO_2$  (1),  $40CdO-60B_2O_3$  (2),  $30CdO-70B_2O_3$  (3) (6).

ется с ростом ионного радиуса. Попытка прогнозирования верхних границ стеклообразования была предпринята в работе [19]. В ней приведена формула для определения предельной концентрации модификатора в двухкомпонентных стеклах

$$S = \left( e^{-\frac{1}{N_m R_m}} - \frac{1}{N_m} \right) \frac{\frac{2M_m}{n_m} \times 100}{\frac{2M_m}{n_m} + M_g},$$
 (4)

где S — верхняя граница стеклообразования для модифицирующего оксида, мас. %;  $M_m$  и  $M_g$  — молекулярные массы модифицирующего и стеклообразующего компонентов;  $n_m$  — валентность модифицирующего катиона;  $N_m$  — заряд модифицирующего катиона, выраженный порядковым номером элемента;  $R_m$  — радиус.

Верхние границы стеклообразования, определенные по этой формуле, дают заниженные значения по сравнению с результатами, полученными в настоящей работе. Нами показано, что в бинарной системе CdO— $B_2O_3$  нельзя получить стекла, содержащие более 85.44 мол. % CdO. Образцы кристаллизуются в процессе выработки стекла. Также кристаллизовались стекла 7 (48.44CdO·14.71B\_2O\_3·36.86SiO\_2) и 8 (48.92CdO·10.45B\_2O\_3·40.64SiO\_2) в тройной си-

стеме CdO $-B_2O_3-SiO_2$ . В них обнаружены кварц и кристобалит.

Структура стекол системы  $CdO-B_2O_3-SiO_2$ , определенная по положению аморфных пиков на дифрактограммах. Как было показано ранее, можно делать определенные выводы о структуре стекол системы  $CdO-B_2O_3-SiO_2$  на основании положения аморфных пиков на дифрактограммах.

В работе [8] выполнен расчет межатомных расстояний по приближенной формуле

$$d = \frac{1.23\lambda}{2\sin\theta},\tag{5}$$

где  $\lambda = 1.54$  Å — длина волны рентгеновского излучения [20].

При исследовании дифрактограмм кадмиевоборатных и кадмиевоборосиликатных стекол были измерены интенсивности рассеяния (рис. 5а). Для сравнения на рис. 56 приведены дифрактограммы близких по составу стекол из работы [8]. На дифрактограммах наблюдаются три дифракционных максимума. По данным [8], они соответствуют характерным межатомным расстояниям Cd–Cd (максимум I ~ 17°), Cd–O второй координационной сферы (максимум II ~ 30°), Cd–O (максимум III ~ 47°–50°). Борокислородная сетка в кадмиевоборатных стеклах обеспечивает упорядоченное распределение ионов-модификаторов. Из рис. 5а видно (красная и черная кривые), что добавки  $SiO_2$  (система  $CdO-B_2O_3-SiO_2$ ) приводят к уменьшению и практически исчезновению максимума при углах около 17°, т.е. к исчезновению упорядоченности в распределении атомов кадмия.

Интенсивность дифракционных максимумов существенно различается из-за различия в химических составах стекол, полученных в настоящей работе и исследованных в [8]. Три ярко выраженных лифракционных максимума на лифрактограммах обусловлены наличием повторяющихся межатомных расстояний в структуре ближнего и среднего порядков. Это связано с образованием структурных группировок с участием ионов-модификаторов или с упорядоченностью в борокислородном окружении иона-модификатора. Максимум при vгле ~17° наблюлается при высоком солержании оксида бора. Он соответствует межатомному расстоянию Cd-Cd. Максимум при угле ~30° соответствует расстояниям между атомами кадмия и кислорода второй координационной сферы. Максимум при ~47°-50° соответствует расстояниям Cd–O. Так как образцы 6 в настояшей работе и 1 из работы [8] максимально близки по составу, можно считать, что и структурные группировки при 17°, 30° и 47°-50° в них идентичны.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены результаты изучения стеклообразования в системе  $CdO-B_2O_3-SiO_2$ . Установлена область стеклообразования в тройной системе  $CdO-B_2O_3-SiO_2$ . Показано, что в бинарной системе  $CdO-B_2O_3$  нельзя получить стекла, содержащие более 85.44% CdO. Образцы кристаллизуются в процессе выработки стекла. Подтверждено присутствие трех максимумов на дифрактограммах стекол 1–6, которые обусловлены наличием повторяющихся межатомных расстояний в структуре ближнего и среднего порядков. Определен химический анализ полученных стекол системы CdO-B\_2O\_3-SiO\_2.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290088-8).

Авторы благодарят заведующую библиотекой ИХС РАН С.Е. Савину за библиографический поиск работ [3–6].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Mori Y., Kuroda L. New Nonlinear Optical Crystal: Cesium Borate // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 65. № 21. P. 2614–2615.

- 2. *Немилов С.В.* Научные основы материаловедения стекол / Под ред. Немилова С.В., Никонорова И.В. СПб.; Краснодар: Лан, 2018. 360 с.
- 3. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. 1928. V. 4. 503 p.
- Subbarao E.C., Hammel F.A. The System Cadmium Oxide-Borie Oxide // J. Electrochem. Soc. 1956. V. 103. № 1. P. 29–33.
- Hand W.D., Krogh-Moe J. New Data on the System CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 45. № 4. P. 197–201.
- Hayashi H., Nakayama N., Yoshida M., Kozuka T., Mizuno M., Yamamoto K., Yamamoto T., Noguchi T. Phase Transition under High Pressure (I) Transition of Cadmium Olivine // Rep. Gov. Ind. Res. Inst., Nagoya. 1964. V. 13. № 7. P. 285–290.
- Информационная электронная система Sciglass-6.5. Institute of Theoretical Chemistry. Shrewsbury, 2005.
- Голубков В.В., Онущенко П.А., Столярова В.Л. О структуре стекол системы PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> и CdO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Физ. хим. стекла. 2013. Т. 39. № 6. С. 879-890.
- Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф. Усовершенствованный метод определения кремния в виде хинолин-кремне-молибденового комплекса // Стекло и керамика. 1981. № 8. С. 30–31.
- 10. *Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В.* Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 1. С. 136–141.
- 11. Schwarzenbach G., Flaschka H. Die Komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke, 1965. 360 p.
- 12. Щербов Д.П., Матвеец М.А. Аналитическая химия кадмия М.: Наука, 1973. 254 с.
- ГОСТ 6613-86. Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2006.
- Руководство по эксплуатации Яб1.210.077 РЭ. Дифрактометр рентгеновский ДРОН-7. СПб, 2006. 109 с.
- Руководство по эксплуатации МДР.01.00.000.РЭ. Дифрактометр рентгеновский Дифрей-401. СПб, 2016. 23 с.
- ГОСТ 9077-82. Кварц молотый пылевидный. Общие технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004.
- Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
- 18. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Санкт-Петербургский университет, 2016. 67 с.
- Школьников Е.В. К определению стеклообразующей способности неорганических расплавов // Физ. хим. стекла. 1985. Т. 11. № 4. С. 501–504.
- 20. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и твердых тел. М.: Высшая школа, 1980. 328 с.

УДК 536.421.15

# МИКРОСТРУКТУРА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ДВУХСТАДИЙНОГО ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

© 2022 г. М. С. Болдин<sup>1,</sup> \*, А. А. Попов<sup>1</sup>, Г. В. Щербак<sup>1</sup>, А. А. Мурашов<sup>1</sup>, А. В. Нохрин<sup>1</sup>, В. Н. Чувильдеев<sup>1</sup>, К. Е. Сметанина<sup>1</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, корп. 2, Нижний Новгород, 603022 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСИС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, 38, корп. 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: boldin@nifti.unn.ru Поступила в редакцию 12.04.2022 г. После доработки 30.05.2022 г. Принята к публикации 30.05.2022 г.

Исследовано влияние добавок моноклинного  $ZrO_2$  (1.5, 5, 10 об. %) на кинетику усадки субмикронного порошка  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Керамические образцы изготавливались методом двухстадийного электроимпульсного ("искрового") плазменного спекания (ЭИПС). Показано, что двухстадийное ЭИПС (нагрев до температуры, соответствующей плотности 90% и изотермическая выдержка при этой температуре) позволяет получать керамику с ультрамелкозернистой микроструктурой и высокой, близкой к теоретической, плотностью. Установлено, что большие добавки (10%)  $ZrO_2$  приводят к увеличению энергии активации ЭИПС и уменьшению скорости зернограничной деформации на стадии изотермической выдержки.

**Ключевые слова:** оксид алюминия, оксид циркония, плотность, диффузия, энергия активации **DOI:** 10.31857/S0002337X22100049

# введение

В машиностроении широко используется керамика Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>3</sub>, получаемая методами свободного спекания или горячего прессования, имеющая оптимальное сочетание твердости, трещиностойкости, прочности на изгиб и износостойкости [1, 2].

Эффективным способом повышения механических свойств керамики является формирование ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктуры [3]. Одним из перспективных методов получения УМЗ керамики является высокоскоростное (до 2500°С/мин) электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) нано- и субмикронных порошков [4].

Наличие пористости приводит к снижению твердости и прочности керамики, поэтому исследователи стремятся обеспечить высокую, близкую к теоретической, плотность за счет повышения температуры спекания. Это приводит к началу рекристаллизации и быстрому росту зерен [5] и, как следствие, к снижению механических свойств. В последнее время для обеспечения высокой плотности и сохранения УМЗ микроструктуры активно разрабатываются различные методы двухстадийного спекания керамики [6]. Как правило, в основе метода "step-by-step sintering" лежит принцип нагрева до температуры  $T_1$ , охлаждение до более низкой температуры  $T_2 < T_1$  и выдержка при этой температуре [6].

По нашему мнению, более эффективным является двухстадийный процесс ЭИПС, основанный на ограничении температуры спекания  $T_{90}$ , соответствующей плотности керамики 90%, с последующей выдержкой при  $T_{90}$ . В основу предлагаемого подхода положена идея о различном характере зависимости плотности и размера зерна от времени отжига [7]. Отметим, что в соответствии с [7] в керамиках с плотностью более 90% начинается интенсивный рост зерен. Вводя в структуру керамики наночастицы-стабилизаторы (например, ZrO<sub>2</sub>), можно обеспечить предельно малую

1127

скорость роста зерен при быстром увеличении плотности.

В работе [8] отмечено, что при размерах частиц ZrO<sub>2</sub> менее 1 мкм тетрагональная фаза при охлаждении может стабилизироваться и не переходить в моноклинную, фактически не участвуя в процессе создания сжимающих напряжений. В работе использовались наночастицы оксида циркония в моноклинной модификации.

Целью работы является изучение эволюции микроструктуры керамики в процессе двухстадийного ЭИПС субмикронных порошков оксида алюминия с различным количеством добавок ZrO<sub>2</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными объектами являлись субмикронные порошки  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Nanoe, Франция), а также порошки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10 об. % ZrO<sub>2</sub> (Nanoe). Для получения порошков с различным содержанием ZrO<sub>2</sub>  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10% ZrO<sub>2</sub> смешивали в разных пропорциях. Объектами исследования являлись порошки на основе субмикронного  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (серия 1) с добавкой 1.5 (серия 2), 5 (серия 3) и 10 об. % ZrO<sub>2</sub> (серия 4).

Перемешивание проводилось в планетарной мельнице FRITSCH — Pulverisette 6 в аммиачной воде с добавлением дисперсанта Dolapix CE 64 в течение 24 ч мелющими телами из оксида циркония. Частота вращения размольного стакана составляла 200 об./мин. Удаление воды проводилось в печи ЭКПС-10 (70°С, 12 ч).

ЭИПС образцов диаметром 12 и высотой 3 мм проводилось на установке Dr. Sinter model SPS-625 в графитовых пресс-формах. Величина приложенного одноосного напряжения составляла  $\sigma = 70$  МПа. Спекание проводилось в вакууме (6 Па). Использовались два режима ЭИПС: нагрев с постоянной скоростью ( $v_h = 50^{\circ}$ С/мин) до завершения усадки (режим I); нагрев со скоростью  $v_h = 50^{\circ}$ С/мин до температуры  $t_{90}$ , определенной в ходе эксперимента по режиму I, с последующей изотермической выдержкой до 30 мин. Охлаждение образцов происходило вместе с установкой. Точность определения температуры составляла ±10°С.

В процессе ЭИПС измерялась зависимость усадки от температуры нагрева L(t). Вклад теплового расширения в L(t) учитывался в соответствии с методикой [9]. Пересчет L(t) в температурную зависимость уплотнения ( $\rho/\rho_{th}$ ) проводился в соответствии с [9].

Плотность керамик (р) измерялась методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре с помощью весов Sartorius CPA с точностью  $\pm 0.005$  г/см<sup>3</sup>. Теоретическая плотность ( $\rho_{th}$ ) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принята равной 4.05 г/см<sup>3</sup>. Теоретическая плотность образцов с добавкой 1.5, 5 и 10% ZrO<sub>2</sub> равна 4.025, 4.06 и 4.18 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Микротвердость ( $H_V$ ) измерялась на твердомере Qness A50+ (нагрузка 20 H). Значение минимального коэффициента трещиностойкости  $K_{Ic}$ рассчитывалось по длине максимальной радиальной трещины (метод Палмквиста). Точность измерений величин  $H_V$  и  $K_{Ic}$  составляла ±1 ГПа и ±0.4 МПа м<sup>1/2</sup> соответственно.

