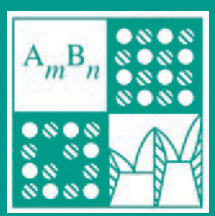
ISSN 0002-337X

Том 60, Номер 1 Январь 2024

ЖУРНАЛ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



300 лет Российская Академия Наук

НАУКА
1727

СОДЕРЖАНИЕ

Том 60, номер 1, 2024

Новые тройные соединения $Yb_2Pt_3Si_2$ и Yb_3Pt_5Si: кристаллические структуры и фазовые равновесия

С. Е. Сафронов, А. В. Грибанов, С. Ф. Дунаев 3

Синтез и исследование адсорбционно-структурных свойств гидрометасиликата кальция на основе диатомита

А. Г. Манукян 9

Зависимость характеристик пористого титана, изготовленного из порошка TiH_2, от условий спекания и содержания порообразователя в исходной смеси

А. Б. Анкудинов, В. А. Зеленский, Н. П. Черезов, В. С. Ерасов, В. С. Шустов, И. В. Сайков, М. И. Алымов 16

Баротермические анализ и обработка, пластическое деформирование, микроструктура и свойства двойных сплавов Al–Zn

М. С. Пыров, Р. Д. Карелин, О. С. Антонова, А. Г. Падалко, В. С. Юсупов 25

Синтез кальций-фосфатных слоев на биоактивных композитах $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO$ и $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3$

В. А. Ткачук, Е. С. Лютова, Л. П. Борило, Л. Н. Спивакова, А. А. Бузаев 36

Влияние высокотемпературного отжига в кислороде на свойства пленок оксида гафния, синтезированных методом атомно-слоевого осаждения

С. В. Булярский, К. И. Литвинова, А. А. Шибалова 43

Одноэлектродные газовые сенсоры на основе композита In_2O_3/графен

Ю. С. Гайдук, И. А. Таратын, А. Е. Усенко, Д. В. Ивашенко, В. В. Паньков 52

Эффективный коэффициент разделения в зависимости от степени дистилляции и температуры

А. И. Кравченко, А. И. Жуков 64

Исследование жаропрочных свойств высокотемпературных керамических волокон SiCN для их применения в металломатричных композиционных материалах

К. А. Князев, П. А. Стороженко, А. Н. Тимофеев, С. В. Жукова, М. А. Венков 69

Механохимический синтез нанопорошков и ионная проводимость нанокерамики $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ со структурой флюорита

Н. И. Сорокин, Н. А. Ивановская, И. И. Бучинская 79

О влиянии хрома на стереолитографическую печать суспензиями на основе оксида алюминия

Л. В. Ермакова, В. В. Дубов, Р. Р. Сайфутяров, Д. Е. Лелекова, С. К. Белусь, В. Г. Смыслова, П. В. Карпюк, П. С. Соколов 89

Синтез композиционного материала из смеси Ti+2B и композитных частиц 3Ni+Al в режиме горения

М. А. Пономарев, В. Э. Лорян, Н. А. Кочетов 99

Оптимизация перехода тетрагональной модификации твердого электролита LLZ в кубическую с использованием механоактивации

Г. Б. Куншина, И. В. Бочарова, А. М. Калинкин 111

Особенности извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса

И. С. Никулин, Т. Б. Никуличева, А. В. Гальцев, Д. А. Колесников, В. С. Захвалинский, А. О. Вьюгин, Н. В. Аносов 120

Влияние буферных газов на энергетический спектр частиц плазменного факела при лазерной абляции двухкомпонентной мишени SiMn

Л. С. Паршина, Д. С. Гусев, О. Д. Храмова, О. А. Новодворский, Ф. Н. Путилин 126

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 3–8

УДК 546.28.65.92:54.01

НОВЫЕ ТРОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $Yb_2Pt_3Si_2$ И Yb_3Pt_5Si: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

© 2024 г. С. Е. Сафронов[1, *], А. В. Грибанов[1], С. Ф. Дунаев[1]

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

[*]e-mail: supernov87@gmail.com

Поступила в редакцию 24.07.2023 г.
После доработки 09.11.2023 г.
Принята к публикации 10.11.2023 г.

В системе Yb–Pt–Si в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат.% и иттербия от 20 до 43 ат.%, обнаружены новые тройные интерметаллиды: $Yb_2Pt_3Si_2$ и Yb_3Pt_5Si. По порошковым рентгенограммам с применением метода Ритвельда определены кристаллографические данные новых интерметаллидов. Кристаллическая структура $Yb_2Pt_3Si_2$ ромбическая и принадлежит к структурному типу $Sc_2Pt_3Si_2$ (пр. гр. *Pbam*). Соединение Yb_3Pt_5Si кристаллизуется в объемно-центрированной ромбической структуре типа Ce_3Pd_5Si (пр. гр. *Imma*). В указанной области концентраций на изотермическом сечении диаграммы Yb–Pt–Si приведены фазовые равновесия, существующие при 850 °C.

Ключевые слова: неорганический синтез, интерметаллиды, фазовые равновесия, рентгеновская порошковая дифракция, кристаллическая структура

DOI: 10.31857/S0002337X24010016, **EDN:** MIODGZ

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллические соединения (**ИМС**) редкоземельных элементов (РЗЭ) часто демонстрируют необычные физические свойства: Кондо-эффект, тяжело-фермионное состояние, сосуществование сверхпроводимости и магнетизма, флуктуации валентности, неферми-жидкостное поведение [1–4]. Отдельного упоминания достойны исследования соединений церия, легированных иттербием, ввиду «зеркальной» электронной структуры этих элементов [5]. Сохраняется высокий интерес к тройным соединениям РЗЭ–П–М (П – переходные элементы, М – элементы 13–14-й групп) [6–8].

Для изучения физических свойств ИМС РЗЭ необходимы синтез однофазных образцов, а также знания о кристаллических структурах исследуемых фаз. Поэтому важными являются сведения о химических составах, фазовых равновесиях, возможном полиморфизме, данные о величинах межатомных расстояний.

По литературным данным, в системе Yb–Pt–Si существует десять тройных интерметаллидов: YbPtSi, $Yb_3Pt_{23}Si_{11}$, $YbPt_2Si_2$, $Yb_2Pt_3Si_5$, $YbPtSi_2$, $YbPt_2Si$, $Yb_3Pt_4Si_6$, $Yb_{11}Pt_{33}Si_{56}$, $Yb_{33}Pt_{17}Si_{50}$, $Yb_{18}Pt_{51.1}Si_{15.1}$ [9–16]. У первых четырех из них обнаружены упомянутые ранее физические свойства, в том числе: антиферромагнитный фазовый переход у YbPtSi [9], парамагнетизм у $Yb_3Pt_{23}Si_{11}$ [10], флуктуации валентности атомов иттербия в $YbPt_2Si_2$ [11], неферми-жидкостное поведение у $Yb_2Pt_3Si_5$ [12]. Кроме этих сведений о физических свойствах отдельных ИМС, ранее сообщалось о фазовых равновесиях и кристаллографических данных соединений в системе Yb–Pt–Si в области содержания кремния от 33 до 100 ат.% [14].

Синтез образцов в системе Yb–Pt–Si составляет трудную экспериментальную задачу. Возникает несколько сложностей: высокое парциальное давление паров иттербия при температурах проведения синтеза при-

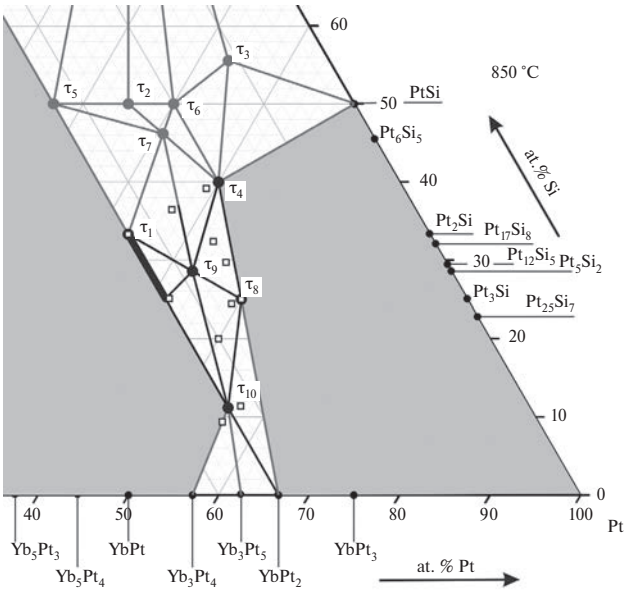


Рис. 1. Часть изотермического сечения диаграммы состояния системы Yb–Pt–Si при 850 °C; новые данные о фазовых равновесиях представлены в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат.% и иттербия от 20 до 43 ат.%; серым цветом закрашены неисследованные области; квадратами обозначены составы изученных сплавов.

водит к уменьшению концентрации иттербия; гомогенизация фаз в образцах протекает медленно. Поэтому на синтез каждого образца, годного для получения надежных результатов, тратится много времени и усилий. В связи с этим наше исследование проводится поэтапно в границах отдельных концентрационных областей.

В этой работе таким этапом стал поиск новых соединений иттербия, определение их кристаллических структур и фазовых равновесий в тройной системе Yb–Pt–Si в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат.% и иттербия от 20 до 43 ат.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одиннадцать образцов с массой около 1 г были приготовлены методом электродуговой плавки чистых элементов (Yb > 99.9 мас. %, Pt > 99.99 мас. %, Si > 99.999 мас. %) на водоохлаждаемом медном поддоне в атмосфере аргона. В связи с высоким давлением паров иттербия синтез каждого образца проводился в 25–30 этапов с добавлением иттербия для возмещения потерь на каждом этапе.

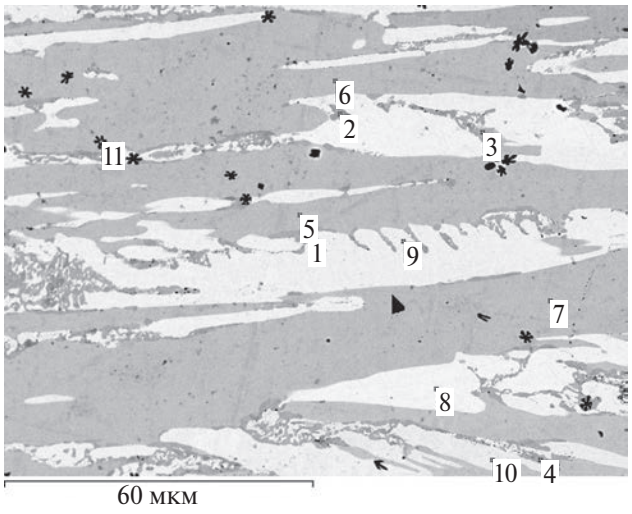


Рис. 2. Микроструктура образца $Yb_{30}Pt_{50}Si_{20}$: светлая фаза – Yb_3Pt_5Si, серая фаза – $YbPt_2Si$, темная фаза – $Yb_2Pt_3Si_2$, черные точки – следы Yb.

Составы приготовленных сплавов обозначены на рис. 1 в виде квадратов.

Гомогенизация фаз в сплавах и состояние равновесия между ними достигались проведением отжига в вакуумированных кварцевых ампулах при 850 °C на протяжении 60–90 дней. После отжига сплавы закаливали в холодную воду.

Литые и отожженные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа (**РФА**), сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) и локальным рентгеноспектральным анализом (**ЛРСА**). Как правило, литые образцы были неравновесные.

РФА выполнялся в автодифрактометре STOE STADI P на монохроматизированном излучении Cu$K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.540598$ Å) в интервале 2θ 10°–95°. Уточнение кристаллографических параметров атомов методом Ритвельда [17] по порошковым рентгенограммам проводилось с помощью комплекса программ FullProf Suite [18, 19].

Для исследования методами СЭМ и ЛРСА сплавы запаивали в обоймы диаметром 25 мм, шлифовали с использованием абразивных бумаг разной зернистости, а потом полировали на специальной ворсистой подложке с нанесенной на нее алмазной пастой. Анализ проводили по стандартным методикам в электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP с энергодисперсионным анализатором Oxford INCA-energy 450.

Таблица 1. Пространственная группа, структурный тип и параметры элементарной ячейки для фаз в исследованной части системы Yb–Pt–Si (НР – настоящая работа)

Фаза	Пр. гр., стр. тип	Параметры элементарной ячейки, нм			Источник
		a	*b*	*c*	
Yb (α)	$Fm\bar{3}m$, Cu	0.54847 0.54828(5)			[20] НР
$YbPt_2$	$Fd\bar{3}m$, $MgCu_2$	0.7546 0.7533(8)			[21] НР
Yb_3Pt_4	$R\bar{3}h$, Pu_3Pd_4	1.2888 1.28969(16)		0.5629 0.56559(16)	[21] НР
		1.28700(15)		0.56975(16)	НР
τ_2, $YbPtSi_2$	*Immm*, $YirGe_2$	0.41938	1.57949	0.84208	[14]
τ_3, $Yb_{11}Pt_{33}Si_{56}$	Сингония ромб.	0.89744	0.79085	0.68392	[14]
τ_5, $Yb_{33}Pt_{17}Si_{50}$	Сингония гекс.	0.85201		1.60458	[14]
τ_6, $Yb_2Pt_3Si_5$	*Ibam*, $U_2Co_3Si_5$	1.0005 0.99902	1.1334 1.13203	0.5952 0.59302	[12] [14]
τ_7, $Yb_3Pt_4Si_6$	$P2_1/m$	0.84560	0.42109 $\beta = 99.537^\circ$	1.27864	[15]
τ_1, YbPtSi	*Pnma*, TiNiSi	0.6844 0.68354	0.4314 0.42189	0.7410 0.73684	[9] [14]
		0.68252(6)	0.42219(3)	0.73726(6)	НР
		0.68545(12)	0.42662(7)	0.71724(9)	НР
		0.68340(6)	0.42195(5)	0.73677(6)	НР
		0.6812(10)	0.4250(6)	0.7385(10)	НР
τ_4, $YbPt_2Si_2$	$P4/nmm$, $CaBe_2Ge_2$	0.41221 0.40959		0.99091 0.99834	[11] [12]
		0.41235		0.98851	[14]
		0.41021		0.99533	[14]
		0.41199(5)		0.98676(17)	НР
		0.41218(9)		0.9887(3)	НР
		0.41156(3)		0.98333(11)	НР
		0.41177(4)		0.98277(14)	НР
τ_8, $YbPt_2Si$	*Pnma*, YPd_2Si	0.71841 0.71738(9)	0.69151 0.69035(9)	0.54098 0.54000(8)	[13] НР
		0.71399(12)	0.6917(13)	0.54223(16)	НР
		0.71785(2)	0.69049(2)	0.54014(2)	НР
		0.71554(9)	0.69183(9)	0.53793(8)	НР
		0.7151(4)	0.6844(5)	0.5368(3)	НР
		0.71729(2)	0.69049(2)	0.54024(2)	НР
		0.71741(3)	0.69061(3)	0.54027(3)	НР
τ_9, $Yb_2Pt_3Si_2$	*Pbam*, $Sc_2Pt_3Si_2$	0.65421(4) 0.65446(4)	0.87869(5) 0.87862(5)	0.41052(3) 0.41068(5)	НР НР
		0.65508(8)	0.87960(7)	0.41104(7)	НР
τ_{10}, Yb_3Pt_5Si	*Imma*, Ce_3Pd_5Si	0.71145(3) 0.71334(2)	1.23689(7) 1.23592(3)	0.73547(3) 0.73623(2)	НР НР
		0.71356(2)	1.23607(4)	0.73612(2)	НР

Таблица 2. Кристаллографические данные новых фаз системы Yb–Pt–Si

Фаза	Yb_3Pt_5Si				
Пр. гр.	*Imma*				
Структурный тип	Ce_3Pd_5Si				
Параметры эл. ячейки, нм	$a = 0.71145(3)$	$b = 1.23689(7)$	$c = 0.73547(3)$		
Число отражений	198				
2θ, град	$10^\circ \le 2\theta \le 95^\circ$	шаг 0.01°			
Число уточняемых параметров	18				
R-фактор Брэгга	0.0673				
R_f-фактор	0.0422				
χ^2	2.93				
Атомные параметры	*x*	*y*	*z*	$B_{изо}$	Позиция
Yb1	0	0.0477(6)	0.2799(12)	1.0(3)	8*i*
Pt1	0.2086(6)	0.6068(3)	0.0624(7)	0.9(3)	16*j*
Si1	0	0.25	0.0391(17)	1.1(8)	4*e*
Yb2	0	0.25	0.6368(18)	1.4(5)	4*e*
Pt2	0.25	0.25	0.25	1.2(5)	4*a*
Фаза	$Yb_2Pt_3Si_2$				
Пр. гр.	*Pbam*				
Структурный тип	$Sc_2Pt_3Si_2$				
Параметры эл. ячейки, нм	$a = 0.65421(4)$	$b = 0.87869(5)$	$c = 0.41052(3)$		
Число отражений	175				
2θ, град	$10^\circ \le 2\theta \le 95^\circ$	шаг 0.01°			
Число уточняемых параметров	17				
R-фактор Брэгга	0.0743				
R_f-фактор	0.0482				
χ^2	3.19				
Атомные параметры	*x*	*y*	*z*	$B_{изо}$	Позиция
Yb1	0.3914(15)	0.1703(10)	0	1.3(3)	4*g*
Pt1	0.1931(10)	0.4138(8)	0.5	1.0(4)	4*h*
Pt2	0	0	0	0.9(3)	2*a*
Si1	0.077(7)	0.148(5)	0.5	1.6(7)	4*h*
Параметры асимметрии	0.026(17)	0.010(7)			

Замеры концентраций компонентов получены при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе зонда 100 мкА. Точность определения концентраций составила 1 ат.%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермическое сечение и фазовые равновесия. Исследованная часть системы Yb–Pt–Si в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат. % и иттербия от 20 до 43 ат. %, изображена на рис. 1. На нем показаны не только фазы τ_1, τ_4, τ_8, τ_9, τ_{10} и равновесия в этой области, но также фазы τ_2, τ_3, τ_5, τ_6, τ_7 и соответствующие им равновесия, которые были изучены и опубликованы нами ранее в статье о взаимодействии компонентов системы при более высокой концентрации кремния [14]. Двойные фазы представлены на основании данных [20, 21].

В настоящей работе в дополнение к известным интерметаллидам YbPtSi (τ_1), $YbPt_2Si_2$ (τ_4) и $YbPt_2Si$ (τ_8) обнаружены новые: $Yb_2Pt_3Si_2$ (τ_9) и Yb_3Pt_5Si (τ_{10}). Кроме

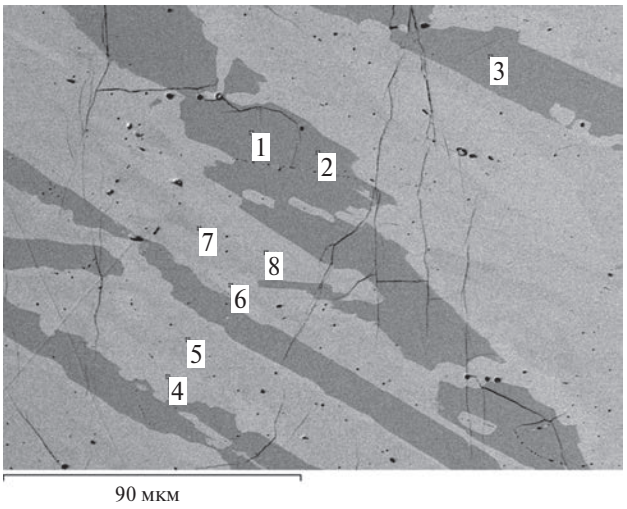


Рис. 3. Микроструктура образца $Yb_{24}Pt_{46}Si_{30}$: светлая фаза – $YbPt_2Si$, темная фаза – $YbPt_2Si_2$.

того, установлено, что фаза YbPtSi имеет область гомогенности вдоль изоконцентраты иттербия 33 ат.% с изменением содержания кремния от 33 до 25 ат.%.

На рис. 2 и 3 в виде СЭМ-изображений показаны микроструктуры двух образцов из трехфазных областей равновесий $\tau_8-\tau_9-\tau_{10}$ и $\tau_4-\tau_8-\tau_9$ (присутствие фазы τ_9 во втором сплаве установлено методом РФА). Цифрами отмечены точки, в которых проводились замеры концентраций.

Определение структур. Составы и основные кристаллохимические параметры фаз, образующихся в исследуемой области диаграммы при 850 °C, представлены в табл. 1, в которой также присутствуют фазы из области, изученной и опубликованной нами ранее [14].

Результаты уточнения кристаллических структур новых соединений $Yb_2Pt_3Si_2$ (τ_9) и Yb_3Pt_5Si (τ_{10}) приведены в табл. 2.

Стоит отметить, что существуют литературные данные об исследовании физических свойств нескольких соединений со структурным типом Ce_3Pd_5Si: Ce_3Pd_5Si, La_3Pd_5Si, U_3Pt_5Si [22–24]. Поэтому отработка методики получения однофазного образца Yb_3Pt_5Si с последующим изучением его свойств и сравнение результатов с указанными ИМС аналогичного химического состава представляют интерес и составят предмет будущего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В системе Yb–Pt–Si в концентрационной области, ограниченной содержанием кремния от 0 до 42 ат. % и иттербия от 20 до 43 ат. %, установлено существование новых тройных интерметаллидов: $Yb_2Pt_3Si_2$ и Yb_3Pt_5Si. Кристаллическая структура $Yb_2Pt_3Si_2$ ромбическая и принадлежит к структурному типу $Sc_2Pt_3Si_2$ (пр. гр. *Pbam*). Соединение Yb_3Pt_5Si кристаллизуется в объемно-центрированной структуре типа Ce_3Pd_5Si (пр. гр. *Imma*). Представлены фазовые равновесия между известными ранее и новыми тройными интерметаллидами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Программы развития Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (бюджетная тема «Основы разработки металлических и композиционных материалов», код проекта АААА-А21–121011590083–9).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ott H. R., Walti Ch.* Trends in Superconductivity of Heavy-Electron Metals // J. Supercond. Novel Magn. 2000. V. 13. № 5. P. 837.
2. *Арсеев П. И., Демишев С. В., Рыжов В. Н., Стишов С. М.* Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления // УФН. 2005. Т. 175. № 10. С. 1125–1139. https://doi.org/10.3367/UFNr.0175.200510m.1125
3. *Кашурников В. А., Максимова А. Н., Руднев И. А., Мороз А. Н.* Магнитные и транспортные свойства сверхпроводников второго рода: численное моделирование и эксперимент // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 5. С. 466–498.
4. *Цаплева А. С., Абдюханов И. М., Панцырный В. И., Алексеев М. В., Раков Д. Н.* Материаловедение современных технических сверхпроводящих материалов // Физика ме-

таллов и металловедение. 2022. Т. 123. № 9. С. 897–928.

5. *Dzubinska A., Giovannini M., Fernandez J. R., Arun K., Varga R., Reidders M., Sal J. C. G.* Structural and Magnetic Properties of $Yb_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5$ // Metals. 2022. V. 12. P. 230.
6. *Ye M., Rosenberg E. W., Fisher I. R., Blumberg G.* Lattice Dynamics, Crystal-Field Excitations and Quadrupolar Fluctuations of $YbRu_2Ge_2$ // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2019. V. 99. № 23. P. 235104.
7. *Sereni J.* Low Temperature Thermomagnetic Properties of Very Heavy Fermions Suitable for Adiabatic Demagnetization Refrigeration // Mater. Sci. 2018. arXiv:1807.08742.
8. *Wang Y., McCandless G. T., Wang X., Thanabalasingam K., Wu H., Bouwmeester D., van der Zant H. S. J., Ali M. N., Chan J. Y.* Electronic Properties and Phase Transition in Kagome Metal, $Yb_{0.5}Co_3Ge_3$ // Chem. Mater. 2022. V. 34. P. 7337–7343.
9. *Rossi D., Mazzone D., Marazza R., Ferro R.* A Contribution to the Crystallochemistry of Ternary Rare Earth Intermetallic Phases // Z. Anorg. Allg. Chem. 1983. V. 507. P. 235–240.
10. *Kaczorowski D., Gribanov A., Safronov S., Rogl P., Seropegin Y.* Formation and Physical Properties of a Novel Compound $Yb_3Pt_{23}Si_{11}$ // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. № 37. P. 8987–8990.
11. *Hiebl K., Rogl P.* Magnetism and Structural Chemistry of Ternary Silicides: (RE, Th, U) Pt_2Si_2 (RE = Rare Earth) // J. Magn. Magn. Mater. 1985. V. 50. P. 39–48.
12. *Fikácek J., Prchal J., Sechovský V.* Magnetic, Thermal and Transport Properties of $YbPt_2Si_2$ and $Yb_2Pt_3Si_5$ Single Crystals // Acta Phys. Pol. A. 2014. V. 126. P. 310–311.
13. *Gribanov A. V., Grytsiv A., Rogl P. F., Seropegin Y. D., Giester G.* X-ray Structural Study of Intermetallic Alloys RT_2Si and $RTSi_2$ (R = Rare Earth, T = Noble Metal) // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1278–1289.
14. *Сафронов С. Е., Грибанов А. В., Дунаев С. Ф.* Кремниевый угол тройной системы Yb–Pt–Si при 850 °C // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 818–827
15. *Gribanov A., Rogl P., Grytsiv A. V., Seropegin Y. D., Giester G.* Novel Intermetallic $Yb_3Pt_4Si_{6-x}$ (x = 0.3) – A Disordered Variant of the $Y_3Pt_4Ge_6$-Type // J. Alloys Compd. 2013. V. 571. P. 93–97.
16. *Bauer E., Lackner R., Hilscher G., Michor H., Scheidt E. W., Scherer W., Rogl P., Gribanov A., Tursina A., Seropegin Y., Giester G.* Crystal Chemistry and Low-Temperature Properties of $Yb_{18}Pt_{51.1}Si_{15.1}$ (Approximate to $YbPt_3Si$) // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2006. V. 73. № 10. P. 104405–104407.
17. *Rietveld H. M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 65–71.
18. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis // Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse. 1990. P. 127.
19. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J.* WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis // Materials Science Forum, Proceedings of the European Powder Diffraction Conference (EPDIC7). Barcelona. 2000. P. 118.
20. *Harris I. R., Raynor G. V.* Some Observations on the Crystal Structures of the Rare-Earth Metals and Alloys // J. Less-Common Met. 1969. V. 17. P. 336–339.
21. *Iandelli A., Palenzona A.* The Ytterbium-Platinum System // J. Less-Common Met. 1975. V. 43. P. 205–209.
22. *Strydom A. M., Pikul A. P., Kaczorowski D.* Electronic and Magnetic Properties of Ce_3Pd_5Si // J. Alloys Compd. 2003. V. 351. P. 54–58.
23. *Malik, Satish K., Darshan C. Kundaliya.* Superconductivity in the New Intermetallic Compound La_3Pd_5Si // Solid State Commun. 2003. V. 127. P. 279–282.
24. *Chotard J. N., Tougait O., Noël H., Rogl P., Zelinskiy A., Bodak O. I.* Crystal Structure and Some Magnetic Properties of Novel Compounds: $U_3Pt_{23}Si_{11}$, U_3Pt_5Si and $U_6Pt_{30}Si_{19}$ // J. Alloys Compd. 2006. V. 407. P. 36–43.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 9–15

УДК 661.842'065:622.357.8].014/.019

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ГИДРОМЕТАСИЛИКАТА КАЛЬЦИЯ НА ОСНОВЕ ДИАТОМИТА

© 2024 г. А. Г. Манукян[1, *]

[1] Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Республики Армения, ул. Аргутяна 2-й пер., 10, Ереван, 0051 Армения

**e-mail: hasmikgmanukyan@gmail.com*

Поступила в редакцию 10.08.2023 г.
После доработки 22.12.2023 г.
Принята к публикации 23.12.2023 г.

Установлены оптимальные условия известковой обработки диатомита Джрадзорского месторождения (Армения), при которых полученный гидрометасиликатный продукт обладает высокой удельной поверхностью, адсорбционной и фильтрационной способностью. Методами дериватографии, ИК-спектроскопии, рентгенографии установлен механизм образования гидрометасиликата кальция C–S–H(I) при известковой обработке диатомита. По изотермам адсорбции паров воды и бензола изучены адсорбционно-структурные свойства гидрометасиликата кальция и на их основе рассчитаны параметры пористой структуры. Показана эффективность применения гидрометасиликата кальция C–S–H(I) в качестве фильтрующего и адсорбирующего материала.

Ключевые слова: диатомит, известковое молоко, гидрометасиликат кальция, удельная поверхность, фильтрационные и адсорбционные свойства

DOI: 10.31857/S0002337X24010022, **EDN:** MILHWK

ВВЕДЕНИЕ

Диатомиты являются высококремнистыми породами, сложены преимущественно структурной разновидностью опала ($SiO_2 \cdot nH_2O$) [1]. Благодаря своим физическим свойствам и химическому составу, специфической форме и макроструктуре первичных частиц (эффективный радиус $r_{ср} = 0.3–1.6$ мкм) природные диатомиты находят широкое применение в химической, нефтехимической, пищевой, медицинской, строительной, цементной промышленности [1–7]. Наиболее перспективно и экономически выгодно использовать эти природные ископаемые для производства адсорбентов, фильтровальных порошков, катализаторов и наполнителей [8–13].

Несмотря на пористую структуру и высокое содержание аморфного кремнезема, удельная поверхность (10–40 м^2/г), адсорбционные, фильтрационные свойства природных диатомитов относительно невелики. Для улучшения этих свойств наиболее дешевым и эффективным способом является известковая обработка диатомитов [14, 15].

В литературе [15] взаимодействие $Ca(OH)_2$ с диатомитом рассматривается как хемосорбция – реакция с поверхностными OH^--группами кремнезема, на первой стадии представляющая собой взаимодействие слабой кислоты (константа диссоциации $10^{-9.8}$) с сильным основанием

$$2(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-)H + Ca(OH)_2 \leftrightarrows (-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-)_2Ca + 2H_2O.$$

Следующей стадией этого взаимодействия является разрыв связей Si–O–Si с образованием аморфных кальциевых гидросиликатов различного состава (до температуры 100 °C при молярных отношений $CaO : SiO_2 \leq 1.5$ образуются гидросиликаты кальция C–S–

Таблица 1. Химический состав диатомитов после их известковой обработки (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч)

Молярное отношение $CaO : SiO_2$ в исходной смеси	Содержание, мас. %							Удельная поверхность по адсорбции азота, $м^2/г$	pH водной вытяжки
	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO (общ.)	CaO (свобод.)	CO_2	п.п.п.		
Исходный диатомит	86.50	0.36	5.24	1.50	–	2.29	6.18	37	7.6
0.05	79.00	0.18	4.71	7.40	–	1.10	8.49	65	9.1
0.10	74.13	0.19	4.61	9.75	–	1.40	10.97	96	9.2
0.20	69.96	0.17	4.99	11.66	–	1.20	12.64	138	9.0
0.30	62.99	0.17	4.36	16.85	–	1.50	14.98	200	9.1
0.40	58.30	0.17	4.33	21.00	–	1.98	16.15	190	9.5
0.50	51.60	0.16	4.30	24.38	–	2.05	19.62	150	9.8
0.60	50.30	0.18	4.33	28.11	–	2.70	17.11	130	9.9
0.70	47.60	0.18	5.00	31.30	–	2.70	15.74	100	10.2
0.80	38.50	0.17	4.37	28.65	–	2.90	27.88	95	10.0
0.90	36.00	0.17	4.30	30.54	0.25	1.90	28.90	67	11.6
1.15	36.90	0.15	4.20	40.08	2.50	2.30	18.60	65	12.4

H(I) и тоберморит 14Å), часть которых может кристаллизоваться [16, 17].

Работа посвящена синтезу и изучению свойств гидрометасиликатного продукта при известковой обработке диатомита в гидротермальных условиях, а также рассмотрению механизма превращения диатомита в гидрометасиликат кальция. Объектом исследований являлся диатомит Джарадзорского месторождения с содержанием общего кремнезема 86.50 мас. % (в том числе аморфного 77.01) и примесей 15.57 (табл. 1).

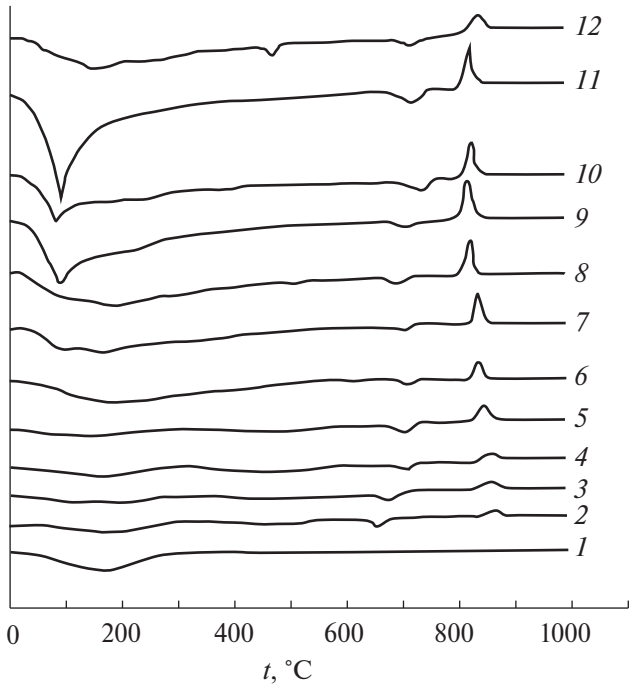


Рис. 1. ДТА-кривые исходного диатомита (*1*) и обработанных образцов (*2*–*12*) (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч); молярное отношение $CaO : SiO_2$ в исходной смеси: *2* – 0.05, *3* – 0.1, *4* – 0.2, *5* – 0.3, *6* – 0.4, *7* – 0.5, *8* – 0.6, *9* – 0.7, *10* – 0.8, *11* – 0.9, *12* – 1.15.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известковую обработку диатомита проводили в металлическом реакторе, снабженном пропеллерной мешалкой и обратным холодильником. Для выбора оптимальных условий обработку проводили при температуре 50–95 °С и массовом соотношении Ж : Т = (4–10) : 1, молярном отношении $CaO : SiO_2$ в исходной смеси 0.05–1.25. Известковое молоко с концентрацией CaO 150 г/л готовили гашением извести, полученной путем обжига известняка ($CaCO_3$ ~ 97 мас. %). Через определенные промежутки времени (1–10 ч) из реактора отбирали пробы. Отфильтрованные, промытые и высушенные (при температуре 120 °С до постоянного веса) продукты подвергали комплексным физико-химическим исследованиям.

Для всех исследуемых образцов определяли удельную поверхность методом БЭТ

по низкотемпературной адсорбции азота [18], измеряли изотермы адсорбции паров воды и бензола и на их основе рассчитывали параметры пористой структуры [19, 20]. Термический анализ проводили на дериватографе фирмы МОМ при скорости подъема температуры 5 °С/мин, ИК-спектроскопический анализ – на приборе Specord IR в области 400–4000 $см^{-1}$, рентгенофазовый – на дифрактометре URD63 с использованием CuK_α-излучения и никелевого фильтра. Идентификацию линий дифрактограмм проводили по базе данных ICPDS–1CDD 2004. Химический состав, адсорбционные и фильтрационные свойства определяли по известным методикам [20, 21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и некоторые свойства исходного и обработанного диатомита Джрадзорского месторождения приведены в табл. 1. Как видно, исходные компоненты полностью взаимодействуют до молярного отношения $CaO : SiO_2 = 0.8$ включительно, при дальнейшем увеличении этого отношения в полученном осадке появляется свободный CaO.

Скачкообразное повышение pH водной вытяжки диатомитов, обработанных при молярном отношении 0.9–1.15 (табл. 1; рис. 1, кривая *12*) связано с появлением в этих образцах некоторого количества несвязанного гидроксида кальция (pH водной вытяжки чистого гидрометасиликата кальция составляет 10.4–10.6 [15, 17]). Температура и продолжительность известковой обработки играют существенную роль в изменении удельной поверхности гидрометасиликатного продукта. Оптимальными условиями известковой обработки, при которых диатомит обладает максимальной удельной поверхностью до 200 $м^2/г$, являются: массовое соотношение Ж : Т = (5–7) : 1, температура термообработки 95–97 °С, продолжительность 6 ч, молярное отношение $CaO : SiO_2$ в исходной смеси 0.3 (табл. 1).

ДТА-кривые (рис. 1) обработанных образцов имеют вид, характерный для гидрометасиликата кальция типа C–S–H(I) (по классификации Тейлора [16, 22, 23]) с молярным отношением $CaO : SiO_2 \le 1.5$). Образование гидрометасиликатов кальция C–S–H(I) в процессе известковой обработки отражено на кривой ДТА экзотермическим эффектом при температуре 850–870 °С, относящимся к превращению C–S–H(I) в волластонит. Можно отметить, что при молярном отношении $CaO : SiO_2 = 1.15$ в исходной смеси высокотемпературное плечо и диффузионность экзотермического эффекта связаны с тем, что в этом температурном интервале 870–900 °С в волластонит превращается непрерывный ряд гидрометасиликатов кальция типа C–S–H(I) с молярным отношением $CaO : SiO_2 > 0.8$. На ДТА-кривых всех образцов эндотермический эффект при 670–700 °С связан с дегидроксилированием гидрометасиликата кальция, удалением мостиковых групп, а при 800–860 °С – с разложением небольшого количества карбоната кальция, всегда присутствующего в синтетических гидрометасиликатах кальция [17]. Данный эндотермический эффект декарбонизации всегда переходит в экзотермический эффект превращения гидрометасиликата кальция C–S–H(I) в волластонит.

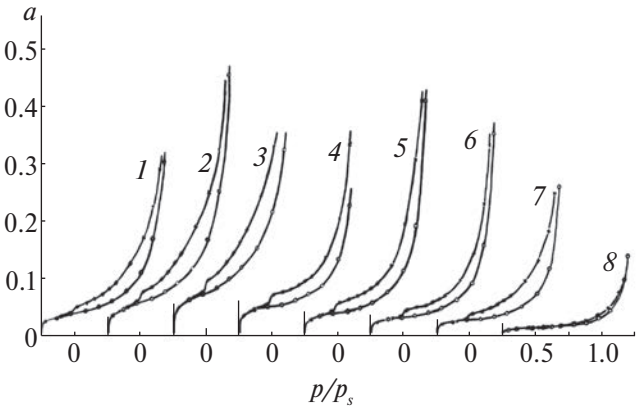


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола при температуре 20 °С для исходного диатомита (*8*) и обработанных образцов (*1*–*7*) (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч); молярное отношение $CaO : SiO_2$ в исходной смеси: *1* – 0.1, *2* – 0.2, *3* – 0.3, *4* – 0.5, *5* – 0.6, *6* – 0.8, *7* – 0.9.

Изотермы адсорбции паров воды и бензола для исследуемых образцов (рис. 2, 3) после их известковой обработки имеют гистерезис типа Б по классификации Де-Бура [24], характерный для слоистых адсорбентов [19, 20]. Ширина петля гистерезиса увеличивается с ростом молярного отношения

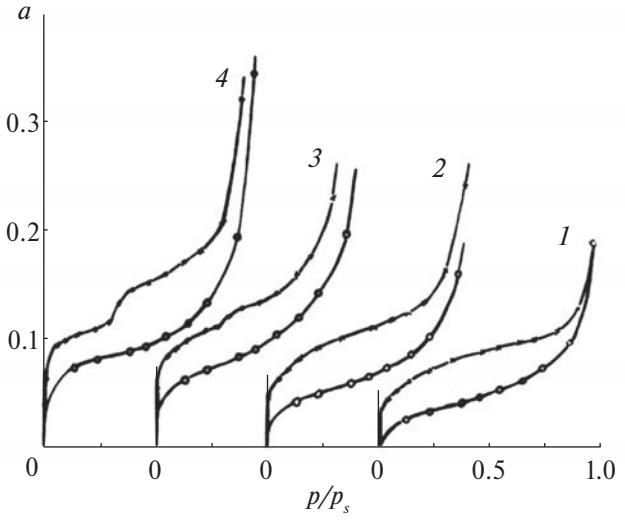


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров воды при температуре 20 °С для исходного диатомита (*1*) и обработанных образцов *(2–4)* (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч); молярное отношение CaO : SiO_2 в исходной смеси: *2* – 0.1, *3* – 0.3, *4* – 0.6.

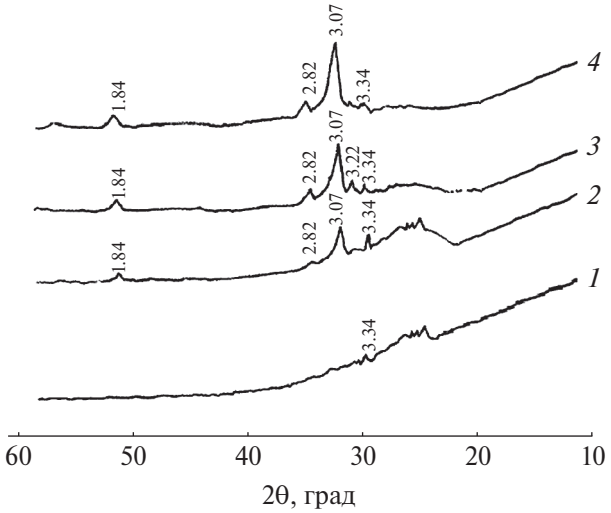


Рис. 4. Дифрактограммы исходного диатомита (*1*) и обработанных образцов (*2–4*) (температура обработки 95 °С, продолжительность 6 ч); молярное отношение CaO : SiO_2 в исходной смеси: *2* – 0.2, *3* – 0.4, *4* – 0.8.

CaO : SiO_2 в исходной смеси. На десорбционных ветвях в интервалах $p : p_s$ = 0.20–0.25 (при адсорбции паров бензола) и 0.25–0.3 (при адсорбции паров воды) наблюдается изгиб, вызванный адсорбцией этих паров в межслоевом пространстве новообразующихся гидрометасиликатов кальция типа C–S–H(I).

Общий объем пор у обработанных диатомитов резко увеличивается с увеличением молярного отношения в исходной смеси от 0.1 до 0.3, а в интервале 0.3–0.9 понижается. При CaO : SiO_2 = 0.3 обработанный диатомит имеет максимальные объем пор и удельную поверхность (табл. 1, табл. 2). Благодаря аморфной однородной поверхности и структурным особенностям (присутствию на поверхности аморфного кремнезема активных центров с ненасыщенными связями [16]) диатомиты, обработанные известковым молоком, обладают развитой пористой структурой и повышенной сорбционной способностью [15, 19].

Таблица 2. Адсорбционно-структурные характеристики диатомитов после обработки известковым молоком (температура обработки 95 °С, p/p_s= 0.95)

Молярное отношение CaO : SiO_2 в исходной смеси	$V_п$, $см^3/г$ по адсорбции паров		$r_п$, Å
	воды	бензола	
Исходный диатомит	0.122	0.085	65
0.1	0.535	0.521	11
0.2	0.640	0.597	11
0.3	0.717	0.702	11
0.4	0.660	0.681	11
0.5	0.510	0.489	9
0.6	0.668	0.692	12
0.7	–	–	12
0.8	0.565	0.480	13
0.9	–	–	13
1.15	0.775	0.745	13

Примечание. $V_п$ – общий объем пор, $r_п$ – средний радиус пор.

Таблица 3. Адсорбционные и фильтрационные свойства исходного уайт-спирита и перхлорэтилена через слой исследуемых порошков

Порошок	Продолжительность фильтрации, с	Скорость фильтрации, $м^3/(м^2 с)$	Светопропускание, %	Степень отбеливания, %
	Исходный уайт-спирит			
C–S–H(I)	69	8.7	72	67.4
«Специаль-2»	75	7.2	64	48.8
«Кизельгур»	83	6.5	62	21.0
	Исходный перхлорэтилен			
C–S–H(I)	69	8.7	72	67.3
«Специаль-2»	75	7.2	63	48.5
«Кизельгур»	84	6.4	61	20.8

Примечание. Светопропускание исходного уайт-спирита 57%, перхлорэтилена 56.5%.

С увеличением молярных отношений $CaO : SiO_2$ в исходной смеси на дифрактограммах (рис. 4) появляются и усиливаются рефлексы при 3.04, 2.62, 1. 64 Å, которые характерны для гидросиликата кальция типа C–S–H(I) (карточка 11–0211). Одновременно с этим исчезает гало в интервале 3.5–4.5 Å, характерное для рентгеноаморфной разновидности опала (карточка 38–0448), из которого сложены панцири диатомей. В то же время кварц, присутствующий в диатомитовой породе, не претерпевает сколько-нибудь заметных превращений, о чем свидетельствует неизменность интенсивности рефлекса 3.34 Å на дифрактограммах.

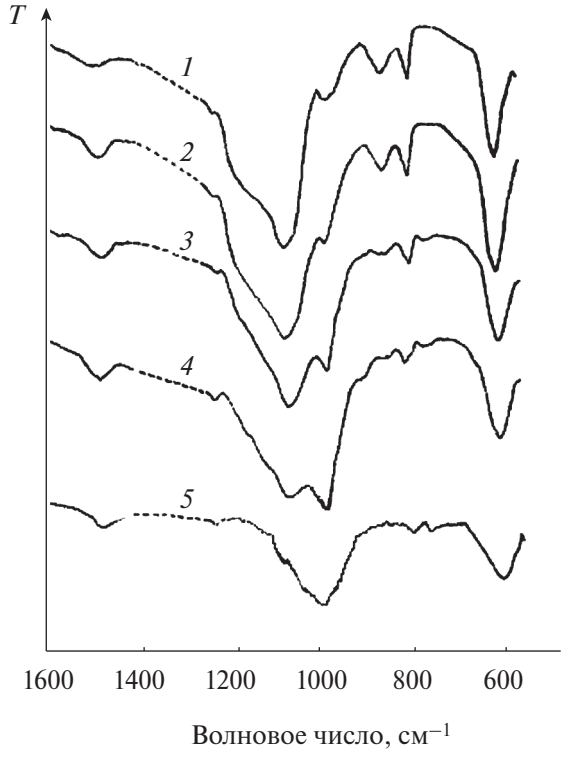


Рис. 5. ИК-спектры исходного диатомита (*1*) и обработанных образцов (*2–5*) (температура обработки 95 °C, продолжительность 6 ч); молярное отношение $CaO : SiO_2$ в исходной смеси: *2* – 0.1, *3* – 0.3, *4* – 0.8, *5* – 1.25.

С увеличением молярных отношений $CaO : SiO_2$ в исходной реакционной смеси на ИК-спектрах (рис. 5) синтезированных продуктов уменьшается интенсивность полос поглощения при 1100 и 800 $см^{-1}$, присущих аморфному кремнезему, а при молярном отношении $CaO : SiO_2 = 0.8$ они полностью исчезают. Одновременно появляется и возрастает полоса поглощения при 975 $см^{-1}$, обусловленная симметричными колебаниями мостиковых Si–O–Si-связей и свойственная гидрометасиликатам кальция [25].

Таким образом, рентгенографические и ИК-спектроскопические исследования также подтверждают образование гидрометасиликатов кальция и согласуются с данными [6, 15, 25].

В табл. 3 приведены адсорбционные и фильтрационные свойства обработанных диатомитов. Для сравнения там же приведены соответствующие данные для промышленных фильтрующих порошков «Специаль–2» и «Кизельгур».

Отличительной особенностью фильтрующих порошков является несжимаемость фильтрующего слоя, что позволяет сохранять в нем сквозные поры, способные про-

пускать жидкость, но задерживать твердые частицы. Исследование гранулометрического состава гидрометасиликата кальция типа C–S–H(I), проведенное по методике [26], показало, что в образцах преобладают частицы размерами 20–100 мкм. Такой гранулометрический состав образцов создает возможность их плотной укладки в фильтрующем слое и обеспечивает высокую степень очистки органических растворителей при достаточно большой скорости фильтрации [27, 28]. Проведенные исследования (табл. 3) показывают, что гидрометасиликат кальция типа C–S–H(I) по скорости фильтрации и по адсорбционной способности значительно превосходит традиционные фильтрующие порошки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены оптимальные условия известковой обработки диатомита Джрадзорского месторождения, при которых полученный гидрометасиликатный продукт обладает высокой удельной поверхностью, адсорбирующей и фильтрующей способностью: массовое соотношение Ж : Т = (5–7) : 1, температура – 95–97, продолжительность 6 ч, молярное отношение $CaO : SiO_2 = 0.3$.

На основании комплексного изучения механизма известковой обработки диатомита установлено, что при определенных условиях происходит разрушение первичной структуры диатомита, гидроксид кальция реагирует с аморфным кремнеземом с образованием гидрометасиликат кальция типа C–S–H(I).

По изотермам адсорбции паров воды и бензола рассчитаны параметры пористой структуры исследуемых образцов.

Результаты сравнения адсорбционных и фильтрационных свойств исследуемых диатомитов после известковой обработки и традиционных фильтрующих порошков «Специаль–2» и «Кизельгур» показывают, что гидрометасиликат кальция типа C–S–H(I) на основе диатомита Джрадозорского месторождения можно рекомендовать в качестве адсорбирующего фильтрующего порошка в процессе очистки отработанных органических растворителей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кремнистые породы СССР / Под ред. Дистанова У.Г. Казань: Татар. кн. изд., 1976. 412 с.
2. *Антипина С.А., Верещагин В.И.* Фазовый состав и свойства известково-кремнеземистых вяжущих // Строительные материалы. 2008. № 11. С. 48–49.
3. *Serkan Dal, Muchait Sutcu, Mustafa sabri Gok, Osman Gencel.* Characteristics of Lightweight Diatomite – Based Insulating firebricks // J. Korean Ceram. Soc. 2020. V. 57. № 3. P. 184–191. https://doi.org/10.1007/s43207 –020 – 00020 – 5
4. *Логанина В.И., Смирнов Е.Е.* Повышение эффективности применения диатомита в отделочных составах // Современное промышленное и гражданское строительство. 2012. Т. 8. № 1. С. 45–52.
5. *Иванов С.Э., Беляков А.В.* Диатомит и области его применения // Стекло и керамика. 2008. Т. 81. № 2. С. 18–22
6. *Elden H., Morsy G., Bokr M.* Diatomite: Characterization, Modifications and Applications // Asian J. Mater. Sci. 2010. V. 2. № 3. P. 121–136. https://doi.org/10.3923/ajmskr.2010.121.136
7. *Taylor Jr., Harold A.* Diatomite // Am. Ceram. Soc. Bull. 1995. V. 74. № 6. P. 122–122.
8. *Tsai W.–T., Lai C.–W., Hsien K.–J.* Characterization and Adsorption Properties of Diatomaceous Earth Modified by Hydrofluoric acid Etching // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 29. № 2. P. 749–754. https://doi.org/10.1016/j.jcis2005.10.058
9. *Мдивнишвили О.М., Уридия Л.Я.* Способ получения фильтрующего материала на основе диатомита: А. с. 1599055 СССР, МКИ В 01 D 39/00, В 01 20/14.
10. *Убаськина Ю.А., Арсентьев И.В., Фетюхина Е.Г., Коростелева Ю.А., Адаев Т.В.* Исследование минералогического состава диатомита для его безопасной добычи и применения в промышленности // Вестн. Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2016. № 1. С. 128–132.

11. *Gao R.*, *Gu Y.*, *Li G.*, *Sun Q*. Study on Preparation and Adsorption Properties of Diatomite – Based Porous Ceramsite // Nature Environ. Pollution Technol. 2016. V. 16. № 4. P. 1283–1286.
12. *Houwaida Nefzi*, *Latifa Latrous EI Atrache*. Application of Diatomite as a Biosorbent Material for the Removal of Chlortoluron and Isoproturon from Water // J. Mater. Environ. Sci. 2018. V. 9. № 5. P. 1614–1621. https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.3.104
13. *Senol Z.M., Senol Arslan D., Simsek S*. Preparation and Characterization of a Novel Diatomite – Based Composite and Investigation of its Adsorption Properties for Uranyl Ions // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. V. 321. P. 791–803. https://doi.org/10.1007/s10967 – 019 – 06662 – y
14. *Мартиросян Г.Г., Манукян А.Г., Овсепян Э.Б., Костанян К.А*. Исследование адсорбционно–структурных свойств природных и обработанных диатомитов // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 4. С. 551–555.
15. *Дмитриев П.П*. Известковая активация природных минеральных сорбентов для нефтепродуктов. Ташкент: ФАН, 1975. 85 с.
16. *Taylor F.W*. The Calcium Silicate Hydrates – The Chemistry of Cements. N. Y. V. 1. 467 p.
17. *Либау Ф*. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 410 с.
18. *Грег С., Сингх Н*. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
19. *Дубинин М.М*. Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. 127 С.
20. Экспериментальные методы адсорбции и молекулярной хроматографии / Под. ред. Киселева А.В. М.: МГУ, 1976. 198 с.
21. *Пономарев А.И*. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: АН СССР, 1961. 414 с.
22. *Пашкевич А.А., Броневой В.А., Краус И.П*. Термография продуктов глиноземного производства. М.: Металлургия, 1983. 130 с.
23. *Манукян А.Г*. Дериватографический метод анализа для исследования механизма известковой обработки диатомитов // Сб. матер. VI междунар. конф. «Химия и химическая технология». Ереван: Изд. ИОНХ НАН РА, 2019. С. 92–94.
24. *De Boer Y.H., Linsen B.G., Osinga Th.J*. Studies on Pore Systems in Catalysts: VI. The Universal t Curve // J. Catal. 1965. V. 4. № 6. P. 643-648. https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90263-0
25. *Лазарев А.И*. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 163 с.
26. Справочник по производству строительной керамики / Под. ред. Юшкевича О.М. М.: Госстройиздат, 1961. Т. 1. 464 с.
27. *Конюхова Т.П., Дистанов У.Г., Михайлова О.А., Сенаторова С.З., Чуприна Т Н*. Способ получения диатомитовых фильтрующих порошков: А. с. 2237510 С1 RU.
28. *Убаськина Ю.А., Алехина М.Б*. Адсорбция хорошо растворимых органических соединений на диатомите // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 2. С. 122–127. https://doi.org/10.31857/S0044 85623700134

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 16–24

УДК 621.762

ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОГО ТИТАНА, ИЗГОТОВЛЕННОГО ИЗ ПОРОШКА TiH_2, ОТ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ И СОДЕРЖАНИЯ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ В ИСХОДНОЙ СМЕСИ

© 2024 г. А. Б. Анкудинов[1], В. А. Зеленский[1], Н. П. Черезов[2, *], В. С. Ерасов[3], В. С. Шустов[1], И. В. Сайков[2], М. И. Алымов[1,2]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334 Москва, Ленинский пр., 49
[2]Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8
[3]Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Россия, 105005 Москва, ул. Радио, 17
**e-mail: cherezovnikita@gmail.com*

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.
После доработки 19.01.2024 г.
Принята к публикации 19.01.2024 г.

Изготовлен пористый титан с высокой пористостью (более 59%) методом порошковой металлургии с использованием порообразователя – бикарбоната аммония (NH_4HCO_3). Изучено влияние доли порообразователя (0, 10, 20, 30 и 60%) в смеси, температуры и среды спекания на пористость и прочность пористого титана. Отмечается, что пористость образцов возрастает с увеличением доли порообразователя. Кроме того, значение пористости для образцов, спеченных в вакууме и в аргоне, различно. Прочность пористых образцов снижается с увеличением доли порообразователя и зависит от среды и температуры спекания. Установлено, что прочность образцов, спеченных в вакууме, как правило, выше и может достигать 1449 МПа. Температура спекания не сильно влияет на характеристики прочности пористых образцов при сжатии.

Ключевые слова: пористый титан, порошковая металлургия, испытания на сжатие, плотность, пористость

DOI: 10.31857/S0002337X24010037, **EDN:** MIJRPZ

ВВЕДЕНИЕ

Титан благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как прочность, плотность и коррозионная стойкость, нашел широкое применение в различных отраслях промышленности [1–11].

К настоящему времени разработано несколько методов получения пористого титана: спекание порошков титана без давления [12–15], спекание порошков титана под давлением [16–19], шликерное литье [20–21], аддитивные технологии [22–24], реакционное спекание [25], кальциетермическое восстановление [26, 27], избирательное выщелачивание компонентов сплава [28, 29], самораспространяющийся высокотемпературный синтез (**СВС**) [30, 31].

В работе [31] компактный титан из гидридов получали методами порошковой металлургии. Гидрированную губку размалывали в порошок, отсеивали фракцию 60–80 мкм, которую затем прессовали при давлении 300–400 МПа при комнатной температуре. Полученные прессовки спекали в вакууме 10^{-3} Па при температуре 1250 °С в течение 4 ч. Спеченные образцы с пористостью 2% имели предел прочности на растяжение 500–540 МПа и пластичность 26%.

Метод спекания порошков с использованием удаляемых порообразователей позволяет регулировать пористость, форму и размер пор, распределение пор по размерам, доли открытых и закрытых пор. В качестве порообразователей использовали органические (карбамиды, сахароза и другие соединения), неорганические (гидрокарбонат аммония, поваренная соль и другие

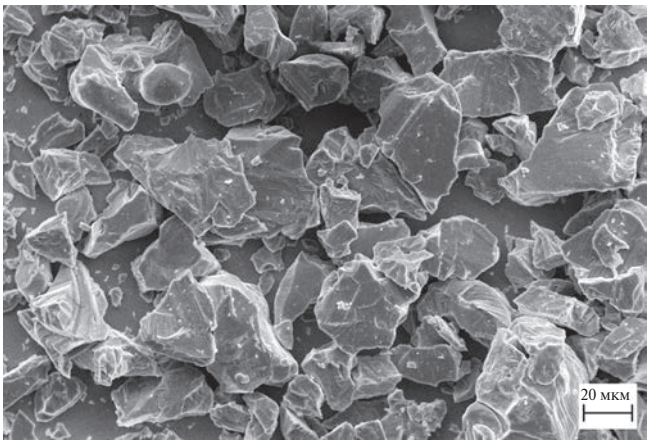


Рис. 1. СЭМ-изображение частиц гидрида титана.

соединения) и металлические соединения (магний, гидрид титана) [32, 33].

В работе [32] показано, что спеканием в вакууме при 1250 °С смеси титанового порошка со средним размером частиц 20 мкм и рисовой шелухи с размером частиц от 250 до 600 мкм можно получить титан с пористостью 24–35%. Массовое соотношение доли рисовой шелухи и титанового порошка в смеси составляло 1 : 5. Образцы прессовали при давлении 500 МПа. Прочность на сжатие спеченных образцов составила 440–938 МПа, пластичность – 15–17%.

В работе [33] исследовали влияние порообразователя KCl (со средним размером частиц 366 мкм) на пористость и прочность при сжатии спеченных при 1320 °С образцов из смеси порошков титана (со средним размером частиц 74.9 мкм) и порообразователя. Показано, что с ростом содержания порообразователя от 0 до 60 об. % объемная усадка спеченных образцов увеличивается от 21 до 36%, относительная плотность образцов – от 0.35 до 0.8.

Целью настоящей работы было экспериментальное изучение влияния содержания порообразователя (бикарбоната аммония) в смеси с гидридом титана, температуры и газовой среды спекания на пористость и прочность титана, полученного методом порошковой металлургии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и оборудование. Гидрид титана синтезировали методом СВС-гидрирования титановой губки [1]. Использовали титановую губку марки ТГ-100 (ГОСТ 17746-96).

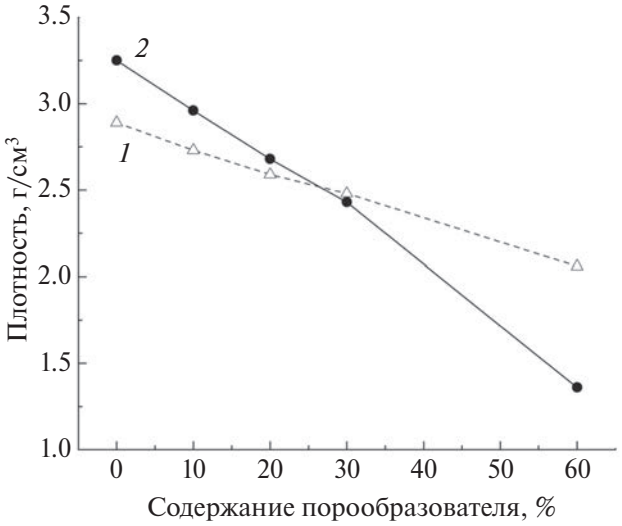


Рис. 2. Зависимости плотности прессовок (*1*) и образцов (*2*) после отжига при 800 °С от содержания порообразователя в шихте.

Размер частиц титановой губки составлял от 5 до 20 мм. Полученный гидрид титана TiH_2 подвергали последующему размолу и получали порошок с размером частиц менее 45 мкм чистотой 99.4 мас. %. Полученный порошок гидрида титана имел примеси (мас. %): C – 0.09; N – 0.17; O – 0.26; Fe – 0.03. Пикнометрическая плотность порошка гидрида титана составляла 3.80 ± 0.01 г/см^3. На рис. 1 представлено изображение частиц порошка гидрида титана. Частицы порошка имеют оскольчатую форму.

Шихты состояли из смесей порошков бикарбоната аммония NH_4HCO_3 (ГОСТ 3762-78, плотность 1.58 г/см^3), взятого в качестве временного порообразователя, и синтезированного нами гидрида титана TiH_2. От бикарбоната аммония была взята фракция с размером частиц 200–315 мкм.

Разложение бикарбоната аммония происходит при низкой температуре, выделяются газовые продукты H_2O, NH_3 и CO_2, которые не оказывают влияния на фазовый состав спеченных прессовок.

Смешение шихт выполняли в турбулентном смесителе С2.0. (Россия). Одноосное одностороннее прессование образцов проводили на гидравлическом прессе KNUTH HP15 фирмы Knuth (Германия) под давлением 300 МПа в разъемной цилиндрической матрице диаметром 13.6 мм. На засыпку брали около 10 г шихты.

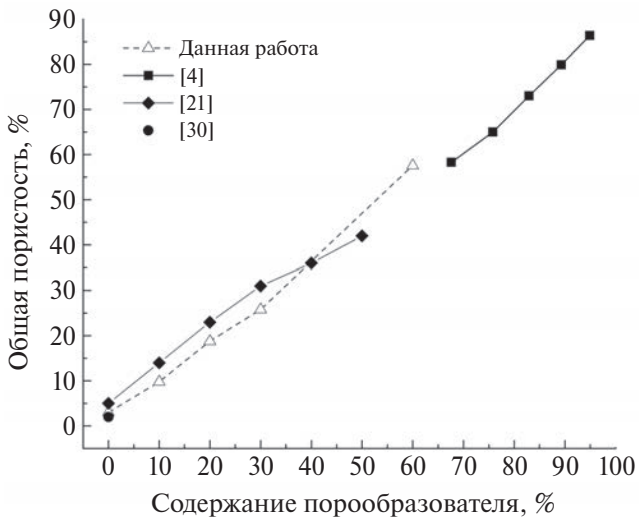


Рис. 3. Зависимости пористости образцов от содержания порообразователя.

Отжиг спрессованных заготовок для дегидрирования гидрида титана и удаления порообразователя выполняли в печи GSL-1500X-40 (Китай).

Спекание образцов в вакууме выполнено в шахтной вакуумной электропечи СШВ-1.2,5/25И1. Спекание в аргоне высокой чистоты (ТУ 6-21-12-94) проводили в печи GSL-1500X-40. Плотность, а также общую, открытую и закрытую пористости спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде (погрешность измерений плотности 0.01 г/см^3).

Механические испытания на сжатие проводили на установке Instron 3382. Цилиндрические образцы имели диаметр 10 мм, высоту 20 мм.

Электронная микроскопия выполнена на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изготовление титановых образцов с разной пористостью. Титановые образцы с разной пористостью изготавливали методом порошковой металлургии. Для создания пористой структуры применялся временный порообразователь.

Таблица 1. Общая пористость (П) и прочность на сжатие(σ_b) пористых образцов титана

Условия спекания	В вакууме при 1150 °С	В вакууме при 1200 °С	В аргоне при 1150 °С	В аргоне при 1200 °С
П, % (0*)	3.0	3.0	12.6	7.9
σ_b, МПа (0*)	1407	1449	1117	1387
П, % (10*)	9,9	9,8	13,8	12,7
σ_b, МПа (10*)	1063	1146	795	980
П, % (20*)	17.6	15.8	19.3	19.4
σ_b, МПа (20*)	779	829	766	851
П, % (30*)	25.6	25.8	27.7	28.2
σ_b, МПа (30*)	496	493	570	567
П, % (60*)	59.3	57.6	59.0	56.1
σ_b, МПа (60*)	110	31	59	123

*Доля порообразователя, %.

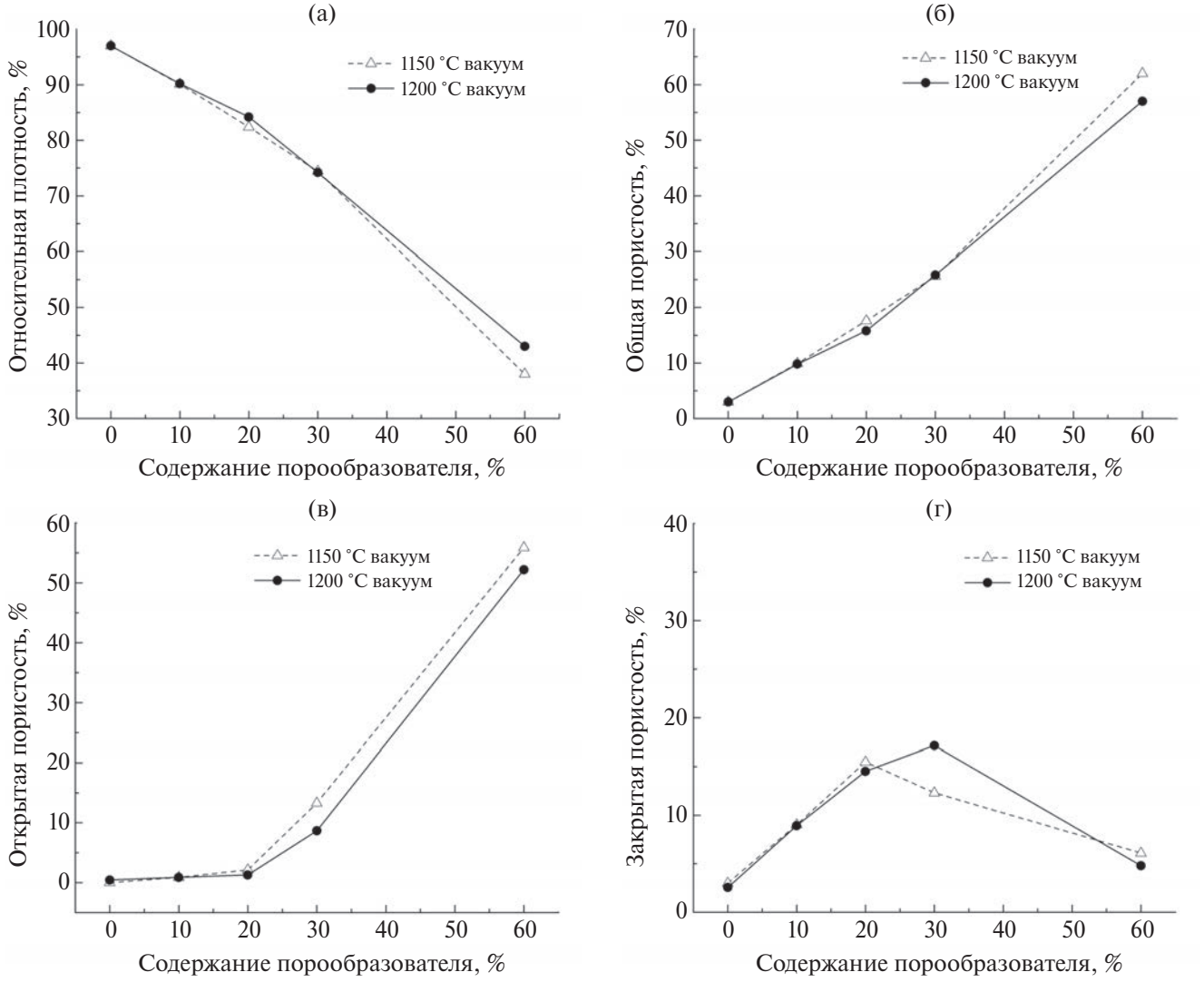


Рис. 4. Зависимости относительной плотности (а), общей (б), открытой (в), закрытой (г) пористости образцов, спеченных в вакууме, от содержания порообразователя в шихте.

Основными стадиями изготовления пористых образцов методом порошковой металлургии являлись: 1 – составление шихт из смеси порошка TiH_2 с порошком временного порообразователя; 2 – прессование заготовок; 3 – отжиг заготовок для удаления порообразователя и дегидрирования гидрида титана; 4 – окончательное спекание. Для синтеза образцов с различными значениями пористости доля порообразователя в шихтах варьировалась от 0 до 60 об. %.

Спрессованные заготовки подвергали отжигу для удаления порообразователя NH_4HCO_3 и дегидрирования TiH_2. Отжиг проводили в вакууме (остаточное давление около 10 Па) по режиму: нагрев до 100 °C за 50 мин, далее без выдержки нагрев до 800 °C за 30 мин, выдержка при этой температуре 120 мин, охлаждение с печью. В результате отжига в процессе нагрева до 100 °C происходило разложение порообразователя с выделением газообразных продуктов по реакции $NH_4HCO_3 \rightarrow NH_3 + H_2O + CO_2$. Дальнейший нагрев с выдержкой при 800 °C приводил к выделению водорода из гидрида титана по реакции $TiH_2 \rightarrow Ti + H_2$ [34]. Таким образом получались слабо спеченные и потому непрочные пористые титановые заготовки, которые далее подвергались окончательному спеканию при более высокой температуре. На рис. 2 представлены зависимости плотности прессовок и образцов после отжига при 800 °C от содержания порообразователя.