Микроструктура изучалась при помощи растровых электронных микроскопов (**РЭМ**) JEOL JSM-6490 и TESCAN Vega 3, а также просвечивающего электронного микроскопа (**ПЭМ**) JEOL JEM-2100. Размер частиц (*R*) и зерен (*d*) измерялся методом хорд. Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные порошки имеют однородный гранулометрический состав (рис. 1а, 1в), средний размер частиц  $Al_2O_3$  составляет  $R \sim 100-200$  нм. В структуре порошков дислокации отсутствуют (рис. 16). Частицы  $ZrO_2$  в порошке серии 4 имеют белый цвет. После перемешивания наблюдается незначительное измельчение частиц оксида алюминия (рис. 1г). Результаты РФА (рис. 1д) показывают, что порошок полностью состоит из фазы  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (PDF 00-046-1212), а оксид циркония в порошке  $Al_2O_3 + 10\%$  ZrO<sub>2</sub> (рис. 1д) является смесью моноклинной *m*-ZrO<sub>2</sub> (PDF 00-037-1484) (9.5%) и тетрагональной *t*-ZrO<sub>2</sub> (PDF 00-030-1089) (0.5%) фаз.

Зависимости  $\rho/\rho_{th}(t)$  имеют обычный трехстадийный характер (рис. 2а). Стадия интенсивной усадки порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинается при  $t = 1050-1100^{\circ}$ С, а заканчивается при  $t \sim 1430-1450^{\circ}$ С. Плотность  $\rho/\rho_{th} \sim 90\%$  достигается при  $t \sim 1400^{\circ}$ С. При этой же температуре достигаются максимальные значения скорости усадки  $S_{max} \sim 2 \times 10^{-2}$  мм/с (рис. 2б, табл. 1).

Увеличение содержания  $ZrO_2$  от 1.5 до 10% приводит к сдвигу кривой  $\rho/\rho_{th}(t)$  в сторону бо́льших температур на ~100°С. Значение  $S_{max}$  в порошках с 5 и 10%  $ZrO_2$  достигает (2.6–2.9) × 10<sup>-2</sup> мм/с (табл. 1). Таким образом, спекание порошков с добавкой  $ZrO_2$  протекает более интенсивно и при более высоких температурах нагрева по сравнению с чистым  $Al_2O_3$ .

Относительная плотность ( $\rho/\rho_{th}$ ) керамических образцов практически не зависит от содер-



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии порошков  $Al_2O_3$  (а, б) и  $Al_2O_3 + 10\%$  ZrO<sub>2</sub> (в, г); результаты РФА порошков  $Al_2O_3$  (*l*),  $Al_2O_3 + 10\%$  ZrO<sub>2</sub> (*2*) и керамики  $Al_2O_3 + 10\%$  ZrO<sub>2</sub> (*3*) (д).

жания  $ZrO_2$  и варьируется в интервале 98.7–99.3% (табл. 1). Увеличение содержания  $ZrO_2$  приводит к снижению плотности на  $\Delta\rho/\rho_{th} \sim 0.6-0.7\%$  (табл. 1)

и к уменьшению  $H_V$  от 22.3 до 19.9 ГПа. Обраазцы имеют УМЗ микроструктуру со средним размером зерна 0.4–0.6 мкм. В спеченных образцах ок-

Таблица 1. Свойства керамических образцов, полученных методом одностадийного ЭИПС в режиме непрерывного нагрева (режим I)

Серия	$t_s, ^{\circ}\mathrm{C}$	<i>v<sub>h</sub></i> , °С/мин	$S_{\rm max} \times 10^2$ , мм/с	<i>d</i> , мкм	$\rho/\rho_{th}, \%$	$H_V$ , ГПа	$K_{\mathrm{I}c}$ , МПа м <sup>1/2</sup>
1	1460	50	2.1	0.5	99.3	22.3	2.5
2	1460		2.5	0.4	98.7	22.9	2.9
3	1480		2.9	0.6	98.9	21.2	3.3
4	1480		2.6	0.5	98.6	19.9	3.1



**Рис. 2.** Температурные зависимости уплотнения порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> в координатах  $\rho/\rho_{th}-t$  (a) и ln( $T\partial \epsilon/\partial T$ )- $T_m/T$  (б).

сид циркония присутствует только в виде t-ZrO<sub>2</sub>; интенсивность пиков m-ZrO<sub>2</sub> близка к интенсивности фона (рис. 1д).

В табл. 2 обобщены результаты исследований микроструктуры и механических свойств керамических образцов, спеченных по режиму II. Видно, что увеличение времени  $\tau_s$  от 0 до 30 мин при  $t_s = 1350^{\circ}$ С приводит к увеличению  $\rho/\rho_{th}$  оксида алюминия от 81.5 до 99.4%. Рост зерен в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> становится заметным только после достижения плотности  $\rho/\rho_{th} = 84.5\%$  ( $\tau_s = 7$  мин). Зависимость  $H_V(\tau_s)$ 

коррелирует с зависимостью  $\rho/\rho_{th}(\tau_s)$ . Увеличение  $\rho/\rho_{th}$  от 81.5 до 96.6% (при увеличении  $\tau_s$  от 0 до 11 мин) приводит к повышению  $H_V$  от 9.6 до 20.6 ГПа. Увеличение времени  $\tau_s$  от 11 до 15 мин приводит к плавному повышению  $\rho/\rho_{th}$  от 96.6 до 97.9% и *H<sub>V</sub>* от 20.6 до 21.4 ГПа. Дальнейшее увеличение  $\tau_s$  до 30 мин приводит к повышению  $\rho/\rho_{th}$  до 99.4%, при этом твердость керамики не изменяется. Мы предполагаем, что постоянство величины  $H_V$ при повышении  $\tau_s$ до 30 мин обусловлено ростом зерен: как видно из табл. 2 и рис. За, 36, 30-минутная выдержка приводит к увеличению размера зерна от 0.2 до 0.5 мкм. Максимум твердости достигается при концентрации добавки 1.5% и составляет 22.2 ГПа, в то время как по данным [10] твердость достигает максимального значения при добавке 5% и составляет 18.5 ГПа. Увеличение концентрации оксида циркония приводит к снижению твердости керамики, что согласуется с данными [10, 11]. Некоторые зерна Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после 30-минутной выдержки при  $t = 1350^{\circ}$ С достигают размера 1-1.5 мкм (рис. 3б). В связи с этим в дальнейших экспериментах с образцами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> время изотермической выдержки ограничивали равным  $\tau_s = 4$  мин.

Анализ данных показывает, что 4-минутная выдержка приводит к повышению  $\rho/\rho_{th}$  керамики при d = const. В образцах серий 3 и 4 выдержка  $\tau_s = 4$  мин при  $t = 1380^{\circ}\text{C}$  позволяет достичь значений  $\rho/\rho_{th} \sim 99.5$  и 99.8% соответственно. Твердость и трещиностойкость керамик достаточно велики (табл. 2); трещины от углов отпечатков индентора распространяются преимущественно по границам зерен (рис. 4).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для анализа кинетики ЭИПС используем модель Янга-Катлера [12], которая описывает процесс неизотермического спекания сферических частиц в условиях одновременного протекания процессов объемной и зернограничной диффузии, а также пластической деформации. В соответствии с [12], угол наклона температурной зависимости относительной усадки ( $\varepsilon$ ) в координатах  $\ln(T\partial\varepsilon/\partial T) - T_m/T$  соответствует эффективной энергии активации спекания  $mQ_s$ , где  $T_m = 2326$  K – температура плавления  $Al_2O_3$ , m – коэффициент, зависящий от доминирующего механизма спекания (m = 1/3 для случая зернограничной диффузии, m = 1/2 для объемной диффузии, m = 1 для вязкого течения материала (ползучести)).

Для начальных стадий ЭИПС субмикронных порошков величина коэффициента m = 1/3 [13,

#### БОЛДИН и др.

Серия	$t_s, ^{\circ}\mathrm{C}$	$\tau_s$ , мин	<i>d</i> , мкм	$\rho/\rho_{th}, \%$	$H_V$ , ГПа	$K_{\rm Ic}$ , МПа м <sup>1/2</sup>
		0	0.2	81.5	9.7	2.9
		1	0.2	84.2	11.3	2.7
		2	0.2	85.4	11.8	2.6
		3	0.2	90.5	16.1	2.6
1	1350	5	0.2	94.1	18.0	2.1
		7	0.3	94.5	18.6	2.9
		11	0.4	96.6	20.6	2.5
		15	0.4	97.9	21.4	2.4
		30	0.5	99.4	21.2	2.7
		1	0.2	90.2	16.6	2.7
2	1290	2	0.2	95.6	20.4	2.4
2	1380	3	0.3	99.1	21.7	2.3
		4	0.3	99.2	22.2	2.3
		1	0.6	92.2	15.2	3.5
2	1410	2	0.6	98.9	21.4	2.4
3		3	0.6	99.1	21.3	2.5
		4	0.6	99.5	21.8	2.6
4		1	0.5	97.9	20.4	2.7
	1410	2	0.5	99.3	20.7	2.8
	1410	3	0.5	99.8	20.7	2.9
		4	0.5	99.8	20.5	3.3

Таблица 2. Свойства керамических образцов, полученных методом двухстадийного ЭИПС (режим II)

14]. Анализ представленных на рис. 26 данных показывает, что энергия активации ЭИПС порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> близка к энергии зернограничной диффузии кислорода в оксиде алюминия ( $Q_b \sim 380$  кДж/моль [15] ~ 19.7 kT<sub>m</sub>). Этот вывод хорошо соответствует данным [16] о том, что процессы спекания и ползучести оксида алюминия контролируются диффузией ионов кислорода по границам зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличение содержания ZrO<sub>2</sub> до 10% приводит к повышению  $Q_{s1}$  до ~30 kT<sub>m</sub> (580 кДж/моль). Это, по нашему мнению, свидетельствует о том, что частицы ZrO<sub>2</sub> снижают интенсивность спекания УМЗ-керамики за счет затруднения проскальзывания частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> друг относительно друга (см. [14]).

Отметим, что энергия активации ЭИПС низка по сравнению с энергией активации свободного спекания крупнозернистых порошков  $Al_2O_3$ -(5– 95)% ZrO<sub>2</sub> (~700 ± 100 кДж/моль), а также с энергией активации спекания крупнозернистого  $Al_2O_3$ (440 ± 45 кДж/моль) [16]. Наблюдаемое снижение энергии активации ЭИПС обусловлено, по нашему мнению, малым размером зерна в УМЗ-керамике (см. [3]), а также положительным влиянием приложенного давления на ускорение спекания [1, 2, 7].

Проанализируем уплотнение порошков  $Al_2O_3$ -ZrO<sub>2</sub> на стадии изотермического спекания керамики с пониженной начальной плотностью ( $\rho_0/\rho_{th} \sim 90\%$ ). Зависимость плотности от времени  $\tau_s$  может быть описана простым феноменологическим уравнением [7]:

$$\rho(\tau_s) = \rho_0(\tau_0) + K \ln(\tau_s/\tau_0), \qquad (1)$$

где K — численный коэффициент. Как видно из рис. 5, углы наклона линий  $\rho$ —ln( $\tau$ ) для порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1.5% ZrO<sub>2</sub> близки друг к другу ( $K \sim 0.05-0.06$ ). Величина коэффициента K для порошков с 10% ZrO<sub>2</sub> оказывается в 2–3 раза меньше, чем для чистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 5). Таким образом, увеличение содержания ZrO<sub>2</sub> приводит к уменьшению интенсивности уплотнения оксида алюминия при спекании по режиму II.

Уплотнение порошкового материала на финальной стадии спекания может быть описано



**Рис. 3.** РЭМ-изображения образцов, изготовленных из порошков серии 1 (a, б), 2 (в, г) и 4 (д, е);  $\tau_s = 0$  (a, в, д), 4 (г, е) и 30 мин (б).

как процесс пластической деформации пористого материала с помощью уравнения [12]

$$\dot{\varepsilon} = A \left( \Phi \frac{\sigma}{G} \right)^2 \left( \frac{G\Omega}{kT} \right) \left( \frac{b}{d} \right)^2 \frac{D_b \delta}{b^3}, \tag{2}$$

где  $A = 10^3$  – постоянная, G = 126 ГПа – модуль сдвига  $Al_2O_3$  [15],  $\delta = 2b$  – ширина границы зерна, b – вектор Бюргерса,  $\Phi = 1/(1-f_v)$  – коэффициент, учитывающий влияние пористости,  $f_v = 1 - \rho/\rho_{th}$  – объемная доля пор,  $D_b$  – коэффициент зернограничной диффузии. В соответствии с [7], угол наклона зависимости  $\rho$ -ln( $\tau$ ) пропорционален скорости деформации пористой керамики ( $\dot{\epsilon}$ ). Следовательно, увеличение содержания ZrO<sub>2</sub> приводит к уменьшению скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  оксида алюминия. Доминирующим механизмом деформации при ЭИПС УМЗ-керамики является ползучесть по Коблу [13] или зернограничное проскальзывание [14]. Таким образом, увеличение объемной доли частиц ZrO<sub>2</sub> препятствует развитию процессов зернограничной деформации.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022



**Рис. 4.** Характер распространения трещины в керамике  $Al_2O_3 + 10\%$  ZrO<sub>2</sub>, полученной методом двухстадийного ЭИПС ( $\tau_s = 4$  мин).

Полученный результат означает, что наиболее эффективным процесс двухстадийного ЭИПС может быть в случае керамики с малой объемной долей частиц  $ZrO_2$ . Это позволит обеспечить стабилизацию УМЗ-микроструктуры за счет эффекта Зинера [17], но не приведет к сильному замед-



**Рис. 5.** Зависимости  $\rho$ -ln( $\tau$ ) для порошков оксида алюминия с различным содержанием ZrO<sub>2</sub>.

лению процессов зернограничной деформации, отвечающих за уплотнение керамики на стадии изотермической выдержки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен двухстадийный способ спекания керамики на основе оксида алюминия, заключающийся в высокоскоростном нагреве субмикронных порошков под давлением до температуры  $t_{90}$ , соответствующей 90%-ной плотности керамики, и изотермической выдержке при этой температуре. Новый способ спекания позволяет обеспечивать одновременно высокую плотность, малый размер зерна и хорошие механические свойства оксида алюминия и керамики  $Al_2O_3$ – $ZrO_2$ .