Интересно отметить, что после отжига плотность заготовок с содержанием порообразователя до 30 об. % увеличивается,

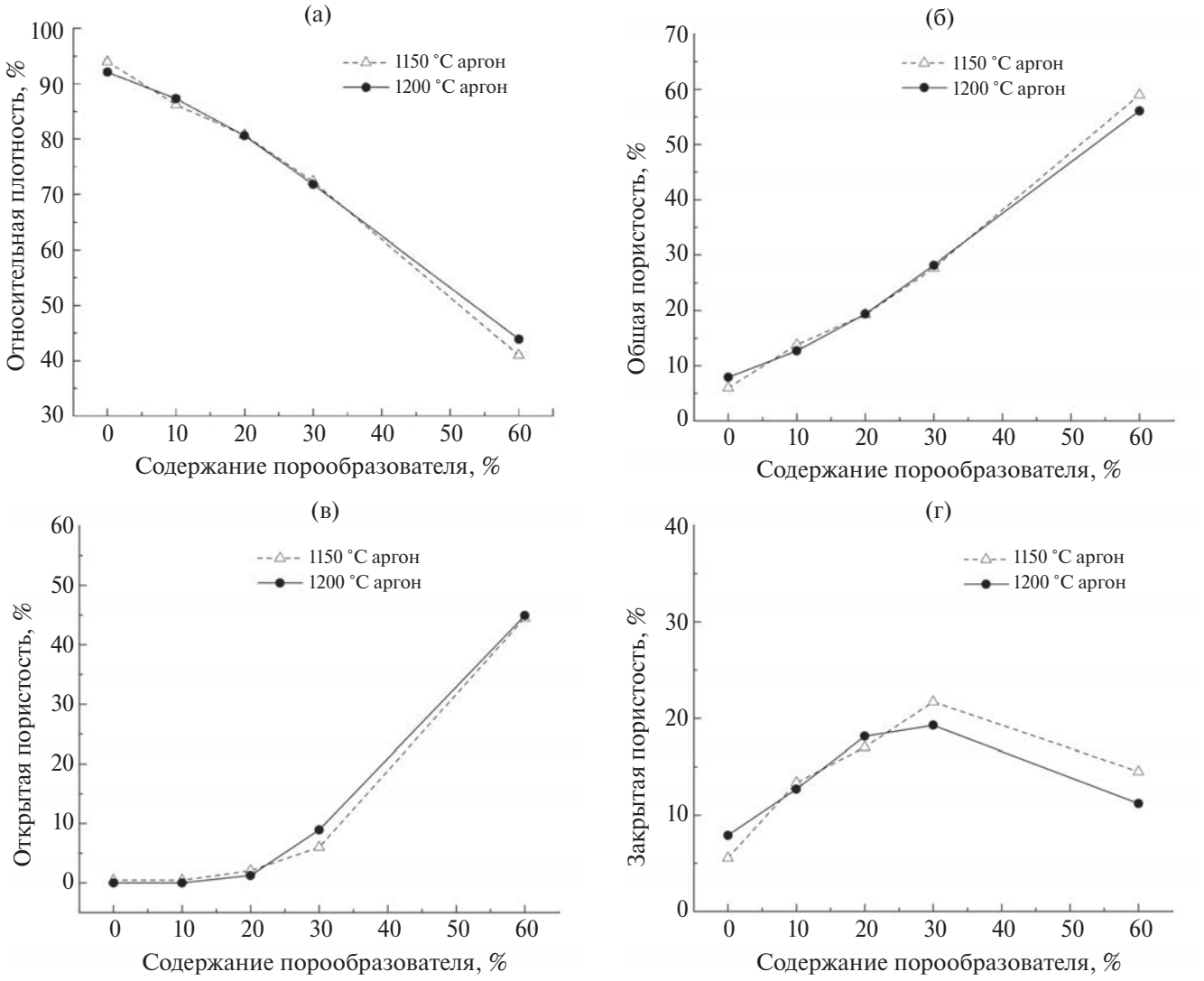


Рис. 5. Зависимости относительной плотности (а), общей (б), открытой (в), закрытой (г) пористости образцов, спеченных в аргоне, от содержания порообразователя в шихте.

тогда как при большем содержанием порообразователя уменьшается. Видно, что графики плотностей прессовок и отожженных образцов пересекаются, что естественно. Очевидно, что плотность прессовки без порообразователя после отжига увеличивается благодаря переходу TiH_2 (3.75 г/см^3) в более плотный α-Ti (4.5 г/см^3) и частичному спеканию последнего. Прессовка с содержанием порообразователя 60 об. % дополнительно подвергается процессу выхода газов вследствие разложения порообразователя, который уменьшает массу образца. Последний процесс является определяющим, потому что относительная плотность такой прессовки уменьшилась на 33%. В точке пересечения графиков наблюдается баланс между процессами дегидрирования TiH_2, спекания и потери массы при разложении порообразователя, поэтому плотность в данной точке не изменяется.

Влияние содержания порообразователя на пористость отожженного образца показано на рис. 3. Пористость линейно возрастает с увеличением содержания порообразователя. Также видно, что пористость образца ниже объемной доли порообразователя. Это может быть вызвано объемной усадкой пористого титана во время спекания.

Для более глубокого спекания температуры 800 °C явно недостаточно (температура плавления титана 1675 °C). Заключительная стадия обработки образцов – окончательное спекание. В работе [30] для получения компактного титана из порошков гидрида

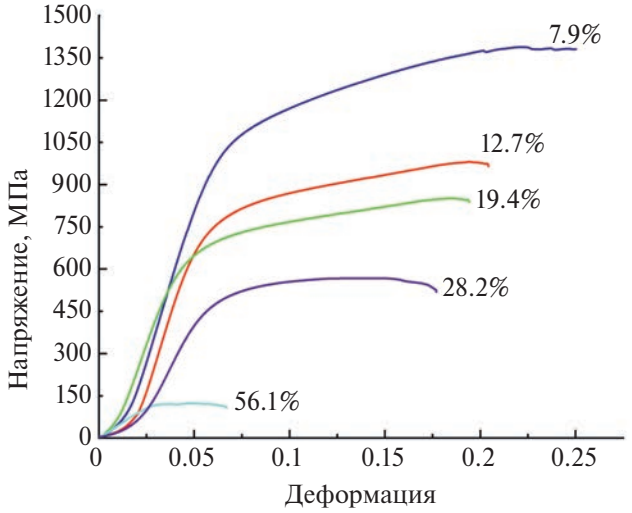


Рис. 6. Диаграммы сжатия образцов, спеченных в аргоне при 1200 °С, с разной плотностью.

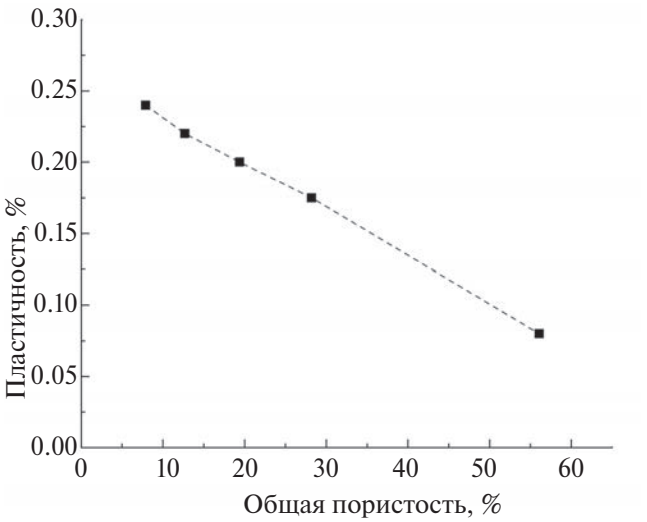


Рис. 7. Зависимость пластичности от общей пористости образцов, спеченных в аргоне при 1200 °С.

титана спекание проводили при температуре 1250 °С. В настоящей работе стояла цель получить пористые материалы. Поэтому образцы спекали при более низких температурах – 1150 и 1200 °С. Использовали две среды спекания: вакуум и аргон. Режим спекания – нагрев до температуры спекания за 60 мин, выдержка в течение 150 мин, далее охлаждение с печью. Характеристики полученных образцов показаны на рис. 4 и 5. Представлены данные плотности, а также общей, открытой и закрытой пористости образцов, спеченных в разных атмосферах при температурах 1150 и 1200 °С, в зависимости от содержания порообразователя в шихте.

Из рис. 4 и 5 видно, что зависимости плотности и пористости от содержания порообразователя в шихте близки между собой и для температур спекания 1150 и 1200 °С. Это справедливо для спекания как в вакууме, так и в аргоне. Однако при спекании в аргоне получается материал с меньшей плотностью, особенно в области малых величин пористости. Это отчетливо видно из данных табл. 1. Вызывает интерес зависимость закрытой пористости образцов, спеченных и в вакууме, и в аргоне, от содержания порообразователя в шихте: рост до максимума при содержании порообразователя около 30%. При этом открытая пористость близких к нулю. При больших значениях содержания порообразователя – наоборот: закрытая пористость уменьшается, а открытая начинает резко возрастать.

Причина этого явления в том, что при малом количестве порообразователя его частицы в прессовке оказываются изолированными друг от друга и почти вся пористость после спекания оказывается закрытой. А когда порообразователя в прессовке много, он создает непрерывную структуру и после спекания большая часть пор оказывается взаимосвязанной, а изолированных пор становится меньше.

Прочность титановых образцов с разной пористостью. Были проведены испытания на сжатие для всех изготовленных пористых образцов. Данные о пределе прочности на сжатие в зависимости от пористости и среды спекания представлены в табл. 1 для всех режимов спекания. Там же приведены данные по общей пористости.

На рис. 6 приведены диаграммы деформирования образцов с разной пористостью, спеченных при 1200 °С в аргоне. Видно, что предел прочности на сжатие уменьшается на порядок при увеличении пористости от 7.9 до 56.1%. Сильно уменьшается пластичность (рис. 7), причем очевидно, что она связана с пористостью линейным законом.

Для образцов, спеченных при температуре 1150 °С в аргоне, диаграммы сжатия похожи. То же можно сказать об образцах, спеченных в вакууме независимо от температуры спекания. На рис. 8 представлены графические зависимости предела прочности на сжатие от пористости для образцов, спеченных в вакууме и аргоне.

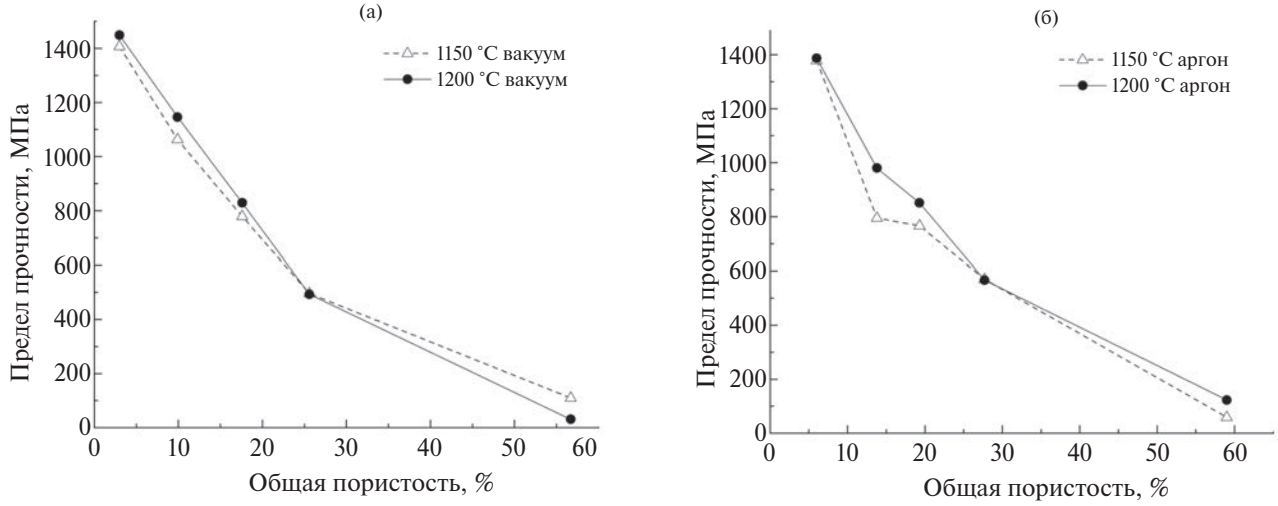


Рис. 8. Зависимости предела прочности на сжатие от общей пористости: а – спекание в вакууме; б – спекание в аргоне.

Анализ данных табл. 1 и рис. 6–8 показывает, что среда спекания и изменение температуры спекания на 50 °C не сильно влияют на характеристики прочности при сжатии. Изменения в основном можно оценить величиной в 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены режимы спекания для изготовления образцов титана с высокой пористостью методом порошковой металлургии с использованием в качестве порообразователя бикарбоната аммония NH_4HCO_3. Достигнута величина пористости более 59%. Продемонстрировано, что увеличение содержания порообразователя в исходной смеси от 0 до 60% увеличивает пористость на порядок. Установлено, что пористость образцов без порообразователя, спеченных в вакууме и в аргоне, различна. Для образцов, спеченных в вакууме, пористость составляет 3%. Образцы, спеченные в аргоне, имеют пористость 7.9–12.6%. Для образцов с 60% порообразователя, спеченных в вакууме и аргоне, пористость практически одинакова и варьируется в диапазоне 56.1–59.3%.

Показано, что прочность пористых образцов зависит от среды и температуры спекания. Прочность образцов при спекании в вакууме, как правило, выше и может достигать 1450 МПа. Изменение температуры спекания от 1150 до 1200 °C не сильно влияет на характеристики прочности пористых образцов при сжатии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-19-00126).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Черезов Н.П., Алымов М.И.* Структура и свойства порошка гидрида титана, полученного из титановой губки методом СВС-гидрирования // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2022. Т. 16. № 4. С. 15–24. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2022-4-15-24
2. *Froes F.H.* Titanium Powder Metallurgy: A Review. Part 1 // Adv. Mater. Res. 2012. V. 9. P. 16–22.
3. *Khalloufi M. El, Drevelle O., Soucy G.* Titanium: An Overview of Resources and Production Methods // Minerals. 2021. V. 11. P. 1425. https://doi.org/10.3390/min11121425
4. *Wang J., Liu A., Ao Q., Wu C., Ma J., Cao P.* Energy Absorption Characteristics and Preparation of Porous Titanium with High Porosity // Mater. Today Commun. 2023. V. 34. P. 105003. https://doi.org/10.1016Xj.mtcomm.2022.105003
5. *Кутепов А. Л.* Наноструктурированные титановые мембраны в водоподготовке и водо-

очистке // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2018. Т. 6. № 126. С. 40–43.

6. *Алымов М.И., Евстратов Е.В., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Голосова О.А., Колобова А.Ю.* Получение, структура и свойства пористых материалов на основе титана // Физика и химия обработки материалов. 2015. № 6. С. 70–75.
7. *Friederici V., Hartwig T.* Metal Injection Moulding of Titanium Medical Components // Key Eng. Mater. 2016. V. 704. P. 155–160. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.704.155
8. *Zeng Sh., Liu G., He W., Wang J., Ye J., Sun C.* Design and Performance Prediction of Selective Laser Melted Porous Structure for Femoral Stem // Mater. Today Commun. 2023. V. 34. P 104987. https://doi.org/10.10167j.mtcomm.2022.104987
9. *Castillo S.M., Munoz S., Trueba P., Diaz E., Torres Y.* Influence of the Compaction Pressure and Sintering Temperature on the Mechanical Properties of Porous Titanium for Biomedical Applications // Metals. 2019. V. 9. P. 1249. https://doi.org/10.3390/met9121249
10. *Annur D., Kartika I., Sudiro T., Supriadi S., Suharno B.* Microstructure, Mechanical Properties, and In Vitro Studies of Porous Titanium Obtained by Spark Plasma Sintering // Trans. Indian Inst. Met. 2022. V. 75. № 12. P. 3067–3076. https://doi.org/10.1007/s12666-022-02680-9

Кореновский Н.Л., Петров В.С., Полунина А.А., Гайдар А.И., Столяров В.Л., Васильевский В.В., Монахов И.С., Клюева Н.Е. Композитный материал на основе пористого титана для селективного поглощения водорода из газовых смесей // Изв. вузов. Электроника. 2013. № 2. С. 9–16.

11. *Yu C., Cao P., Jones M.I.* Titanium Powder Sintering in a Graphite Furnace and Mechanical Properties of Sintered Parts // Metals. 2017. V. 7. № 67. https://doi.org/10.3390/met7020067
12. *Белявин К.Е., Минько Д.В., Решетников Н.В., Дьячкова Л.Н.* Сравнительные исследования микроструктуры и прочности пористых материалов из порошка титана, полученных спеканием в вакууме и методом электроконтактного нагрева в защитной атмосфере // Литье и металлургия. 2010. Т. 4. № 58. С. 122–127.
13. *Oak J.-J., Bang J.I., Bae K.-C., Kim Y.H., Lee Y.-C., Chun H.H., Park Y.H.* Characterization of the Graded Microstructure in Powder Sintered Porous Titanium // Arch. Metall. Mater. 2015. V. 60. № 2. P. 1265–1269. https://doi.org/10.1515/biolog-2015-0111
14. *Chen W., Yamamoto Y., Peter W.H.* Investigation of Pressing and Sintering Processes of CP-Ti Powder Made by Armstrong Process // Key Eng. Mater. 2010. V. 436. P. 123-130. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.436.123
15. *Suzuki A., Kikuchi K., Nakano K., Kitagawa H.* Low-Temperature Densification of Titanium Powder by Pulse-Current Sintering under Cyclic Uniaxial Pressure // J. Jpn. Soc. Powder Metall. 2020. V. 67. P. 525–528. https://doi.org/10.2497/jjspm.67.525
16. *Luo S.D., Liu B., Tian J., Qian M.* Sintering of Titanium in Argon and Vacuum: Pore Evolution and Mechanical Properties // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2020. V. 90. P. 105226. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105226
17. *Robertson M., Schaffer G.B.* Refinement of Master Densification Curves for Sintering of Titanium // Metall. Mater. Trans. A. 2020. V. 41. P. 2010–2949. https://doi.org/10.1007/s11661-010-0290-7
18. *Kaseb I., Moazami-Goudarzi M., Abbasi A. R.* Effect of Particle Size on the Compressibility and Sintering of Titanium Powders // Iranian J. Mater. Forming. 2019. V.6 № 2. P. 42–51.
19. *Sanchez-Herencia A.J., Gonzalez Z., Rodriguez A., Molero E., Ferrari B.* Operational Variables on the Processing of Porous Titanium Bodies by Gelation of Slurries with an Expansive Porogen // Materials. 2021. V. 14. P. 4744. https://doi.org/10.3390/ma14164744
20. *Erk K.A., Dunand D.C., Shull K.R.* Titanium with Controllable Pore Fractions by Thermoreversible Gelcasting of TiH_2 // Acta Mater. 2008. V. 56. P. 5147–5157. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.06.035
21. *Ahmad S., Muhamad N., Muchtar A., Sahari J., Jamaludin K.R., Ibrahim M.H.I., Mohamad N.H., Murtadhahadi I.* Producing of Titanium Foam Using Titanium Alloy (Al_3Ti) by Slurry

Method // Brunei Int. Conf. of Eng. and Technol. (BICET). 2008.

22. *Jung J.H., Park H.K., Lee B.S., Choi J., Seo B., Kim H.K., Kim G.H., Kim H.G.* Study on Surface Shape Control of Pure Ti Fabricated by Electron Beam Melting Using Electrolytic Polishing // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 324. P. 106–110. https://doi.org/ 10.1016/j.surfcoat.2017.05.061
23. *Ataee A., Li Y.C., Fraser D., Song G.S., Wen C.E.* Anisotropic Ti-6Al-4V Gyroid Scaffolds Manufactured by Electron Beam Melting (EBM) for Bone Implant Applications // Mater. Des. 2018. V. 137. P. 345–354. https://doi.org/10.1016/j. matdes.2017.10.040
24. *Takata N., Uematsu K., Kobashi M.* Compressive Properties of Porous Ti-Al Alloys Fabricated by Reaction Synthesis Using a Space Holder Powder // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 697. P. 66–70. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.05.015
25. *Lei X.J., Xu B.Q., Yang G.B., Shi T.T., Liu D.C., Yang B.* Direct Calciothermic Reduction of Porous Calcium Titanate to Porous Titanium // Mater. Sci. Eng. C. 2018. V. 91. P. 125–134. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.027
26. Материалообразующие высокоэкзотермические процессы: металлотермия и горение систем термитного типа / Под ред. Алымова М.И. М.: РАН, 2021. 376 с. ISBN 978-5-907366-46-6
27. *Zhao G.Y., Zhang L., Niu Y.N., Sun K.N.* A Molten Mg Corrosion Method for Preparing Porous Ti Foam as Self-Supported Li-O_2 Battery Cathodes // Electrochim. Acta. 2017. V. 224 P. 64–70. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.033
28. *Jiao X.Y., Feng P.Z., Wang J.Z., Ren X.R., Akhtar F.* Exothermic Behavior and Thermodynamic Analysis for the Formation of Porous $TiAl_3$ Intermetallics Sintering with Different Heating Rates // J. Alloys Compd. 2019. V. 811. P. 152056. https://doi.org/ 10.1016/j.jallcom.2019.152056.
29. *Dekhtyar A. I., Ivasishin O. M., Moiseeva I. V., Prokudina V. K., Savvakin D. G., Sychev A. E.* The Mechanical Properties of Compact Titanium Produced from Titanium Hydride Powders Using Self-Propagating High-Temperature Synthesis // Powder Metall. Met. Ceram. 2015. V. 53. № 9-10. P. 71–81. https://link.springer.com/article/10.1007/s11106-015-9649-z
30. *Баглюк М.А., Ивасишин О.М., Стасюк О. О., Саввакин Д. Г.* Влияние компонентного состава шихты на структуру и свойства спеченных титана матричных композитов с высокомодульными соединениями // Спеченные металлы и сплавы. 2017. № 1/2. С. 59–68.
31. *Wang X.S., Lu Z.L., Jia L., Chen J.X.* Preparation of Porous Titanium Materials by Powder Sintering Process and Use of Space Holder Technique // J. Iron Steel Res. Int. 2017. V. 24. P. 97–102. https://doi.org/10.1016/S1006-706X(17)30014-6
32. *Xiao J., Qiu G.B.* Research Review of Space Holders of Sintered Titanium Foams with Large Pores and High Porosity // Mater. China. 2018. V. 37. P. 372–378. https://doi.org/10.7502/j.issn.1674-3962.2018.05.07
33. *Черезов Н. П., Алымов М. И., Закоржевский В. В.* Исследование порошка титана, полученного методом СВС-гидрирования и дегидрирования в вакуумной печи // Перспективные материалы. 2022. № 3. С. 70–77. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-3-70-77

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 25–35

УДК 544.032

БАРОТЕРМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗ И ОБРАБОТКА, ПЛАСТИЧЕСКОЕ ДЕФОРМИРОВАНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ Al–Zn

© 2024 г. М. С. Пыров[1], Р. Д. Карелин[1], О. С. Антонова[1], А. Г. Падалко[1, *], В. С. Юсупов[1]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова Российской академии наук, Россия, 119334 Москва, Ленинский пр., 49

**e-mail: padalko@inbox.ru*

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.
После доработки 10.11.2023 г.
Принята к публикации 11.11.2023 г.

Проведены дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) при атмосферном давлении и дифференциальный баротермический анализ (ДБА) при ~ 100 МПа в области температуры плавления двойных сплавов, Al–4Zn и Al–9Zn (мас. %). Установлено несколько завышенное значение температуры солидуса сплавов по данным ДСК по сравнению с равновесной фазовой диаграммой, связанное с неравновесными условиями эксперимента. С использованием методики ДБА при 100 МПа по кривым нагрева установлены завышенные температуры солидуса на 18 и 16 °С и завышенные температуры ликвидуса на 25 и 11 °С для сплавов Al–4Zn и Al–9Zn соответственно при сравнении с аналогичными температурами равновесной фазовой диаграммы Al–Zn. В результате баротермической обработки (БТО) при температуре ~ 0.8 t_s в цикле с параметрами 100 МПа/460 °С/3 ч в сплавах происходит частичный распад твердого раствора с появлением частиц Zn в матрице алюминия, при этом в сплаве Al–9Zn концентрация частиц Zn больше на 76%. Предложена термодинамическая модель мотивированного внешним давлением распада твердого раствора Al<Zn>. Установлен преимущественно экспоненциальный характер распределения частиц Zn в алюминиевой матрице по размерам с эквивалентными диаметрами частиц в интервале 0.11–0.3 мкм. Обнаружено полное растворение цинка в исходном литом сплаве Al–4Zn, при этом для сплава Al–9Zn концентрация частиц цинка в исходном литом состоянии составляет 3.0×10^{11} см$^{-3}$. После БТО концентрация преципитатов при частичном распаде твердого раствора Al<Zn> достигает значений $2.5\text{x}10^{11}$ и 4.4×10^{11} см$^{-3}$ для Al–4Zn и Al–9Zn соответственно. Определены значения микротвердости для различных состояний сплавов с максимальными величинами 383±7 и 607±28 МПа для холоднодеформированных Al–4Zn и Al–9Zn соответственно. Пределы текучести и прочности, а также относительное удлинение сплавов в результате БТО+холодное деформирование имели значения: 106.5 МПа, 122.8 МПа, 14.8% (сплав Al–4Zn) и 174.9 МПа, 183 МПа, 13.2% (сплав Al–9Zn) с возможным повышением в результате искусственного старения.Показана возможность управления микроструктурой и свойствами цинксодержащих сплавов на основе алюминия при использовании БТО (горячего изостатического прессования).

Ключевые слова: дифференциальный баротермический анализ, баротермическая обработка (горячее изостатическое прессование), холодное деформирование, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X24010049, **EDN:** MIFIIQ

ВВЕДЕНИЕ

Равновесная фазовая диаграмма Al–Zn [1] обладает некоторыми важными особенностями. В частности, в ней отсутствуют интерметаллические соединения, а область твердых растворов цинка в алюминии (Al) достигает 33.5 ат.%, что позволяет в широких пределах варьировать содержание цинка в синтезируемых сплавах. Значительная часть высокопрочных сплавов на основе алюминия имеет C_{Zn} ~ 4 [2–10] и ~ 8 мас. % [11–14]. При изучении сплава Al–5.8Mg–4.5Zn–0.5Cu [2] для улучшения физико-механических свойств использовали упрочнение с образованием интерметаллида $Mg_{32}(AlZn)_{49}$. В качестве деформа-

ционной обработки применяли холодную прокатку, после чего проводили термическую обработку с образованием твердого раствора, еще раз деформировали и проводили двухстадийное искусственное старение. В результате получили увеличение твердости и предела прочности до $HV_{0.2}$≈186 и $\sigma_в$~ 550 МПа, предел текучести имел значение ~ 480 МПа.

В работе [3] в сплаве с C_{Zn}~ 5 мас. % проводили легирование следовыми количествами индия и эрбия, затем изменяли его микроструктуру термической обработкой при температурах до 615 °С [3]. Твердость сплава Al–5Zn–0.03In–1Er возрастала от *HV*=28.1 до *HV*=32.5 при увеличении времени термомеханической обработки до 32 ч. Эффект повышения твердости авторы [3] связывали с распределением эрбия вдоль границ зерен.

Сплавы в системе Al–Zn–Mg обладают достаточно высоким уровнем малоцикловой усталостной прочности. В сплаве Al–5Zn–2Mg (мас. %) изучали [4] процесс разрушения после термической обработки и холодного деформирования прокаткой. Упрочняющие выделения фазы $MgZn_2$ располагались в основном вдоль направления прокатки по границам зерен при преимущественной морфологии частиц в виде эллипсоидов. Малоцикловая усталость (4.22×10^6 циклов) составляла 127–210 МПа, при этом трещины распространялись вдоль направления прокатки.

Для сплава Al–5Zn–3Mg–2Cu применяли высокотемпературную термическую обработку с переводом материала в жидкотвердое состояние [5], при этом наблюдали увеличение среднего размера зерна. При температурах выше 635 °С ухудшалась округлость зерен ввиду их коалесценции и роста. Изучая микроструктуру, определяли оптимальные параметры надсолидусной термической обработки: выдержка при 615 °С в течение 32 мин, затем при 625 °С 16 мин. В результате получили пределы прочности 576 и 589 МПа при удлинении 9.5 и 11% для первого и второго вариантов надсолидусной термической обработки соответственно.

Влияние различных концентраций меди изучено для сплава Al–5Zn–2.6Mg в диапазоне $0.8 \leqslant C_{Cu} \leqslant 0.91$ мас. %. Скорость образования преципитатов и энергию активации процесса для 378, 393 и 408 K определяли по уравнению Аррениуса [6]. В процессе старения скорость процесса увеличивалась, а энергия активации уменьшалась от 25.7 до 15 кДж/моль. С увеличением содержания меди происходило увеличение количества и размеров вторичной фазы с примесью Fe и Mn, приводившее к образованию трещин и их распространению по границам зерен. Механические свойства сплава возрастали с увеличением содержания Cu, и для сплава с C_{Cu} = 0.91 мас. % значения предела текучести, предела прочности и относительного удлинения составили 444 МПа, 574 МПа и 10.6% соответственно.

Одним из возможных способов повышения эксплуатационных свойств цинксодержащих сплавов является легирование материала незначительным количеством олова ($C_{Sn} \leqslant 1$ мас. %) [7]. Введение олова в сплав позволило улучшить характеристики коррозионной стойкости и износостойкости.

С применением циклического старения (с приложением циклического механического напряжения при комнатной температуре) изучали распределение кластеров твердых растворов, образующихся в результате инжекции вакансий в материал [8]. Установлено, что циклическая механическая нагрузка приводит к увеличению пределов текучести и прочности [8].

Сплавы с повышенным (~ 8 мас. %) содержанием цинка [9–14] также относятся к высокопрочным материалам. Для оптимизации механических свойств листов из такого материала использовали термическую обработку [9], а для контроля максимальных значений механических свойств измеряли электропроводность.

Влияние обратной термической обработки, заключающейся в ускоренном нагреве до температуры выдержки, исследовали для сплава Al–8Zn–2Mg–2Cu в виде толстых (30 мм толщиной) листов [10]. В процессе медленного охлаждения после ускоренного нагрева преципитаты огрублялись в центре и на поверхности толстых листов. Более мелкие частицы наблюдались в об-

ластях, близких к поверхности. Отмечена повышенная однородность материала при ускоренном нагреве и высоких скоростях охлаждения. Предел прочности и трещиностойкость материала имели значения 619 МПа и 24.7 МПа $м^{1/2}$.

Сплав Al–8Zn–1Mg (мас. %) исследовали в процессе холодной прокатки при комнатной температуре [11]. В результате холодного деформирования получили значения пределов прочности и текучести 447 и 389 МПа соответственно при относительном удлинении 7.1%. Использование холодной прокатки позволило увеличить предел текучести на 227 МПа по сравнению со сплавом, термообработанным на твердый раствор. Обсуждается перспективность использования деформационных технологий для повышения механических свойств не слишком сложных тройных сплавов.

В [12] исследовали двойные сплавы Al–Zn с содержанием цинка $5 \leqslant C_{Zn} \leqslant 30$ мас. %. Для управления дисперсностью зерен использовали равноканальное угловое прессование (**РКУП**). С помощью этой методики удалось уменьшить размер зерен до ~ 500 нм. В процессе РКУП пересыщенный твердый раствор Al<Zn> распадался с образованием частиц Zn по границам зерен. При испытаниях на одноосное растяжение образцы с 30 мас. % Zn демонстрировали высокую и сверхвысокую пластичность с относительным удлинением до 35%. При снижении концентрации цинка до 5 и 10 мас. % пластичность существенно уменьшалась.

Одним из недостатков материалов с нанометровым размером зерен, полученных по методике РКУП, является термическая нестабильность микроструктуры, приводящая к росту зерен с повышением температуры. Для сплавов Al–8Zn и Al–8Zn–6Bi [13] использовали РКУП с 5-кратным проходом. При отжиге (200 °C) оба сплава демонстрировали достаточную термическую стабильность по сравнению с двойным сплавом Al–8Bi. Полученный эффект связывают с выделением нанометровых частиц цинка вдоль границ зерен.

В ходе РКУП двойного сплава Al–15Zn (мас. %) (10 проходов) получали материал, содержащий свободные алюминий и цинк. Алюминиевая матрица при этом содержала ~ 4 ат.% Zn, что значительно превосходит предел растворимости Zn в алюминии при комнатной температуре (~ 1 ат.%) [14]. Нанометровый диапазон размеров был характерен как для зерен алюминия (~ 510 нм), так и частиц Zn (~ 180 нм). Эффект значительного деформационного упрочнения в процессе РКУП сплавов системы Al–Zn наблюдали и в других материалах с повышенным до 30 мас. % содержанием цинка [15–23].

Из приведенных литературных данных следует, что основное внимание в исследованиях цинксодержащих сплавов уделяют тройным и более сложным системам. Цинк является компонентом алюминиевых сплавов с наиболее высокими физико-механическими характеристиками. В случае двойных сплавов применяют деформационные технологии, в некоторых случаях повышая пластичность до сверхпластичности. Вместе с тем, такая комбинация физических воздействий на двойные сплавы Al–Zn, как горячее изостатическое прессование и холодное пластическое деформирование, остается недостаточно изученной.

Цель работы – изучение эволюции микроструктуры и свойств двойных сплавов Al–4Zn и Al–8Zn в процессе проведения горячего изостатического прессования и холодного деформирования для оптимизации механических свойств цинксодержащих алюминиевых сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные бинарные сплавы синтезировали из исходных алюминия А99 (99,99) и цинка Ц1С (99,96) сплавлением в индукционной печи ППИ0,017 (РЭЛТЕК) в графитошамотном тигле с последующим литьем в металлический кокиль с формированием цилиндрических отливок диаметром 20 и длиной 120 мм.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (**ДСК**) при атмосферном давлении проводили на установке STA 449F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в токе аргона на образцах диаметром 5 и толщиной 1 мм со скоростями нагрева/охлаждения 7 °C /мин.

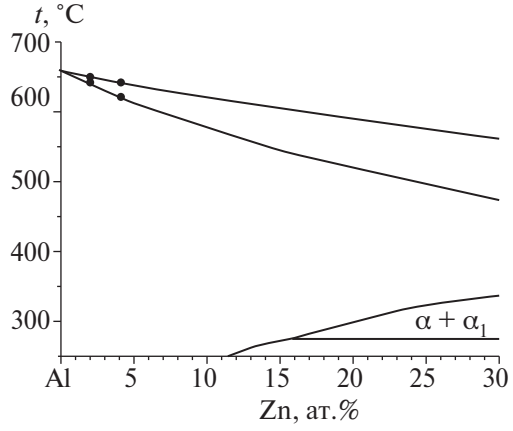


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы Al–Zn [1] с составами исследованных двойных сплавов (показаны температуры солидуса и ликвидуса для синтезированных сплавов).

Эти результаты использовали в качестве эталонных. Дифференциальный баротермический анализ (ДБА) реализовали с помощью ячейки ДТА, размещенной в сосуде высокого давления изостатического пресса HIRP 25/70-200-2000 (ABRA, Швейцария) в среде сжатого до ~ 100 МПа аргона при температуре плавления двойного сплава.

Баротермическую обработку (**БТО**) проводили на использовавшемся для ДБА изостатическом прессе. В циклах ДБА и БТО создавали стартовое давление аргона в сосуде высокого давления ~ 51 МПа, приводили в действие систему линейного подъема температуры, при этом на конечной стадии нагрева (вблизи температуры солидуса сплава для ДБА) давление в сосуде составляло ~ 100 МПа, а при проведении цикла БТО – ~90 МПа. Цикл БТО состоял из размещения литых образцов в сосуде высокого давления, стартовой компрессии аргона до 53 МПа и линейного нагрева до температуры 460±2 °C с одновременным повышением давления за счет роста температуры газа по уравнению Клапейрона–Менделеева

$$p = \frac{n}{V} RT, \qquad (1)$$

где p – давление, n – число молей газа, V – объем газа, R – газовая постоянная, T – температура.

Температуру БТО, равную 460 °C, устанавливали, учитывая результаты ДБА сплавов Al–Zn, в соответствии с которыми создавали условия термодинамически мотивированного растворения цинка в алюминии, происходившего при давлении ~ 90 МПа и температуре 460 °C.

Заготовки для шлифов отрезали на станке Discotom (Struers), поверхность для анализа готовили на шлифовально-полировальном станке TF 250 (Германия) с использованием алмазных паст с убывающей зернистостью, химическое травление не проводили.

Оптико-микроскопические изображения с увеличением до 1500 получали на металлографическом комплексе Leica DM 6M (Германия). Изображения с увеличенным разрешением и результаты по элементному анализу получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega Tescan 3 (Чехия), при этом изображения микроструктуры во вторичных электронах получали с ускоряющим напряжением 20 кВ

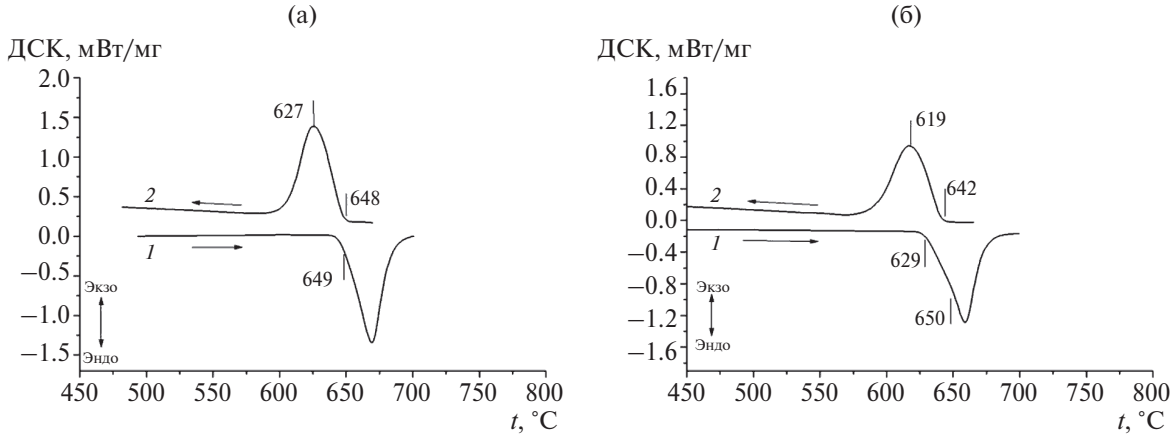


Рис. 2. ДСК-кривые плавления–кристаллизации при атмосферном давлении двойных сплавов Al–4Zn (а) и Al–9Zn (б): *1* – кривые нагрева, *2* – кривые охлаждения.

Таблица 1. Характеристические температуры сплавов, полученные по фазовой диаграмме Al–Zn и по кривым нагрева ДБА при 100 МПа

Сплав	Температура солидуса, °C			Температура ликвидуса, °C		
	фазовая диаграмма	ДБА	Δt	фазовая диаграмма	ДБА	Δt
Al–4Zn	641	659	+18	652	677	+25
Al–9Zn	622	638	+16	644	655	+11

Таблица 2. Характеристические температуры сплавов, полученные по фазовой диаграмме Al–Zn и по кривым охлаждения ДБА при 100 МПа

Сплав	Температура солидуса, °C			Температура ликвидуса, °C		
	фазовая диаграмма	ДБА	Δt	фазовая диаграмма	ДБА	Δt
Al–4Zn	641	643	+2	652	660	+8
Al–9Zn	622	637	+15	644	650	+6

и апертурой 30 мкм. Микротвердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере ПМТ-3М (ЛОМО, Россия) при нагрузке 1 Н в течение 15 с.

Пластическую деформацию сплавов после БТО проводили методом холодной прокатки в калибрах с использованием калибровки «Квадрат-Квадрат» на двухвалковом прокатном стане ДУО-300. Коэффициент вытяжки λ за один проход составлял 1.1–1.3. В результате прокатки из круга (в сечении) диаметром 20 мм был получен квадрат (в сечении) со стороной 9 мм. Истинная накопленная степень деформации при этом составила $\varepsilon = 1.35$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные сплавлением материалы после уточнения химического состава микрорентгеноспектральным анализом содержали 4.7 мас. % (2.02 ат.%) Zn и 9.3 мас. % (4.09 ат.%) Zn, что отражено на фазовой диаграмме (рис. 1). Далее эти сплавы именуются Al–4Zn и Al–9Zn.

При определении характеристических температур солидуса и ликвидуса сплавов проводили ДСК при атмосферном давлении в токе аргона со скоростью нагрева/охлаждения 7 °C/мин. Эти результаты использовали в дальнейшем в качестве опорных данных для ДБА. Фазовую диаграмму Al–Zn [1] использовали для определения равновесных температур солидуса и ликвидуса синтезированных сплавов.

Результаты ДСК сплавов приведены на рис. 2. Для сплава Al–4Zn на ДСК-кривых (рис. 2а) не идентифицировали тепловых эффектов, связанных с растворением/выделением цинка в алюминиевой матрице. Температура солидуса сплава превышала, по данным калориметрии, на 4 °C температуру, установленную из фазовой диаграммы, и составила 649 °C. По кривой нагрева установить температуру ликвидуса не представлялось возможным. Температуру ликвидуса устанавливали по кривой охлаждения (рис. 2а, кривая *2*). Ее значение, 648 °C, оказалось на 6 °C ниже значения, определенного из диаграммы состояния. Эти различия (+4 °C для нагрева, и –6 °C для охлаждения) связывали с отклонениями условий эксперимента от равновесных условий. По этой причине наблюдали пониженное значение температуры солидуса (627 °C) по данным ДСК по сравнению с 645 °C из фазовой диаграммы.

Значение температуры солидуса сплава Al–9Zn составило 629 °C, практически совпадающее со значением на фазовой диаграмме 630 °C. При этом на ДСК-кривой нагрева наблюдали перегиб, связанный с достижением температуры ликвидуса. По этим данным температура ликвидуса соста-

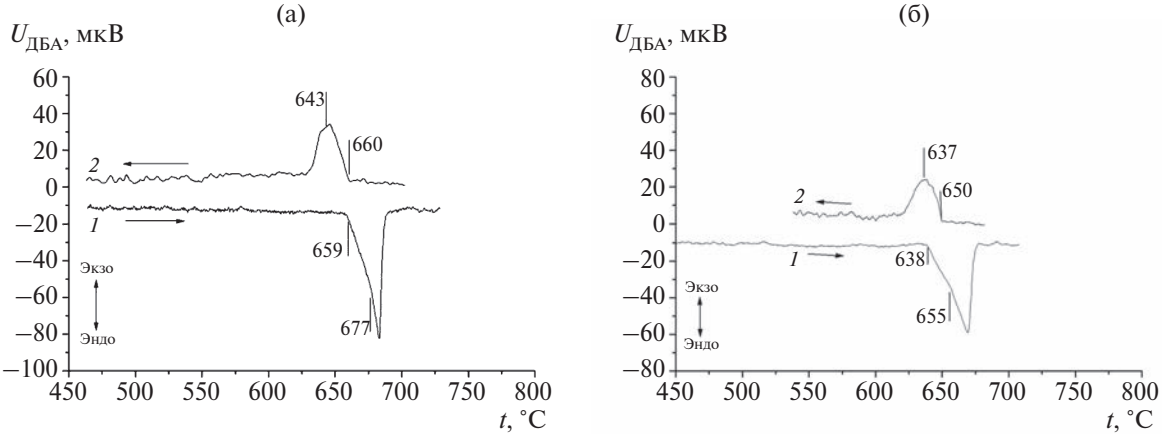


Рис. 3. ДБА-кривые плавления–кристаллизации при давлении 100 МПа двойных сплавов Al–4Zn (а) и Al–9Zn (б): *1* – кривые нагрева, *2* – кривые охлаждения.

вила 650 °С, что на 3 °С превышает значение из фазовой диаграммы. Тепловые эффекты при охлаждении (рис. 2б, кривая *2*) соответствовали более низким температурам: на 5 °С для ликвидуса и на 11 °С для солидуса, что определяется отклонением условий эксперимента от равновесных.

Для установления барического сдвига характеристических температур сплавов (солидуса и ликвидуса) проводили термографию процессов плавления/кристаллизации при давлении сжатого аргона ~ 100 МПа (рис. 3). Для сплава Al–4Zn по ДБА-кривой нагрева определили температуру солидуса, равную 659 °С, что на 14 °С превышает значение по данным ДСК при атмосферномдавлении,барическийкоэффициент 0.1–0.14 °С/МПа. Температура ликвидуса при 100 МПа увеличилась более заметно, ее значение достигало 677 °С (рис. 3а), что превосходит данные фазовой диаграммы на 25 °С, барический коэффициент 0.25 °С/МПа. Процесс кристаллизации (температура ликвидуса) начинается при переохлаждении 660 °С, что на 8 °С превышает температуру ликвидуса этого сплава согласно фазовой диаграмме и на 12 °С ниже температуры ликвидуса по ДСК-кривой.

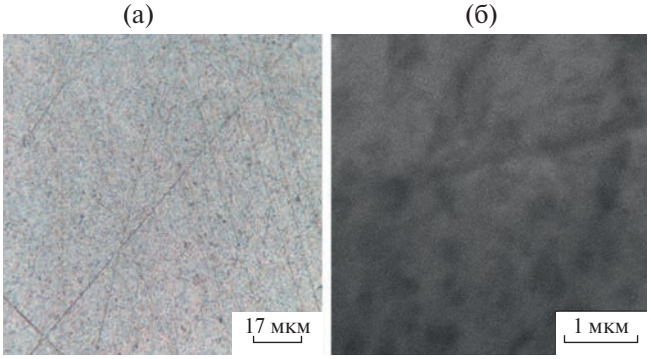


Рис. 4. Микроструктура исходного сплава Al–4Zn: ОМ (а) и СЭМ (б)

Для сплава Al–9Zn, в соответствии с ДБА-кривой нагрева (рис. 3б, кривая *1*), температура солидуса при давлении 100 МПа увеличивается на 9 °С по сравнению с результатами ДСК и на 16 °С относительно фазовой диаграммы. Температуру ликвидуса для этого сплава фиксировали при 655 °С, что на 5 °С выше по сравнению с ДСК и на 11 °С относительно фазовой диаграммы. Сплав при 100 МПа кристаллизовался с небольшим переохлаждением, начало затвердевания при 650 °С, а температуру солидуса идентифицировали при 637 °С (на 9 °С выше данных ДСК и на 15 °С выше температуры на фазовой диаграмме). Для ДБА-кривой нагрева барические коэффициенты относительно результатов ДСК имели значения 0.09 °С/МПа для температуры солидуса и 0.05 °С/МПа для температуры ликвидуса. По результатам ДБА можно констатировать, что тепловые эффекты в низкотемпературной области ниже температуры солидуса, связанные с твердофазными реакциями образования или распада твердого раствора Al<Zn>, отсутствуют. Обобщение полученных результатов приведено в табл. 1 и 2.

Снижение барического сдвига характеристических температур сплавов по ДБА-кривым охлаждения можно связать с эффектом переохлаждения, наблюдаемым как при ат-

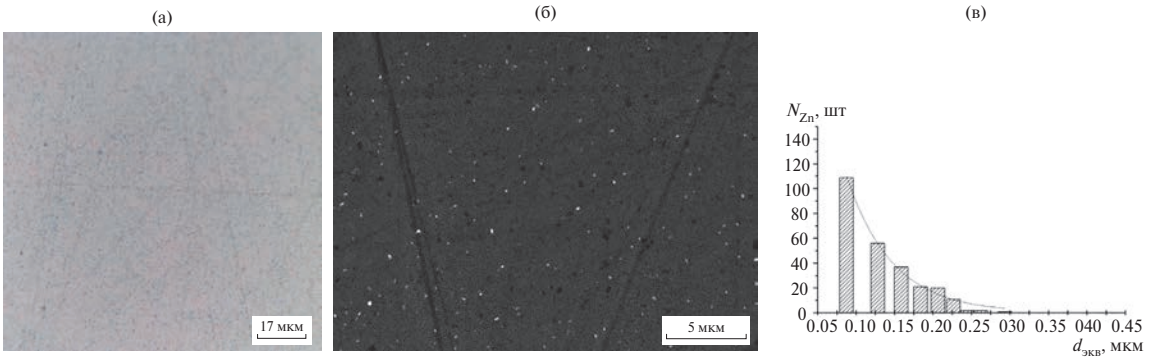


Рис. 5. Микроструктура исходного сплава Al–9Zn: ОМ (а) и СЭМ (б); гистограмма распределения частиц Zn по размерам (в).

мосферном, так и при повышенном давлениях.

Микроструктура исходного литого сплава Al–4Zn по изображениям с увеличением от 1500 (оптическая микроскопия (ОМ)) до 70000 (сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)) (рис. 4) показала отсутствие как микро-, так и наночастиц Zn в сплаве.

Пористость в синтезированных сплавах также отсутствовала, что можно связать с узкими интервалами кристаллизации в соответствии с фазовой диаграммой: 11 °C для сплава Al–4Zn и 22 °C для сплава Al–9Zn. По данным ОМ исходного литого сплава Al–9Zn (рис. 5а) частиц Zn на изображении не отметили, однако при использовании СЭМ установили наличие скоплений атомов цинка либо в виде сферических частиц, либо в виде зон Гинье-Престона, характерных для цинксодержащих сплавов [8–10]. Статистической обработкой изображения на рис. 5б (рис. 5в) для исходного сплава Al–9Zn установили средний эквивалентный диаметр Zn-частиц, равный 0.153 мкм, при объемной концентрации частиц 3.0×10^{11} см$^{-3}$.

БТО сплавов проводили при температуре ~ $0.8t_s$ (460 °C), давлении 90 МПа и времени экспозиции 3 ч (90 МПа/460 °C/3 ч). При изучении микроструктуры сплава Al–4Zn после БТО при указанных параметрах установили появление компактных частиц Zn со средним эквивалентным диаметром 0.16 мкм (рис. 6) с достаточно однородным распределением в алюминиевой матрице, с объемным содержанием $N_V^{Al-4Zn} = 6.9\times10^9$ см$^{-3}$. В соответствии с экспериментом, в процессе БТО при 90 МПа/460 °C/3 ч происходит частичный распад твердого раствора цинка в алюминии с образованием либо частиц Zn, либо зон Гинье-Престона. В микроструктуре сплава Al–9Zn после БТО установили наличие частиц Zn с увеличенной до 4.4×10^{11} см$^{-3}$ концентрацией (рис. 7).

Результаты статистической обработки СЭМ-изображений сплава Al–4Zn после БТО (рис. 6), а также сплава Al–9Zn исходного (рис. 5) и после БТО (рис. 7) позволяют определить экспоненциальный вид распре-

Таблица 3. Средний эквивалентный диаметр и объемная концентрация частиц цинка для различных состояний сплавов (ХД – холодная деформация)

Сплав	Состояние сплава	$d_{экв}$, мкм	C, $\times10^{11}$см$^{-3}$
Al–4Zn	Литой	–	–
	После БТО	0.16	2.5
	После БТО+ХД	0.14	0.4*
Al–9Zn	Литой	0.16	2.5
	После БТО	0.22	4.4
	После БТО+ХД	0.11	0.13*

* Неоднородное распределение, объемное содержание частиц получено для скоплений.

Таблица 4. Микротвердость сплавов Al–4Zn и Al–9Zn в различных состояниях (ХД – холодная деформация)

Сплав	Состояние сплава	*HV*, МПа
Al–4Zn	Литой	268 ± 17
	После БТО	251 ± 14
	После БТО+ХД	382 ± 7
Al–9Zn	Литой	448 ± 37
	После БТО	388 ± 10
	После БТО+ХД	607 ± 28

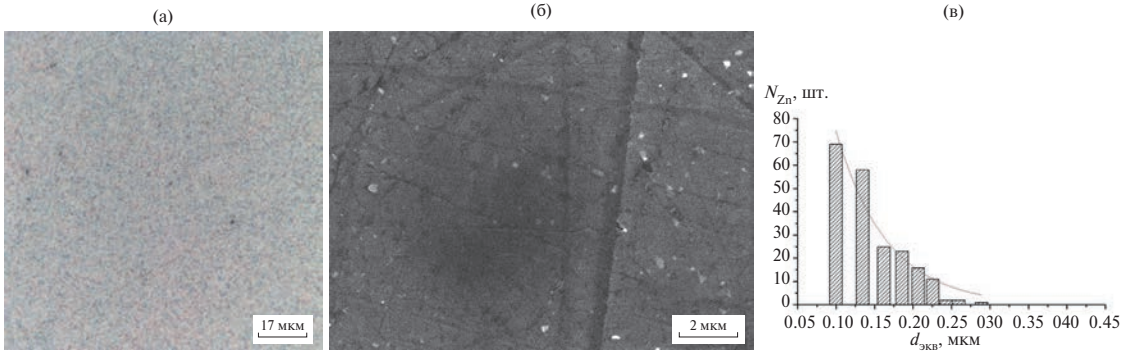


Рис. 6. Микроструктура (а, б) и гистограмма распределения частиц Zn по размерам (в) сплава Al–4Zn после БТО.

делений по размерам частиц цинка. Вместе с тем в исходном (после жидкофазного синтеза) сплаве Al–4Zn частиц цинка не наблюдали в результате полного растворения цинка в алюминии. После БТО в микроструктуре этого сплава фиксировали появление частиц цинка с распределением по размерам (рис. 6в), аппроксимируемым экспоненциальной зависимостью вида

$$N^{\text{БТО}}_{\text{Al–4Zn}} = 3.4\times10^{2}\,\text{e}^{-15.2d_{\text{экв}}}. \quad (2)$$

В исходном сплаве Al–9Zn распределение по размерам (рис. 5) частиц цинка аппроксимировалось выражением

$$N^{\text{исх}}_{\text{Al–9Zn}} = 4.8\times10^{2}\,\text{e}^{-16.7d_{\text{экв}}}. \quad (3)$$

После БТО (рис. 7в) аппроксимирующее выражение сплава Al–9Zn несколько изменялось

$$N^{\text{БТО}}_{\text{Al–9Zn}} = 3.4\times10^{3}\,\text{e}^{-20d_{\text{экв}}}. \quad (4)$$

В выражениях (2)—(4) $d_{\text{экв}}$ (мкм) – эквивалентный диаметр частиц цинка.

Следует отметить, что эквивалентный диаметр частиц цинка порядка 100–300 нм, возможно в виде зон Гинье-Престона, характерен для цинксодержащих двойных и более сложных сплавов [8–10].

При экспоненциальном характере распределения частиц цинка по размерам средний эквивалентный диаметр частиц и их объемное содержание для обоих сплавов в различных состояниях приведены в табл. 3. Из приведенных в табл. 3 результатов следует, что БТО сплава Al–4Zn приводит к распаду твердого раствора Al<Zn> и появлению частиц Zn нанометрового диапазона в алюминиевой матрице. В сплаве с повышенным содержанием цинка вследствие БТО также происходит распад твердого раствора и выделяется дополнительное количество преципитатов цинка. С учетом того, что плотность твердого раствора цинка в алюминии незначительно отличается от плотности чистого алюминия (2.7 г/см^3), а плотность цинка составляет 7.2 г/см^3, можно предположить термодинамически обоснованный в

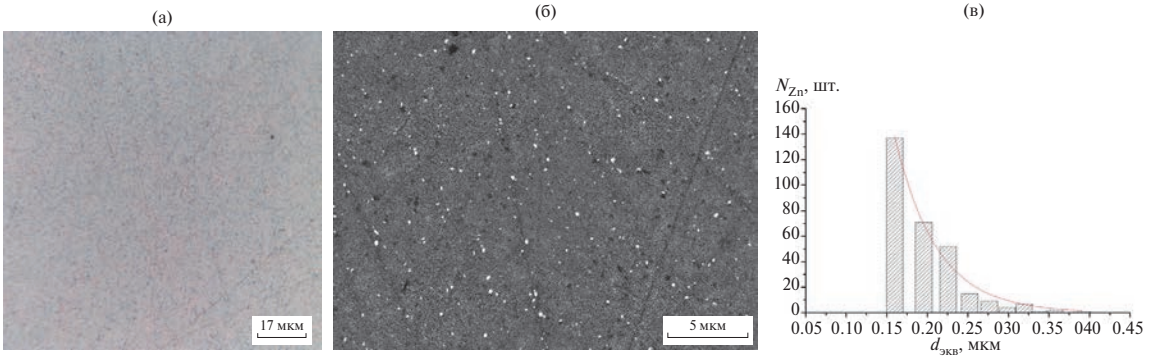


Рис. 7. Микроструктура (а, б) и гистограмма распределения частиц Zn по размерам (в) сплава Al–9Zn после БТО (90 МПа/460 °С/3 ч): а – ОМ, б – СЭМ.

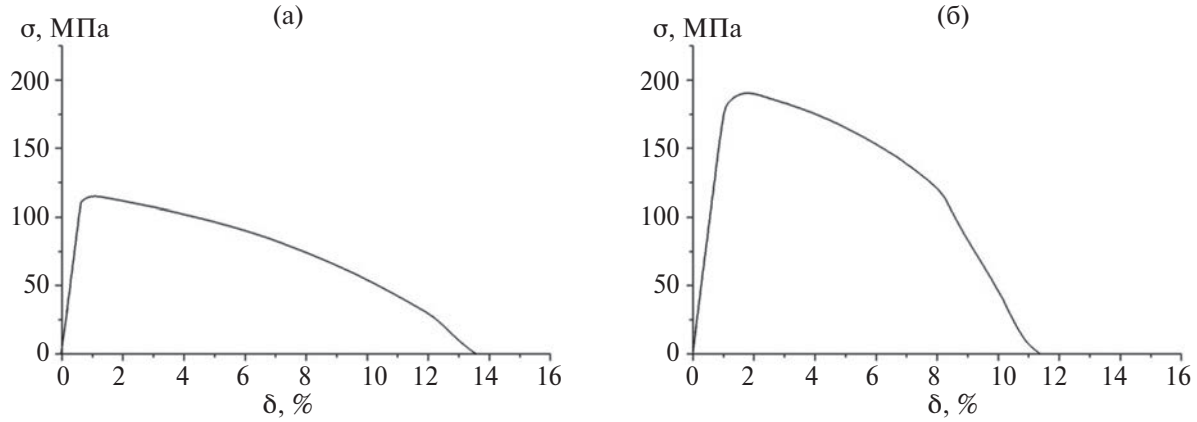


Рис. 8. Типичные кривые σ = f(δ) для двойных сплавов Al–4Zn (а) и Al–9Zn (б) после БТО (90 МПа/460 °С/3 ч) и пластического деформирования.

условиях приложенного высокого давления процесс распада твердого раствора Al<Zn>.

Холодное деформирование прокатом обоих сплавов приводило к формированию неоднородного распределения части цинка в алюминиевой матрице при уменьшении среднего эквивалентного диаметра частиц и концентрации частиц в скоплениях, что является следствием частичного перехода цинка в твердый раствор на основе алюминия.

Результаты определения микротвердости по Виккерсу для сплавов в различных состояниях приведены в табл. 4.

Проведение БТО для обоих сплавов понижает микротвердость по Виккерсу в связи со снижением степени легирования твердого раствора Al<Zn> (по результатам табл. 3) при его распаде в соответствии с термодинамическим принципом предпочтительного существования фаз с максимальной плотностью в условиях всестороннего давления в процессе БТО. После холодного деформирования в результате деформационного упрочнения микротвердость сплавов существенно возрастала, не достигая максимальных значений, характерных для более сложных цинксодержащих сплавов. Возрастание микротвердости частично объясняется образованием твердого раствора с повышением концентрации цинка в алюминии.

Для оценки механических свойств обоих сплавов проводили испытания на одноосное растяжение образцов после БТО + холодное деформирование. Для сплава с повышенным содержанием цинка зафиксировано увеличение пределов текучести и прочности (рис. 8). Значения пределов текучести, прочности и относительного удлинения составили для сплава Al–4Zn 106.5 МПа, 122.8 МПа и 14.8% соответственно, а для сплава Al–9Zn – 174.9 МПа, 183.3 МПа и 13.2% соответственно. Отметим, что абсолютные значения механических свойств уступают характеристикам более сложных цинксодержащих сплавов. Некоторого повышения механических свойств двойных сплавов можно ожидать при проведении процессов старения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена ДСК при атмосферном давлении и ДБА при ~ 100 МПа в области температуры плавления сплавов Al–4Zn и Al–9Zn. Установлено некоторое повышение температуры солидуса сплавов в случае ДСК по сравнению с равновесной фазовой диаграммой, связанное с неравновесными условиями эксперимента. В случае ДБА при 100 МПа по кривым нагрева установлено повышение температуры солидуса на 18 и 16 °С и повышение температуры ликвидуса на 25 и 11 °С для сплавов Al–4Zn и Al–9Zn соответственно при сравнении с аналогичными температурами равновесной фазовой диаграммы Al–Zn.

В результате БТО при температуре ~ 0.8 t_s в цикле с параметрами 100 МПа/460 °С/3 ч в сплавах происходит частичный распад твердого раствора с появлением частиц Zn в матрице алюминия, при этом в сплаве Al–9Zn

концентрация частиц Zn выше на 76%. Предложена термодинамическая модель мотивированного внешним давлением распада твердого раствора Al<Zn>. Установлены количественные характеристики частиц цинка в алюминиевой матрице при экспоненциальном в основном характере их распределения по размерам с эквивалентными диаметрами частиц в интервале 0.11–0.3 мкм. Установлено полное растворение цинка в исходном литом сплаве Al–4Zn, а после БТО концентрация преципитатов при частичном распаде твердого раствора Al<Zn> достигает значений 2.5×10^{11} и 4.4×10^{11} см$^{-3}$ для Al–4Zn и Al–9Zn соответственно.

Установлены значения микротвердости для различных состояний сплавов, с максимальными величинами 383±7 и 607±28 МПа для холоднодеформированных Al–4Zn и Al–9Zn соответственно. Пределы текучести и прочности, а также относительное удлинение сплавов после БТО+холодное деформирование имели значения: 106.5 МПа, 122.8 МПа, 14.8% (сплав Al–4Zn) и 174.9 МПа, 183 МПа, 13.2% (сплав Al–9Zn) с возможным повышением свойств в результате искусственного старения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-01176-23-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник /Под ред. Лякишева Н.П. Т. 1–4. М.: Машиностроение, 1996.
2. *Tao K., Xu J., Zhang D., Zhang A., Su G., Zhang J.* Effect of Final Thermomechanical Treatment on the Mechanical Properties and Microstructure of T Phase Hardened Al-5.8Mg-4.5Zn-0.5Cu Alloy // Materials. 2023. V. 16. P. 3062. https://doi.org/10.3390/ma16083062
3. *Cui J., Tang Z., Yu M., Hu J., Chen X., Xu Z., Zeng J.* Effect of Heat Treatment on Microstructural Evolution and Microhardness Change of Al-5Zn-0.03In-1Er Alloy // Metals. 2022. V. 12. P. 370. https://doi.org/10.3390/met12030370
4. *Yang S.L., Xu C., Lin Q.L., Ding B.* Investigation on Microstructure and Fatigue Behavior of Al-5Zn-2Mg High Strength Aluminum Alloy with T5 Heat Treatment // Phys. Procedia. 2013. V. 50. P. 19–24.
5. *Tao J. Q., Zhao G. Z., Huang Z. W., Li M., Xing Z. H.* Investigation on the Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Semi-solid Al-5Zn-3Mg-2Cu Alloy Based on Recrystallization and Partial Remelting // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 770 P. 012011. https://doi.org/10.1088/1757-899X/770/1/012011
6. *Tian A., Sun L., Deng Y., Yuan M.* Study of the Precipitation Kinetics, Microstructures, and Mechanical Properties of Al-Zn-Mg-xCu Alloys // Metals. 2022. V. 12. P. 1610. https://doi.org/10.3390/met12101610
7. *Sadawy M., Metwally H., Abd El-Aziz H., Adbelkarim A., Mohrez W., Mashaal H., Kandil A.* The Role of Sn on Microstructure, Wear and Corrosion Properties of Al-5Zn-2.5Mg-1.6Cu-xSn Alloy // Mater. Res. Express. 2022. V. 9. P. 096507. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac8cd2
8. *Shah S., Thronsen E., Hatzoglou C., Wenner S., Marioara C., Holmestad R., Holmedal B.* Effect of Cyclic Ageing on the Early-Stage Clustering in Al–Zn–Mg(-Cu) Alloys // Mater. Sci. Eng., A. 2022. V. 846. P. 143280. https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143280
9. *Kumar V.A., Bhat R.R., Sharma R.C.* Age Hardening Behavior in Al-8Zn-2Mg-2Cu Wrought Aluminum Alloy // Mater. Sci. Forum. 2012. V. 710. P. 527–532. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.710.527
10. *Wu C., Feng D., Ren J., Zang Q., Li J., Liu S., Zhang X.* Effect of Non-Isothermal Retrogression and Re-Ageing on Through-Thickness Homogeneity of Microstructure and Properties of Al-8Zn-2Mg-2Cu Alloy Thick Plate // J. Cent. South Univ. 2022. V. 29 P. 960–972. https://doi.org/10.1007/s11771-022-4960-6
11. *Zhang Q., Wu Y., Li T., Qiu C., Wang S., Fan F., Teng H., Liu C.. Liu H., Ma A., Jiang J.* Sig-

nificant Enhancement in Tensile Strength of Room-Temperature Rolled Al–8Zn–1Mg Alloy Induced by Profuse Microbands // Mater. Sci. Eng., A. 2022. V. 861(8). P. 144359. https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.144359

12. *Bobruk E.V., Sauvage X., Enikeev N.A., Straumal B.B., Valiev R.Z.* Mechanical Behavior of Ultrafine-Grained Al-5Zn, Al-10Zn, Al-30Zn Alloys // Rev. Adv. Mater. Sci. 2015. V. 43. P. 45–51.
13. *Jia H., Piao Y., Zhu K., Yin C., Zhou W., Li F., Zha M.* Thermal Stability and Mechanical Properties of Al-Zn and Al-Bi-Zn Alloys Deformed by ECAP // Metals. 2021. V. 11. P. 2043. https://doi.org/10.3390/met11122043
14. *Song Z., Niu R., Cui X., Bobruk E. V., Murashkin Yu. M., Enikeev N. A. Gu J., Song M., Bhatia V., Ringer S.P., Valiev R.Z., Liao X.* Mechanism of Room-Temperature Superplasticity in Ultrafine-Grained Al–Zn Alloys // Acta Mater. 2023. V. 246. P. 118671. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118671
15. *Xiao J.J., Liu C.Y., Cao K.* Effects of Cold Rolling on the Microstructure and Mechanical Properties of High-Zn-Content Al-Zn-Mg-Sc Alloys // J. Mater. Eng. Perform. 2023. March. https://doi.org/10.1007/s11665-023-08046-6
16. *Ahmed A.Q., Ugi D., Lendvai J., Murashkin M.Yu., Bobruk E.V., Valiev R.Z., Chinh N.Q.* Effect of Zn Content on Microstructure Evolution in Al–Zn Alloys Processed by HighPressure Torsion // J. Mater. Res. 2023. V. 38. P. 3602–3612. https://doi.org/10.1557/s43578-023-01088-5
17. *Remsak K., Boczkal S., Limanówka K., Płonka B., Zyłka K., Wegrzyn M., Lesniak D.* Effects of Zn, Mg, and Cu Content on the Properties and Microstructure of Extrusion-Welded Al–Zn–Mg–Cu Alloys // Materials. 2023. V. 16. № 19. P. 6429. https://doi.org/10.3390/ma16196429
18. *Alhamidi A.A., Edalati K., Horita Z., Hirosawa S., Matsuda K., Terada D.* Softening by Severe Plastic Deformation and Hardening by Annealing of Aluminum–Zinc Alloy: Significance of Elemental and Spinodal Decompositions // Mater. Sci. Eng., A. 2014. V. 610. P. 17–27. https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.05.026
19. *Mazilkin A.A., Straumal B.B., Rabkin E., Baretzky B., Enders S., Protasova S.G., Kogtenkova O.A., Valiev R. Z.* Softening of Nanostructured Al–Zn and Al–Mg Alloys after Severe Plastic Deformation // Acta Mater. 2006. V. 54. № 15. P. 3933–3939. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.04.025
20. *Borodachenkova M., Barlat F., Wen W., Bastos A., Grácio J.J.* A Microstructure-Based Model for Describing the Material Properties of Al–Zn Alloys during High Pressure Torsion // Int. J. Plast. 2015. V. 68. P. 150–163. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2014.01.009
21. *Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V., Valiev R.Z, Kogtenkova O.A.* Gradual Softening of Al–Zn Alloys during High-Pressure Torsion // Mater. Lett. 2012. V. 84. P. 63–65. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026
22. *Song Z., Niu R., Cui X., Bobruk E. V., Murashkin M. Yu., Enikeev N., Gu J., Song M., Bhatia V., Ringer S. P., Valiev R.Z., Liao X.* Mechanism of Room-Temperature Superplasticity in Ultrafine-Grained Al–Zn Alloys // Acta Mater. 2023. V. 246. P. 118671. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118671
23. *Valiev R. Z., Murashkin M. Yu., Kilmametov A. R., Straumal B., Chinh N. Q., Langdon T. G.* Unusual Super-Ductility at Room Temperature in an Ultrafine-Grained Aluminum Alloy // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 4718–4724. https://doi.org/10.1007/s10853-010-4588-z

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 36–42

УДК 546.821; 621.793

СИНТЕЗ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ СЛОЕВ НА БИОАКТИВНЫХ КОМПОЗИТАХ TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO И TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3

© 2024 г. В. А. Ткачук*, Е. С. Лютова, Л. П. Борило, Л. Н. Спивакова, А. А. Бузаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, пр. Ленина, 36

**e-mail: tk_valeria@bk.ru*

Поступила в редакцию 21.08.2023 г.
После доработки 10.01.2024 г.
Принята к публикации 10.01.2024 г.

В работе установлены свойства карбоксильного ионита с дивинилбензольной матрицей по отношению к ионам кальция и лантана(III). Золь–гель-методом получены композиты TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO и TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3 на основе катионита «Токем-250». Выявлены особенности фазообразования и физико-химических свойств полученных материалов. Установлено, что на поверхности материалов TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO и TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3 в жидкости, имитирующей внутреннюю среду организма человека, способен образовываться кальций-фосфатный слой.

Ключевые слова: кальций-фосфатный слой, биоматериалы, золь–гель-синтез, композиционные материалы

DOI: 10.31857/S0002337X24010052, **EDN:** MIDDHA

ВВЕДЕНИЕ

Для человеческого организма характерна способность к быстрой регенерации тканей и органов, нарушенных вследствие заболеваний или травм [1]. Однако существуют ткани, которые не могут восстанавливаться самостоятельно по различным причинам, возможно, это связано с низкой скоростью регенерации ткани или с большим размером области, нуждающейся в восстановлении. В связи с этим возникает необходимость в разработке материалов для тканевой инженерии и медицины [2,3], которые могли бы заменить естественные трансплантаты.

Биосовместимость и биоактивность являются ключевыми требованиями при создании биоматериала [4,5]. В современных хирургических методах существует большой выбор имплантатов, включая материалы на основе сплавов металлов, кальций-фосфатную керамику и костные трансплантаты [6].

Наиболее перспективными материалами для восстановления костных тканей являются кальций-фосфатные покрытия (на основе оксидов CaO, SiO_2, P_2O_5, Na_2O), такие биоматериалы способны к костному срастанию за счет образования кальций-фосфатного слоя, состав и структура которого идентичны минеральному составу кости [7,8]. Для улучшения характеристик материала необходимо модифицирование кальций-фосфатных покрытий различными оксидами, например, TiO_2. Известно, что TiO_2 улучшает химическую стойкость, повышает модуль упругости покрытий [9,10].

Добавка лантана в биоматериал используется в основном благодаря его естественным антикоагулянтным эффектам и высокой устойчивости к свертыванию крови [11]. Считается, что лантан влияет на различные стадии процесса свертывания крови, ингибирование метаболизма ионов Ca^{2+} и исключение ионов Ca^{2+} из систем с одним или несколькими белковыми факторами свертывания [12]. Помимо антикоагулянтного действия, лантан характеризуется умерен-

Таблица 1. Полная и сорбционная емкость по ионам Ca^{2+} и La^{3+}, влагосодержание катионита «Токем-250»

Катион	ПОЕ, ммоль-экв/г	СЕ, ммоль-экв/г	Влагосодержание, %
Ca^{2+}	10.25 ± 0.27	8.60 ± 0.08	54.0 ± 0.5
La^{3+}	10.25 ± 0.27	3,04 ± 0.08	54.0 ± 0.5

ным противовоспалительным антисептическим действием, так как его ионы имеют тесное сродство к фосфолипидам и стабилизируют активность клеточных мембран, что положительно сказывается на свойствах биоматериалов, содержащих лантан [13].