Малые (до 10%) добавки частиц  $ZrO_2$  приводят к увеличению энергии активации спекания субмикронных порошков  $Al_2O_3$  на стадии высокоскоростного нагрева, а также к уменьшению скорости роста зерен и скорости зернограничной деформации при изотермической выдержке.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 20-73-10113).

Исследование методом ПЭМ выполнено на оборудовании ЦКП "Материаловедение и металлургия" НИТУ "МИСИС" (проект Минобрнауки России № 075-15-2021-696).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. С. 192.
- Ruys A.J. Alumina Ceramics: Biomedical and Clinical Applications // United Kingdom: Woodhead, 2019. P. 541.
- 3. *Yeh T.-S., Sacks M.D.* Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. № 12. P. 484–487. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05812.x
- 4. *Tokita M.* Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Application and Industrialization // Ceramics. 2021. V. 4. № 2. P. 160–198. https://doi.org/10.3390/ceramics4020014
- Green D.J. Critical Microstructures for Microcracking in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Composites // J. Am. Ceram. Soc. 1982. V. 65. №. 12. P. 610-614. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb09939.x
- Chen I.W., Wang X.H. Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth // Nature. 2000. V. 404. P. 168–171. https://doi.org/10.1038/35004548
- Rahaman M.N. Ceramic Processing and Sintering. N.Y.: Marcel Dekker, 2003. P. 876. https://doi.org/10.1201/9781315274126
- Krell A., Pippel E., Woltersdorf J. On Crack-Propagation-Related Phenomena in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sintered in Air and Hydrogen // Philos. Mag. A. 1986. V. 53. № 1. P. 11–16. https://doi.org/10.1080/01418618608242803
- Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. Сравнительное исследование горячего прессования и искрового плазменного спекания порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Ti(C,N) // Не-

орган. материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1128–1134. https://doi.org/10.7868/S0002337X15090031

- Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Chevalier J. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties // Materials. 2013. V.6. P. 2090–2102. https://doi.org/10.3390/ma6052090
- Zmak I., Coric D., Mandic V., Curkovic L. Hardness and Indentation Fracture Toughness of Slip Cast Alumina and Alumina-Zirconia Ceramics // Materials. 2020. V. 13. P. 122. https://doi.org/10.3390/ma13010122
- 12. Young W.S., Cutler I.B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating // J. Am. Ceram. Soc. 1970. V. 53. № 12. P. 659–663.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12036.x

- 13. Nanda A.K., Watabe M., Kurokawa K. The Sintering Kinetics of Ultrafine Tungsten Carbide Powders // Ceram. Int. 2011. V. 37. № 7. P. 2643–2654. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.011
- Boldin M.S., Popov A.A., Lantsev E.A., Nokhrin A.V., Chuvil'deev V.N. Investigation of the Densification Behavior of Alumina During Spark Plasma Sintering // Materials. 2022. V. 15. P. 19. https://doi.org/10.3390/ma15062167
- 15. Фрост Г.Дж., Эшби М.Ф. Карты механизмов деформации. Челябинск: Металлургия, 1989. С. 328.
- Wang J., Raj R. Activation Energy for the Sintering of Two-Phase Alumina/Zirconia Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. № 8. P. 1959–1963. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07815.x
- Fan D., Chen L.-Q., Chen S.-P. Numerical Simulation of Zener Pinning with Growing Second-Phase Particles // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. № 3. P. 526–532. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02370.x

УДК 546

# СИНТЕЗ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Для электроимпульсного плазменного спекания керамики

© 2022 г. П. В. Андреев<sup>1, 2, \*</sup>, Л. С. Алексеева<sup>2</sup>, Е. Е. Ростокина<sup>1</sup>, П. Д. Дрожилкин<sup>2</sup>, С. С. Балабанов<sup>1</sup>, А. А. Мурашов<sup>2</sup>, К. О. Каразанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Бокс-75, Нижний Новгород, 603951 Россия <sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия \*e-mail: andreev@phys.unn.ru Поступила в редакцию 20.08.2021 г. После доработки 04.08.2022 г. Принята к публикации 19.08.2022 г.

Рассмотрены четыре способа нанесения спекающей добавки ( $Y_2O_3 : Al_2O_3 = 3 : 5$ ) на частицы промышленного порошка  $Si_3N_4$  различного гранулометрического состава: аморфного нанопорошка и кристаллического микронного порошка  $\alpha$ - $Si_3N_4$ . Формирование оксидной фазы спекающей добавки проводилось в два этапа: смешивание исходного порошка  $Si_3N_4$  с соединениями, содержащими ионы иттрия и алюминия, методами "мокрой" химии и отжиг полученных порошковых композитов при температуре 1000°C на воздухе. Показано, что способ внесения добавки и гранулометрический состав исходного порошка  $Si_3N_4$  оказывают влияние на состав образующихся в процессе отжига кристаллических фаз. Для получения керамики  $Si_3N_4$  с улучшенными физико-механическими свойствами оптимальна технология распылительной сушки, позволяющая получать сферические агломераты.

Ключевые слова: нитрид кремния, керамика, спекание, порошковый композит **DOI:** 10.31857/S0002337X22100013

## введение

Благодаря высоким твердости, прочности на изгиб, трещиностойкости и коррозионной стойкости керамика на основе нитрида кремния ( $Si_3N_4$ ) в настоящее время применяется для изготовления режущего и обрабатывающего инструмента, ответственных узлов двигателей в автомобиле- и авиастроении, пар трения в нефтехимической промышленности и др. [1].

Ковалентный тип связи в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обуславливает низкую интенсивность диффузионных процессов и процессов вязкого течения, обеспечивающих уплотнение порошков при спекании [2]. По этой причине для спекания керамики на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> широко используют активирующие добавки, которые при температурах ниже температуры разложения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> образуют между его зернами жидкую фазу и тем самым способствуют повышению интенсивности спекания керамики. В качестве активаторов спекания, как правило, используют оксиды различных металлов [3], причем наибольшее распространение получили добавки на основе оксида иттрия (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), оксида алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также оксидов и нитридов редкоземельных элементов и их сочетаний. Широко используются спекающие добавки в виде бинарных и тройных эвтектических соединений на основе системы  $Y_2O_3$ — $Al_2O_3$ . Один из примеров таких соединений — иттрий-алюминиевый гранат (**ИАГ**) [4—6]. Утверждается, что применение активаторов спекания приводит к формированию хрупкой аморфной фазы на границах зерен  $Si_3N_4$ , что негативно влияет на механические свойства керамики [7].

Для спекания мелкозернистой керамики, в том числе на основе  $Si_3N_4$ , в последнее время большой интерес представляет технология электроимпульсного ("искрового") плазменного спекания (ЭИПС) [8].

ЭИПС является одним из наиболее эффективных методов компактирования высокоплотной и мелкозернистой керамики. Быстрый нагрев (до 2500°С/мин) за счет пропускания тока высокой мощности через пресс-форму, в которую засыпается шихта, позволяет значительно ускорить спекание и тем самым исключить рост зерен. При этом для обеспечения однородности и высоких показателей физико-механических свойств керамических образцов на основе  $Si_3N_4$  необходима качественная шихта. В частности, требуется высокая степень равномерности распределения спекающей добавки в шихте. При этом доля спекающей добавки должна быть сбалансированной с точки зрения эффективности технологии спекания и требуемых физико-механических свойств изделия. Предполагается, что оптимальна шихта, где каждая частица порошка  $Si_3N_4$  покрыта тонким слоем спекающей добавки.

Для решения задачи получения частиц со структурой ядро/оболочка в последнее время применяют методы "мокрой" химии, позволяющие наносить тонкие слои активирующих добавок на поверхность частиц порошка. В частности, это различные варианты методов осаждения, обеспечивающие более высокий уровень однородности смеси по сравнению с механическим перемешиванием [9–12].

Целью работы являлось исследование фазового состава и микроструктуры порошковых композитов, синтезированных при различных методах осаждения спекающей добавки  $(Y_2O_3 - Al_2O_3)$  на нанодисперсные и микронные частицы порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовались порошки  $Si_3N_4$  с начальным размером частиц <5 мкм (серия 1) и <15 нм (серия 2) производства аbcr Gmb (Германия). По спецификации производителя микронный порошок содержал не менее 90%  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а нанопорошок являлся полностью рентгеноаморфным. Здесь и далее содержание указано в мас. %. Расчетный состав порошковых композитов был выбран из соотношения 91.5% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и 8.5% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем мольное соотношение компонентов оксидной системы составляло 3 : 5, что соответствует стехиометрии ИАГ [13]. Для получения порошковых композитов были использованы следующие методы.

1- Метод соосаждения, который представляет собой совместное осаждение гидроксидов иттрия и алюминия из растворов нитратов  $Y(NO_3)_3$  и  $Al(NO_3)_3$ . Порошок  $Si_3N_4$  при тщательном перемешивании добавляли к водному раствору нитратов при комнатной температуре. К полученной суспензии при постоянном перемешивании по каплям добавляли водный раствор аммиака до достижения рН 8. Полученную смесь высушивали при температуре  $80^{\circ}C$ .

2- Метод Печини [14], суть которого состоит в образовании цитратных гелей из растворов нитратов Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> при добавлении лимонной кислоты. К водному раствору нитратов иттрия и алюминия добавляли раствор лимонной кислоты в таком количестве, чтобы ее мольное отношение к суммарному содержанию нитратионов было 1 : 1. К полученному гелю при постоянном перемешивании добавляли порошок  $Si_3N_4$ . Далее проводили сушку при постоянном перемешивании до состояния густого геля. Затем гель последовательно отжигали при 350 и 500°С в течение 2 ч.

3 — осаждение в желатиновой матрице (создание густого геля на основе желатина). К горячему раствору (80°С) нитратов иттрия и алюминия добавляли желатин (из расчета ~2 г на 1 г конечного продукта) и выдерживали при этой температуре в течение 2 ч с непрерывным перемешиванием. К образовавшемуся раствору добавляли порошок Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Полученную смесь охлаждали до 4°С (до образования геля), разрезали на фрагменты размером 3–5 мм, заливали водным раствором аммиака и выдерживали в течение 24 ч при 4°С. После этого гель промывали сначала дистиллированной водой, затем этанолом и высушивали при 100°С в течение 8 ч.

4 — нанесение спекающей добавки методом распылительной сушки, который основан на использовании смеси золей  $Y(OH)_2(CH_3COO)$  и  $Al_5(NO_3)_3(OH)_{12}$  с порошком  $Si_3N_4$ . Состав водной суспензии рассчитывался таким образом, чтобы масса дисперсной фазы (в пересчете на  $Si_3N_4$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ) составляла 52.5%. Для стабилизации суспензии вводилось 1.5% полиакрилата аммония. После перемешивания в планетарной мельнице суспензию высушивали методом распылительной сушки при 150°C.

В результате использования методов 1-4 на поверхность частиц исходных порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> двух типов была осаждена спекающая добавка. Для формирования оксидной фазы на поверхности частиц проводился последовательный отжиг порошковых композитов на воздухе при 300 (2 ч), 500, 800 и 1000°С (по 6 ч) с диспергированием в агатовой ступке между стадиями.

Полученные порошковые композиты исследовались с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490, просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL JEM-2100 и методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Качественный фазовый анализ проводился с использованием банка данных PDF-2 (2012). Количественный состав оценивался методом корундовых чисел [15].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии исходных порошков  $Si_3N_4$ , а на рис. 2 – результаты их рентгенодифракционного исследования. Аттестация исходных порошков методом РФА подтвердила, что микронный порошок (рис. 2a ( $\partial$ )) представляет собой смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз  $Si_3N_4$  (PDF 01-071-6479 и PDF 01-071-0623 соответственно). Дифрактограмма нанопорошка  $Si_3N_4$ (рис. 2б ( $\partial$ )) не содержит дифракционных пиков и отличается наличием характерного гало. Количественный состав кристаллических фаз микронного порошка и изготовленных на его основе порошковых композитов представлен в табл. 1.

На рис. 2а также приведены дифрактограммы изготовленных порошковых композитов после завершающего этапа синтеза — высокотемпературного отжига, проводимого с целью формирования фазы спекающей добавки. Дифрактограммы композитов до отжига и после его промежуточных этапов идентичны друг другу и соответствуют дифрактограмме исходного порошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

РФА порошковых композитов серии 1 (рис. 2а) свидетельствует о появлении в процессе отжига при 1000°С новых кристаллических фаз. Для всех случаев синтеза характерно появление фазы иттриевого сиалона Y<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>17</sub>N (PDF 00-048-1631) и двойного оксида иттрия-кремния Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (PDF 00-038-0223). При этом для последнего не исключено появление твердого раствора замещения (Y,Al)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [16]. Согласно результатам РФА, образования ожидаемых стехиометрических кристаллических фаз системы Y-Al-O [17] не происходит. Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что после отжига доля кристаллических иттрийсодержащих фаз в порошковых композитах, полученных различными методами, различается в пределах 5-12 мас. % (с учетом только кристаллической составляющей смеси). Согласно [18], фаза Y<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>17</sub>N может образоваться при температуре ~ $1000^{\circ}$ С в системе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в среде с содержанием азота, при этом слой SiO<sub>2</sub> всегда присутствует на поверхности частиц порошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [16, 19]. Фаза Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, согласно предыдущим исследованиям [20, 21], может образоваться в системе  $Y_2O_3$ -SiO<sub>2</sub> при температурах от 750 до 1000°C.

РФА порошковых композитов серии 2 (рис. 2б) свидетельствует об отсутствии ожидаемых стехиометрических кристаллических фаз системы Y–Al–O при использовании методов *1* (соосаждения) и 2 (метод Печини). Их дифрактограммы не содержат пиков и соответствуют дифрактограмме исходного аморфного порошка  $Si_3N_4$  (дифрактограммы *1* и 2 на рис. 2б).

Результаты количественного РФА образцов серии 2 представлены в табл. 1 (данные приведены только для образцов, на дифрактограммах которых были идентифицированы кристаллические фазы). В образце серии 2, полученном методом осаждения в желатиновой матрице (метод 3), отжиг при 1000°С привел к формированию фаз ИАГ (PDF 01-082-0575) и  $Y_5Si_4Al_2O_{17}N$  (дифрактограмма 3 на рис. 26). По нашему мнению, появление фазы  $Y_5Si_4Al_2O_{17}N$  является следствием частичного растворения наночастиц  $Si_3N_4$  в YAIO<sub>3</sub>.

В образце, полученном методом распылительной сушки (метод 4), наблюдается образование кристаллической фазы  $Y_4Al_2O_9$  (PDF 01-083-0933),



**Рис. 1.** РЭМ-изображения исходных порошков  $Si_3N_4$  серии 1 (а), 2 (б).

доля которой незначительна по сравнению с долей аморфной фазы.

РЭМ-снимки свидетельствуют о высокой степени однородности порошковых композитов и об отсутствии крупных агломератов спекающей добавки (рис. 3). Морфология исходных порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и композитов, полученных методами 1-3, идентична (рис. 1 и 3).

Порошковые композиты, полученные методом распылительной сушки (метод 4), представляют собой сферические агломераты. Размер сферических агломератов в композитах на основе микронного порошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (серия 1) находится в интервале 5-50 мкм (рис. 3а, 3б). Размер агломератов в композитах на основе нанопорошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (серия 2) варьируется в интервале от 1 до 5 мкм (рис. 3в, 3г). Таким образом, полученные методом распылительной сушки сферические агломераты после отжига при 1000°С представляют собой частицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, соединенные между собой аморфной фазой оксидной добавки с включениями кристаллических частиц: Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в случае нанопорошков,  $Y_5Si_4Al_2O_{17}N$  и  $Y_2Si_2O_7$  в случае микронных порошков (см. табл. 1).

1136



**Рис. 2.** Дифрактограммы порошковых композитов серии 1 (а), 2 (б): *0* – исходный порошок, *1*–*4* – метод синтеза (см. табл. 1).

Порошковый композит серии 1, полученный методом распылительной сушки (метод 4), был исследован методом ПЭМ. На снимке (рис. 4) хоро-

шо различимо ограненное кристаллическое зерно  $Si_3N_4$  и распределенная по его поверхности спекающая добавка (указана стрелкой). Таким об-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

M	Содержание*, мас. % (серия 1)					
метод синтеза	$\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		$Y_2Si_2O_7$	Y <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>17</sub> N	
Исходный Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	90	10			_	
1	80	12		2	6	
2	81	12		2	5	
3	78	10		1	11	
4	85	10		1	4	
M	Содержание*, мас.% (серия 2)					
Метод синтеза	$Y_3Al_5O_{12}$		Y <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		$Y_5Si_4Al_2O_{17}N$	
Исходный Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Рентгеноаморфное состояние					
3	74		_		26	
4		-		0	_	

Таблица 1. Фазовый состав порошковых композитов

\* За 100% принимается кристаллическая часть порошкового композита.

разом, подтверждена принципиальная возможность нанесения спекающей добавки на каждую частицу порошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Обобщая представленные результаты исследований порошковых композитов на основе микронного порошка  $Si_3N_4$  (серия 1), отметим, что

различия образцов, изготовленных методами 1-3, незначительны, что может обеспечить одинаковый процесс спекания. Выделяется композит, изготовленный методом распылительной сушки (метод 4), в процессе отжига которого образуется меньшее количество кристаллических фаз на ос-



**Рис. 3.** РЭМ-изображения синтезированных порошковых композитов на основе нано (a, б) и микродисперсных порошков (в, г), полученных методами 3 (a), 4 (б, г) и 2 (в).



Рис. 4. ПЭМ-изображение порошкового композита серии 1, синтезированного методом 4.

нове спекающей добавки. Это может свидетельствовать о более равномерном характере ее распределения. С практической точки зрения важно отметить, что полученные методом распылительной сушки частицы образуют крупные сферические агломераты. Потенциально это может позволить ускорить процесс низкотемпературного спекания за счет более высокой насыпной плотности композита.

Среди порошковых композитов серии 2 различий в составе образцов, изготовленных методами *1* (соосаждения) и *3* (осаждения в желатиновой матрице), не обнаружено. В композите, изготовленном методом *2* (Печини) (рис. 26), в процессе отжига сформировалась фаза ИАГ. По нашему мнению, это свидетельствует о присутствии крупных агломератов спекающей добавки.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены четыре способа изготовления порошковых композитов для спекания керамики методом ЭИПС путем внесения спекающей добавки состава  $Y_2O_3$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, соответствующего иттрий-алюминиевому гранату, в порошок нитрида кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) различной дисперсности: соосаждение в воде, метод Печини, осаждение в желатиновой матрице и метод распылительной сушки.

Показано, что фаза ИАГ не образуется в процессе поэтапного отжига (до 1000°С) в порошковых композитах, изготовленных на основе микронного порошка  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, но формируются фазы иттриевого сиалона (Y<sub>5</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>17</sub>N) и дисиликата иттрия (Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) независимо от метода внесения добавки. В композите на основе нанопорошка кристаллические фазы не формируются в достаточном для их идентификации методом РФА объеме независимо от метода внесения добавки. Исключение составляет метод Печини (осаждение в присутствии лимонной кислоты), в случае применения которого в порошковых композитах обнаруживаются фазы ИАГ и иттриевого сиалона.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-60084).

Исследование порошков методом просвечивающей электронной микроскопии выполнено на оборудовании ЦКП "Материаловедение и металлургия" НИТУ "МИСИС" (проект Минобрнауки России № 075-15-2021-696).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Knoch H., Heinrich J. Mechanical Properties of Silicon Nitride // Material. Werkstofftech. 1980. V. 11. № 10. P. 361–367.

https://doi.org/10.1002/mawe.19800111006

- 2. *Самсонов Г.В.* Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969. С. 380.
- 3. *Deeley G.G., Herbert J.M., Moore N.C.* Dense Silicon Nitride // Powder Metall. 1961. V. 4. № 8. P. 145–151. https://doi.org/10.1179/pom.1961.4.8.011
- Richerson D.W. Historical Review of Addressing the Challenges of Use of Ceramic Components in Gas Turbine Engines // Proc. of the ASME Turbo Expo. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection. 2006. V. 2. P. 241–254. https://doi.org/10.1115/GT2006-90330
- Pyzik A.J., Carroll D.F. Technology of Self-Reinforced Silicon Nitride // Annu. Rev. Mater. Sci. 1994. V. 24. № 1. P. 189–214.
- Loehman R.E., Rowcliffe D.J. Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 1980. V. 63. № 3-4. P. 144-148. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10679.x
- Podobeda L.G. Effect of Impurities on the Properties of Silicon Nitride Materials // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1979. V. 18. № 1. P. 59–63.
- Tokita M. Progress of Spark Plasma Sintering Ceramics Applications and Industrialization // Ceramic. 2021. V. 4. № 2. P. 160–198. https://doi.org/10.3390/ceramics4020014
- 9. Vrolijk J.W.G.A., Willems J.W.M.M., Metselaar R. Coprecipitation of Yttrium and Aluminium Hydroxide for Preparation of Yttrium Aluminium Garnet // J. Eur. Ceram. Soc. 1990. V. 6. № 1. P. 47–51. https://doi.org/10.1016/0955-2219(90)90034-D
- Sordelet D.J. et al. Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet Precursor Powders by Homogeneous Precipitation // J. Eur. Ceram. Soc. 1994. V. 14. № 2. P. 123–130. https://doi.org/10.1016/0955-2219(94)90100-7
- 11. Manalert R., Rahaman M.N. Sol-Gel Processing and Sintering of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Pow-

ders // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 13. P. 3453–3458. https://doi.org/10.1007/BF00360748

 Li J.-G. et al. Co-Precipitation Synthesis and Sintering of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders: the Effect of Precipitant // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 14–15. P. 2395–2405. https://doi.org/10.1016/S0955.2219(00)00116.3

https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00116-3

*Zhang N., Ru H.Q., Cai Q.K., Sun X.D.* The Influence of the Molar Ratio of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Sintering Behavior and the Mechanical Properties of a SiC–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic Composite // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 486. P. 262–266.

https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.052

- Sunde T.O.L., Grande T., Einarsrud M.A. Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films // Handbook of Sol-Gel Science and Technology. 2016. P. 1–30.
- 15. *Dinnebier R., Billinge S.* Powder Diffraction. Theory and Practice. Cambridge: RSC Publishing, 2008. P. 605.
- Ziegler G., Heinrich J., Wötting G. Relationships between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride // J. Ma-

ter. Sci. 1987. V. 22. № 9. P. 3041–3086. https://doi.org/10.1007/BF01161167

- 17. *Abell J.S. et al.* An Investigation of Phase Stability in the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // J. Mater. Sci. 1974. V. 9. № 4. P. 527–537. https://doi.org/10.1007/BF02387524
- Dolekcekic E., Pomeroy M.-J., Hampshire S. Influence of Amount of Nitrogen on Crystallisation of Y-Sialon Glasses: in-situ XRD Analysis // Key Eng. Mater. 2005. V. 287. P. 293–298. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.287.293
- Kroll P., Milko M. Theoretical Investigation of the Solid State Reaction of Silicon Nitride and Silicon Dioxide forming Silicon Oxynitride (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) under Pressure // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003. V. 629. P. 1737–1750.
- Попович Н.В., Орлова Ю.Е., Аненьева А.С. и др. Низкотемпературный синтез покрытий в системе Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> // Изв. ВолгГТУ. 2011. Т. 75. № 2. C. 160-164.
- 21. Kahlenberg V., Wertl W., Tobbens D.M. et al Rietveld Analysis and Raman Spectroscopic Investigations on  $\alpha$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. P. 1166–1172.

УДК 544.228

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗ И НАРУШЕНИЕ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В НАНОСТРУКТУРАХ SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS ТИПА CORE-SHELL

© 2022 г. А. В. Сотников<sup>1, \*</sup>, В. В. Баковец<sup>1</sup>, М. М. Сыроквашин<sup>1</sup>, И. Ю. Филатова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО Российской академии наук, пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: sotnikov@niic.nsc.ru Поступила в редакцию 12.05.2022 г. После доработки 13.08.2022 г. Принята к публикации 15.08.2022 г.

Исследован процесс получения керамики SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS с наноструктурой типа coreshell сульфидированием при T = 1123 К оксидов РЗЭ, полученных золь—гель-методом из исходных растворов нитратов металлов осаждением NH<sub>4</sub>OH с последующим отжигом сульфидных фаз в индукционной печи при T = 1473 К. Методами РФА и СЭМ рассчитаны средние величины OKP, изучена морфология фаз в полученных образцах, а также проведен детальный анализ ближнего порядка сосуществующих наноструктур методами КРС-спектроскопии и РФЭС.

Ключевые слова: оксиды и сульфиды РЗЭ, золь-гель-синтез, нарушение ближнего порядка, морфология, core-shell, топологические реакции

**DOI:** 10.31857/S0002337X2210013X

## введение

Для решения проблемы, связанной с увеличением спроса на потребление электрической и механической энергий, необходимо разрабатывать термогенераторы на основе термоэлектрических материалов (ТЭМ), способных преобразовывать тепловую энергию в электрическую. Внедрение таких устройств, несомненно, позволит существенно экономить и утилизировать мировые потери тепловой энергии [1]. С другой стороны, использование ТЭМ поспособствует замене бензиновых и дизельных двигателей на гибридные моторы, что существенно сократит выбросы угарного газа в атмосферу и повысит энергетическую эффективность [2]. Таким образом, исследование новых и модифицирование уже известных ТЭМ являются актуальными проблемами [3]. Последние технические достижения дают надежду, что в ближайшем будущем термоэлектрические устройства смогут выиграть конкуренцию по эффективности и стоимости у традиционных электромеханических преобразователей энергии [4].

В последнее время большое внимание уделяется исследованию материалов на основе тугоплавких халькогенидов редкоземельных металлов (**P3M**) [5-9]. Среди них известны соединения на основе твердых растворов сульфидов P3M со структурой типа Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>. Например, в работе [10] показано, что введение в полуторный сульфид диспрозия  $\gamma$ -Dy<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ионов гадолиния Gd<sup>3+</sup> позволяет существенно снизить коэффициент теплопроводности за счет дополнительного рассеяния тепла на деформациях решетки. Известна и недавняя работа [11], в которой продемонстрировано, что термоэлектрические параметры (S, р и к<sub>общ</sub>) керамических образцов ү-Dy<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.2</sub>S<sub>1.5 - у</sub> обладают высоким коэффициентом Зеебека и низкими удельным электросопротивлением и коэффициентом теплопроводности. Это объясняется наличием высокой удельной площади границ кристаллитов, повышенной концентрацией дислокаций и деформационных напряжений вдоль полукогерентных границ кристаллитов, что приводит к ограничению движения фононов в направлении градиента температуры. При этом полученное максимальное значение параметра термоэлектрической добротности достигает значения ZT = 0.60 при 770 К для соединения  $\gamma$ -Dy<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.2</sub>S<sub>1.481</sub>.

Одним из основных путей достижения высоких значений термоэлектрической добротности (*ZT*) является уменьшение коэффициента теплопроводности (к) и удельного сопротивления ( $\rho$ ), с другой стороны, необходимо увеличивать коэффициент Зеебека (*S*) [12]. С этой точки зрения, перспективным направлением поиска представляется синтез керамических высокотемпературных композитов с наноструктурой типа ядро/оболочка (core-shell) на основе оксидов, оксосульфидов и сульфидов РЗМ. Эти композиты строятся по принципу гость-хозяин, в которых гость выполняет роль фононного стекла с низкой теплопроводностью, а хозяин, обладая полупроводниковым или металлическим типом проводимости, выполняет роль электронного кристалла. Причем в качестве хозяина выступают сульфидные фазы, а в качестве гостей – оксиды и оксосульфиды РЗМ [13]. Для понимания возможностей такой системы прежде всего необходимо отработать методику формирования наноструктур core-shell на основе оксидов, оксосульфидов и сульфидов РЗМ. В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны оксид и оксосульфид иттрия, а также моносульфид самария. Оксид иттрия имеет высокий коэффициент Зеебека, достаточно низкую теплопроводность, но высокое удельное сопротивление, проявляя свойства диэлектрика [14]. При этом образование фазы оксосульфида иттрия в виде граничной прослойки не должно значимо повлиять на величину параметра термоэлектрической добротности. В свою очередь моносульфид самария имеет достаточно высокую электропроводность, но низкую ЭДС [15]. Представляется, что сочетание таких особенностей компонентов может повысить термоэлектрическую добротность ZT композита в целом за счет контакта наноразмерных ядра и оболочки с низкими значениями коэффициента теплопроводности и удельного сопротивления соответственно.