Одним из эффективных способов ускорения процесса заживления костных тканей является использование в составе имплантатов ионообменных смол [14]. Такие смолы эффективно улавливают ионы кальция, магния, фосфора и других элементов, стимулирующих процесс остеоинтеграции [15,16].

Целью данной работы было исследование кинетики образования кальций-фосфатного слоя в растворе SBF на поверхности композиционных биоактивных материалов TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO и TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиционные материалы представляют собой сферические гранулы. Для придания материалам объемной формы в качестве матрицы использовали акрил-дивинлбензольный катионит марки «Токем-250» (ООО «НПО Токем») со средним размером зерна 0.4–0.6 мм). Выбор катионита был основан на его высокой селективности к ионам кальция и лантана. Значения полной обменной емкости (**ПОЕ**) и сорбционной емкости по отношению к Ca^{2+} и La^{3+} были рассчитаны экспериментально и представлены в табл. 1. По полученным значениям можно сказать, что катионит «Токем-250» обладает большей сорбционной емкостью к ионам кальция по сравнению с ионами лантана(III), что связано с размерами ионов. В работе [17] установлено, что внутренняя часть катионита «Токем-250» представлена сорбированным оксидом кальция в материале TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO и оксидом лантана(III) в материале TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3. Ионы Ca^{2+} и La^{3+} были сорбированы внутрь катионита из насыщенных растворов солей $Ca(NO_3)_2$ («ч.д.а.», ООО «Компонент-Реактив») и $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ («ч.д.а.», ООО «Компонент-Реактив») соответственно. Поверхность катионита покрыта пленкой состава TiO_2–SiO_2–P_2O_5 с массовым содержанием оксидов 65, 30, 3 мас. % соответственно. Пленку получали методом погружения катионита в агрегативно-стабильный золь на 1 сут. После этого образцы высушивали при 60 °C в течение 1 ч и проводили ступенчатую термическую обработку при 150, 250, 350 °C в течение 30 мин на каждой ступени, при 600 °C в течение 6 ч для образца TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO и 150, 250, 350 °C в течение 30 мин для каждой температуры, через 24 ч при 550 °C в течение 4 ч для образца TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3 и при 800 °C 1 ч для обоих образцов. Для получения золя использовали ортофосфорную кислоту («ос.ч.», ООО «СГС Хим»), тетраэтоксисилан («ос.ч.», АО «Экос-1»), тетрабутоксититан («ос.ч.», Acros Organics BVBA), бутиловый спирт («х.ч.», АО «Экос-1»). Концентрация основных компонентов в растворе составляла 0.1 моль/л.

Термический анализ проводили на анализаторе NETSCH STA 449 C в диапазоне температур 20–1000 °C со скоростью нагрева

Таблица 2. Значения энергий активации сферических композитов по данным термического анализа

Температура эффекта, °C	Энергия активации, кДж/моль	Температура эффекта, °C	Энергия активации, кДж/моль
TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3		TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO	
376.1	155.0	87.7	35.04
424.3	222.0	385.1	161.9
491.8	124.0	466.4	462.8
754.4	409.0	713.3	419.2

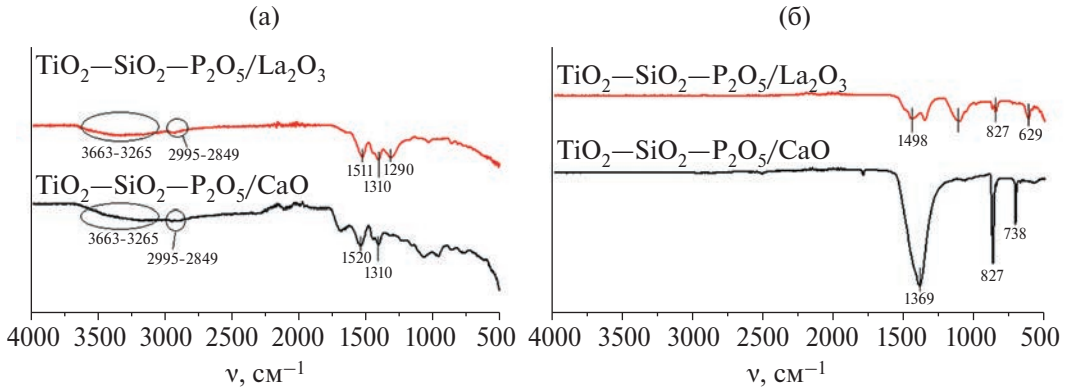


Рис. 1. ИК-спектры образцов после сушки при 60 °С (а), после отжига при 600 °С (б).

10 °С/мин на воздухе. Инфракрасные спектры порошков были получены с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific) в области 400–4000 см$^{-1}$. Рентгенофазовый анализ, проводился на дифрактометре XRD-6000 (излучение CuK_α 1.5406 Å в интервале 2θ = 0°–90°, шаг 2 град/мин) с использованием баз данных PCPDFWIN.

Структуру и химический состав образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-3000 (Thermo Fisher Scientific) с приставкой ShiftED 3000 для микрорентгеноспектрального анализа.

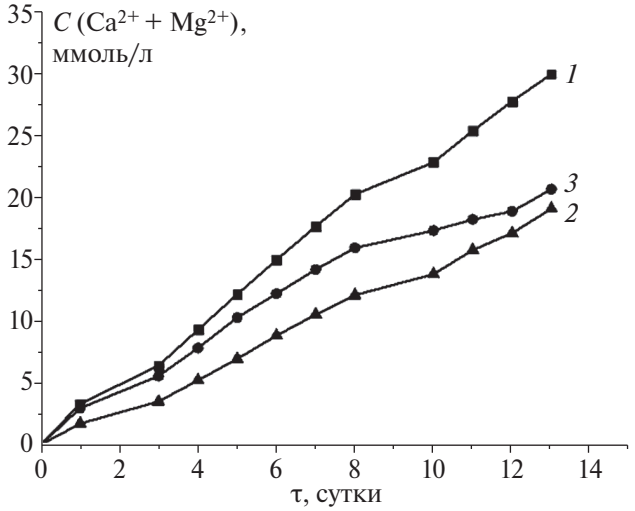


Рис. 2. График накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности образцов после погружения в SBF-раствор: *1* – образец TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO, *2* – образец TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3, *3* – образец с соотношением TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO : TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3 = 1 : 1.

Исследования биологических свойств материалов проводили с использованием методики, предложенной Кокубо, в растворе, моделирующем биологическую жидкость (SBF-раствор, Simulated Body Fluid) [18]. Сферические материалы выдерживали в SBF-растворе при 37 °С в течение 14 сут с ежедневным обновлением раствора. Концентрацию ионов кальция и магния в растворе после погружения определяли методом трилонометрического титрования.

Коэффициент накопления ионов на поверхности рассчитывали по формуле $\frac{\Delta C\left(Ca^{2+} + Mg^{2+}\right)}{\tau}$, где ΔC $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ – общее изменение концентрации в течение временного интервала τ (в днях) [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам термического анализа, формирование исследуемых материалов в ходе термической обработки происходит в три стадии для образца TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO и в две стадии для образца TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3. Для каждой стадии методом Метцгера–Горовица были рассчитаны энергии активации и порядок реакции (табл. 2).

При t < 150 °С для образца TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO происходят процессы, связанные с удалением воды и остатков растворителя. Физическую природу процесса подтверждает низкое значение энергии активации.

В интервале от 300 до 500 °С наблюдаются экзотермические эффекты: при температурах 424.3 и 491.8 °С для сферического компо-

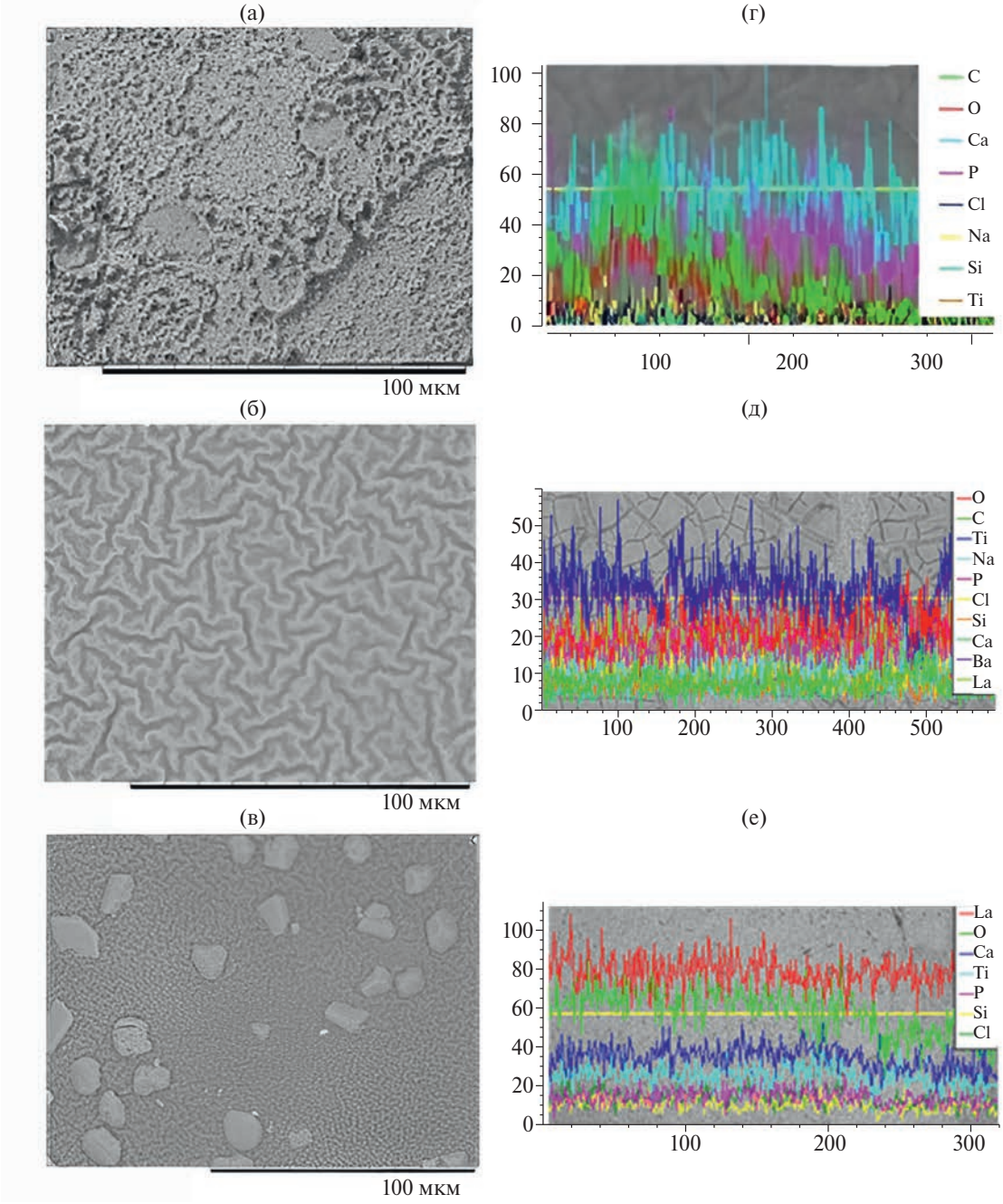


Рис. 3. Микрофотографии образцов (а–в) и распределение элементов по линии (г–е) после погружения в SBF-раствор на 14 сут: а, г – образец TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO; б, д – образец TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3; в, е – образец с соотношением TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO : TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3 = 1 : 1.

зита TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3; при температурах 385.1 и 466.5 °C для TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO. В этом интервале температур происходят удаление органической матрицы катионита, разложение этокси- и бутоксигрупп.

Стадия в области температур от 500 до 1000 °C характеризуется эндотермическим эффектом при 713.3 и 754 °C для образцов TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO и TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3 соответственно. На данной стадии происходит переход от аморфной к кристаллической структуре образцов. Изменение массы составило 18.3 и 10.1% для образцов TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO и TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3 соответственно.

На рис. 1 представлены ИК-спектры образцов TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO и TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3. Выше 60 °C на спектрах фикси-

Таблица 3. Коэффициент накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в образцах (k, ммоль/л)

Образец	*k* (0–3 сут)	*k* (4–8 сут)	*k* (9–14 сут)
Ca	1.12	1.28	0.87
La	1.06	1.18	0.75
Ca/La	1.09	1.22	0.5

руется полоса поглощения с максимумами 3265–3475 и 3663 $см^{-1}$, характеризующая присутствие ОН-групп, для $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO$ и $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3$ соответственно. Для обоих образцов наблюдаются деформационные колебания ОН-групп в области 1290–1310 $см^{-1}$, полоса в области 2995–2849 $см^{-1}$ характерна для связей С–Н, колебания в области 1597.3–1511.43 $см^{-1}$ характерны для бензольного кольца. Увеличение температуры обработки способствует удалению органических компонентов и образованию кристаллических фаз. После отжига при 800 °С в обеих системах фиксируются валентные колебания Ti–O(H)–Ti, δ(Si–O–Si) в областях 1498–1369 и 827–886 $см^{-1}$ соответственно. Валентные колебания Ti–O октаэдра TiO_6 наблюдаются при 738 $см^{-1}$, валентные колебания La–O подтверждаются полосой при 629 $см^{-1}$ для $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3$.

Формирование кристаллических фаз происходит при 800 °С. По результатам рентгенофазового анализа, в обоих образцах фиксируются фазы TiO_2 и SiO_2. Диоксид титана представлен в модификации рутила, который упрочняет образовавшийся материал. На поверхности материала атомы титана и кремния являются активными центрами, на которых начинается процесс образования апатитоподобного слоя. Кроме диоксида титана и диоксида кремния, композит $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO$ содержит фазу CaO, $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3$ – фазу La_2O_3. Согласно [20], фаза La_2O_3 в составе композита не обладает токсичным действием и повышает пролиферацию эндотелиальных клеток, а также других важных типов клеток, таких как фибробласты, что приводит к ускорению процесса восстановления тканей.

Для оценки влияния оксида лантана на процесс образования на поверхности композиционных материалов кальций-фосфатного слоя исследовали скорость осаждения ионов кальция и магния из SBF-раствора на поверхность следующих образцов: *1* – $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO$; *2* – $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3$; *3* – $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO$: $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3$ с весовым соотношением 1 : 1. Кривые осаждения ионов кальция и магния представлены на рис. 2. Для всех образцов осаждение идет в три стадии. В табл. 3 представлены коэффициенты накопления ионов кальция и магния на поверхности.

На первой стадии (до 3 сут) происходят миграция щелочных и щелочноземельных ионов из раствора на поверхность материала и взаимодействие с активными центрами на поверхности материала, в качестве которых выступают атомы титана и кремния [21]. На второй стадии (4–8 сут) происходит осаждение ионов кальция и магния с сопутствующими ионами. На этой стадии для всех образцов наблюдается наибольшая скорость осаждения ионов. Это объясняется тем, что ионы кальция, присутствующие в образце, также могут выступать в качестве активных центров. На третьей стадии (после 8 сут) осажденные ионы стабилизируются и образуют апатитоподобный слой [21]. Результаты исследования показали, что осаждение ионов кальция и магния идет менее интенсивно для композитов, содержащих только оксид лантана.

Изучение морфологии поверхности до и после погружения в SBF-раствор показало, что все образцы способны образовывать кальций-фосфатный слой на своей поверхности. Микрофотографии образцов и распределение элементов по поверхности представлены на рис. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены композиты $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO$ и $TiO_2–SiO_2–P_2O_5/La_2O_3$ на основе катионита «Токем-250». Методами термического анализа и ИК-спектроскопии изучены процессы, происходящие при формировании материалов. Показана принципиальная возможность образования кальций-фосфатной фазы на поверхности лантансодержащих композитов.

Исследование кинетики образования кальций-фосфатного слоя показало, что добавка оксида лантана уменьшает скорость осаждения ионов кальция и магния на поверхности материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chen F.M., Liu X.* Advancing Biomaterials of Human Origin for Tissue Engineering // Prog. Polym. Sci. 2016. V. 1. P. 86–168. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.02.004
2. *Iismaa S.E., Kaidonis X., Nicks A.M., Bogush N., Kikichi K. et al.* Comparative Regenerative Mechanisms across Different Mammalian Tissues // NPJ Regen Med. 2018. V. 3. № 1. P. 1–20. https://doi.org/10.1038/s41536-018-0044-5
3. *Williams D. F.* Challenges with the Development of Biomaterials for Sustainable Tissue Engineering // Front. Bioeng. Biotechnol. 2019. V. 7. P. 127–137. https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00127
4. *Martin I., Miot S., Barbero A., Jakob M., Wendt D.* Osteochondral Tissue Engineering // J. Biomech. 2007. V. 40. № 4. P. 750–765. https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2006.03.008.
5. *Wasyleczko M., Sikorska W., Chwojnowski A.* Review of Synthetic and Hybrid Scaffolds in Cartilage Tissue Engineering // Membranes. 2020. V. 10. P. 348. https://doi.org/10.3390/membranes10110348
6. *Rezwan K., Chen Q.Z., Blaker J.J., Boccaccin A.R.* Biodegradable and Bioactive Porous Polymer/Inorganic Composite Scaffolds for Bone Tissue Engineering // Biomaterials. 2006. № 27. P. 3413–3431. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.039
7. *Denry I., Kuhn L.T.* Design and Characterization of Calcium Phosphate Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering // Dent. Mater. 2016. V. 32. № 1. P. 43–53. https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.008
8. *Tavoni M., Dapporto M., Tampieri A., Sprio S.* Bioactive Calcium Phosphate-Based Composites for Bone Regeneration // J. Compos. Sci. 2021. V. 5. № 9. P. 227. https://doi.org/10.3390/jcs5090227
9. *Erceg I., Selmani A., Gajović A., Panžić A., Iveković D., Faraguna F. et al.* Calcium Phosphate Formation on TiO2 Nanomaterials of Different Dimensionality // Colloids Surf., A. 2020. V. 593. P. 124615. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124615
10. *Yao H-L., Hu X-Z., Bai X-B., Wang X-T., Chen Q-Y, Ji G-C.* Comparative Study of HA/TiO2 and HA/ZrO2 Composite Coatings Deposited by High-Velocity Suspension Flame Spray (HVSFS) // Surf. Coat.Technol. 2018. V. 351. P. 177–187. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.082
11. *Zakhireh S., Barar J., Adibkia K., Beygi-Khosrowshahi Y., Fathi M., Omidain H. et al.* Bioactive Chitosan-Based Organometallic Scaffolds for Tissue Engineering and Regeneration // Top. Curr. Chem. 2022. V. 380. № 2.P. 1–13. https://doi.org/10.1007/s41061-022-00364-y
12. *Chaikina M.V., Komarova E.G., Sharkeev Y.P., Bulina N.V., Prosanov I.Y.* Lanthanum-Silicon-Substituted Hydroxyapatite: Mechanochemical Synthesis and Prospects for Medical Applications // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1760. https://doi.org/10.1063/1.4960228
13. *Brokesh A.M., Gaharwar A.K.* Inorganic Biomaterials for Regenerative Medicine //ACS Applied Materials & Interfaces. 2020. https://doi.org/10.1021/acsami.9b17801
14. *Salama A.* Recent Progress in Preparation and Applications of Chitosan/Calcium Phosphate Composite Materials // Int. J. Biolog. Macromol. 2021. V. 178. P. 240–252. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.143
15. *Shang R., Liu C., Quan P., Zhao H., Fang L.* Effect of Drug-Ion Exchange Resin Complex in Betahistine Hydrochloride Orodispersible Film on Sustained Release, Taste Masking and Hygroscopicity Reduction // Int. J. Pharmaceutics. 2018. V. 545. № 1. P. 163–169. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2018.05.004

16. *Adelli G.R., Balguri S.P., Bhagav P., Raman V., Majumdar S.* Diclofenac Sodium Ion Exchange Resin Complex Loaded Melt Cast Films for Sustained Release Ocular Delivery // Drug Delivery. 2017. V. 24. № 1. P. 370–379. https://doi.org/10.1080/10717544.2016.1256000)
17. *Kozik V.V., Borilo L.P., Lyutova E.S., Chen Yu-Wen*. Influence of Composition and Preparation Conditions on the Structure and Properties of Composite Materials TiO2-SiO2/CaO with Spherical Particle Shape Based on Tokem-200 Cationic Exchange Resins // ACS Omega. 2021. V. 6(32). P. 21104–21112.
18. *Kokubo T.* Bioactive Glass Ceramics: Properties and Applicarions // Biomaterials. 1991. V. 12. P. 155–163. https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90194-F
19. *Rasskazova L.A., Zhuk I.V., Korotchenko N.M., Brichkov A.S., Chen Y.-W., Paukshtis E.A., Kozik V.V.* Synthesis of Magnesium- and Silicon-Modified Hydroxyapatites by Microwave-Assisted Method // Sci.Rep. 2019. V. 9. № 1. https://doi.org/10.1038/s41598-019-50777-x
20. *Vijayan V., Lakra R., Korrapati P.S., Kiran M.S.* Lanthanum Oxide Nanoparticle-Collagen Bio Matrix Induced Endothelial Cell Activation for Sustained Angiogenic Response for Biomaterial Integration // Colloids Surf. B: Biointerfaces. 2022. V. 216. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112589
21. *Hench L. L.* Bioceramics: From Concept to Clinic // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 7. P. 1487–1510. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 43–51

УДК 537.9; 538.911

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА В КИСЛОРОДЕ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДА ГАФНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

© 2024 г. С. В. Булярский[1], К. И. Литвинова[1, *], А. А. Шибалова[1]

[1]Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук, Ленинский пр., 32А., Москва, 119991 Россия

**e-mail: litkristy@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.08.2023 г.
После доработки 19.01.2024 г.
Принята к публикации 19.01.2024 г.

В работе исследовано влияние импульсного отжига на кристаллизацию пленок оксида гафния, синтезированных методом атомно-слоевого осаждения. Разработана модель кристаллизации. Эксперимент и моделирование показывают, что механизм кристаллизации достаточно сложный и зависит от температуры. При температурах отжига 600–700 °C кристаллизация носит диффузионный характер: кислород диффундирует в пленку, взаимодействует с вакансиями кислорода и избыточным гафнием, происходит рост нанокристаллов. При более высоких температурах энергия активации процесса кристаллизации возрастает и становится больше энергии активации диффузии кислорода. Предполагается, что в процессе кристаллизации может принимать участие дважды ионизованная вакансия кислорода.

Ключевые слова: оксид гафния, кристаллизация, показатель преломления, вакансии кислорода

DOI: 10.31857/S0002337X24010063, **EDN:** MHYKLC

ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области энергонезависимой памяти непрерывно расширяются. Успехи в этом направлении достигаются в основном за счет уменьшения размеров транзисторов, однако в последнее время все больше изучается резистивная флэш-память на основе бистабильного переключения структур металл-полупроводник-металл [1]. Тонкие пленки оксида гафния используются в обоих случаях, однако требования к их свойствам в каждом из этих случаев разные. Эти требования в первую очередь относятся к содержанию дефектов в пленках, которые участвуют в переносе носителей заряда в оксиде и протекании электрического тока [2]. В случае, когда оксид гафния используется в затворах полевых транзисторов или в качестве блокирующих элементов ячеек флэш-памяти, ловушек должно быть как можно меньше. Носители заряда, инжектированные в оксидный слой, туннелируют по электронным состояниям ловушек в HfO_2 [3–5], что приводит к отрицательным свойствам диэлектрического слоя: в нем накапливается электрический заряд, увеличиваются токи утечки, при этом электронные устройства существенно деградируют. Для использования в качестве энергонезависимой резистивной оперативной памяти (ReRAM) [6, 7] и в сегнетоэлектрических устройствах оперативной памяти (FeRAM) [8, 9] оксиды, напротив, должны содержать большое количество вакансий кислорода [1]. Концентрация ловушек должна превышать величину 10^{19} см$^{-3}$. Это необходимо для обеспечения большого окна памяти или разницы между сигналами, соответствующими логическим «0» и «1» резистивного элемента памяти.

Метод атомно-слоевого осаждения обеспечивает необходимую толщину слоев на уровне единиц нанометров, однако пленки, полученные этим методом, содержат большое количество вакансий кислорода [10] и для затворных контактов не годятся. После приготовления пленки должны подвергаться

термообработке с целью уменьшения концентрации вакансий кислорода. При термической обработке происходят морфологические изменения и рентгеноаморфные пленки оксида гафния кристаллизуются при сравнительно низкой температуре (500–600 °C), при этом возникают границы зерен, их поверхность содержит большое число дефектов, которые служат каналами тока утечки [11, 12]. Влияние термического отжига на свойства HfO_2 изучено недостаточно.

Отжиг в среде молекулярного азота в диапазоне температур от 400 до 1000 °C приводит к кристаллизации пленок оксида гафния, при этом оптическая плотность и показатель преломления возрастают [13, 14]. Отжиг в атмосфере кислорода в указанном диапазоне температур в течение 10 мин приводит к кристаллизации пленок, увеличивает их показатель преломления и степень шероховатости [15]. В этом случае уменьшается концентрация вакансий кислорода, которые вносят основной вклад в проводимость пленок, при этом интенсивность полос излучения, связанных с вакансиями, падает [16]. На рост размеров кристаллов, составляющих пленку, и ее показателя преломления при отжиге в среде кислорода также указывают данные [17]. Можно сделать вывод, что отжиг пленок, полученных методом атомно-слоевого осаждения, является важным технологическим приемом управления их свойствами. В то же время процессы, которые происходят при отжиге, исследованы недостаточно [18]. Ответить на вопрос об энергетике и механизмах диффузионных процессов позволяет изучение их кинетики.

Целью данной работы является исследование кинетики изменения размеров частиц, показателя преломления и интенсивности фотолюминесценции при отжиге пленок оксида гафния в атмосфере кислорода для определения механизма кристаллизации тонких пленок оксида гафния при высокотемпературном отжиге.

РЕЗУЛЬТАТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки оксида гафния осаждались на подложку монокристаллического кремния (КЭМ) методом атомно-слоевого осаждения. Синтез проводился при температуре подложки 290 °C последовательной подачей прекурсора $Hf(N(CH_3)_2)_4$ (TDMAH). Время импульса подачи прекурсора в реакционную камеру поддерживалось постоянным 0.4 с, а время импульса подачи воды составляло 10 мс. Тем самым достигалось изменение соотношения между временем подачи прекурсора и воды. Пленка имела толщину порядка 40 нм и формировалась последовательным повторением циклов: подача прекурсора, продувка аргоном и подача воды. Для достижения указанной толщины проводилось 370 циклов.

Отжиг образцов проводился в 2 этапа. На первом этапе пленки отжигались в вакууме при температуре 400 °C для удаления воды и других остатков синтеза. Затем проводился отжиг в кислороде при температурах от 600 до 1000 °C через каждые 100 °C в установке быстрого термического отжига: образец отжигался 5 мин при 600 °C и 1 мин при 1000 °C, шаг по времени составлял 1 мин. Установка представляла собой вакуумную камеру, в которую подавался газ (N_2, O_2), при этом нагрев происходил путем импульсного включения галогенных ламп, расположенных над образцом. Образцы при каждой температуре отжигались в течение определенных промежутков времени, которые варьировались в зависимости от температуры отжига. Температура образца контролировалась пирометром. Время отжига отсчитывалось с момента, когда температура достигала заданного значения. После окончания отжига камера продувалась азотом для быстрого охлаждения образца. Количество точек отжига при одной температуре составляло не менее 8 для построения кинетики изменения свойств при каждой температуре. Непосредственно после синтеза и после отжигов образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, эллипсометрии и фотолюминесценции, методики которых описаны в работах [19, 20].

Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре производства Malvern Panalytical. Съемка проводилась в режиме сканирования по углу 2θ с исполь-

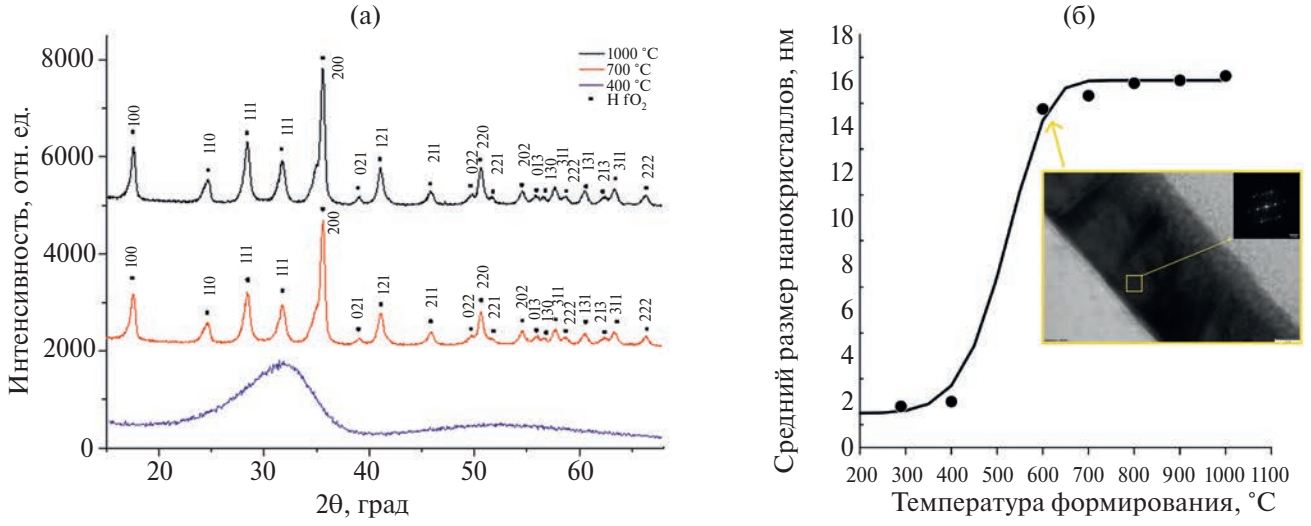


Рис. 1. Дифрактограммы образцов оксида гафния после термической обработки при 400, 700, 1000 °C (а) и средний размер кристаллитов, образующих пленку, вычисленный по формуле (1) (точки), аппроксимация по формуле (5) (б).

зованием излучения CuK_α (λ = 1.540605 Å) при 45 кВ и 40 мА. Дифрактограммы образца, отожженного в кислороде при температуре подложки 700 °C, представлены на рис.1а (также представлены дифрактограммы образцов после термообработки при 400 и 1000 °C). Образцы сразу после синтеза при температуре подложки 290 °C, а также после отжига в вакууме при температуре 400 °C были рентгеноаморфными. В процессе отжига при температуре 600 °C и более в атмосфере кислорода происходила кристаллизация образцов. Кристаллизации способствует высокая теплота образования оксида гафния, составляющая 1117 кДж/моль. После отжига в кислороде пленки являются поликристаллическими. На их дифрактограммах присутствуют рефлексы, характерные для моноклинного оксида гафния (пр. гр. $P2_1/a$ с параметрами кристаллической решетки a = 5.12 Å, b = 5.18 Å, c = 5.28 Å, β = 99.26°. Это согласуется с данными о фазовом переходе объемных кристаллов оксида гафния из тетрагональной в моноклинную сингонию при температуре 630 °C.

Величина полуширины пиков позволяет сделать оценку размеров нанокристаллов (D), составляющих пленку, с использованием данных [21]:

$$D = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\Theta}, \qquad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения (λ = 1.540605 Å), β – полуширина линии дифракции в радианах; θ – угол дифракции.

Из рис. 1а видно, что кристаллизация наступает при относительно низких температурах. Измерения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показали, что нанокристаллы имеют форму, близкую к цилиндрической (фрагмент представлен на рис. 1б). Размеры, определенные по полуширине пиков дифракции, примерно соответствуют диаметру цилиндрических образований (за исключением рентгеноаморфных пленок) (рис. 1б) Высота цилиндров соответствует толщине пленки. Выход концов нанокристаллов на поверхность пленки, как показывают результаты измерений методом атомно-силовой микроскопии, способствуют развитию шероховатости поверхности. Средний размер неоднородностей, вычисленный этим методом, составил 13–15 нм.

Измерение показателя преломления. Для оценки толщины и однородности пленок, а также определения показателя преломления были проведены оптические измерения с помощью эллипсометра Senduro. Показатель преломления отожженных пленок измерялся на длине волны 623 нм при каждой температуре отжига в определенные моменты времени. Зависимость показателя от вре-

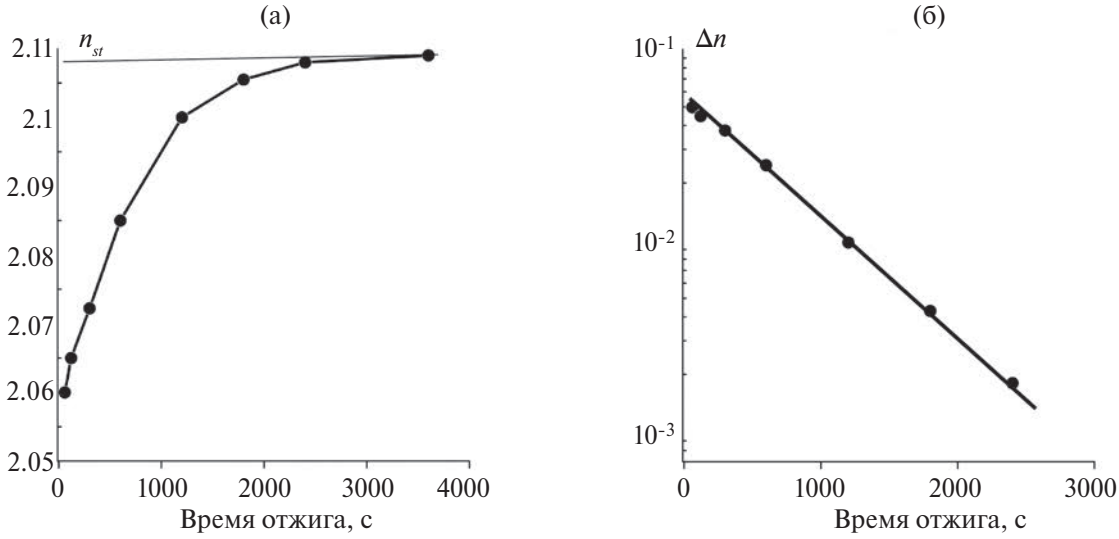


Рис. 2. Кинетика изменения показателя преломления пленки оксида гафния в процессе отжига при температуре 600 °С (а) и отклонение показателя преломления от стационарного значения после отжига при 600 °С (б).

мени отжига при температуре 600 °С приведена на рис. 2а. С течением времени отжига показатель преломления стремился к своему стационарному значению n_{st}. Это значение было одинаковым для всех температур отжига и имело величину n_{st}=2.11. Отклонение от этой величины при различных временах отжига при 600 °С приведено на рис. 2б.

Зависимость отклонения показателя преломления от стационарного значения, построенная в полулогарифмическом масштабе, носит линейный характер, т.е. ее можно аппроксимировать формулой

$$n(t) = n_{st}\left[1 - \exp\left(-t/\tau(T)\right)\right], \qquad (2)$$

где n_{st} – стационарное значение показателя преломления после длительного отжига; $\tau(T)$ – постоянная времени кинетического процесса, зависящая от температуры отжига.

Таблица 1. Параметры аппроксимации экспериментального спектра излучения

Полоса излучения	E, эВ	σ^2, эВ^2	σ, эВ
1	1.24	0.014	0.118
2	1.56	0.0075	0.086
3	1.94	0.00018	0.013
4	2.23	0.015	0.123
5	2.81	0.020	0.14
6	2.98	0.005	0.071

Примечание. E – энергия максимума полосы излучения, σ – дисперсия полосы излучения.