Цель данной работы заключается в изучении морфологии фаз и ближнего порядка в объеме и на границах сосуществующих наноструктур SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза наноструктурированных порошков композитов со структурой типа ядро/оболочка золь—гель-метод имеет ряд преимуществ, в т.ч. низкие температуры синтеза, простоту и доступность проведения эксперимента. В данной работе в качестве исходных твердых веществ использованы нитраты РЗЭ Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O и Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O с содержанием основных компонентов не менее 99.9%, а также роданид аммония NH<sub>4</sub>SCN (ГОСТ 27067-86) в роли сульфидирующего реагента.

Процесс получения порошков Sm(OH)<sub>3</sub>@Y(OH)<sub>3</sub> и Y(OH)<sub>3</sub>@Sm(OH)<sub>3</sub> с наноструктурой типа ядро/оболочка проводили с помощью золь-гельметода осаждением растворов нитратов P3M водным раствором аммиака по описанной в [13] методике. Далее гидроксиды P3M подвергали отжигу при  $t = 700^{\circ}$ С для синтеза композитов Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с наноструктурой типа ядро/оболочка с мольным соотношением металлов Sm : Y = 1 : 1.

Оксосульфиды и сульфиды РЗМ получали твердофазным синтезом с использованием порошков  $Sm_2O_3@Y_2O_3$  и  $Y_2O_3@Sm_2O_3$  и сульфидирующего реагента — паров роданида аммония, а также газаносителя аргона (скорость потока 7 л/ч). Процесс сульфидирования проводили при T = 1123 К в течение 6 ч. Полученные порошки сульфидов и оксосульфидов РЗМ смешивали с порошком металлического самария в стехиометрическом соотношении металлов 1 : 1, тщательно перемешивали и дополнительно отжигали в индукционной печи при T = 1473 К в атмосфере аргона ( $v_{потока} = 7 \, \pi/4$ ). Далее порошки  $Y_2O_2$ S@SmS и SmS@ $Y_2O_2$ S спекали методом горячего прессования в вакууме при T = 1473 К в течение 2 ч. Одноосное давление при формировании плотной керамики составляло 70 МПа.

Фазовый состав полученных соединений определяли методом порошковой дифрактометрии. Рентгенофазовый анализ поликристаллов осуществлялся на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (Cu $K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, диапазон 20 10°– 80°, шаг 0.03°, накопление 2 с).

Морфологию спрессованных порошков с наноструктурой типа ядро/оболочка изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL 6700F. Мольное соотношение элементов определяли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на установке Hitachi TM3000 TableTop SEM с приставкой Bruker QUANTAX 70 EDS.

Для исследования изменений ближнего порядка кристаллической решетки проводили регистрацию спектров комбинационного рассеяния света (**KPC**) образцов на спектрометре LabRAM HR Evolution (Horiba) с возбуждением на 632 нм (He–Ne-лазер) с диаметром пятна ~1–2 мкм и мощностью 1 мВт.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $(P\Phi \Theta C)$  были получены на спектрометре Specs с полусферическим анализатором PHOIBOS 150 с использованием мнохроматизированного AlK<sub>a</sub>-излучения (hv = 1486.6 эВ). Шкала энергии связи  $({ ilde E}_{{
m cB}})$  спектрометра была откалибрована по Au 4 $f_{7/2}$  $(E_{cB} = 84.0 \text{ эВ})$  и Cu  $2p_{3/2}$   $(E_{cB} = 932.6 \text{ эB})$ . Обработка спектров проводилась в программном пакете CasaXPS 2.3.15 Энергетическая привязка спектров осуществлялась по энергии связи углерода на поверхности C1 $s_2$  ( $E_{cB} = 932.6$  эВ). Травление поверхности образцов проводили ионами аргона в течение 10 мин. Разложение спектров на компоненты осуществлялось с использованием функции Гаусса-Лоренца в соотношении 7 : 3, вычитание фона экспериментальных спектров - методом Ширли.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и РФА. На рис. 1а представлены результаты РФА полученных композитов  $Y_2O_2S@SmS$  и SmS@ $Y_2O_2S$ . В образце  $Y_2O_2S@SmS$  структура типа ядро представлена в виде фазы  $Y_2O_2S$ , на которой формируется поверхностный слой SmS – структура типа оболочка. По данным



Obonoy Ka

**Рис. 1.** РФА полученных композитов Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS и SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (а) и изображение частицы с наноструктурой типа ядро/оболочка (б).

65

70

РФА, в образце  $Y_2O_2S@SmS$  содержится небольшое количество (~1%) примесной фазы  $\gamma$ -Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>. В образце SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S слой, содержащий фазу Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, формируется на ядрах SmS (рис. 16).

25

15

20

30

35

40

45

20, град

50

55

60

1

С помощью известного соотношения Дебая-Шеррера [16], связывающего размеры кристаллитов с шириной дифракционных пиков на полувысоте, с использованием программного обеспечения X'Pert HighScore Plus проведена оценка области когерентного рассеяния (ОКР) исследуемых образцов. Оценку кристалличности синтезированных образцов проводили, используя средние значения  $OKP_{cp} = \Sigma OKP_{_{ > KC\Pi}} / n_{P \Phi A}$ , где  $n_{P \Phi A} - чис$ ло рефлексов на дифрактограмме. Ввиду формирования сложной наноструктуры типа ядро/оболочка рассчитывали размеры кристаллитов, находящихся в ядре и в оболочке (табл. 1). Для этого были использованы параметры FWHM<sub>РФА</sub> рефлексов, найденных отдельно для фаз Y2O2S и SmS в каждом из образцов.

Полученные величины OKP<sub>ср</sub> демонстрируют, что в исследуемых образцах толщины оболочек меньше, чем размеры ядер. Так и должно быть из геометрических соображений, когда одно вещество находится в окружении другого при одинаковом соотношении молей.

СЭМ и ЭДА. На рис. 2 представлены результаты ЭДА (рис. 2a, 2б) и СЭМ (рис. 2в–2е) спрессованных порошков. Результаты, представленные на рис. 2д, 2е, подтвердили образование композита с наноструктурой типа ядро/оболочка. Найденные средние размеры полученных частиц в  $Y_2O_2S@SmS - 270 \pm 14$  нм, в SmS@ $Y_2O_2S - 240 \pm 12$  нм.

Элементный состав исследованных образцов коррелирует с теоретической эталонной концентрацией атомов. Результаты ЭДА подтвердили соотношение атомов Y и Sm в продуктах синтеза  $Y_2O_2S@SmS$  и SmS@Y2O2S (табл. 2). Погрешность определения составила ~1%.

**КРС-спектроскопия.** Для анализа изменений ближнего порядка использовали КРС-спектроскопию. На рис. 3 представлены КРС-спектры порошков  $Y_2O_2S@SmS$  (образец I) и SmS@ $Y_2O_2S$  (образец II).

В исследованном диапазоне спектров наблюдаются: мода  $A_1 - 186$  см<sup>-1</sup> образца I и 187 см<sup>-1</sup> образца II, а также набор мод E - 77, 96 см<sup>-1</sup> (I) и 82, 97 см<sup>-1</sup> (II), 138 см<sup>-1</sup> (I) и 139 см<sup>-1</sup> (II) и  $F_2$  – набор широких полос в области частот 238–266 см<sup>-1</sup> (I) и 230–270 см<sup>-1</sup> (II). Значительная полуширина некоторых линий КРС позволяет принять статистическое распределение вакансий в полученных

**Таблица 1.** Рассчитанные величины ОКР<sub>ср</sub> композитов с наноструктурой типа ядро/оболочка

Композит	OKP <sub>cp</sub> , нм			
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S@SmS	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (ядро) 152 ± 8	SmS (оболочка) 72 ± 4		
SmS@Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	SmS (ядро) 127 ± 6	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S (оболочка) 90 ± 5		

2022



Рис. 2. ЭДА (a, б) и результаты СЭМ (в–е) полученных композитов  $Y_2O_2S@SmS$  (a, в, д) и SmS@ $Y_2O_2S$  (б, г, е).

соединениях [17]. Обнаруженные полосы можно приписать колебаниям определенных атомных групп. Согласно [18, 19], моды колебаний атомов металла лежат в области 70–110 см<sup>-1</sup>, а атомов серы – 180–350 см<sup>-1</sup>. Таким образом, движению катионов Sm<sup>3+</sup> и Y<sup>3+</sup>соответствуют полосы 77, 96 см<sup>-1</sup> (I) и 82, 97 см<sup>-1</sup> (II), а движению анионов S<sup>2-</sup> – 186, 200, 238–266 см<sup>-1</sup> (I) и 186, 202, 230–270 см<sup>-1</sup> (II). Основываясь на результатах работ [10, 11], полосы 96, 118 см<sup>-1</sup> (I) и 97, 119 см<sup>-1</sup> (II) следует отне-

Образец	Содержание элемента в образце, мас. %					
	Sm	Y	0	S		
Теоретический состав	35	42	8	15		
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S@SmS	35	42	7	16		
SmS@Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	34	42	8	16		

Таблица 2. Результаты ЭДА композитов  $Y_2O_2S@SmS$  и SmS@ $Y_2O_2S$ 



Рис. 3. КРС-спектры полученных композитов  $Y_2O_2S@SmS$  и SmS@ $Y_2O_2S$ .

сти к суперпозиции колебаний Sm<sup>3+</sup> и Y<sup>3+</sup>. Оставшиеся полосы 138 (I) и 139 (II) см<sup>-1</sup> относятся к движению катионов Y<sup>3+</sup> в кристаллической решетке оксосульфида Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S [20]. Отмечается заметное изменение соотношений интенсивностей полос для композитов I и II, что указывает на значительную разницу фононных спектров и, следовательно, ближнего порядка катионных подрешеток в образцах I и II. Более широкие полосы КРС и большая плотность состояний (наличие плеч и наложение полос) свидетельствуют об усложнении фононного спектра образца SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Это в сочетании с большой кривизной базовой линии указывает на повышенную дефектность наноструктуры SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S.

РФЭС O1s представляют собой суперпозицию двух линий, относящихся к двум различным типам атомов кислорода (рис. 4). Энергии связи представлены в табл. 3. Поскольку РФЭС является поверхностным методом и глубина анализа составляет ~10 нм, пик группы линий с энергией связи ~533.9 эВ (SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS) относится к атомам кислорода, адсорбированным на поверхности исследуемых образцов [21, 22] (см. вставку на рис. 4а). Пик O1s, находящийся в низкоэнергетической области, относится к атомам кислорода (связи У-О) в составе оксосульфида иттрия  $Y_2O_2S$  ( $E_{cB}(O1s) = 531.6$  эВ) [23]. Ионное травление поверхности приводит к исчезновению Ols-линии, относящейся к поверхностным формам кислорода (рис. 4), и появлению в структуре спектра новой компоненты ( $E_{cB}(O1s) \sim 529.6 \Rightarrow B$ ), соответствующей примесной фазе У2О3 [24-26].

В образце SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S наблюдается большее содержание непросульфидированного Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, чем в образце  $Y_2O_2S@SmS$ , что соответствует механизму топологической реакции, а именно, связано с разной скоростью сульфидирования оксидов РЗМ. В соответствии с данными [27] сульфидирование ряда оксидов  $Ln_2O_3$  (Ln = La, Gd, Y) протекает быстрее чем У2О3. Тогда можно допустить, что скорость сульфидирования Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также будет выше, чем У<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, и тогда лимитированной стадией в рассматриваемом процессе будет образование фазы Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S. Следовательно, ионы S<sup>2-</sup> должны быстро диффундировать по границам кристаллитов и по анионным вакансиям к ядру Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием сульфидов Sm. Этот процесс в сочетании с противодиффузией О<sup>2-</sup> будет поддерживать дефицит S<sup>2-</sup> в оболочке Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и тем самым сохранять в ней повышенную концентрацию этого оксида. При этом становится очевидным, что РФА не отражает полного набора фаз в наночастицах типа core-shell.

РФЭС S2s композита  $Y_2O_2S@SmS$  представляют собой суперпозицию двух линий с энергией связи ~227 и ~225.5 эВ, которые относятся к атомам серы в составе моносульфида самария SmS и оксосульфида иттрия  $Y_2O_2S$  соответственно [23]. В случае образца SmS@Y\_2O\_2S S2s-спектр содержит одну линию, относящуюся к атомам серы в составе  $Y_2O_2S$  (рис. 5). После процедуры ионного травления в S2s-спектрах наблюдаются две линии с  $E_{cB}$  ~228 и ~225.5 эВ, которые относятся к SmS и  $Y_2O_2S$  соответственно (вставка на рис. 5). В силу



Рис. 4. O1s-спектры  $Y_2O_2S@SmS$  (a) и SmS@ $Y_2O_2S$  (б); на вставке спектры после травления аргоном.

описанной выше кинетики процесса для образца  $Y_2O_2S@SmS$  оболочка прекурсора  $Sm_2O_3$  будет быстро сульфидироваться до SmS и даже частично образовывать фазу  $Sm_3S_4$ , которая и обнаружена методом РФА (рис. 1). Наблюдаемые изменения ширин на полувысоте обнаруженных полос S2s в РФЭС коррелируют с рассчитанными ранее средними величинами OKP<sub>cp</sub> (табл. 1): чем выше значение FWHM<sub>РФЭС</sub>, тем меньше размер частиц [28]. Также необходимо отметить, что обнаруженные изменения в РФЭС после ионного травления Ar<sup>+</sup> подтверждают строение наночастиц типа ядро/оболочка: например, в образце SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S формируется оболочка Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S на поверхности ядра SmS.

 $Sm3d_{5/2}$ -спектры представляют собой суперпозицию двух линий (рис. 6). Для сульфида самария SmS известно, что атомы самария находятся в двух зарядовых состояниях:  $Sm^{2+}$  и  $Sm^{3+}$  [15]. Таким образом, группа линий, лежащая в высокоэнергетической области, относится к  $Sm^{3+}$ , а группа линий, расположенная в низкоэнергетической области – к  $Sm^{2+}$  [21, 29, 30].

В результате реакции сульфидирования образца  $Y_2O_2S@SmS$  образуется большее количество моносульфида SmS, что также соответствует механизму топологической реакции. При этом очевидно, что РФА не отражает полностью фазовый состав соединений Sm.

На Ү3*р*-спектрах до травления присутствуют две компоненты, соответствующие спин-орби-

Образец —		FHWM			
	O1s	Y3 <i>p</i> <sub>3/2</sub>	$Sm3d_{5/2}$	S2s	т п отород, эр
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S@SmS	531.6 533.8	300.8	1082.0 1084.3	225.2 227.1	2.9 2.4
Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S@SmS после травления	529.5 531.6	300.5 303.1	1081.8 1084.0	225.5 228.0	3.4 3.6
SmS@Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	531.6 533.9	300.6	1082.7 1085.0	225.4	3.8
SmS@Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S после травления	529.6 531.6	300.5 303.3	1082.7 1085.2	225.7 228.2	3.5 3.2

**Таблица 3.** Энергии связей элементов в РФЭС композитов Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS и SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и значения ширин на полувысоте наблюдаемых пиков



Рис. 5. S2s-спектры  $Y_2O_2S@SmS$  (а) и SmS@ $Y_2O_2S$  (б); на вставке спектры после травления аргоном.



Рис. 6. Sm $3d_{5/2}$ -спектры Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS (a) и SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (б); на вставке спектры после травления аргоном.

тальному расщеплению Y3p-уровня ( $3p_{1/2}$  и  $3p_{3/2}$ ). В табл. 3 представлены энергии связи для  $Y3p_{3/2}$ линии. Ионное травление приводит к частичному разрушению оболочки частиц и появлению в низкоэнергетической области дополнительных компонент в Y3p-спектрах (рис. 7), относящихся к примесной фазе  $Y_2O_3$ . Из анализа этих спектров также следует, что наночастицы после сульфидирования содержат примесную фазу оксида иттрия.

Анализ РФЭС показал, что фазовый состав композитов с наноструктурой типа core-shell сложнее, чем показывает РФА, и наночастицы содержат следующий набор фаз: основные фазы –  $Y_2O_2S$ , SmS и фазы на уровне примесей –  $Y_2O_3$ , Sm<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и Sm<sub>3</sub>S<sub>4</sub>.



Рис. 7. Y3p-спектры Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS (a) и SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (б); на вставке спектры после травления аргоном.

Вместе с тем, морфология наночастиц и расположение основных фаз соответствуют поставленной задаче синтеза соге-shell-материалов. Из полученных результатов следует, что для достижения необходимого оптимального соотношения основных фаз SmS и  $Y_2O_3$  нужно использовать в качестве прекурсора композит  $Sm_2O_3@Y_2O_3$ . Однако требуется снижать время сульфидирования исходных оксидов до получения необходимого соотношения основных фаз SmS и  $Y_2O_3$  (размеров оболочки и ядра) таким образом, чтобы содержание этих основных фаз было соизмеримо и обе фазы регистрировались на дифрактограммах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены закономерности изменения дефектности ближнего порядка кристаллических решеток в композитах SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S и Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS с наноструктурой типа ядро/оболочка. В соответствии с результатами проведенного исследования методами РФА, СЭМ, КРС-спектроскопии и РФЭС установлено, что образец SmS@Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, в котором на поверхности ядра SmS формируется тонкая оболочка Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, характеризуется большей дефектностью по сравнению с Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S@SmS. Это в конечном счете должно обеспечить пониженный коэффициент теплопроводности синтезированного материала.

Для получения перспективного ТЭМ с наноструктурой типа ядро/оболочка требуется определить минимальное и достаточное время сульфидирования прекурсора Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с повышенным содержанием фазы  $Y_2O_3$ . Это в свою очередь позволит значительно увеличить коэффициент Зеебека при сохранении оптимальных величин удельного сопротивления и коэффициента теплопроводности и получить материал, соответствующий концепции "фононное стекло — электронный кристалл".

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках научного проекта Президента РФ № МК-3688.2021.1.3.

Авторы статьи благодарят Т.Д. Пивоварову за помощь в синтезе гидроксидов самария и иттрия и Б.А. Колесова за помощь в интерпретации результатов.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700315-2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Pourkiaei S.M., Ahmadi M.H., Sadeghzadeh M., Moosavi S., Pourfayaz F., Chen L., Yazdi M.A.-P., Kumar R. Thermoelectric Cooler and Thermoelectric Generator Devices: A Review of Present and Potential Applications, Modeling and Materials // Energy. 2019. V. 186. P. 115849.

https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.179

 Cao Q., Luan W., Wang T. Performance Enhancement of Heat Pipes Assisted Thermoelectric Generator for Automobile Exhaust Heat Recovery // App. Therm. Eng. 2017. V. 130. P. 1472–1479. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.09.134

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

- Alsalama M.M., Hamoudi H., Abdala A., Ghouri Z.K., Youssef K.M. Enhancement of Thermoelectric Properties of Layered Chalcogenide Materials // Rev. Adv. Mater. Sci. 2020. V. 59. P. 371–398. https://doi.org/10.1515/rams-2020-0023
- 4. *Snyder G.J.* Application of the Compatibility Factor to the Design of Segmented and Cascaded Thermoelectric Generators // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 84. P. 2436–2438.

https://doi.org/10.1063/1.1689396

- Zhu T., He R., Gong S., Xie T., Gorai P., Nielsch K., Grossman J.C. Charting Lattice Thermal Conductivity for Inorganic Crystals and Discovering Rare Earth Chalcogenides for Thermoelectrics // Energy Environ. Sci. 2021. V. 14. P. 3559–3566. https://doi.org/10.1039/D1EE00442E
- Sotnikov A.V., Jood P., Ohta M. Enhancing the Thermoelectric Properties of Misfit Layered Sulfides (MS)<sub>1,2+g</sub>(NbS<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (M = Gd and Dy) through Structural Evolution and Compositional Tuning // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 13006–13013. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00908
- 7. Sotnikov A.V., Bakovets V.V., Korotaev E.V., Trubina S.V., Zaikovskii V.I. Short- and Long-Range Disorders in Misfit Layered Compounds  $(MS)_{1.2 + q}NbS_2$  with the Solid Solution Subsystem  $(MS) = (Gd_xDy_{1 - x}S) //$ Mater. Res. Bull. 2020. V. 131. P. 110963. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110963
- Сотников А.В., Баковец В.В., Агажанов А.Ш., Станкус С.В., Пищур Д.П., Соколов В.В. Влияние морфологических дефектов на теплофизические свойства γ-Gd<sub>2</sub>S<sub>3</sub> // Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 3. С. 482–489. https://doi.org/10.21883/FTT.2018.03.45548.137
- Syrokvashin M.M., Korotaev E.V., Kryuchkova N.A., Zvereva V.V., Filatova I.Yu., Kalinkin A.V. Surface and Bulk Charge Distribution in Manganese Sulfide Doped with Lanthanide Ions // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 492. P. 209–218. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.237
- Сотников А.В., Баковец В.В., Онта М., Агажанов А.Ш., Станкус С.В. Морфология и термоэлектрические свойства керамики твердых растворов γ-Gd<sub>x</sub>Dy<sub>1 - x</sub>S<sub>1.5 - y</sub> // Физика твердого тела. 2020. Т. 62. № 4. С. 537-546. https://doi.org/10.21883/FTT.2020.04.49116.627
- Sotnikov A.V., Syrokvashin M.M., Bakovets V.V., Filatova I.Yu., Korotaev E.V., Agazhanov A.Sh., Samoshkin D.A. Figure Ofmerit Enhancement in Thermoelectric Materials Based on γ-Ln<sub>0.8</sub>Yb<sub>0.2</sub>S<sub>1.5 y</sub> (Ln = Gd, Dy) Solid Solutions // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 105. P. 2813–2822. https://doi.org/10.1111/jace.18292
- 12. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex Thermoelectric Materials // Nat. Mater. 2008. V. 7. P. 105–114. https://doi.org/10.1038/nmat2090
- Сотников А.В., Баковец В.В., Плюснин П.Е. Кинетика термического разложения гидроксидов Y и Sm и соединения Sm(OH)<sub>3</sub>@Y(OH)<sub>3</sub> с наноструктурой ядро-оболочка // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 7. С. 1108–1119. https://doi.org/10.31857/S0044460X21070155

14. *Rowe D.M.* CRC Handbook of Thermoelectrics. Boca Raton: CRC, 1995. 720 p.

- Голубков А.В., Казаний М.М., Каминский В.В., Соколов В.В., Соловьев С.М., Трушникова Л.Н. Термоэлектрические свойства SmS<sub>x</sub> (x = 0.8–1.5) // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 12. С. 1448–1454. https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000008909.13771.f3
- Patterson A.L. The Sherrer Formuls for X-ray Patrticle Size Determination // Phys. Rev. 1939. V. 56. P. 978. https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978
- Колесов Б.А., Камарзин А.А., Соколов В.В. КР спектры и структурные особенности вакансионных кристаллов γ-Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>// Журн. структур. химии. 1997. Т. 38. № 4. С. 655–661. https://doi.org/10.1007/BF02762735
- Kolesov B.A., Vasil'eva I.G. Raman Spectra and Structural Features of the Rare Earth Disulfides // J. Struct. Chem. 1992. V. 33 P. 60–65. https://doi.org/10.1007/BF00746930
- Knight D.S., White W.B. Raman spectroscopic Study of the Rare Earth Sesquisulfides // Spectrochim. Acta, Part. A. 1990. V. 46. P. 381–387. https://doi.org/10.1016/0584-8539(90)80109-C
- Yuan G., Li M., Yu M., Tian C., Wang G., Fu H. In situ Synthesis, Enhanced Luminescence and Application in Dye Sensitized Solar Cells of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> Nanocomposites by Reduction of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> // Sci. Rep. 2016. V. 6. P. 37133. https://doi.org/10.1038/srep37133
- 21. NIST Standard Reference Database. 20, Version 4.1. n.d.
- Rajumon M.K., Prabhakaran K., Rao C.N.R. Adsorption of Oxygen on (100), (110) and (111) Surfaces of Ag, Cu and Ni: an Electron Spectroscopic Study // Surf. Sci. Lett. 1990. V. 233. P. 237–242. https://doi.org/10.1016/0039-6028(90)90169-9
- Dolo J.J., Dejene F.B., Swart H.C. Characterization and XPS Information of Commercially Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> Powder Phosphor // 57th Ann. Conf. of the SAIP. 2012. P. 46–51. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00097-4
- Mariscal-Becerra L., Vazquez-Arreguin R., Balderas U., Carmona-Tellez S., Sanchez H.M., Falcony C. Luminescent Characteristics of Layered Yttrium Oxide Nano-Phosphors Doped with Europium // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 125111. https://doi.org/10.1063/1.4979209
- 25. Mai L., Boysen N., Subasi E., Arcos T., Rogalla D., Grundmeier G., Bock C., Lu H.-L., Devi A. Water Assisted Atomic Layer Deposition of Yttrium Oxide Using tris(N,N'-diisopropyl-2-dimethylamido-guanidinato) yttrium(III): Process Development, Film Characterization and Functional Properties // RSC Adv. 2018. V. 8. P. 4987. https://doi.org/10.1039/C7RA13417G
- 26. Basavegowda N., Mishra K., Thombal R.S., Kaliraj K., Lee Y.R. Sonochemical Green Synthesis of Yttrium Oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Nanoparticles as a Novel Heterogeneous Catalyst for the Construction of Biologically Interesting 1,3-Thiazolidin-4-ones // Catal. Lett. 2017. V. 147. P. 2630–2639.

https://doi.org/10.1007/s10562-017-2168-4

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

## СОТНИКОВ и др.

- Bakovets V.V., Sotnikov A.V., Korolkov I.V. Kinetics of Phase Formation in the Ln–O–S (Ln = La, Gd, Y) Systems during Oxide Sulfidation in Ammonium Thiocyanate Vapor // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 1320–1329. https://doi.org/10.1111/jace.14692
- Reiche R., Thielsch R., Oswald S., Wetzig K. XPS Studies and Factor Analysis of PbS Nanocrystal-Doped SiO<sub>2</sub> Thin Film // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1999. V. 104. P. 161–171. https://doi.org/10.1016/S0368-2048(98)00326-0
- Anupriya J., Rajakumaran R., Chen S.M., Senthilkumar T. Samarium Tungstate Anchored on Graphitic Carbon Nitride Composite: A Novel Electrocatalyst for the Ultra-Selective Electrocatalytic Detection of 8-hydroxy-5-nitroquinoline in River Water and Biological Samples // Colloids. Surf., A. 2022. V. 632. P. 127820. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127820
- Brunckova H., Kanuchova M., Kolev H., Mudra E., Medvecky L. XPS Characterization of SmNbO<sub>4</sub> and SmTaO<sub>4</sub> Precursors Prepared by Sol-Gel Method // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 473. P. 1–5. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.143

1150

УДК 544.723

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПРИРОДНОГО ШУНГИТА

© 2022 г. Н. С. Сухинина<sup>1</sup>, И. И. Ходос<sup>2</sup>, И. И. Зверькова<sup>1</sup>, А. Н. Туранов<sup>1</sup>, В. К. Карандашев<sup>2</sup>, Г. А. Емельченко<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия <sup>2</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

> \*e-mail: emelch@issp.ac.ru Поступила в редакцию 08.04.2022 г. После доработки 23.06.2022 г. Принята к публикации 30.06.2022 г.