Показатель преломления характеризует оптическую плотность вещества. Увеличение показателя преломления указывает на ее увеличение. При этом показатель преломления стремится к величине 2.11, которая соответствует показателю преломления монокристалла с составом, близким к стехиометрическому. Можно сделать вывод, что увеличение показателя преломления связано как с кристаллизацией пленки, так и с приближением ее состава к стехиометрическому при отжиге в атмосфере кислорода. Для определения постоянной времени изменение показателя преломления $\Delta n = n_\infty - n(\tau)$ строилось в полулогарифмических координатах как функция от времени при каждой температуре отжига. Зависимость величины, обратной постоянной времени, которая соответствует вероятности протекания процесса, строилась от обратной термодинамической температуры $\Theta = kT$ (эВ), определенной как энергия процесса кристаллизации, показана на рис. 3. Зависимость имеет два участка с различными энергиями активации. При более низких температурах энергия активации равна 0.6 эВ, а при более высоких – 1.1 эВ.

Изменение интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) после отжига в атмосфере кислорода. Вероятность оптического излучательного перехода пропорциональна матричному элементу оператора перехода и плотности электронных состояний. В по-

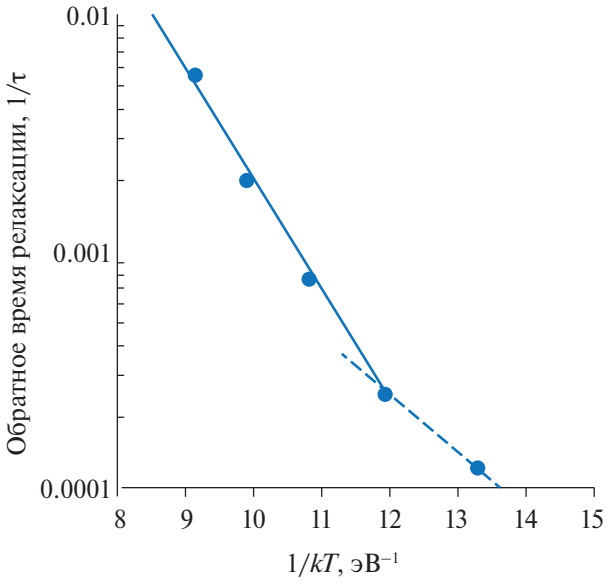


Рис. 3. Зависимость постоянной времени от обратной температуры.

следнюю величину входит концентрация дефектов, которые создают эти состояния. В связи с этим интенсивность излучения также пропорциональна концентрации дефектов, относительное изменение которой можно отследить по спектрам ФЛ. ФЛ оксида гафния возбуждалась излучением лазера с длиной волны 325 нм и мощностью 200 мВт. Энергия фотонов лазерного излучения была меньше ширины запрещенной зоны, однако она была достаточной для возбуждения излучения с участием дефектов. Спектр ФЛ, измеренный после отжига пленки оксида гафния при температуре 700 °С, приведен на рис. 4а. Экспериментальный спектр излучения разделен на составляющие с помощью аппроксимации функциями Гаусса. Параметры аппроксимации приведены в табл.1.

По данным [22–25], в спектре ФЛ оксида гафния наблюдаются только полосы излучения, связанные с вакансиями кислорода. Вакансии кислорода активно участвуют в формировании большинства полос излучения ФЛ в оксиде гафния. ФЛ в оксиде гафния может зависеть от размеров нанокристаллов, образующих пленку [24], что связано с увеличением концентрации дефектов на их поверхности. Полоса 1.94 эВ связана с внутрицентровым переходом зарядового состояния вакансии кислорода V^- [24, 25]. Состояния внутрицентрового перехода хорошо определены, в этом случае вероятность перехода может быть вычислена путем суммирования всех мод спектра излучения [26]. Форма полосы определяется электрон-фононным взаимодействием, как и полосы оксида титана [27]. Их форма хорошо описывается законом Гаусса. Величина дисперсии полосы 1.94 эВ составляет 0.013 эВ и практически не зависит от температуры отжига. Поэтому вероятность излучательного перехода пропорциональна интенсивности данной полосы. На рис. 4б представлена вероятность перехода, пропорциональная интенсивности излучения, приведенная к нулевому моменту спектра излучения.

Начиная с температуры отжига 700 °С наблюдается уменьшение вероятности излучения (рис. 4б). Спад интенсивности обусловлен уменьшением концентрации вакансий, которые заполняются кислородом. Как и в случае изменения показателя преломления, зависимость вероятности перехода от температуры имеет два наклона. Первый, в области более высоких температур, имеет энергию активации 1.1 эВ, а второй, при более низких температурах, имеет энергию активации 0.6 эВ, что связано с особенностями кристаллизации оксида гафния с диффузией кислорода в пленку.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперименты, описанные выше, убедительно показывают, что при отжиге происходит кристаллизация оксида гафния, которая сопровождается уменьшением концентрации вакансий кислорода. Ранее [28, 29] нами были рассмотрены модели процессов формирования нанокристаллов при отжиге в работах. Пленки оксида гафния сразу после синтеза являются ренгеноаморфными и состоят из мелких нанокристаллов с размером порядка 2 нм, которые можно рассматривать как центры кристаллизации. Отжиг оксида гафния приводит к самоорганизации атомов: центры кристаллизации объединяются в кластеры, кластеры уплотняются и превращаются в нанокристаллы малых размеров. Этот период образования нанокристаллов обычно удовлетворительно описывается теорией Хэма [30, 31]: малые нанокристаллы

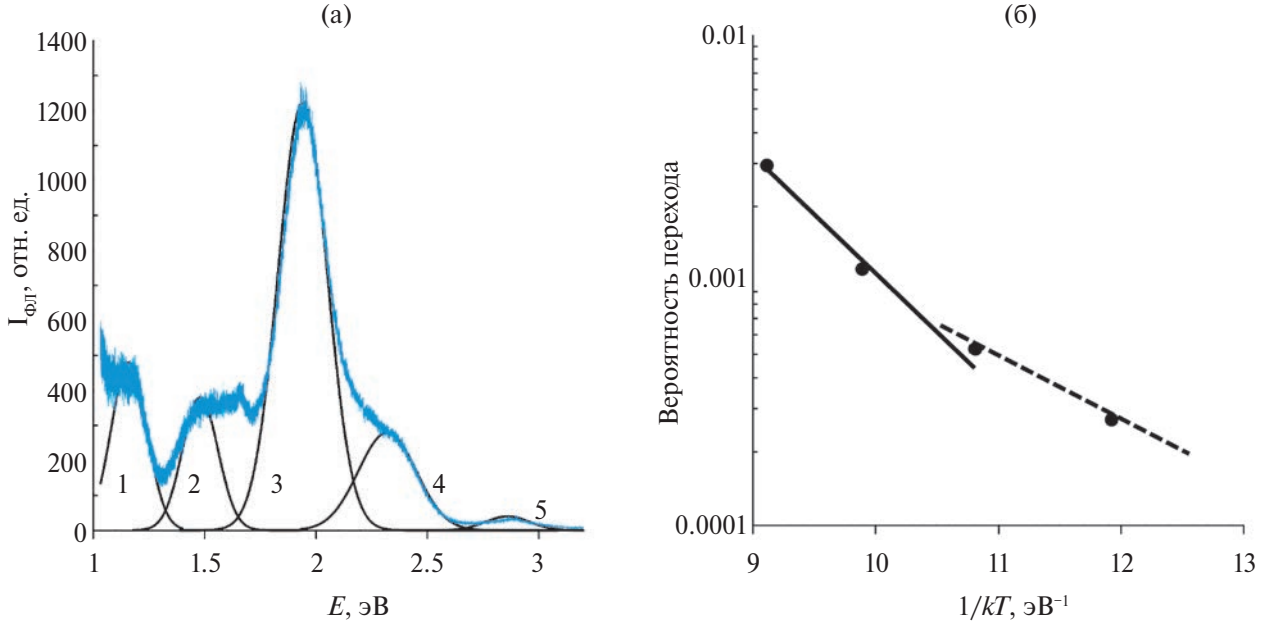


Рис. 4. Спектр ФЛ пленок оксида гафния, отожженных в кислороде при температуре 700 °C (полосы 1–5 экспериментального спектра аппроксимированы функциями Гаусса) (а); температурная зависимость вероятности перехода (б).

растут и происходит упорядочение внутри них, при этом возникают нанокристаллы большего размера. Эта стадия была названа коалесценцией [32].

Существуют две модели роста нанокристаллов: гомогенная и гетерогенная. Гомогенному образованию скоплений соответствует схема $A_i + A \leftrightarrow A_{i+1}$. Эта модель подходит для роста кристаллов, которые состоят только из одного сорта атомов, например кремния [28, 29]. Оксид гафния состоит из атомов гафния и кислорода, поэтому рост его кристаллов происходит по гетерогенному механизму. Гетерогенный рост нанокристалла описывается с помощью уравнения $A_iC + A \leftrightarrow A_{i+1}C$. Первоначально пленка оксида гафния состоит из центров кристаллизации размером менее 2 нм. На поверхности этих центров множество оборванных связей и вакансий. При отжиге пленки в атмосфере кислорода взаимодействие с кислородом осуществляется на поверхности кристаллов. Потенциальный барьер для диффузии нейтральной вакансии кислорода в оксиде гафния, по расчетам из первых принципов, достигает 3 эВ [33, 34]. Следовательно, формирование нанокристаллов в пленке определяется диффузией кислорода. Для энергии активации диффузии кислорода в оксиде гафния приводятся различные, но близкие данные: 0.71 эВ [35], 0.66 эВ для нейтрального и 0.55 эВ для заряженного атома кислорода [36]. Поэтому поверхность нанокристаллов в пленке обедняется вакансиями кислорода, при этом она одновременно обогащается атомами гафния, которые взаимодействуют с кислородом с образованием оксида гафния. Образовавшиеся молекулы оксида достраивают решетку и увеличивают размеры существующих наночастиц оксида. Центры кристаллизации захватывают атомы кислорода с образованием частиц оксида и испускают вакансии кислорода (мономеры). Этот процесс описывается с помощью системы уравнений [28, 29]:

$$\begin{cases} \dfrac{dN_i}{dt} = -N_i(k_iN + g_i) + g_{i+1}N_{i+1} + k_{i-1}NN_{i-1} \\ \dfrac{dN}{dt} = -N\sum_{i=0} k_iN_i + \sum_{i=1} g_iN_i \end{cases}, \quad (3)$$

$$N_C = \sum_{i=0} N_i(t) = const,$$

где N_i – средняя по объему концентрация центров кристаллизации, присоединивших i частиц; N – концентрация мономеров (атомов кислорода); k_iN и g_i – скорости захвата и выброса мономера для центра кристаллизации, присоединившего i частиц.

Для системы уравнений (3) можно получить аппроксимацию для конечной ($\tau\to\infty$) стадии кинетики роста нанокристалла:

$$N(t) - N_e = A\exp\left\{-N_C^{1-\alpha}\left[N(0) + mN_C - N_e\right]^{\alpha} k_d t\right\}, \quad (4)$$

Температурная зависимость показателя экспоненты определяется коэффициентом диффузии мономера, а именно, атомами кислорода. Нанокристаллы оксида гафния вытянуты вдоль направления роста пленки и имеют симметрию, близкую к цилиндрической. Такие кристаллы имеют фрактальную размерность $\alpha = 1$. В этом случае решение (3) переходит в уравнение Хэма [30, 31]:

$$N(t) = N_e - (N_e - N_0)\exp\left(-k_d t\right), \quad (5)$$

$$k_d = 4\pi a D_{d\mathrm{O}} \exp\left(-E_d / kT\right), \quad (6)$$

где a – постоянная решетки оксида гафния; $D_{d\mathrm{O}}\exp(-E_d/kT)$ – коэффициент диффузии кислорода в оксиде гафния; E_d – энергия активации диффузии кислорода.

Формулы (4)–(6) показывают, что на образование нанокристаллов оказывают влияние как температура (за счет температурной зависимости коэффициента диффузии вакансий кислорода), так и начальная концентрация центров кристаллизации. Эта величина зависит от парциальных давлений кислорода и гафния. Таким образом, разработанная нами теоретическая модель удовлетворительно согласуется с результатами экспериментов. Расчет по формуле (5) приведен на рис. 1б. Оценка энергии активации 0.8 эВ в целом согласуется с результатами эксперимента. Это значение является промежуточным между данными рис. 2б и 3, соответствующими энергиям активации процессов 0.6 эВ при низкой температуре и 1.1 эВ при высокой.

Можно сделать вывод, что в области температур отжига 600–700 °C механизм кристаллизации связан только с диффузией кислорода в пленку. При более высоких температурах механизм кристаллизации и заполнения вакансий кислорода становится более сложным. Возможно, с ростом температуры вакансии кислорода заряжаются и для взаимодействия их с ионом кислорода необходимо преодолеть потенциальный барьер, то есть диффузионный механизм взаимодействия с вакансией переходит в реакционный [28]. Второе предположение опирается на результаты работы [33], в которой расчетным методом показано, что энергия диффузии дважды ионизованной вакансии кислорода V_{O}^{2+} ниже, чем у нейтральной вакансии V_{O}, на 0.8–1.0 эВ. Возможно, при высоких температурах вакансия ионизуется и диффузионный механизм меняется, становясь амбиполярным. Таким образом, кристаллизация, так или иначе, связана с диффузией кислорода, однако детальный механизм процесса пока не ясен и требует дальнейшего изучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения процесса кристаллизации методами РФА, эллипсометрии и ФЛ показывают, что механизм кристаллизации достаточно сложный и зависит от температуры. В области температур отжига 600–700 °C механизм кристаллизации диффузионный: кислород диффундирует в пленку, взаимодействует с вакансиями кислорода и избыточным гафнием и происходит рост нанокристаллов. При более высоких температурах энергия активации процесса кристаллизации возрастает и становится больше энергии активации диффузии кислорода. Можно предположить, что в процессе кристаллизации может принимать участие дважды ионизованная вакансия кислорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 0004-2022-0004 с использованием Уникальной научной установки кремний-углеродной технологии гетерогенной интеграции Института нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Banerjee W., Kashir A., Kamba S.* Hafnium Oxide (HfO_2) – a Multifunctional Oxide: A Review on the Prospect and Challenges of Hafnium Oxide in Resistive Switching and Ferroelectric Memories // Small. 2022. V. 18. № 23. P. 2107575. https://doi.org/10.1002/smll.202107575
2. *Gritsenko V.A., Perevalov T.V., Islamov D.R.* Electronic Properties of Hafnium Oxide: a Contribution from Defects and Traps // Phys. Rep. 2016. V. 613. P. 1–20. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2015.11.002
3. *Chowdhury N.A., Misra D.* Charge Trapping at Deep States in Hf–Silicate Based High-K Gate Dielectrics // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 154. № 2. P. G30. https://doi.org/10.1149/1.2402989
4. *Hsu C.Y., Chang H.G., Chen M.J.* A Method of Extracting Metal-Gate High- K Material Parameters Featuring Electron Gate Tunneling Current Transition // IEEE Trans. Electron Devices. 2011. V. 58. № 4. P. 953–959. https://doi.org/10.1109/TED.2011.2105270
5. *Kasabov N., Sidorov I.A., Dimitrov D.S.* Computational Intelligence, Bioinformatics and Computational Biology: a Brief Overview of Methods, Problems and Perspectives // J. Comput. Theor. Nanosci. 2005. V. 2. № 4. P. 473–491. https://doi.org/10.1166/jctn.2005.002
6. *Bersuke G., Gilmer D. C., Veksler et al.* Metal Oxide Rram Switching Mechanism Based on Conductive Filament Microscopic Properties // International Electron Devices Meeting. 2010. P. 19.6. 1–19.6. 4. https://doi.org/10.1063/1.3671565
7. *Yu S., Guan X., Wong H. S. P.* Conduction Mechanism of TiN/HfO_x/Pt Resistive Switching Memory: a Trap-Assisted-Tunneling Model // Appl. Phys. 2011. V. 99. № 6. https://doi.org/10.1063/1.3624472
8. *Martin D., Yurchuk E., Mülle, S. et al.* Downscaling Ferroelectric Field Effect Transistors by Using Ferroelectric Si-Doped HfO_2 // Solid-State Electron. 2013. V. 88. P. 65–68.
9. *Müller J., Schröder U., Böscke T. S. et al.* Ferroelectricity in Yttrium-Doped Hafnium Oxide // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. № 11. P. 114113. https://doi.org/10.1109/ULIS.2012.6193391
10. *Martínez-Puente M.A., Horley P., Aguirre-Tostado F.S. et al.* Ald and Peald Deposition of HfO_2 and Its Effects on the Nature of Oxygen Vacancies // Mater. Sci. Eng. B. 2022. V. 285. P. 115964. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115964
11. *Zhang X.Y., Hsu C.H. et al.* RAPID Thermal Processing of Hafnium Dioxide Thin Films by Remote Plasma Atomic Layer Deposition as High-K Dielectrics // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 797–801. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.055
12. *Yan K., Yao W. et al.* Oxygen Vacancy Induced Structure Change and Interface Reaction in HfO_2 Films on Native SiO_2/Si Substrate // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 390. P. 260–265. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.051
13. *Pandey S., Kothari P., Verma S. et al.* Impact of Post Deposition Annealing in N_2 Ambient on Structural Properties of Nanocrystalline Hafnium Oxide Thin Film // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 760–767. https://doi.org/10.1007/s10854-016-5587-x
14. *Xiong K., Robertson J., Clark S. J.* Passivation of Oxygen Vacancy States in HfO_2 by Nitrogen // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. № 4. https://doi.org/10.1063/1.2173688
15. *Pandey S., Kothari P., Sharma S.K. et al.* Impact of Post Deposition Annealing in O_2 Ambient on Structural Properties of Nanocrystalline Hafnium Oxide Thin Film // J. Mater. Sci. - Mater. Electron. 2016. V. 27. P. 7055–7061. https://doi.org/10.1007/s10854-016-4663-6
16. *Islamov D.R., Gritsenko V.A., Kruchinin V.N. et al.* The Evolution of the Conductivity and Cathodoluminescence of the Films of Hafnium Oxide in the Case of a Change in the Concentration of Oxygen Vacancies // Phys. Solid State. 2018. V. 60. P. 2050–2057. https://doi.org/10.1134/S1063783418100098
17. *Zhang X.Y., Hsu C.H., Cho Y.S. et al.* Rapid Thermal Processing of Hafnium Dioxide Thin Films by Remote Plasma Atomic Layer Deposition as High-K Dielectrics // Thin Solid Films. 2018. V. 660. P. 797–801. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.055
18. *Starschich S., Menzel S., Böttger U.* Evidence for Oxygen Vacancies Movement During Wake-up in Ferroelectric Hafnium Oxide // Appl. Phys. Lett.

2016. V. 108. № 3. P. 032903-1–032903-5. http://dx.doi.org/10.1063/1.4940370

19. *Bulyarskiy S.V., Koiva D.A., Gusarov G.G. et al.* Crystallization of Amorphous Titanium Oxide Films upon Annealing in an Oxygen Atmosphere // Mater. Sci. Eng. B. 2022. V. 283. P. 115802. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2022.115802
20. *Булярский С.В., Литвинова К.И., Кириленко Е.П., Рудаков Г.А., Дудин А.А.* Фотолюминесценция оксида гафния, синтезированного методом атомно-слоевого осаждения // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. С. 236–242. https://doi.org/10.21883/FTT.2023.02.54296.524
21. *Park J. C., Yoon Y. S., Kang S. J. et al.* Structural and Optical Properties of HfO_2 Films on Sapphire Annealed in O_2 Ambient // J. Korean Ceram. Soc. 2016. V. 53. P. 563–567.
22. *D'Acunto G., Troian A., Kokkonen E. et al.* Atomic Layer Deposition of Hafnium Oxide on Inas: Insight from Time-Resolved In Situ Studies // ACS Appl. Electron. Mater. 2020. V. 2. № 12. P. 3915–3922. https://doi.org/10.4191/kcers.2016.53.5.563
23. *Ramo D. M., Gavartin J. L., Shluger A. L. et al.* Spectroscopic Properties of Oxygen Vacancies in Monoclinic HfO_2 Calculated with Periodic and Embedded Cluster Density Functional Theory // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 20. P. 205336. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.205336
24. *Villa I., Vedda A., Fasoli M. et al.* Size-Dependent Luminescence in HfO_2 Nanocrystals: Toward White Emission from Intrinsic Surface Defects // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 10. P. 3245–3253. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03811
25. *Rastorguev A. A., Belyi V. I., Smirnova T. P. et al.* Luminescence of Intrinsic and Extrinsic Defects in Hafnium Oxide Films // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. № 23. P. 235315. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.235315
26. *Ридли Б.* Квантовые процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1986. 304 с.
27. *Bulyarskiy S. V., Gorelik V. S., Gusarov G. G. et al.* The Influence of Electron–Phonon Interaction on Photoluminescence of Titanium Oxide in the Near-Infrared Spectral Range // Opt. Spectrosc. 2020. V. 128. P. 590–595. https://doi.org/10.1134/S0030400X20050057
28. *Bulyarskiy S. V., Svetukhin V. V.* Kinetics of the Formation and Doping of Silicon Nanocrystals // J. Nanopart. Res. 2020. V. 22. № 12. P. 361. https://doi.org/10.1007/s11051-020-05069-1
29. *Bulyarskiy S. V., Svetukhin V. V.* A Kinetic Model of Silicon Nanocrystal Formation // Silicon. 2021. V. 13. № 10. P. 3321–3327. https://doi.org/10.1007/s12633-020-00703-y
30. *Ham F. S.* Theory of Diffusion-Limited Precipitation // J. Phys. Chem. Solids. 1958. V. 6. № 4. P. 335–351. https://doi.org/10.1016/0022-3697(58)90053-2
31. *Ham F. S.* Diffusion-Limited Growth of Precipitate Particles // J. Appl. Phys. 1959. V. 30. № 10. P. 1518–1525. https://doi.org/10.1063/1.1734993
32. *Slezov V. V., Schmelzer J.* Kinetics of Formation and Growth of a New Phase with a Definite Stoichiometric Composition // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. № 3. P. 243–251. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.031506
33. *He R., Wu H., Liu S., Liu H. et al.* Charged Oxygen Vacancy Induced Ferroelectric Structure Transition in Hafnium Oxide: arXiv preprint arXiv:2106.12159. 2021. https://doi.org/10.48550/arXiv.2106.12159
34. *Capron N., Broqvist P., Pasquarello A.* Migration of Oxygen Vacancy in HfO_2 and across the HfO_2/ SiO_2 Interface: a First-Principles Investigation // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. № 19. https://doi.org/10.1063/1.2807282
35. *Kumar S., Wang Z., Huang X. et al.* Conduction Channel Formation and Dissolution due to Oxygen Thermophoresis/Diffusion in Hafnium Oxide Memristors // ACS Nano. 2016. V. 10. № 12. P. 11205–11210. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06275
36. *Ikeda M., Kresse G., Nabatame T., Toriumi A.* Theoretical Analysis of Oxygen Diffusion in Monoclinic HfO_2 // MRS Online Proc. Library (OPL). 2003. V. 786. https://doi.org/10.1557/PROC-786-E5.4

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 52–63

УДК 544.72 + 546.26

ОДНОЭЛЕКТРОДНЫЕ ГАЗОВЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА In_2O_3/ГРАФЕН

© 2024 г. Ю. С. Гайдук[1, *], И. А. Таратын[2], А. Е. Усенко[1], Д. В. Ивашенко[1], В. В. Паньков[1]

[1]Белорусский государственный университет, Беларусь, 220050 Минск, пр. Независимости, 4
[2]Белорусский национальный технический университет, Беларусь, 220013 Минск, пр. Независимости, 65
**e-mail: haidukys@bsu.by*

Поступила в редакцию 21.07.2023 г.
После доработки 31.10.2023 г.
Принята к публикации 02.11.2023 г.

Золь–гель-методом получены композиты оксида индия с графеном In_2O_3/*Gr* (содержание добавки графена 2.0 и 4.0 мас. %). Исследованы микроструктура и газочувствительные свойства полученных материалов (в составе одноэлектродных керамических сенсоров). Композит представляет собой гетерогенную систему, в состав которой входят отдельные фазы In_2O_3 с размерами кристаллитов 7–12 нм и фаза графена. Микроструктура композита зависит от способа получения. Сенсоры на основе In_2O_3/*Gr* характеризуются более высокой чувствительностью к восстановительным (CH_4) и окислительным (NO_2) газам по сравнению с сенсорами на основе In_2O_3, а также имеют меньшее время срабатывания и восстановления. Причинами повышения газовой чувствительности могут быть образование пространственно разделенных положительно и отрицательно заряженных областей, приводящее к перераспределению концентрации электронов в отдельных фазах, а также повышенная дефектность фаз оксида индия и графена в композите, высокая удельная поверхность графена.

Ключевые слова: оксид индия, графен, полупроводниковые газовые сенсоры, золь–гель-синтез

DOI: 10.31857/S0002337X24010077, **EDN:** MHMVIU

ВВЕДЕНИЕ

Газовые сенсоры широко используются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и экологии. По принципу действия газовые сенсоры весьма разнообразны. Наиболее распространены полупроводниковые и термокаталитические сенсоры. Определение концентрации газа термокаталитическими сенсорами основано на повышении температуры чувствительного элемента за счет выделения тепла. В полупроводниковых сенсорах определение концентрации газов основано на изменении электропроводности чувствительного элемента при адсорбции газов. Полупроводниковый сенсор обычно представляет собой диэлектрическую подложку с нагревателем и двумя измерительными электродами, поверх которых нанесен газочувствительный материал. Также широко используются одноэлектродные керамические сенсоры, в которых нагреватель и измерительный электрод объединены в один металлический резистор [1].

К газовым сенсорам предъявляется множество требований. Основными характеристиками являются чувствительность, селективность, стабильность показаний, воспроизводимость, предел обнаружения и рабочая температура. Сенсорный отклик (S) для простых газовоздушных смесей определяется как отношение измеренного сигнала (например, электрического сопротивления) в газовой среде к сигналу в воздухе. Среди разнообразных газочувствительных материалов в настоящее время исследуются графен [25], функционализированные графеновые материалы [6–8], композиты графена с полимерами [9, 10] и композиты графена с полупроводниковыми оксидами металлов [11–14].

Оксиды SnO_2, In_2O_3, WO_3 и ZnO считаются одними из лучших чувствительных материалов для обнаружения окислительных (NO_2, Cl_2, O_3 и др.) и восстановительных (CH_4, CO, H_2 и др.) газов, а также летучих органических соединений [15–17]. В отличие от других полупроводниковых оксидов, часто используемых в газовых сенсорах, таких как SnO_2 и WO_3, оксид индия проявляет меньшую склонность к росту зерен во время высокотемпературной обработки или эксплуатации. Кроме того, оксид индия является очень привлекательным материалом для полупроводниковых газовых сенсоров из-за относительно низкой энергии активации проводимости. Это важные факторы, позволяющие создавать чувствительные элементы с большей площадью поверхности. Поэтому значительная часть одноэлектродных газовых сенсоров изготавливается на основе оксида индия [1, 18–20].

Было показано, что графен в чистом виде проявляет газочувствительные свойства даже при комнатной температуре [21]. Однако чувствительность сенсоров из графена или оксида графена невысока. Основная причина плохих сенсорных характеристик графена заключается в низкой дефектности его структуры и малом количестве свободных ненасыщенных связей, необходимых для физической и химической адсорбции молекул газа.

Наоборот, присутствие графена и графеноподобных материалов в оксидных композитах может значительно улучшить их сенсорные свойства. Основной причиной этого считается вероятное образование электронных *p*–*n*-гетеропереходов или *p*–*p*-гомопереходов между графеном и полупроводниковыми оксидами, что приводит к проявлению синергетического эффекта между компонентами композита и усиливает сенсорный отклик. Нанокомпозиты на основе графена и его композитов с другими материалами, такими как полимеры и оксиды, уже изучались в качестве газочувствительных материалов двухэлектродных сенсоров [10, 22–24]. Сенсорный отклик двухэлектродных сенсоров равен изменению сопротивления чувствительного слоя, измеренного между двумя электродами. В одноэлектродных сенсорах измеряется изменение полного сопротивления сенсора (R_s), которое включает в себя сопротивление платиновой катушки R_{Pt} и сопротивление керамической капсулы, нанесенной на катушку R_{MO} [1].

Изменение напряжения постоянного тока на токоподводах обычно принимается в качестве отклика одноэлектродного сенсора, зависящего от химической природы газа – восстановительной (1) или окислительной (2)

$$S = \Delta U = U_{\text{воздух}} - U_{\text{газ}}, \quad (1)$$

$$S = \Delta U = U_{\text{газ}} - U_{\text{воздух.}} \quad (2)$$

Одноэлектродные сенсоры обычно имеют рабочий ток 100 – 140 мА, а их потребляемая мощность не превышает 200 мВт. На поверхности и в объеме керамической капсулы протекают различные процессы (адсорбция, десорбция, окисление, восстановление, хемосорбция, электронный обмен между объемом полупроводника и адсорбированными ионами, диффузия адсорбированных ионов на поверхности, объемная диффузия, диффузия по границам кристаллитов). Эти процессы описаны в различных обзорах, например [25–28].

В ряде работ на примере двухэлектродной системы показана чувствительность композита оксида индия с оксидом графена к различным газам, особенно высокая к диоксиду азота [29, 30]. Ранее показано, что одноэлектродные сенсоры на основе композита оксида индия с графеном (0–6.0 мас. %) имеют более высокий отклик к ряду газовоздушных смесей по сравнению с сенсорами из оксида индия [31]. При этом для метана и диоксида серы наибольший отклик наблюдался у сенсоров с 2.0 мас. % графена, для диоксида азота – 4.0 мас. %.

Цель данной работы – изучение структурных свойств композита оксида индия с графеном и функциональных характеристик одноэлектродных сенсоров на его основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение геля $In(OH)_3$. Оксид индия In_2O_3 получали золь–гель-методом по сле-

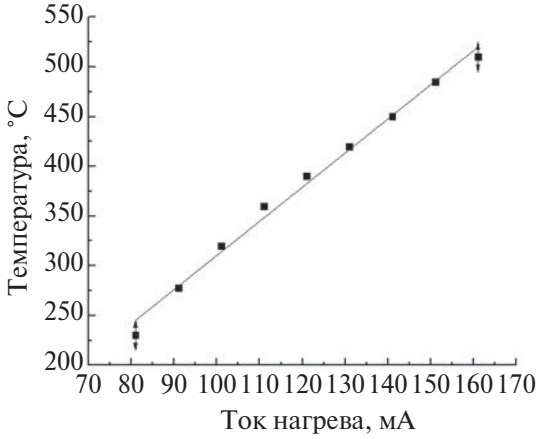


Рис. 1. Пересчет рабочего тока сенсоров в температуру чувствительного элемента (ИК-пирометрия).

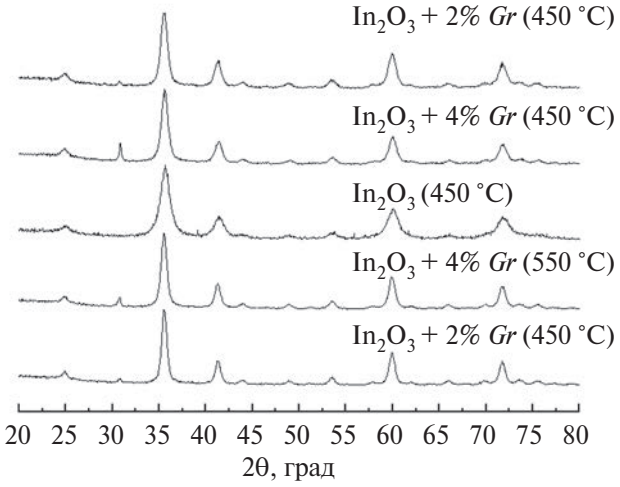


Рис. 2. Дифрактограммы композитов оксида индия с графеном.

дующей методике: 9.24 M водный раствор NH_3 по каплям добавляли в 0.38 M водный раствор нитрата индия ($In(NO_3)_3 \times 4.5H_2O$). Образование золя начиналось при pH ~ 6–7 и заканчивалось при pH ~ 9. Золь (pH ~ 11) перемешивали магнитной мешалкой в течение 30 мин для выравнивания концентрации и созревания, после чего трижды промывали методом декантации от примесей электролита, помещали в сушильный шкаф при температуре не выше 80 °C и путем частичного испарения воды получали гель гидроксида индия $In(OH)_3$.

В настоящей работе приготовление золя $In(OH)_3$ осуществлялось в суспензии графена в растворе нитрата индия, т.е. графен добавлялся до осаждения золя. В предыдущей работе [31], в отличие от настоящей, графен вводился в уже образовавшийся гель $In(OH)_3$ непосредственно перед ультразвуковой обработкой. Использовался графен, полученный методом низкотемпературного синтеза в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению [32]. В [31] представлен спектр комбинационного рассеяния этого материала и СЭМ-изображения порошка. По результатам ТГ–ДТА-анализа термическое разложение графена начиналось выше 550 °C, а после нагрева до 750 °C остаточная масса составляла ~ 14 % [31].

Получение композита In_2O_3/графен. Для получения композита In_2O_3/графен использовали суспензию графена в растворе нитрата индия, которую постоянно перемешивали. Дальнейшая процедура проводилась аналогично приготовлению геля $In(OH)_3$. Смесь гель+порошок высушивали в сушильном шкафу при 120 °C до образования ксерогеля. Конечный порошок композита In_2O_3/графен готовили обжигом ксерогеля при 450 °C в течение 2 ч или при 550 °C в течение 2 ч с последующим ручным помолом в ступке.

Изготовление сенсоров. В работе использовали платформы стандартных одноэлектродных сенсоров со спиралью из Pt-проволоки диаметром 20 мкм. Гель $In(OH)_3$ с добавкой графена разбавляли водой и капельно наносили на разогретую спираль. После этого гель высушивали, подавая ток нагрева 120 мА (~ 370 °C), а затем прокаливали в течение 2 ч на воздухе *in situ*, подавая ток нагрева 141 мА, что соответствует температуре 450 °C на поверхности керамической капсулы (чувствительного элемента), или 171 мА, что примерно соответствует температуре 550 °C на поверхности керамической капсулы. Режим обжига сенсоров в этом случае аналогичен режиму обжига порошков. Обработка геля перед нанесением на спираль сенсора ультразвуком (29 кГц, 2 мин) приводила к незначительному снижению откликов сенсора с одновременным снижением потребляемой мощности. В работе

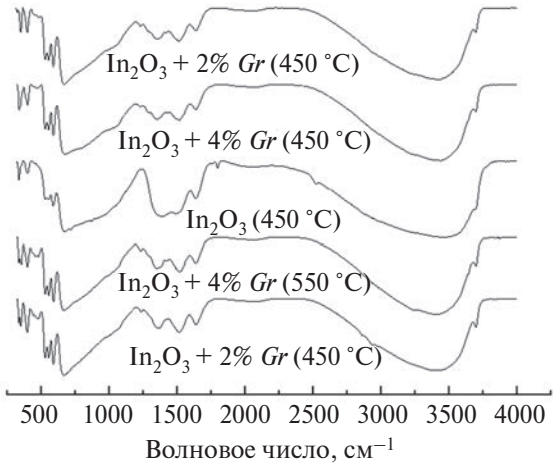


Рис. 3. ИК-спектры композитов оксида индия с графеном.

описаны сенсоры, изготовленные без применения ультразвуковой обработки.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CoK_α-излучение, $\lambda = 0.1790$ нм) в интервале углов $2\theta = 6°–90°$. Размеры областей когерентного рассеяния (**ОКР**) определяли по уширению дифракционных отражений (метод Шеррера). Данные РФА обрабатывали с помощью рентгеноструктурного табличного процессора RTP 3.3.