Получен новый углеродный сорбент из природного шунгита путем удаления из него неуглеродных компонентов. Исследованы сорбционные свойства этого материала по отношению к ионам тяжелых металлов и катионного красителя — метиленового синего. Показано, что сорбент обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов (247 мг/г) и катионным красителям (120 мг/г) и может использоваться для очистки от них водных растворов.

Ключевые слова: шунгит, углеродный материал, сорбция, тяжелые металлы, катионный краситель **DOI:** 10.31857/S0002337X22100141

## введение

Сорбционные методы широко используются для очистки природных и промышленных сточных вод от примесей тяжелых металлов и токсичных красителей. В качестве адсорбентов исследованы полимерные смолы и мезопористые силикагели с функциональными группами различной природы, получаемые путем химической модификации поверхности сорбента [1-5]. В последнее время возрос интерес к использованию в качестве сорбентов углеродных материалов, таких как углеродные нанотрубки [6-9] и оксид графена [10, 11]. Однако широкое применение таких материалов ограничено их достаточно высокой стоимостью. Высокую сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов и токсичных красителей показали углеродные материалы, получаемые гидротермальной карбонизацией глюкозы, полисахаридов и недорогих растительных материалов, таких как побочные продукты сельского хозяйства и деревообрабатывающей промышленности [12–14]. Источником получения высокоэффективных углеродных сорбентов могут быть также природные минералы, содержащие углерод, в частности шунгит.

Шунгит – природный, добываемый в Карелии материал. образованный карбонизацией углеводородов. Помимо углерода шунгиты могут содержать силикаты и карбонаты [15], что обуславливает различные свойства и структуру образцов. Углерод в шунгитах имеет многообразные формы. Выделяют несколько типов структур: глобулярный, пачечный, чешуйчатый, пленочный [16]. А по молекулярной структуре шунгит представлен широким рядом твердого углерода: от графитоподобной структуры до близкой стеклографиту [17]. Наноразмерные структурные элементы шунгитов включают фуллереноподобные частицы, нанотрубки, луковичные структуры и ультрадисперсные алмазы, которые отличаются высокоразвитой поверхностью и реакционной способностью [18]. Авторы [19] представили шунгит как природный углеродный аллотроп многоуровневой фрактальной структуры, который формируется путем последовательной агрегации нанолистов восстановленного оксида графена размером ~1 нм. Турбостратные стопки листов толщиной ~1.5 нм и глобулярным составом стопки размером ~6 нм определяют вторичный и третичный уровни структуры. Завершают структуру агрегаты глобул размером в десятки нанометров. Для таких структур



Рис. 1. СЭМ-изображения внешнего вида исходного порошка шунгита.

с повышенной неупорядоченностью характерна высокая адсорбционная способность [20–22].

Цель настоящей работы — получение нового углеродного сорбента из природного шунгита путем удаления из него неуглеродных компонентов и исследование сорбционных свойств этого материала по отношению к ионам тяжелых металлов и катионного красителя — метиленового синего (**MC**).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы шунгита из месторождения Нигозеро (Карелия). Используемые реактивы: HNO<sub>3</sub>, HF, NaOH, MC, нитраты Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Sr(II), Eu(III) и U(VI) – соответствовали квалификации "х. ч." или "ч. д. а.". Для приготовления растворов и для промывки сорбента использовали бидистиллированную воду.

Исходный шунгит размалывали в шаровой мельнице до размеров в несколько микрон и обрабатывали смесью азотной и фтористоводородной кислот (1 : 1) при 100°С в течение 2 ч. После охлаждения сорбент промывали водой до нейтральной реакции. После этого углеродный сорбент (УС-Ш) высушивали при 50°С до постоянного веса.

Морфологические характеристики исходного шунгита и полученного из него углеродного сорбента УС-Ш исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Zeiss Supra 50 VP), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEM-2100) и рентгенографического анализа (Дифрактометр Rigaku SmartLab SE, Си $K_{\alpha}$ -излучение). Характеристики пористой системы шунгита определяли методом адсорбции–десорбции азота (Quantachrome QuadraWin). Для расчета параметров пористой системы были использованы стандартные методы: БЭТ, DFT.

Распределение ионов металлов и метиленового синего в сорбционных системах изучали в статических условиях при соотношении объема водного раствора и массы сорбента V/m = 500 мл/г.Требуемые значения рН водной фазы устанавливали добавлением растворов NaOH или HNO<sub>3</sub>. Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об./мин в течение 2 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для достижения равновесия в системе. Концентрацию ионов металлов в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Концентрацию МС определяли спектрофотометрически при  $\lambda = 655$  нм с использованием спектрофотометра UNICO 1201 (United Products & Instruments Inc, США). Концентрацию металлов и МС в фазе сорбента,  $q_e$  (мг/г), определяли по уравнению материального баланса

$$q_{e} = (C_{0} - C_{e})V/m, \tag{1}$$

где  $C_0$  и  $C_e$  (мг/л) — исходная и равновесная концентрации в водной фазе, V(мл) — объем водной фазы, m(r) — масса сорбента. Коэффициент распределения ( $K_d$ , мл/г) рассчитывали как

$$K_{d} = \left[ (C_{0} - C_{e}) C_{e}^{-1} \right] V/m.$$
 (2)

Погрешность определения  $K_d$  не превышала 5%. Степень извлечения ионов металлов (E, %) выражается как

$$E = [(C_0 - C_e)C_0^{-1}] \times 100.$$
(3)

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав, структура и пористость образцов. Образцы исходного шунгита имели форму обломков в несколько сантиметров и демонстрировали высокую твердость и прочность. На рис. 1 приведе-
ны изображения образца шунгита, размолотого до размеров несколько микрон, при различном увеличении.

На сколах частиц при большем увеличении можно наблюдать следы слоевой структуры. Локальный рентгеноспектральный элементный анализ показал, что образец исходного шунгита неоднороден по составу (мас. %): С - 12-30, Si - 16-21, O - 44-50, Al  $- \sim 5$ , остальные элементы – менее 2 мас. %. В табл. 1 представлен один из результатов элемент-ного анализа, где выявлены 11 различных элементов. Наибольшую массовую долю составляют три элемента: углерод, кислород и кремний.

Рентгенофазовый анализ обнаружил в шунгите следующие фазы: Chamosite  $(Mg_{5.036}Fe_{4.964})Al_{2.724}(Si_{5.70}Al_{2.30}O_{20})(OH)_{16}$  (PDF) 85-2163), Quartz SiO<sub>2</sub> (PDF 46-1045), Albite NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (PDF 19-1184) и, возможно, Nimite (Ni,Mg,Al)<sub>6</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub> (PDF 22-0712) (рис. 2a). Кристаллографические данные последней фазы близки к фазе Chamosite, поэтому по спектру многофазного образца трудно сделать однозначный вывод о ее наличии. Дифракционные пики фазы кварца на рентгенограмме (рис. 2а) явно преобладают по интенсивности. Интенсивности пиков фаз Chamosite и Albite сопоставимы друг с другом.

Рентгенофазовый анализ образца УС-Ш (рис. 26) выявил наноструктурную фазу графитоподобного углерода с межплоскостным расстоянием d == 0.347 нм и размером зерна ~2 нм. Увеличенное межплоскостное расстояние в углеродном шунгите в сравнении с расстоянием 0.337 нм в кристаллической решетке графита и размер зерна (~2 нм) согласуются с турбостратной моделью шунгита [19]. Кроме основного широкого пика наноугле-

Таблица 1. Элементный состав исходного образца шунгита

Элемент	Содержание			
	мас. %	ат. %		
С	11.93	18.55		
0	49.61	57.92		
Na	1.95	1.58		
Mg	1.65	1.27		
Al	5.21	3.61		
Si	21.12	14.04		
К	0.42	0.20		
Ca	0.65	0.30		
Ti	0.74	0.29		
Fe	6.33	2.12		
Cu	0.39	0.11		

рода на рентгенограмме (рис. 2б) присутствуют слабые рефлексы кварца  $SiO_2$  и карбида кремния SiC. Проведенная оценка количественного содержания этих фаз с помощью программы PowderCell показала, что фаза кварца составляет ~0.2 мас. %, а карбида кремния — ~0.05 мас. %. Остальные безуглеродные фазы были удалены при обработке образца в смеси кислот.

Изображения УС-Ш в ПЭМ (рис. 3а) демонстрируют глобулярную структуру углеродной матрицы. При большем увеличении (рис. 36) видно, что этот углеродный материал состоит в основном из изогнутых или ограненных 3—10-слойных листов углерода, ограждающих пустоты, 5—



Рис. 2. Рентгенограммы исходного порошка шунгита (а) и УС-Ш (б).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022



Рис. 3. ПЭМ-изображения образца УС-Ш.



**Рис. 4.** Изотермы адсорбции–десорбции азота (77 К) для исходного порошка шунгита (а) и УС-Ш (б) и объемное распределение пор по диаметру для исходного порошка шунгита (в) и УС-Ш (г).

15 нм по размеру. Можно предположить, что огранка и кривизна обусловлены присутствием пяти- и других, не шестиугольных, колец углерода в структуре. Такая структура с фуллерено-подобными элементами характерна для неграфитизирующихся материалов, что согласуется с результатами [16, 18, 23, 24]. Изредка встречаются нанокристаллы углерода размерами 50–70 нм, состоящие (агрегированные) из частиц размерами около 5–10 нм (рис. 3в).

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов исходного шунгита и

Образец	Площадь удельной поверхности*, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор**, см <sup>3</sup> /г	Объем микропор***, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор***, см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор***, нм
Шунгит исходный	13	0.016	0.003	0.013	1.0, 2.7, 3.3, 4.1, 5.4, 8.0, 13.5
УС-Ш	276	0.25	0.06	0.19	1.1, 1.8, 2.4, 3.5, 4.7, 5.8, 6.3, 8.3, 13.2

Таблица 2. Параметры пористой системы образцов шунгита и УС-Ш

\* Рассчитана методом БЭТ в диапазоне давлений 0.05–0.20.

\*\* Рассчитан по объему адсорбированного азота при  $p/p_0 = 0.99$ .

\*\*\* Объем микропор (<2 нм) и размеры наиболее заметных пор рассчитаны методом DFT в модели щелевых пор QSDFT (Quenched solid density functional theory), ошибка при подгонке составляет 0.3-0.7% для разных изотерм.

УС-Ш, а также распределение пор по размерам и объемов, аккумулированных в этих порах. Рассчитанные параметры пористой системы измеренных образцов приведены в табл. 2.

Изотермы адсорбции-десорбции образцов (рис. 4a, 4б) относятся к IV типу по классификации [25], который характерен для адсорбции в мезопорах и отвечает полимолекулярной адсорбции. Петля сорбционного гистерезиса приближается к точке относительного давления  $p/p_0 = 0.4$ , что указывает на заметную долю микропор (размер менее 2 нм). Расчет распределения пор по размерам был выполнен в модели QSDFT для морфологии щелевых/цилиндрических/сферических пор в соответствии с рекомендацией авторов [26]. Анализ результатов показал доминирующее положение мезопор (размер от 2 до 50 нм) в измеренных образцах. Основной вклад в объем пор внесли поры размером 4.1 нм (исходный шунгит) и 5.7 и 6.3 нм (УС-Ш) (рис. 4в, 4г). При вытравливании безуглеродных фаз доля микропор увеличилась от 18% для исходного образца до 24% для образца УС-Ш. Удельная площадь поверхности увеличилась при этом от 13 до 276 м<sup>2</sup>/г.

Адсорбция ионов тяжелых металлов на углеродном сорбенте УС-Ш. На примере сорбции U(VI) рассмотрено влияние времени контакта фаз на извлечение ионов металлов в фазу сорбента. Установлено, что извлечение U(VI) в фазу сорбента быстро возрастает в течение первых 10 мин, а затем постепенно приближается к равновесию в течение 2 ч (рис. 5). Время, в течение которого исходная концентрация U(VI) снижается в 2 раза ( $\tau_{1/2}$ ), составляет менее 2 мин. Приблизительно 90% максимальной сорбционной емкости сорбента достигается в течение 15 мин.

Для описания кинетических зависимостей в процессе адсорбции U(VI) использовали уравнения

$$\ln(q_e - q_\tau) = \ln q_e - k_1 \tau, \tag{4}$$

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

$$\tau/q_{\tau} = 1/k_2 q_e^2 + \tau/q_e \tag{5}$$

для псевдопервого и псевдовторого порядков реакции, где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости,  $q_e$  и  $q_\tau$ (мг/г) — концентрация U(VI) в фазе сорбента при равновесии и в момент времени  $\tau$  (мин) соответственно. Линейный характер отмечен только для зависимости  $\tau/q_{\tau}$  от  $\tau$ , что соответствует псевдовторому порядку реакции и характерно для процессов хемосорбции [27]. Значения  $k_2$  и  $q_e$  составляют 0.0552  $\pm$  0.0004 г/(мг мин) и 11.7599  $\pm$  0.0487 мг/г соответственно. Вычисленное значение  $q_e$  хорошо согласуется с экспериментальным (11.52 мг/г).

С

Рассмотрение влияния кислотности водной фазы на адсорбцию ионов тяжелых металлов ( $M^{n+}$ ) сорбентом УС-Ш показало, что адсорбция возрастает с ростом pH (рис. 6). Такой же характер



**Рис. 5.** Влияние времени контакта фаз на адсорбцию U(VI) сорбентом УС-Ш (pH 5.0, V/m = 500 мл/г, исходная концентрация U(VI) 23.8 мг/л, температура 22°С).



**Рис. 6.** Влияние pH на адсорбцию ионов металлов сорбентом УС-Ш (V/m = 500 мл/r, исходная концентрация ионов металлов 1 × 10<sup>-4</sup> моль/л; время контакта фаз 2 ч, температура 22°С).

зависимости *E*-рН наблюдался при адсорбции ионов металлов другими сорбентами, содержащими функциональные группы кислотного характера [27–30]. Подавление кислотной диссоциации таких групп с увеличением кислотности водной фазы препятствует взаимодействию их с катионами  $M^{n+}$ . Из данных рис. 6 видно, что наиболее эффективно сорбируются трехзарядные ионы Eu(III), а среди двухзарядных катионов эффективность сорбции возрастает в ряду Zn(II) < Sr(II) < Cd(II) < < Cu(II) < Pb(II) < U(VI).

Проведено сравнение эффективности сорбции ионов металлов сорбентом УС-Ш и исходным шунгитом в одинаковых условиях. Установ-

**Таблица 3.** Коэффициенты распределения ионов металлов при сорбции УС-Ш и исходным шунгитом (pH 5.1, V/m = 500 мл/r)

Ион металла	$\lg K_d$		
	УС-Ш	шунгит	
Pb(II)	5.52	4.12	
Cu(II)	4.92	3.92	
Cd(II)	3.79	2.51	
Sr(II)	3.57	2.46	
Zn(II)	3.45	2.39	



Рис. 7. Распределение U(VI) между равновесной водной фазой и сорбентом УС-Ш (*V/m* = 500 мл/г, рН 5.0, температура 22°С): описание уравнениями Фрейндлиха (*1*) и Ленгмюра (*2*), точки – эксперимент.

лено, что сорбционная способность УС-Ш существенно выше (табл. 3).

Практически полная (>99%) десорбция ионов металлов достигается с использованием 1 М раствора HNO<sub>3</sub> в течение 30 мин. Для повторного использования сорбента его промывали водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе. При последующем использовании УС-Ш сохраняет свои сорбционные свойства.

Распределение ионов U(VI) между водным раствором и сорбентом УС-Ш изучено при постоянной температуре в интервале исходной концентрации U(VI) от 1 до 600 мг/л при постоянном рН (рис. 7). Для описания изотермы адсорбции U(VI) использовали уравнение Фрейндлиха

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln C_e / n, \tag{6}$$

где  $K_F$  и n – константы, и уравнение Ленгмюра

$$q_e = K_L q_{\max} C_e \left( 1 + K_L C_e \right)^{-1}, \tag{7}$$

где  $q_{\text{max}}$  (мг/г) — максимальная концентрация U(VI) в фазе сорбента,  $K_L$  — константа равновесия. Из данных рис. 7 видно, что модель Ленгмюра описывает экспериментальные данные гораздо лучше ( $R^2 = 0.9932$ ), чем модель Фрейндлиха ( $R^2 = 0.9437$ ). Это соответствует сорбции ионов металла в виде монослоя на энергетически однородной поверхности сорбента. Значения  $K_L$  и  $q_{\text{max}}$ , определенные графически после линеаризации уравнения (7) в координатах  $C_e/q_e-C_e$ , составляют 0.00996 ± 0.00368 л/мг и 247.72 ± 17.07 мг/г соответственно. Адсорбционная емкость гидротермально-



**Рис. 8.** Температурная зависимость коэффициента распределения U(VI) при его сорбции на VC-Ш (pH 5.0, V/m = 500 мл/г, исходная концентрация U(VI) 2.38 мг/л, время контакта фаз 2 ч).



**Рис.** 9. Распределение МС между равновесной водной фазой и сорбентом УС-Ш (V/m = 500 мл/r, pH 5.0, температура 22°C).

Таблица 4. Термодинамические параметры адсорбции U(VI) из водных растворов на УС-Ш

Температура, К	$\Delta G^0,$ кДж/моль	$\Delta H^0,$ кДж/моль	Δ <i>S</i> <sup>0</sup> , Дж/(моль К)
295	-20.06		
298	-20.54		
308	-21.79	17.74	128.4
313	-22.38		
323	-23.68		

го углерода, определенная в таких же условиях, существенно ниже и составляет 92.08 мг/г [30].

Рассмотрение влияния температуры на адсорбцию U(VI) сорбентом УС-Ш показало, что эффективность адсорбции U(VI) возрастает с ростом температуры (рис. 8), т.е. процесс адсорбции является эндотермическим. Изменение стандартной дифференциальной молярной энергии сорбции Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль), стандартные молярные изменения энтальпии ( $\Delta H^0$ , кДж/моль) и энтропии ( $\Delta S^0$ , Дж/(мольК)) при переходе U(VI) из водного раствора в фазу сорбента были вычислены с использованием уравнений

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d, \tag{8}$$

$$\ln K_d = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / (RT)$$
<sup>(9)</sup>

и приведены в табл. 4. Положительное значение  $\Delta H^0$  отражает эндотермическую природу адсорбции U(VI) на УС-Ш, что характерно для процесса сорбции U(VI) на других сорбентах, содержащих карбоксильные функциональные группы [30]. Отрицательное значение  $\Delta G^0$  свидетельствует о смещении равновесия в сторону перехода ионов U(VI) из водного раствора в фазу сорбента. Положительное значение  $\Delta S^0$  означает нерегулярное увеличение хаотичности на границе раздела сорбент—водный раствор в процессе адсорбции U(VI).

Адсорбция МС на углеродном сорбенте. Исследование сорбции катионных красителей сорбентом УС-Ш проведено на примере МС. Сорбент показал высокую сорбционную способность по отношению к этому красителю. Максимальная концентрация МС в фазе сорбента составляет 120 мг/г (рис. 9). Адсорбционная емкость углеродных нанотрубок, определенная в таких же условиях, существенно ниже и составляет 46.2 мг/г [6].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе данные показали, что углеродный сорбент, полученный из природного шунгита путем удаления из него неуглеродных компонентов, обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов и катионным красителям и может использоваться для очистки от них водных растворов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственных заданий 2021 г. ИФТТ РАН и ИПТМ РАН с использованием оборудования ЦКП ИФТТ РАН и ЦКП в г. Черноголовке.

2022

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Johnson B.E., Santschi P.H., Chuang C.-Y., Otosaka S. Collection of Lanthanides and Actinides from Natural Waters with Conventional and Nanoporous Sorbents // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. № 20. P. 11251–11258. https://doi.org/10.1021/es204192r
- Zhang W., Ye G., Chen J. New Insights into the Uranium Adsorption Behavior of Mesoporous SBA-15 Silicas Decorated with Alkylphosphine Oxide Ligands // RSC Adv. 2016. V. 6. № 2. P. 1210–1217. https://doi.org/10.1039/C5RA21636B
- Johnson B.E., Santschi P.H., Shane Addleman R., Douglas M., Davidson J.D., Fryxell G.E., Schwantes J.M. Collection of Fission and Activation Product Elements from Fresh and Ocean Waters: a Comparison of Traditional and Novel Sorbents // Appl. Radiat. Isot. 2011. V. 69. № 1. P. 205–216. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.07.025
- Budnyak T.M., Strizhak A.V., Gladysz-Plaska A., Sternik D., Komarov I.V., Kolodynska D., Majdan M., Tertykh V.A. Silica with Immobilized Phosphinic Acid-Derivative for Uranium Extraction // J. Hazard. Mater. 2016. V. 314. P. 326–340. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.056
- Atanassova M. Ordered Mesoporous Silicas Containing Imidazolium Substructures for Solid-Liquid Extraction of Metallic Anions ReO<sup>-4</sup> // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 1. P. 696–706. https://doi.org/10.1134/S0036023621050028
- Yao Y., Xu F., Chen M., Xu Z., Zhu Z. Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes // Biores. Technol. 2010. V. 101. № 9. P. 3040–3046. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.042
- Desouky A.M. Remove Heavy Metals from Groundwater Using Carbon Nanotubes Grafted with Amino Compounds // Sep. Sci. Technol. 2018. V. 53. № 11. P. 1698–1702. https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1441304
- Pyrzynska K., Stafiej A. Sorption Behavior of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) onto Carbon Nanotubes // Solvent Extr. Ion Exch. 2012. V. 30. № 1. P. 41–53. https://doi.org/10.1080/07366299.2011.581056
- Tian K., Wu J.L., Wang J.L. Adsorptive Extraction of Uranium(VI) from Seawater Using Dihydroimidazole Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes // Radiochim. Acta. 2018. V. 106. № 9. P. 719–731. https://doi.org/10.1515/ract-2017-2913
- Peng W.J., Li H.Q., Liu Y.Y., Song S.X. A Review on Heavy Metal Ions Adsorption from Water by Graphene Oxide and Its Composites // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 496–504. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064
- Zhao Y., Guo C., Fang H., Jiang J. Competitive Adsorption of Sr(II) and U(VI) on Graphene Oxide Investigated by a Batch and Modeling Techniques // J. Mol. Liq. 2016. V. 222. P. 263–267. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.032
- 12. Gorka J., Mayer R.T., Baggetto L., Veith G.M., Dai S. Sonochemical Functionalization of Mesoporous Car-

bon for Uranium Extraction from Seawater // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 9. P. 3016–3026. https://doi.org/10.1039/C2TA01008A

- 13. *Cai H., Lin X., Qin Y., Luo X.* Hydrothermal Synthesis of Carbon Microsphere from Glucose at Low Temperature and Its Adsorption Property of Uranium(VI) // J. Radio-anal. Nucl. Chem. 2017. V. 311. № 1. P. 695–705. https://doi.org/10.1007/s10967-016-5106-9
- 14. *Hadjittofi L., Pashalidis I.* Uranium Sorption from Aqueous Solutions by Activated Biochar Fibres Investigated by FTIR Spectroscopy and Batch Experiments // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 304. № 2. P. 897–904. https://doi.org/10.1007/s10967-014-3868-5
- Калинин Ю.К., Ковалевский В.В. Шунгитовые породы и базиты: особенности совместного генезиса // Геология и полезные ископаемые Карелии. 2014. Т. 17. С. 94–102.
- Ковалевский В.В. Структурное состояние шунгитового углерода // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 1. С. 31–35.
- Калинин Ю.К. Углеродсодержащие шунгитовые породы и их практическое использование: дис. ... докт. техн. наук. 2002.
- Rozhkova N.N. Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties // Perspectives of Fullerene Nanotechnology / Ed. Osawa E. Dordrecht, 2002. P. 237–251.
- Sheka E.F., Rozhkova N.N. Shungite as the Natural Pantry of Nanoscale Reduced Graphene Oxide // Int. J. Smart Nano Mater. 2014. V. 5. № 1. P. 1–16. https://doi.org/10.1080/19475411.2014.885913
- Шалимов А.С., Ковалевский В.В., Обрезков О.Н., Ярославцев А.Б. Сорбционные свойства шунгита // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 4. С. 430–434.
- Rozhkova V.S., Kovalevskii V.V. Determination of Adsorption of Cationic and Anionic Dyes onto Shungite by Raman Spectroscopy // Spectroscopy. 2019. V. 34. N
   № 7. P. 45–54.
- Semenkova A., Belousov P., Rzhevskaia A., Izosimova Y., Maslakov K., Tolpeshta I., Romanchuk A., Krupskaya V. U(VI) Sorption onto Natural Sorbents // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 326. № 1. P. 293–301. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07318-y
- Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N. Fullerene-Like Structures in Shungite and Their Physical Properties // Mol. Mater. 1994. V. 4. P. 77–80.
- Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Lorents D.S., Chevallier D. Physical Chemical Model of Fullerene-Like Shungite Carbon // Mol. Mater. 1996. V. 8. P. 107–110.
- 25. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309–319.
- 26. Gor G.Yu., Thommes M., Cychosz K.A., Neimark A.V. Quenched Solid Density Functional Theory Method for Characterization Of Mesoporous Carbons by Nitrogen

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

Adsorption // Carbon. 2012. V. 50. № 4. P. 1583–1590. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.037

 Song Q., Ma L., Liu J., Bai C., Geng J., Wang H., Li B., Wang L., Li S. Preparation and Adsorption Performance of 5-Azacytosine-Functionalized Hydrothermal Carbon for Selective Solid-Phase Extraction of Uranium // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 386. № 1. P. 291–299.

https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.070

 Zhang Y.-Z., Jin Y.-Q., Lu Q.-F., Cheng X.-S. Removal of Copper Ions and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Chemically Modified Mixed Hardwoods Powder as a Biosorbent // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 11. P. 4247-4253. https://doi.org/10.1021/ie402370d

- Zhao Y., Li J., Zhang S., Wang X. Amidoxime-Functionalized Magnetic Mesoporous Silica for Selective Sorption of U(VI) // RSC Adv. 2014. V. 4. № 62. P. 32710–32717. https://doi.org/10.1039/C4RA05128A
- Zhang X., Wang J., Li R., Liu Q., Li L., Yu J., Zhang M., Liu L. Efficient Removal of Uranium(VI) from Aqueous System by Heat-Treated Carbon Microspheres // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. № 11. P. 8202–8209. https://doi.org/10.1007/s11356-013-1788-5

## ПОПРАВКА

DOI: 10.31857/S0002337X22330016

К статье А.А. Капинос, А.Н. Марков, А.Н. Петухов, К.В. Отвагина, О.В. Казарина, А.В. Воротынцев "Прямой синтез наночастиц меди и ее оксидов из объемного образца методом индукционной потоковой левитации", опубликованной в № 9, 2022, Т. 58. С. 965–972. DOI: 10.31857/S0002337X22090068

На с. 969 в подписи к рис. 3 вместо "по размерам НЧ Си (а, в, д)" должно быть "по размерам НЧ (а, в, д)".

На с. 970, левая колонка, 2-ой абзац вместо "1 113" следует читать "1 13", вместо "(220)" – "220". На с. 971 на рис. 8 на оси ординат вместо "V, мм" должно быть "V, мл/г".