Степень кристалличности (d_c,%) оценивали по соотношению:

$$\left(1 - \frac{\boldsymbol{I}_{\text{фон}}}{\boldsymbol{I}_{222}}\right) \times 100\%.$$

Инфракрасные спектры с фурье-преобразованием (FTIR) регистрировали на фурье-спектрометре Tenzor 27 (Bruker) при комнатной температуре (таблетки с KBr).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) измеряли на конфокальном спектрометре Nanofinder High End (LOTIS TII, Беларусь–Япония). Для возбуждения сигнала использовали твердотельный лазер (длина волны излучения 473 нм, мощность 8 мВт). Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца объективом 50× (числовая апертура 0.8), что определяло размер области возбуждения (порядка 1 мкм).

Сенсорный отклик в различных условиях изучали с помощью проточной камеры с расходом газа ~ 2 л/ч (поверочные смеси CH_4 + воздух (0.5 об. %, 5000 ppm), NO_2 + + воздух (0.00152 об. %, 15.2 ppm). Рабочий ток подавался от источника постоянного тока Б5-49; условия измерения и параметры сенсора контролировались мультиметром Б740/4. Измерялось напряжение на токоподводах сенсора при различных токах на воздухе, затем сенсор помещался в газовую камеру и напряжение измерялось при различных токах нагрева в газовоздушной среде. Выходной сигнал одноэлектродных сенсоров определялся по формуле (1). Время срабатывания соответствует времени достижения максимального сигнала, а время восстановления – времени полного возврата к исходному значению напряжения. Оба параметра определялись при помощи секундомера. Температуру чувствительных элементов одноэлектродных сенсоров измеряли с помощью лазерного пирометра с микроцелеуказателем Impac IN140 (Luma Sense Technologies). Отклик сенсоров измерялся в диапазоне 80–160 мА (~ 220–500 °C). На рис. 1 представлено соответствие тока нагрева температуре чувствительного элемента (коэффициент корреляции 0.99079).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После обжига ксерогеля гидроксида индия на воздухе (450 °C, 2 ч) образуется кубический оксид индия (пр. гр. *I*a3) (PDF 6-416). На рис. 2 представлены дифрактограммы порошкового композита оксида индия с графеном. После сушки и обжига смеси геля гидроксида индия и графена образуется двухфазный композит, содержащий *C*-In_2O_3 и графен.

Характеристический пик графена (около 30°) присутствует на всех дифрактограммах композита. Интенсивность основного пика растет с увеличением содержания добавки и максимальна при 4.0 мас. %. Все спектры также показывают образование хорошо закристаллизованной кубической структуры оксида индия. Дифракционные рефлексы характеризуются высокой интенсивностью и малым уширением. Это указывает на формирование высокоупорядоченной кристал-

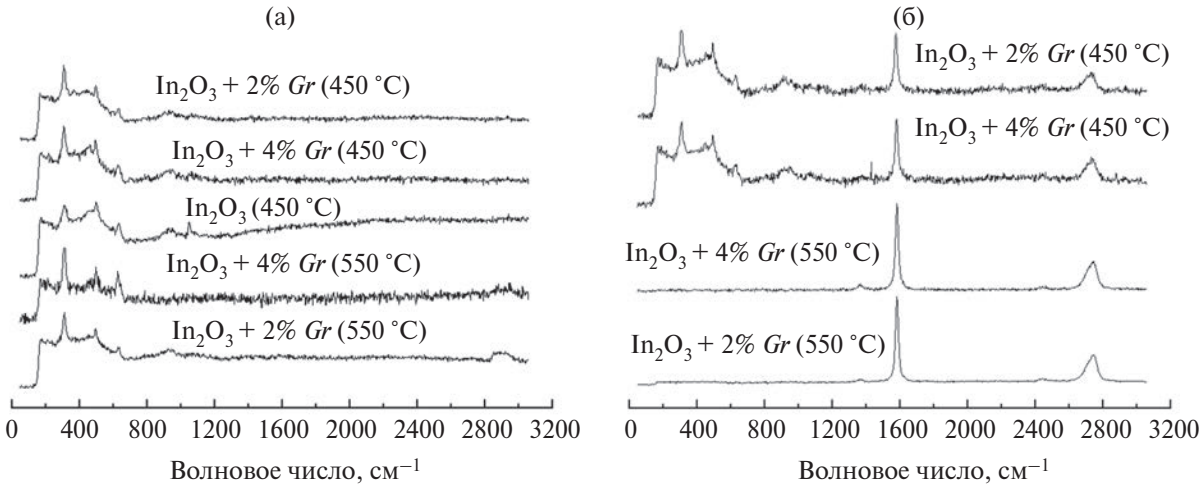


Рис. 4. Спектры КРС композитов оксида индия с графеном.

лической решетки. Структурные параметры кристаллической решетки исследованных порошков приведены в табл. 1.

Основным отличием в микроструктуре полученного композита по сравнению с композитом [31], где графен вводился в гель гидроксида индия после его формирования перед ультразвуковой обработкой смеси, являются большие размеры ОКР оксида индия. Кроме того, в данной работе получены материалы с более высокой степенью кристалличности.

ИК-спектры композита оксида индия с графеном представлены на рис. 3.

Таблица 1. Расчетные параметры кубической решетки оксида индия (пр. гр. *Ia*3)

Образец	*a*, Å	*V*, Å^3	Размер кристаллитов *d*, нм
In_2O_3	10.179	1035.795	7
In_2O_3/ 2.0 мас. % графена (450 °C)	10.1347	1040.948	10
In_2O_3/ 4.0 мас. % графена (450 °C)	10.1225	1037.191	10
In_2O_3/ 2.0 мас. % графена (550 °C)	10.1356	1041.240	12
In_2O_3/ 4.0 мас. % графена (550 °C)	10.1277	1038.815	11

Примечание. Степень кристалличности d_c = 96%.

Колебания в диапазоне 485–500 см$^{-1}$ являются характеристическими колебаниями связи In–O, они хорошо выражены во всех представленных спектрах. Колебания 780–1153 см$^{-1}$ соответствуют связи InOH. Поглощение в этой области практически отсутствует, что свидетельствует о низкой концентрации ОН-групп после обжига ксерогеля при 450 °С. Большое поглощение наблюдается в области 1428–1545 см[1]. Поглощение вблизи 1500 см$^{-1}$ обусловлено колебаниями связи In–O [33]. Полосы поглощения около 1385 и 1640 см$^{-1}$ можно сопоставить с колебаниями связей нитрат-иона и деформационными колебаниями воды соответственно. Эти результаты согласуются с данными [3437].

Спектры исследованных порошков схожи, но в зависимости от количества графена и температуры обжига форма и интенсивность пиков незначительно различаются. Структурные отличия индивидуального оксида индия от композита оксида индия с графеном проявляются в изменениях формы и интенсивности пиков при 450–700 см$^{-1}$ что обусловлено изменением длин связей In—O, а также появлением структурных дефектов и образованием кислородных вакансий.

Полоса поглощения около 1652 см$^{-1}$ соответствует колебаниям δ (HO–H). Полоса поглощения при 3430 см$^{-1}$ соответствует валентным колебаниям υ (OH). Различие в интенсивности этой полосы указывает на

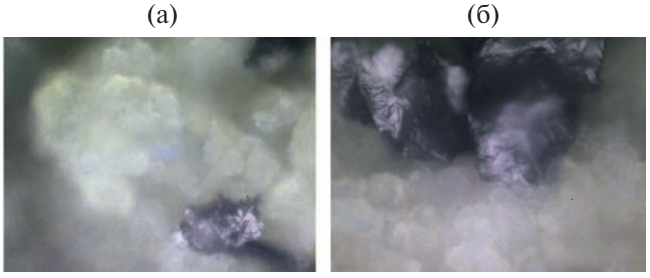


Рис. 5. Изображения композитов оксида индия с графеном, полученные при помощи спектрометра КРС: а – 2 мас. % графена, 550 °С; б – 4.0 мас. % графена, 550 °С.

разное количество адсорбированной воды в образцах.

В диапазоне 900–3700 $см^{-1}$ возникают симметричные и асимметричные колебания O–H координационно связанной воды, колебания O–H в молекуле воды, а также колебания связей $In–OH_2$ и ряд других. Поглощение в этой области выражено для всех порошков примерно в одинаковой степени. Высокая интенсивность поглощения свидетельствует о наличии большого количества поверхностных OH-групп (кислотных центров по Бренстеду). Считается, что такие группы способствуют адсорбции и окислению газов восстановительной природы [36]. Полученные ИК-спектры в целом соответствуют спектрам, представленным в работе [31], когда композит готовился другим способом (графен вводился в уже сформированный гель гидроксида индия). Имеются небольшие различия в интенсивностях пиков, которые наиболее заметны в области выше 3150 $см^{-1}$ и обусловлены координационно связанной водой.

Спектры КРС порошков оксида индия и композитов представлены на рис. 4. Как известно, изменение спектров КРС металлооксидных композитов связано с несколькими основными причинами: при появлении второй фазы возникают дополнительные пики, при изменении постоянной решетки наблюдается смещение пиков, при изменении размера зерна пики расширяются и смещаются, изменение химической и кристаллографической структуры влияет на форму спектра КРС.

В зависимости от выбранной точки в спектрах композита одного и того же состава могут присутствовать рефлексы, относящиеся преимущественно к оксиду индия (рис. 4а), преимущественно к графену (рис. 4б, два нижних спектра) или к обеим фазам (рис. 4б, два верхних спектра). Поскольку появление новых пиков, помимо характерных для оксида индия и графена, на спектрах не фиксируется, дополнительные фазы в композите отсутствуют. Вместе с тем наблюдается небольшое смещение основных рефлексов оксида индия при введении добавки графена и довольно заметное увеличение интенсивности основных рефлексов. Таким образом, графен влияет на кристаллическую структуру зерен In_2O_3. Эти изменения проявляются в пределах одной кристаллографической группы. Вероятно, наибольший вклад в изменение соотношения интенсивностей рефлексов (увеличение амплитуды) вносит рост кристаллитов, а в смещение рефлексов – изменение постоянной решетки оксида индия, что подтверждается РФА. Небольшой пик вблизи 1000 $см^{-1}$ в спектре In_2O_3 может принадлежать следам неразложившегося гидроксида индия.

Спектры КРС наряду с электронной микроскопией высокого разрешения являются наиболее надежными способами идентификации графена и графеноподобных материалов. Спектры КРС позволяют уверенно

Таблица 2. Функциональные характеристики керамического сенсора In_2O_3/Gr (2 мас. %) при воздействии ряда метановоздушных смесей (рабочий ток 100 мА)

Концентрация метана в воздухе, об.%	$U_{возд}$, мВ	$U_{газ}$, мВ	$S = U_{возд} - U_{газ}$, мВ	τ, с
0.5	1534	1424	110	1
1.0	1534	1376	158	1
2.0	1535	1304	231	2

Примечание. Время восстановления 2 с; τ – время срабатывания.

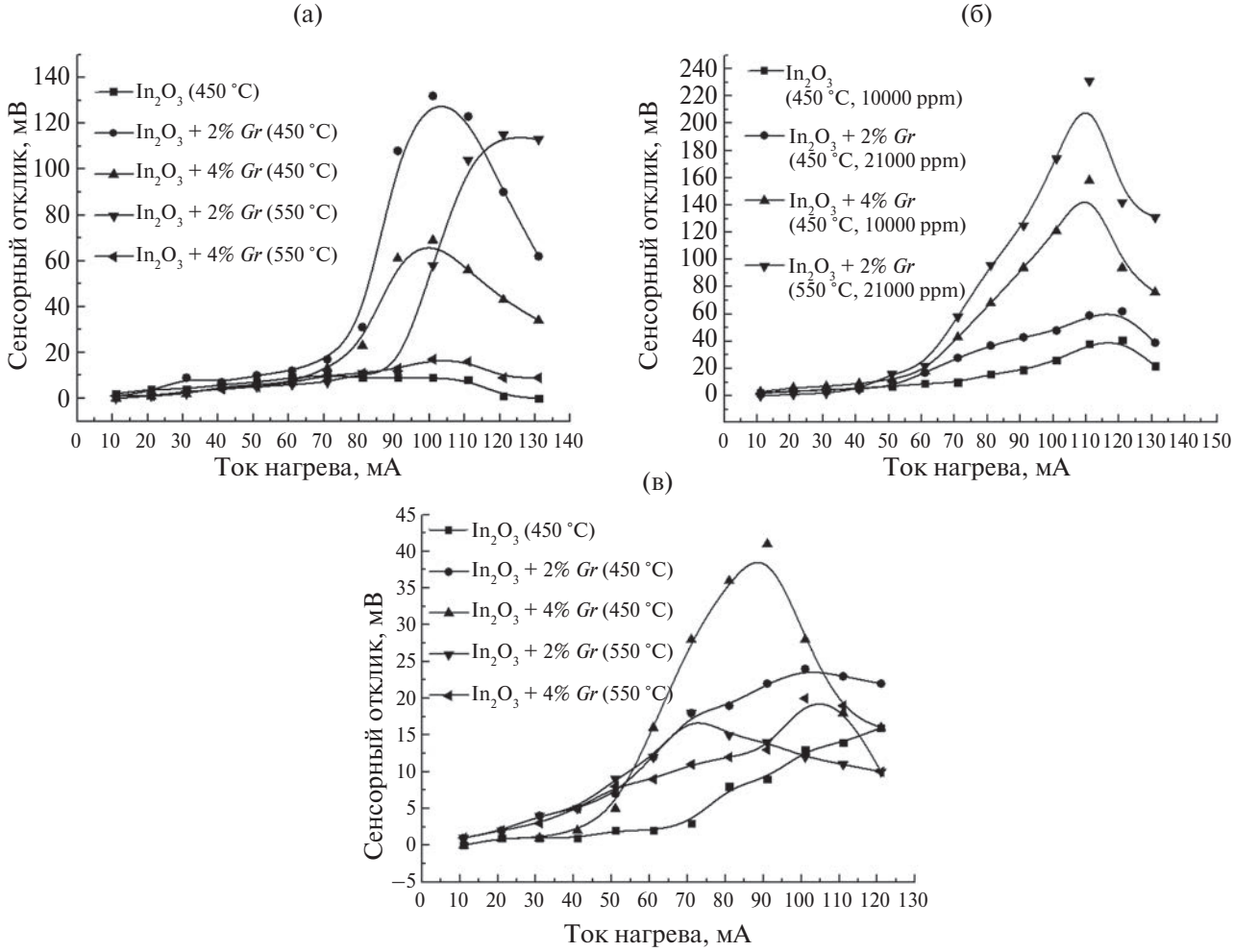


Рис. 6. Зависимости сенсорного отклика от рабочего тока: а – 5000 ppm CH_4 в воздухе; б – 10000 и 21000 ppm CH_4 в воздухе; в – 15.2 ppm NO_2 в воздухе.

регистрировать двойные и сопряженные углеродные связи, которые формируют интенсивные пики в соответствующей области спектра (в нашем случае в области 2700–2800 $см^{-1}$). С увеличением числа слоев графена положение этих характеристических рефлексов смещается [38]. Широкие рефлексы присутствуют в спектрах образцов, обожженных при 450 и при 550 °C, что доказывает отсутствие разложения графена в указанных условиях термообработки. Поскольку интенсивности рефлексов при обеих температурах близки, различие в газовой чувствительности материалов можно объяснить изменениями в структуре оксида индия.

На рис. 5 представлены полученные при помощи спектрометра КРС фотоизображения композитов оксида индия с графеном (по оси абсцисс примерно 120 мкм). Хлопья темного цвета относятся к фазе графена, светлая зернистая структура – оксид индия.

Изучены реакции сенсоров на газовоздушные смеси, содержащие метан, оксид углерода и диоксид азота. Первые два газа являются восстановительными, при воздействии на них сопротивление сенсоров снижается. Диоксид азота имеет окислительную природу и вызывает усиление отклика сенсоров. Ранее нами было показано, что увеличение газовой чувствительности сенсоров происходит при добавлении 2.0 и 4.0 мас. % графена, а затем начинает снижаться. Поэтому изучали сенсоры, содержащие 2.0 и 4.0 мас. % графена, после обжига при 450 и 550 °C (рис. 6).

Чувствительность сенсора из оксида индия к диоксиду азота низкая. Отклик начинает проявляться при 70 мА (~ 200 °C)

и достигает максимального значения при 120 мА (~ 350 °С). При 120 мА величина отклика составляет 15 мВ. Сенсоры, содержащие 2.0 и 4.0 мас. % графена, показали более высокую реакцию на диоксид азота. При этом наибольший отклик получен для сенсора, содержащего 4.0 мас. % графена, как и в работе [30]. В то же время наличие добавки графена способствует снижению рабочей температуры. Времена отклика и восстановления сенсоров в случае 15.2 ppm диоксида азота короткие и составляют 10 и 15 с соответственно (при детектировании оксидов азота полупроводниковые сенсоры часто характеризуются длительным процессом восстановления).

Помимо детектирования диоксида азота, сенсоры представляют интерес для определения концентрации в воздухе метана. В области токов нагрева 121–141 мА (~ 370 – 470 °С) сенсор, содержащий 2.0 мас. % графена, демонстрирует высокий отклик к различным концентрациям метана (S = 120 мВ для 5000 ppm и 200 мВ для 10000 ppm). Такие значения отклика сопоставимы с величинами отклика одноэлектродных керамических сенсоров на основе оксидных композитов In_2O_3 и Ga_2O_3 [39] и значительно превышают величины отклика ряда других одноэлектродных сенсоров, например TiO_2–Ga_2O_3 [39] или In_2O_3–Bi_2O_3 [40].

В табл. 2 представлены величины отклика, а также времена срабатывания и восстановления сенсоров на основе композита In_2O_3 + + 2.0 мас. % графена (рабочий ток 100 мА, температура чувствительного элемента ~ 300 °С). Времена срабатывания и восстановления сенсоров на основе оксида индия без графена выше и составляют 4–6 с.

Из практики применения одноэлектродных сенсоров в аналитическом приборостроении можно предположить, что полученные величины отклика соответствуют минимальной обнаруживаемой концентрации метана в воздухе не менее ~ 20 ppm (0.002 об.%)

Известно, что In_2O_3 проявляет электропроводность n-типа, в то время как дефектный или частично окисленный графен – p-типа. В целом композиты при небольшом количестве графена (2.0 и 4.0 мас. %) проявляют сенсорные сигналы в соответствии с n-типом проводимости: сопротивление сенсоров увеличивается при воздействии диоксида азота и снижается при воздействии метана.

Механизм газовой чувствительности исследованных сенсоров является поверхностно-управляемым, что объясняет изменение сопротивления при воздействии газов различной природы. В воздушной среде на поверхности чувствительных сенсоров кислород хемосорбируется на поверхности чувствительного элемента с образованием различных ионов кислорода (до 150 °С преобладают ионы O^{2-}, при более высоких температурах – преимущественно O^- и O^{2-}) [41]. Ионы образуются за счет захвата электронов из зоны проводимости

$$O_2\,(г.) + e^- \rightarrow O^{2-}\,(адс.). \qquad (3)$$

Данный процесс приводит к истощению зоны проводимости и к повышению электрического сопротивления композита.

При воздействии на сенсор газов восстановительной природы, например, водорода (H_2), метана (CH_4) или оксида углерода (CO), высвобождается электрон в зону проводимости полупроводникового материала и сопротивление чувствительного элемента снижается:

$$H_2 + O^- \rightarrow H_2O + e^-, \qquad (4)$$

$$CH_4 + 4O^- \rightarrow CO_2 + H_2O + 4e^-, \qquad (5)$$

$$CO + O^- \rightarrow CO_2 + e^-. \qquad (6)$$

При воздействии на сенсор диоксида азота происходит взаимодействие молекул NO_2 с поверхностными ионами кислорода или электронами с поглощением электрона, так что сопротивление чувствительного элемента растет [41]:

$$2NO_2\,(г.) + O^{2-}\,(адс.) \rightarrow 2NO_3^-\,(адс.), \qquad (7)$$

$$NO_2\,(г.) + e-\,(адс.) \rightarrow NO_2^-\,(адс.). \qquad (8)$$

В настоящее время нет общепринятого описания механизма газовой чувствительности композитов на основе полупроводникового оксида и графена. В качестве одной из возможных причин повышения отклика

и снижения рабочей температуры композита по сравнению с индивидуальным оксидом предлагается рассмотрение синергетического эффекта вследствие электронного взаимодействия (в том числе образования химических связей, например, слабых связей In–O–C на межфазных границах зерен In_2O_3 и графена). Перенос электронов от оксида к графену приводит к образованию пространственно разделенных положительно и отрицательно заряженных областей и перераспределению концентрации электронов. Увеличение концентрации свободных электронов позволяет адсорбировать большее число молекул окислительных газов, уменьшение – восстановительных [41–43]. Стабильность различных адсорбированных ионов кислорода (O^-, O^{2-} и O_2^-) с разной реакционной способностью зависит от природы полупроводникового оксида и рабочей температуры. Добавление дефектного графена может увеличить скорость образования адсорбированных ионов кислорода на поверхности полупроводника, способствуя повышению газовой чувствительности [22, 44, 45]. Кроме того, листы графена с большой площадью поверхности создают иерархическую наноструктуру, тем самым облегчая диффузию молекул газа [31].

Известны две основные методики измерения сенсорного отклика в составе чувствительных элементов сенсоров, как одноэлектродных, так и двухэлектродных. По первому способу измеряется напряжение на токоподводах сенсора, помещенного в камеру, через которую подается воздух, при различных токах нагрева – как правило, от 10 мВ до тока предварительного обжига сенсора (в нашем случае 140 мВ). Затем сенсор извлекается из камеры с воздухом и помещается в камеру с испытуемой газовой смесью, после чего повторно измеряется напряжение при тех же токах нагрева. После этого рассчитывается отклик по формулам (1) или (2).

По второму способу сенсор помещают в камеру с искусственным воздухом и в камеру с испытуемой смесью, при этом записываются значения напряжения при каждом токе нагрева отдельно в каждой камере. Результат расчета величины отклика по формулам (1) или (2) для всех известных сенсоров на основе оксидных композитов, а также для индивидуального оксида индия в обоих случаях практически совпадает. Однако для сенсоров In_2O_3/графен в случае измерений по первому способу (использован в данной работе) отклик оказывался значительно выше. Данный эффект отражает, вероятно, особенности электронного переноса в графеновой фазе. На практике это означает необходимость использования специальных режимов нагрева (когда перед снятием показаний сенсор разогревается меняющимся постоянным током), в частности метода импульсного нагрева, с целью получения наиболее высокого сигнала сенсора.

Интересно отметить, что формирование композита In_2O_3/графен по использованной в данной работе методике привело к незначительному увеличению напряжения сенсоров на воздухе по сравнению с сенсорами на основе индивидуального In_2O_3, в то время как использованная ранее методика [31] приводила к снижению сопротивления сенсоров. Этот эффект может быть использован для подбора оптимального напряжения сенсоров исходя из требований конструкции конкретных газоаналитических приборов.

Потребляемая мощность сенсоров при рабочих токах нагрева 90–120 мА, независимо от способа формирования композита, не превышала 200 мВт. Эффект снижения времен срабатывания и восстановления сенсоров, содержащих в чувствительном элементе добавку графена, подлежит обсуждению.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Золь–гель-методом получены композиты оксида индия с графеном, представляющие собой двухфазную систему с размером кристаллитов оксида индия 7–12 нм. Установлено, что микроструктура композита зависит от способа его формирования.

Изготовленные с применением композита одноэлектродные газовые сенсоры демонстрируют значительно более высокие отклики по сравнению с сенсорами из оксида индия. При этом наибольший отклик к метану наблюдается в случае 2.0 мас. % графена, к диоксиду азота – 4.0 мас. %.

Рабочая температура (температура максимального отклика) сенсоров на основе полученного композита при детектировании NO_2 ниже, чем у In_2O_3, а оптимальная температура предварительного обжига составляет 450 °C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовом содействии Фонда фундаментальных исследований Республики Беларусь (договор Х21МС-012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Korotcenkov G.* Practical Aspects in Design of One-Electrode Semiconductor Gas Sensors: Status Report // Sens. Actuators, B. 2007. V. 121. № 2. P. 664–678. https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.04.092
2. *Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M.I., Novoselov K.S.* Detection of Individual Gas Molecules Adsorbed on Graphene // Nature Mater. 2007. V. 6. № 10. P. 652–655. https://doi.org/10.1038/nmat1967
3. *Dutta D., Hazra A., Hazra S.K., Das J., Bhattacharyya S., Sarkar C.K., Basu S.* Performance of a CVD Grown Graphene-based Planar Device for a Hydrogen Gas Sensor // Meas. Sci. Technol. 2015. V. 26. № 11. P. 115104. https://doi.org/10.1088/0957-0233/26/11/115104
4. *Yavari F., Castillo E., Gullapalli H., Ajayan P.M., Koratkar N.* High Sensitivity Detection of NO_2 and NH_3 in Air Using Chemical Vapor Deposition Grown Graphene // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. № 20. P. 203120. https://doi.org/10.1063/1.4720074
5. *Yu K., Wang P., Lu G., Chen K.H., Bo Zh., Chen J.* Patterning Vertically Oriented Graphene Sheets for Nanodevice Applications // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. № 6. P. 537–542. https://doi.org/10.1021/jz200087w
6. *Dai J., Yuan J., Giannozzi P.* Gas Adsorption on Graphene Doped with B, N, Al, and S: A Theoretical Study // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. № 23. P. 232105. https://doi.org/10.1063/1.3272008
7. *Ricciardella F., Vollebregt S., Polichetti T., Miscuglio M., Alfano B., Miglietta M., Massera E., Di Francia G., Sarro P.* Effects of Graphene Defects on Gas Sensing Properties towards NO_2 Detection // Nanoscale. 2017. V. 9. № 18. P. 6085–6093. https://doi.org/10.1039/c7nr01120b
8. *Salehi-Khojin A., Estrada D., Lin K., Bae M., Xiong F., Pop E., Masel R.* Polycrystalline Graphene Ribbons as Chemiresistors // Adv. Mater. 2011. V. 24. № 1. P. 53–57. https://doi.org/10.1002/adma.201102663
9. *Zou Y., Wang Q., Xiang C., Tang Ch., Chu H., Qui Sh., Yan E., Xu F., Sun L.* Doping Composite of Polyaniline and Reduced Graphene Oxide with Palladium Nanoparticles for Room-Temperature Hydrogen-Gas Sensing // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 11. P. 5396–5404. https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2016.02.023
10. *Simon I., Haiduk Y., Mülhaupt R., Pankov V., Janiak Ch.* Selected Gas Response Measurements Using Reduced Graphene Oxide Decorated with Nickel Nanoparticles // Nano Mater. Sci. 2021. V. 3. № 4. P. 412–419. https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.03.004
11. *Kim H.W., Kwon Y.J., Mirzaei A., Kang S.Y., Choi M.S., Bang J.H., Kim S.S.* Synthesis of Zinc Oxide Semiconductors-Graphene Nanocomposites by Microwave Irradiation for Application to Gas Sensors // Sens. Actuators, B. 2017. V. 249. P. 590–601. https://doi.org/10.1016/J.SNB.2017.03.149
12. *Bhati V.S., Ranwa S., Rajamani S., Kumari K., Raliya R., Biswas P., Kumar M.* Improved Sensitivity with Low Limit of Detection of Hydrogen Gas Sensor Based on rGO Loaded Ni Doped ZnO Nanostructures // Nanostruct. ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 13. P. 11116–11124. https://doi.org/10.1021/acsami.7b17877
13. *Zhang Z., Zou R., Song G., Yu L., Chen Z., Hu J.* Highly Aligned SnO_2 Nanorods on Graphene Sheets for Gas Sensors // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 43. P. 17360–17365. https://doi.org/10.1039/C1JM12987B
14. *Majhi S.M., Mirzaei A., Kim H.W., Kim S.S.* Reduced Graphene Oxide (rGO)-Loaded Met-

al-Oxide Nanofiber Gas Sensors: An Overview // Sensors. 2021. V. 21. № 4. P.1352. https://doi.org/10.3390/s21041352

15. *Barsan N., Koziej D., Weimar U.* Metal Oxide-Based Gas Sensor Research: How to? Sensors and Actuators B: Chemical // Sens. Actuators, B. 2007. V. 121. № 1. P. 18–35. https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.09.047
16. *Fine G.F., Cavanagh L.M., Afonja A., Binions R.* Metal Oxide Semi-conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring // Sensors. 2010. V. 10. № 6. P. 5469–5502. https://doi.org/10.3390/s100605469
17. *Kumar R., Al-Dossary O., Kumar G., Umar A.* Zinc Oxide Nanostructures for NO_2 Gas–Sensor Applications: A Review // Nano-Micro Lett. 2015. V. 7. № 2. P. 97–120. https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3
18. *Gurlo A., Bârsan N., Ivanovskaya M., Weimar U., Göpel W.* In_2O_3 and MoO_3–In_2O_3 Thin Film Semiconductor Sensors: Interaction with NO_2 and O_3 // Sens. Actuators, B. 1998. V. 47. № 1–3. P. 92–99. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00033-1
19. *Qurashi A., El-Maghraby E.M., Yamazaki T., Kikuta T.* Catalyst Supported Growth of In_2O_3 Nanostructures and Their Hydrogen Gas Sensing Properties // Sens. Actuators, B. 2010. V. 147. № 1. P. 48–54. https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.024
20. *Chu D., Zeng Y.-P., Jiang D., Masuda Y.* In_2O_3–SnO_2 Nano-Toasts and Nanorods: Precipitation Preparation, Formation Mechanism, and Gas Sensitive Properties // Sens. Actuators, B. 2009. V. 137. № 2. P. 630636. https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.12.063
21. Yoon *H.J., Jun D.H., Yang J.H., Yang X., Zhou Z., Yang S.S., Cheng M.M.C.* Carbon Dioxide Gas Sensor Using a Graphene Sheet // Sens. Actuators, B. 2011. V. 157. № 1. P. 310–313. https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.035
22. *Sun D., Luo Y., Debliquy M., Zhang C.* Graphene-Enhanced Metal Oxide Gas Sensors at Room Temperature: A Review // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. V. 9. № 1. P. 2832–2844. https://doi.org/10.3762/bjnano.9.264
23. *Han M., Liu W., Qu Y., Du L., Wei H.* Graphene Oxide–SnO_2 Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Enhanced Gas Sensing Properties // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2017. V. 28. № 22. P. 1697316980. https://doi.org/10.1007/s10854-017-7619-6
24. *Haiduk Y., Khort A., Lapitskaya V., Kuznetsova T., Moskovskikh D., Savitsky A., Lapchuk N., Makhavikou M., Pankov V.* WO_3–Graphene–Cu Nanocomposites for CO, NO_2 and Acetone Gas Sensors // Nano-Struct. Nano-Objects. 2022. V. 29. P. 100824. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.100824
25. *Yamazoe N.* New Approaches to Improvement Semiconducting Gas Sensors // Sens. Actuators, B. 1991. V. 5. № 1–4. P. 7–19. https://doi.org/10.1016/0925-4005(91)80213-4
26. *Fine G.F., Cavandagh L.M., Afonja A., Binions R.* Metal Oxide Semi-conductor Gas Sensors in Enviromental Monitoring // Sensors. 2010. V. 10. № 6. P. 54695502. https://doi.org/10.3390/s100605469
27. *Yamazoe N., Shimanoe K.* Theory of Power Laws for Semiconductor Gas Sensors // Sens. Actuators, B. 2008. V. 128. № 2. P. 566573. https://doi.org/10.1016/J.SNB.2007.07.036
28. *Korotcenkov G., Cho B.K.* Instability of Metal Oxide-based Conductometric Gas Sensors and Approaches to Stability Improvement (Short Survey) // Sens. Actuators, B. 2011. V. 156. № 2. P. 527–538. https://doi.org/10.1016/J.SNB.2011.02.024
29. *Yang W., Wan P., Zhou X., Hu J., Guan Y., Feng L.* Additive-Free Synthesis of In_2O_3 Cubes Embedded into Graphene Sheets and Their Enhanced NO_2 Sensing Performance at Room Temperature // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 23. P. 21093–21100. https://doi.org/10.1021/am505949a
30. *Choi M.S., Mirzaei A., Bang J.H., Oum W., Kim S.S., Kim H.W.* Improvement of NO_2 Sensing Properties in Pd Functionalized Reduced Graphene Oxides by Electron-Beam Irradiation // Front. Mater. 2019. V. 6. Article P. 197. https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00197
31. *Гайдук Ю.С., Усенко А.Е., Рутковская Л.С., Голодок Р.П., Тимоненкова А.С., Паньков В.В.* Композиция оксида индия с графеном, полученная золь-гель методом, и одноэлектродные газовые сенсоры на ее основе // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 1. С. 145–154. https://doi.org/10.31857/S0044457X22601365

32. *Новиков В.П., Кирик С.А.* Низкотемпературный способ получения графена // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 12. С. 4446. https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/12591. Дата доступа: 15.01.2023.

33. *Marezio M.* Refinement of the Crystal Structure of In_2O_3 at Two Wavelengths // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. № 6. P. 723–728. https://doi.org/10.1107/S0365110X66001749

34. *Khan M., Khan W., Ahamed M., AlSalhi M., Ahmed T.* Crystallite Structural, Electrical and Luminescent Characteristics of Thin Films of In_2O_3 Nanocubes Synthesized by Spray Pyrolysis // Electron. Mater. Lett. 2013. V. 9. № 1. P. 5357. https://doi.org/10.1007/s13391-012-2088-9

35. *Ivanovskaya M.I., Ovodok E.A., Kotsikau D.A.* Sol–Gel Synthesis and Features of the Structure of Au–In_2O_3 Nanocomposites // Glass Phys. Chem. 2011. V. 37. № 5. P. 560–567. https://doi.org/10.1134/S1087659611050051

36. *Sobotta H., Neumann H., Kiin G., Riede V.* Infrared Lattice Vibrations of In_2O_3 // Cryst. Res. Technol. 1990. V. 25. № 1. P. 61–64. https://doi.org/10.1002/crat.2170250112

37. *Liu Y., Ma X., Wang Sh., Gong J.* The Nature of Surface Acidity and Reactivity of MoO_3/SiO_2 and $MoO_3/TiO_2–SiO_2$ for Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol: A Comparative Investigation // Appl. Catal., B. 2007. V. 77. № 12. P. 125–134. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.011

38. *Wall M.* The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness // Thermo Fisher Scientific. 2011. https://www.researchgate.net/publication/368591264_The_Raman_Spectroscopy_of_Graphene_and_the_Determination_of_Layer_Thickness Дата доступа: 28.10.2022.

39. *МычкоД.И., Лычковский Ю.Н., Каркоцкий Г.Ф., Боборико Н.Е.* Свиридовские чтения: Сб. ст. Вып. 4. Минск: БГУ, 2008. https://elib.bsu.by/handle/123456789/20740

40. *Malchenko S.N., Lychkovsky Y.N., Baykov M.V.* In_2O_3-based Gas Sensors // Sens. Actuators, B. 1993. V. 13. № 1–3. P. 159161. https://doi.org/10.1016/0925-4005(93)85350-j

41. *Румянцева М.И., Макеева Е.А., Гаськов А.М.* Влияние микроструктуры полупроводниковых сенсорных материалов на хемосорбцию кислорода на их поверхности // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 2. С. 122–129.

42. *Zhang H., Feng J.C., Fei T., Liu S., Zhang T.* SnO_2 Nanoparticles-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for NO_2 Sensing at Low Operating Temperature // Sens. Actuators, B. 2014. V. 190. P. 472–478. https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.067

43. *Yuan W.J., Liu A.R., Huang L., Li Ch., Shi G.* High-Performance NO_2 Sensors Based on Chemically Modified Graphene // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 5. P. 766–771. https://doi.org/10.1002/adma.201203172

44. *Jie X., Zeng D., Zhang J., Xu K., Wu J., Zhu B., Xie Ch.* Graphene-wrapped WO_3 Nanospheres with Room-Temperature NO_2 Sensing Induced by Interface Charge Transfer // Sens. Actuators, B. 2015. V. 220. P. 201–209. https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.047

45. *Qi P., Wang Z., Wang R., Xu Y., Zhang T.* Studies on QCM-type NO_2 Gas Sensor Based on Graphene Composites at Room Temperature // Chem. Res. Chin. Univ. 2016. V. 32. № 6. P. 924928. https://doi.org/10.1007/s40242-016-6129-z

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 64–68

УДК 54.058

ЭФФЕКТИВНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАЗДЕЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ ДИСТИЛЛЯЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2024 г. А. И. Кравченко *, А. И. Жуков

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

Национальной академии наук Украины, ул. Академическая, 1, Харьков, 61108 Украина

**e-mail: krwchnko@gmail.com*

Поступила в редакцию 06.09.2023 г.
После доработки 14.11.2023 г.
Принята к публикации 15.11.2023 г.

Показана возможность построения зависимости эффективного коэффициента разделения β от степени дистилляции *g* и температуры (при заданных значениях давления пара испаряемого вещества, числа Пекле при температуре плавления, энергии активации диффузии примеси и начального коэффициента разделения β_0) через построение зависимости чистоты конденсата от *g* при заданном β_0 и значениях числа Пекле, соответствующих ряду рассматриваемых температур. Приведен пример расчета указанной зависимости для модельного материала на основе бериллия. Отмечены закономерности названной зависимости.

Ключевые слова: дистилляция, сублимация, эффективный коэффициент разделения, число Пекле, бериллий

DOI: 10.31857/S0002337X24010084, **EDN:** MHKRSR

ВВЕДЕНИЕ

Дистилляция и сублимация относятся к основным методам получения высокочистых веществ, в связи с чем проявляется интерес к их теоретическим основам [1–11]. В общем случае эти процессы описываются системой уравнений с двумя параметрами: с начальным коэффициентом разделения β_0 и с числом Пекле

$$Pe = \frac{wX}{\rho D},$$

где w – скорость испарения вещества с единицы поверхности, D – коэффициент диффузии примеси, X – размерный фактор испаряемого материала (например, начальная толщина слоя жидкости в тигле), ρ – плотность вещества. Ввиду сложности уравнений их решения не могут быть получены в аналитическом виде, но могут быть найдены численными методами [5–8].

Число Pe зависит от температуры T вследствие температурных зависимостей $w(T)$ и $D(T)$. Как было показано ранее [7–9],

$$\frac{Pe}{Pe_m} = \frac{wD_m}{w_m D}, \qquad (1)$$

где Pe и Pe_m – числа Пекле при некоторой температуре T и при температуре плавления T_m соответственно, D и D_m – коэффициенты диффузии примеси при T и T_m соответственно, w и w_m – скорости испарения вещества с единицы поверхности при T и T_m соответственно. При этом известен порядок величины D_m (~ 10^{-6} см^2/с в твердом теле и ~10^{-5} см^2/с в жидкости [12]), а температурная зависимость $D(T)$ определяется формулой [7, 8]

$$D = D_m \exp\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right)\right], \qquad (2)$$

Таблица 1. Расчетные данные для материала на основе бериллия (T_m = 1551 K) со значением $Q/R = 1\cdot10^4$ K

T, K	p, мм рт. ст. [14]	p/p_m	$(T_m/T)^{1/2}$	$\exp\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_m}-\frac{1}{T}\right)\right]$	Pe/Pe_m
1551	0.03	1	1	1	1
1600	0.06	2.0	0.98	1.22	1.6
1700	0.24	8.0	0.96	1.77	4.3
1800	0.80	26.7	0.93	2.44	10.2
1900	2.32	77.3	0.90	3.29	21.1

где Q – энергия активации диффузии примеси, R – универсальная газовая константа. С помощью уравнения Ленгмюра [13] выводится формула

$$\frac{w}{w_m} = \frac{p}{p_m}\left(\frac{T_m}{T}\right)^{1/2}, \qquad (3)$$

где p и p_m – давление пара вещества при T и T_m соответственно (данные о давлении пара веществ могут быть взяты из справочной литературы, например [14]).

В то же время, для описания дистилляции и сублимации применимо простое уравнение с эффективным коэффициентом разделения β, зависящим от степени дистилляции g и числа Pe [6, 9–11]

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1-(1-g)^{\beta}}{g}, \qquad (4)$$

где C – усредненная концентрация примеси в конденсате, C_0 – начальная концентрация примеси (β_0 – отношение концентрации примеси в паре, покидающем поверхность испарения, к ее концентрации в веществе вблизи поверхности испарения). При идеальном перемешивании рафинируемой жидкости $Pe = 0$, а $\beta = \beta_0$ [6].

Как альтернатива недавно представленного сложного рассмотрения зависимостей β(g) и β(T) [9, 10] был продолжен поиск более простого способа построения зависимости β(g, T) – что и было целью работы. При этом было обращено внимание на то, что графики зависимости C/C_0 от g [6, 9–11], по сути, демонстрируют расхождение эффективного и равновесного коэффициентов разделения.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Отклонение графиков зависимости C/C_0 от g, построенных при $Pe \neq 0$, от графиков, построенных при $Pe = 0$, зависит от β_0 и Pe: отклонение уменьшается с уменьшением β_0 и Pe. При $\beta_0 \geqslant 0.5$ расхождение заметно при $Pe > 1$, при $\beta_0 = 0.1$ расхождение заметно только при $Pe > 1$-10, при $\beta_0 = 0.01$ –

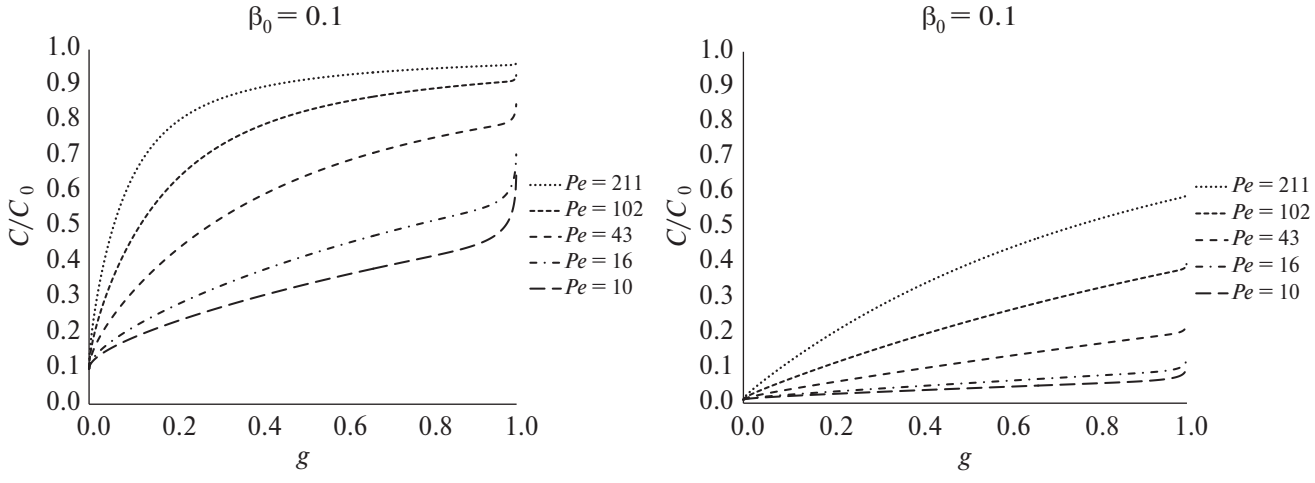


Рис. 1. Зависимости чистоты конденсата от степени дистилляции g материала в процессе с плоской постоянной поверхностью испарения при двух значениях β_0 и различных значениях Pe (C – усредненная концентрация примеси в конденсате, C_0 – начальная концентрация примеси).

Таблица 2. Эффективный коэффициент разделения β в процессе испарения бериллия с примесью (со значением $Q/R = 1\cdot10^4$ K) при различных температурах (при $Pe_m = 10$ и 100) в зависимости от степени дистилляции g при различных значениях равновесного коэффициент разделения β_0

β_0	T, K	Pe	C/C_0 при различных g					β при различных g				
			$g = 0.2$	$g = 0.4$	$g = 0.6$	$g = 0.8$	$g = 0.9$	$g = 0.2$	$g = 0.4$	$g = 0.6$	$g = 0.8$	$g = 0.9$
0.1	1551	10	0.22	0.30	0.36	0.41	0.45	0.19	0.25	0.27	0.25	0.23
	1600	16	0.28	0.37	0.45	0.51	0.55	0.25	0.31	0.34	0.33	0.30
	1700	43	0.42	0.58	0.69	0.75	0.77	0.38	0.52	0.58	0.57	0.51
	1800	102	0.62	0.78	0.85	0.89	0.90	0.57	0.73	0.78	0.77	0.72
	1900	211	0.80	0.90	0.93	0.95	0.99	0.75	0.87	0.94	0.89	0.84
0.01	1551	10	0.02	0.03	0.05	0.06	0.07	0.02	0.02	0.03	0.03	0.03
	1600	16	0.02	0.05	0.07	0.08	0.09	0.02	0.04	0.05	0.04	0.04
	1700	43	0.05	0.10	0.14	0.17	0.19	0.04	0.08	0.10	0.09	0.08
	1800	100	0.11	0.19	0.26	0.32	0.36	0.06	0.16	0.19	0.18	0.17
	1900	211	0.20	0.34	0.44	0.52	0.55	0.18	0.29	0.33	0.33	0.30
0.1	1551	100	0.62	0.78	0.85	0.89	0.90	0.57	0.73	0.78	0.77	0.72
	1800	1020	0.96	0.98	0.99	0.99	0.99	0.91	0.97	0.98	0.98	0.96
0.01	1551	100	0.11	0.19	0.26	0.32	0.36	0.06	0.16	0.19	0.19	0.17
	1800	1020	0.57	0.75	0.83	0.88	0.89	0.52	0.70	0.75	0.76	0.70

при $Pe > 10$, а при $\beta_0 = 0.001$ – при $Pe > 100$ (см. графики [6, 9–11]).

Эффективный коэффициент разделения вычислялся с помощью уравнения (1), преобразованного к виду

$$\beta = \frac{\ln\left(1 - g\dfrac{C}{C_0}\right)}{\ln(1-g)}. \qquad (5)$$

Формула (1) с учетом (2) и (3) преобразовывается в формулу

$$\frac{Pe}{Pe_m} = \frac{p}{p_m}\left(\frac{T_m}{T}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{\exp\left[\dfrac{Q}{R}\left(\dfrac{1}{T_m} - \dfrac{1}{T}\right)\right]}, \qquad (6)$$

которая позволяет вычислить значения Pe для ряда значений T (при заданных значениях параметров T_m, p, p_m, Q и Pe_m) и, используя разработанную ранее методику расчета [6], построить зависимость C/C_0 от g при значениях Pe, соответствующих заданному ряду значений T. После этого с помощью

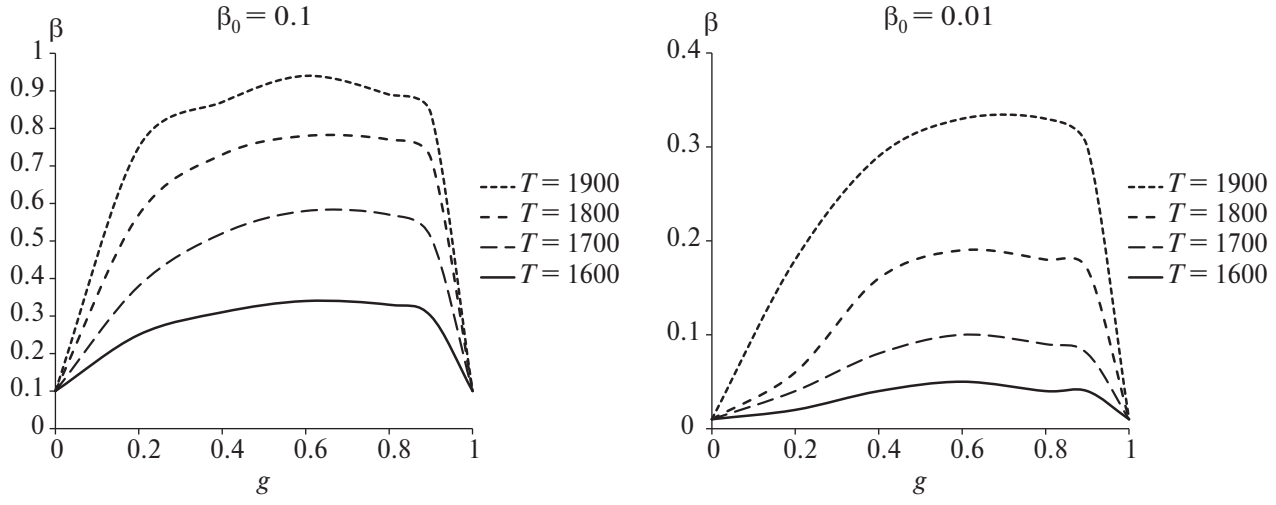


Рис. 2. Зависимости β(g) при различных значениях β_0 и T для материала на основе бериллия при $Q/R = 1\cdot10^4$ K и $Pe_m = 10$ ($X = 1.4$ см).

формулы (5) могут быть вычислены значения β при заданных T и g, т.е. может быть построена зависимость $\beta(T, g)$ при заданном β_0 и заданных параметрах T_m, p, p_m, Q и Pe_m.

Зависимость $\beta(g, T)$ рассматривалась на примере материала на основе бериллия со значением $Q/\mathrm{R} = 1\cdot10^4$ K. Расчетные данные для такого материала приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости C/C_0 от g при значениях Pe, соответствующих температурам, указанным в табл. 1 для материала на основе бериллия при двух значениях Pe_m (10 и 100), показаны на рис. 1, а результаты вычисления зависимости $\beta(T, g)$ – в табл. 2. (Для вычисления значений C/C_0 при $Pe_m = 100$ и 1020 использовались графики зависимости C/C_0 от g со значением $Pe = 100$ и 1000 (≈ 1020) соответственно из работ [10, 11].) (Можно отметить, что если $g \approx 0$ или $g \approx 1$, то $\beta \approx \beta_0$.) Данные табл. 2 использовались для графического представления зависимостей $\beta(g, T)$, показанных на рис. 2.

Данные табл. 2 и рис. 2 дают представление о характере зависимости $\beta(g, T)$. Коэффициент β растет с ростом g и T. Зависимость $\beta(g, T)$ более заметна при меньшем значении β_0, большей температуре и большем значении Pe_m. Видно негативное влияние увеличения начальной толщины слоя жидкости X на эффективность рафинирования (для бериллия с $T_m = 1551$ K значение $Pe_m = 10$ соответствует $X \sim 1$ см, а $Pe_m = 100 - X \sim 10$ см).

Можно обратить внимание на зависимость β от Q. Как показывает формула (6), рост Q уменьшает отношение Pe/Pe_m, т. е. сближает графики зависимости β(g), построенные при различных температурах при заданном β_0.

Такая методика построения зависимости $\beta(g, T)$ заметно проще представленной в недавней работе [10] и обеспечивает более надежные результаты расчетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере модельного материала "основа – примесь" с заданными параметрами (T_m, p, p_m, Q, Pe_m и β_0) показана возможность построения зависимости $\beta(g, T)$ с использованием предварительно построенной зависимости чистоты конденсата от g при заданном β_0 и значениях числа Пекле, соответствующих ряду рассматриваемых температур.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *King C.J.* Separation Processes. Second edition. N.Y.: Dover, 2013.
2. *Девятых Г.Г., Еллиев Ю.Е.* Глубокая очистки веществ. М.: Высшая школа, 1990. 192 с.
3. *Дытнерский Ю.И.* Процессы и аппараты химической технологии. Учебник для вузов. Изд. 2. В 2 кн. Ч. 2. Массообменные процессы и аппараты. М.: Химия, 1995. 368 с.
4. *Нисельсон Л.А., Ярошевский А.Г.* Межфазовые коэффициенты распределения. Равновесия кристалл – жидкость и жидкость – пар. М.: Наука, 1992. 399 с.
5. *Кириллов Ю.П., Кузнецов Л.А., Шапошников В.А., Чурбанов М.Ф.* Влияние диффузии на глубину очистки веществ дистилляцией // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1177–1182. https://doi.org/10.7868/S002337X15100085
6. *Жуков А.И., Кравченко А.И.* Расчет сублимации с учетом диффузии примеси // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 6. С. 662–668. https://doi.org/10.1134/S0020168517060161
7. *Кравченко А.И., Жуков А.И.* Температурная зависимость диффузионного числа Пекле в процессах сублимации некоторых простых веществ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 7. С. 789–795. https://doi.org/10.1134/S0020168521070101

Kravchenko A.I., Zhukov A.I., Datsenko O.A. Temperature Dependences of the Peclet Number in Sublimation Processes of Simple Substances // Problems At. Sci. Technol. 2022. № 1. P. 13–16. https://vant.kipt.kharkov.ua/

8. *Кравченко А.И., Жуков А.И.* Коэффициенты разделения и числа Пекле в испарительных

процессах рафинирования веществ с простой основой при температурах вблизи от температур плавления // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 891–897. https://doi.org/10.31857/S0002337X22080073

9. *Кравченко А.И., Жуков А.И.* О зависимости эффективного коэффициента разделения от температуры и степени дистилляции // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 921–926. https://doi.org/10.31857/S0002337X23080080
10. *Kravchenko A.I.* On Parameters of Evaporation Refining // Mater. Plus. 2023. V. 2. № 2. P. 1–4. https://doi.org/10.37256/mp02010002
11. *Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б.* Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСиС, 2005. 362 с.
12. *Пазухин В.А., Фишер А.Я.* Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Металлургия, 1969. 204 с.
13. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 69–78

УДК 677.523

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖАРОПРОЧНЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН SiCN ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

© 2024 г. К. А. Князев[1, *], П. А. Стороженко[2], А. Н. Тимофеев[1], С. В. Жукова[2], М. А. Венков[1]

[1]АО «Композит», Россия, 141070 Московская обл., Королев, ул. Пионерская, 4

[2]АО «ГНИИХТЭОС», Россия, 105118 Москва, ш. Энтузиастов, 38

**e-mail: knyazev.kir16@yandex.ru*

Поступила в редакцию 03.08.2023 г.
После доработки 11.12.2023 г.
Принята к публикации 12.12.2023 г.

Карбонитридокремниевые (SiCN) волокна являются высокотемпературными керамическими материалами, работоспособными при температурах выше 1000 °С. В данной работе представлены результаты исследований жаропрочных свойств керамических SiCN-волокон в окислительной среде и вакууме.

Ключевые слова: керамические волокна, карбонитрид кремния, полисилазаны, металломатричные композиционные материалы

DOI: 10.31857/S0002337X24010097, **EDN:** MHDHWG

ВВЕДЕНИЕ

Развитие энергетической отрасли машиностроения неразрывно связано с разработкой и внедрением новых материалов. Особый интерес представляют металломатричные композиционные материалы (МКМ), состоящие из металлических матриц и неметаллических высокотемпературных керамических волокон. Изготовление из них различных деталей и узлов для высокоскоростных транспортных средств, корпусных элементов различных двигательных установок, реакторов позволит обеспечить современные требования к условиям их эксплуатации.

Основная сложность разработки подобных материалов заключается в соблюдении баланса между механическими характеристиками и плотностью, в связи с чем широкое применение получили алюминиевые и титановые сплавы. Проведя анализ изменения предела прочности от температуры титановых сплавов (рис. 1а), можно отметить, что прочность при комнатной температуре чистого титана марки ВТ1-0 и легированного ВТ3-1 отличается более чем в два раза, но при 800 °С прочность практически одинакова для большинства титановых сплавов. В этой связи применение титановых сплавов ограничено температурой 0.5–0.6 от температуры плавления [1].

Аналогичная ситуация обстоит с алюминиевыми сплавами (рис. 1б), у которых температура эксплуатации не превышает 250–300 °С, за исключением САПов. Однако у САПов есть другой недостаток – это высокая хрупкость и низкое значение трещиностойкости, что ограничивает их применение. Таким образом, рабочая температура алюминиевых сплавов для применения в летательных аппаратах также ограничивается значениями 0.5–0.6 от температуры плавления.

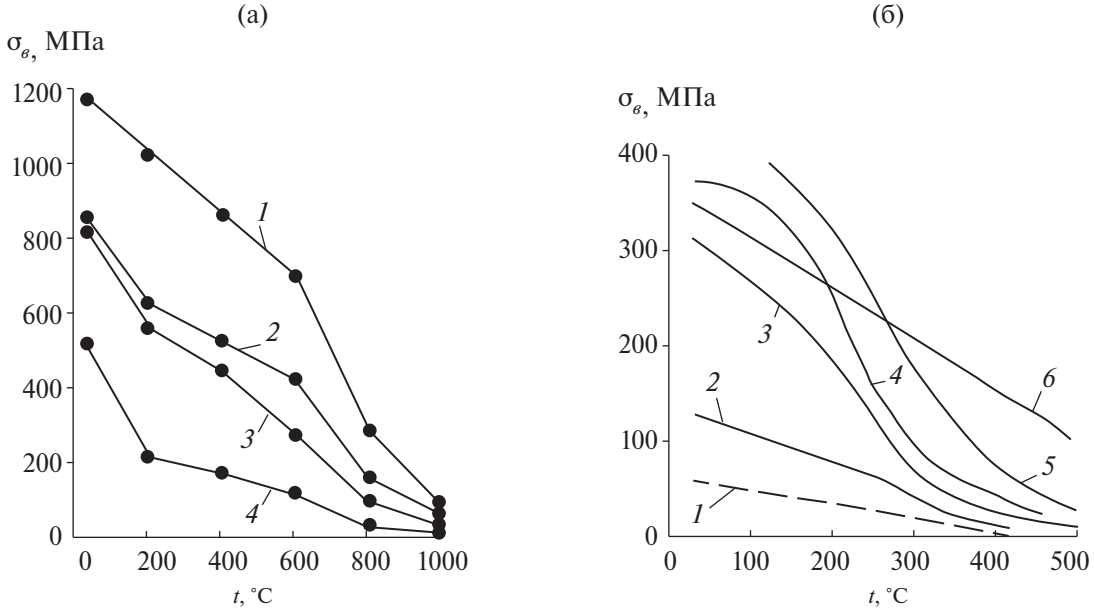


Рис. 1. Температурные зависимости прочности титановых сплавов: *1* – ВТ3-1, *2* – ВТ5-1, *3* – ОТ4, *4* – ВТ1-0 (а) и алюминиевых сплавов: *1* – чистый, *2* – технический, *3* – АМг3, *4* – АМг6, *5,6* – САПы [1] (б).

В этой связи повышение прочности, в том числе при повышенных рабочих температурах, алюминиевых и титановых сплавов является одним из наиболее актуальных и перспективных направлений на сегодняшний день [1].

Специалисты Великобритании (фирма TISICS) для повышения рабочих температур алюминиевых и титановых сплавов используют упрочнение непрерывными волокнами карбида кремния. В работе [2] показано, что при объемной доле волокон в алюминиевой матрице порядка 30–35 % прочность при 20 °С увеличивается до 1500 МПа, а при температуре 400 °С остается на уровне 1100 МПа (рис. 2).

Аналогично, при содержании армирующих волокон карбида кремния в титановых сплавах 30–35 об.%, в частности сплава Ti-6Al-4V (отечественный аналог ВТ6), при 20 °С прочность увеличивается до 1700 МПа, а при 800 °С находится на уровне 850 МПа.

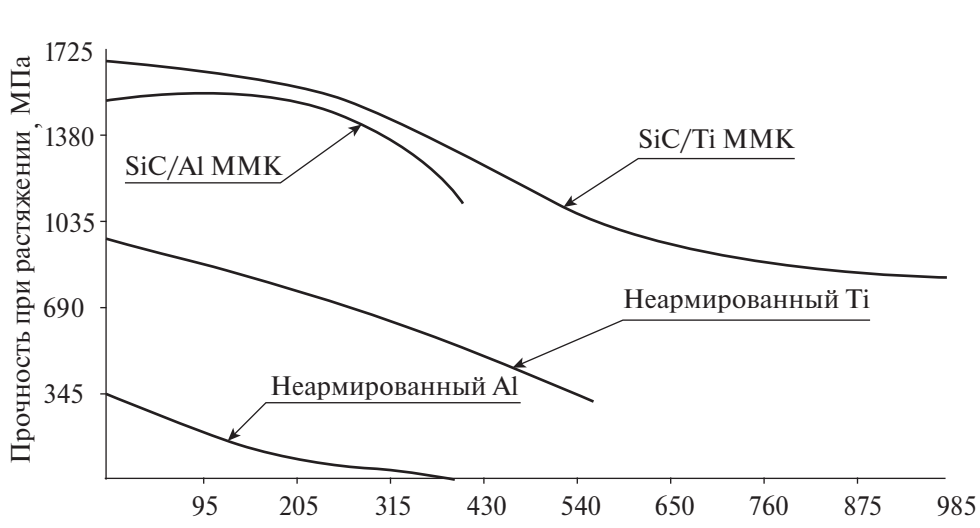


Рис. 2. Температурные зависимости прочности при растяжении для МКМ, армированных керамическими высокотемпературными волокнами и без армирования [2].

Таким образом, интервал рабочих температур алюминиевых и титановых сплавов, упрочненных высокотемпературными керамическими волокнами, поднимается до 0.7–0.8 от температуры плавления [3]. При этом стоит отметить, что повышение механических свойств композиционных материалов на основе алюминиевых и титановых сплавов, в том числе при температуре, напрямую зависит от физико-механических свойств армирующих волокон. Поэтому разработка технологии и исследование свойств высокотемпературных керамических волокон является ключевым при создании рассматриваемых материалов.

В качестве альтернативы SiC-волокнам из-за их высокой стоимости рассматриваются другие керамические волокна, в том числе карбонитридокремниевые (SiCN). Эти волокна обладают высокими механическими свойствами, термостойкостью и достаточной для текстильной переработки гибкостью. Карбонитридокремниевые волокна, аналогично волокнам карбида кремния, проявляют стойкость к окислению до 1200 °C. Помимо этого, их производство предполагает снижение затрат по сравнению с SiC-волокнами благодаря относительно недорогим прекурсорам и более простым режимам синтеза [2, 4–7].

Многие зарубежные компании активно проводят исследования в области создания композиционных материалов на основе металлических матриц из сплавов алюминия и тугоплавких металлов (титан, молибден, ниобий, вольфрам и др.) и керамических волокон [8]. Отечественными разработками SiCN-волокон занимается АО «Композит» совместно с АО «ГНИИХТЭОС» [9, 10]. Для их успешного применения в композитах с металлическими матрицами волокна должны обеспечивать высокие физико-механические характеристики при тепловом нагружении.

Цель работы – исследование деградации физико-механических характеристик отечественных SiCN-волокон и получение зависимости их прочности от температуры термообработки в окислительной среде и вакууме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и исследование волокнообразующего олигосилазана. Изготовление SiCN-волокон проводили из олигоорганоэлементосилазана (ООЭС). Гетероэлементы, такие как бор и тугоплавкие металлы (Ti), вводились в состав олигоорганосилазана на стадии синтеза для улучшения физико-механических свойств получаемых на его основе керамических волокон SiCN.

Синтез волокнообразующего ООЭС (ВООЭС) осуществлялся последовательным аммонолизом смеси органотрихлорсиланов (метилтрихлорсилана, винилтрихлорсилана, фенилтрихлорсилана) с диметилдихлорсиланом в различных соотношениях в толуоле по методике [10] с дальнейшей термической перегруппировкой смеси олигоорганосилазанов с олигометилгидридэлементосилазанами (Э-ОМГС, где Э = B или Ti) [9]. Для синтеза Э-ОМГС сначала получали олигометилгидридсилазан (ОМГС) аммонолизом метилдихлорсилана в толуоле. Ti-ОМГС получали взаимодействием ОМГС с тетрабутоксититаном. B-ОМГС получали взаимодействием ОМГС с амминбораном $BH_3{\cdot}NH_3$ по методикам, описанным в работах [11, 12].

Фрагмент молекулярной формулы синтезированного ООЭС в общем виде представлен ниже:

$$\{[Me\mathrm{Si(NH)}_{3/2}]_a\,[Vin\mathrm{Si(NH)}_{3/2}]_b$$
$$[Ph\mathrm{Si(NH)}_{3/2}]_c\,[Me_2\mathrm{SiNH}]_d\,[Me\mathrm{HSiN}]_e$$
$$[Me_2\mathrm{SiNH}_2]_f\,[Me\mathrm{HSiN\Э}]_g\}_n,$$

где Э = Ti, Hf и/или B.

Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографической системе, состоящей из насоса высокого давления СТАЙЕР (Аквилон, Россия), рефрактометрического детектора Smartline RI 2300 (KNAUER, Германия) и термостата колонок JETSTREAM 2 PLUS (KNAUER, Германия). Температура термостатирования – 40 ± 0.1 °C. Элюент – тетрагидрофуран, скорость потока – 1.0 мл/мин. Колонки длиной 300 и диаметром 7.8 мм (300 × 7.8 мм) были заполнены сорбентом Phenogel (Phenomenex, США), размер частиц – 5 мкм, размер пор – от 103 до 105 Å. Обработка результатов анализа

Таблица 1. Физико-химические характеристики ВООЭС

Массовая доля нелетучих веществ, мас. %	98.20
Содержание металла (и/или бора), мас. %	Ti – 0.41; B – 2.68
Содержание кремния, мас. % (не менее)	38.88
Содержание углерода, мас. %	23.14
Содержание азота, мас. %	18.22
Содержание водорода, мас. %	6.94
M_n (по ГПХ)	1356
M_w	5635
Полидисперсность, D	4.156
Температура плавления, °C	75
Температура волокнообразования, °C	120
Массовый выход керамического остатка после пиролиза до 1100 °C в аргоне, мас. % (не менее)	62.0

проводилась с помощью программ МультиХром 1.6 ГПХ (Амперсенд, Россия).

Содержание кремния определяли весовым методом по ГОСТ 20841.2 [13] при разложении навески в фарфоровом тигле 25%-ным олеумом и дымящей азотной кислотой с дальнейшим прокаливанием при 800 °C. Содержание азота определяли методом объемного титрования, который основан на разложении навески продукта до аммиака избытком соляной кислоты с последующим титровании избытка кислоты стандартным раствором щелочи в присутствии индикатора метилового оранжевого. Дополнительно содержание углерода и водорода определяли гравиметрическим методом: сжиганием навески образца в токе кислорода на автоматическом анализаторе Euro Vector EA 3000 [14]. Содержание бора находили при сплавлении навески с щелочью в бомбе и последующем разложении кислотой в сочетании со спектрометрическим определением в виде комплекса бора с азометином [15]. Содержание металлов определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе «Спектроскан» МАКС-GVM [16].

Температуру плавления определяли на приборе REACH Devices (RD-MP) капиллярным методом [17]. Измерения проводили

Таблица 2. Элементный состав (ат.%) образца SiCN-1 в торце

Элемент	C	N	O	Si
Макс.	28.34	14.34	28.70	33.68
Мин.	24.19	12.75	26.14	31.38
Усреднение	26.07	13.59	27.51	32.55
Стандартное отклонение	1.47	0.58	1.04	0.73

Таблица 3. Элементный состав (ат.%) образца SiCN-2 в торце

Элемент	C	N	O	Si
Макс.	34.70	30.38	10.01	37.48
Мин.	30.66	25.15	5.40	27.89
Усреднение	32.32	27.35	6.99	33.34
Стандартное отклонение	1.29	1.73	1.37	2.93

Таблица 4. Элементный состав (ат.%) образца SiCN-3 в торце

Элемент	C	N	O	Si
Макс.	44.56	12.67	29.10	57.76
Мин.	26.77	5.35	9.37	16.01
Усреднение	34.85	10.33	22.81	32.01
Стандартное отклонение	4.12	1.97	5.67	10.52

лись в диапазоне температур от 25 до 150 °C со скоростью нагрева 12 °C/мин.

Температуру волокнообразования определяли методом ручного формования волокон. Для этого твердый порошок ВООЭС помещали в грушевидную колбу, а затем нагревали в токе инертного газа от комнатной температуры до 150 °C за 15–30 мин. С помощью термометра и стеклянной палочки, опущенной в массу полисилазана, определяли температуру, при которой в процессе удаления стеклянной палочки из массы образца вытягивалось длинное тонкое эластичное волокно.

Термическую стабильность керамики, полученной в ходе высокотемпературного пиролиза олигосилазана при 1100 °C в атмосфере аргона, исследовали методами ТГА и ДТА [18] на приборе TGA/SDTA851E фирмы Mettler Toledo (Швейцария) в аргоне со

скоростью нагревания 10 °С/мин на образцах массой ~20 мг в интервале температур 20–1000 °С.

Результаты физико-химических характеристик ВООЭС представлены в табл. 1.

Изготовление керамических SiCN-волокон и исследование их жаропрочных свойств. Изготовление SiCN-волокон проводили PDC-методом (polymer derived ceramics), получая сначала хрупкую полимерную нить, затем подвергая ее релаксационной сшивке для придания гибкости и высокотемпературной обработке с получением керамических волокон.

Полученные олигосилазаны переводили в полимерные волокна путем расплавного формования при температуре 95–100 °С. Полученные образцы разделяли на две части. Первую партию направляли на облучение электронами в инертной среде (образец SiCN-1). Общая доза облучения волокон составляла 3.5 МГр. Вторую партию волокон оставляли на воздухе на некоторое время для первичных процессов окислительной сшивки. После нескольких часов выдержки на воздухе часть образцов второй партии загружали в сушильный шкаф и окисляли в температурном интервале 150–300 °С в течение 4–6 ч (образец SiCN-2), а остальная партия продолжала окисляться на воздухе при комнатной температуре более 72 ч (образец SiCN-3).

Высокотемпературную обработку отвержденных волокон проводили в температурном интервале 1200–1300 °С в вакууме.

Полученные SiCN-волокна исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Для подтверждения химического состава волокон использовали результаты локального рентгеноспектрального анализа (рис. 3–5 и табл. 2–4).

Полученные SiCN-волокна подвергали высокотемпературным испытаниям для исследования деградации прочностных свойств. Одну часть волокон помещали в корундовые тигли и подвергали окислению воздухом в печи, вторую направляли на термообработку в вакууме в графитовых тиглях. В обоих случаях нагрев проводили в темпе-

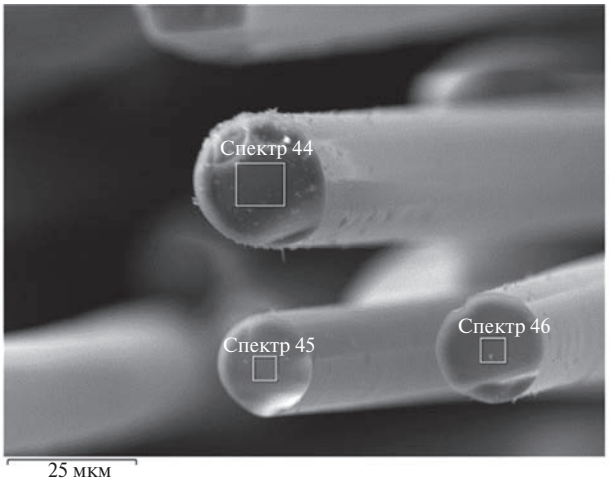


Рис. 3. Микрофотография торцов образцов SiCN-1.

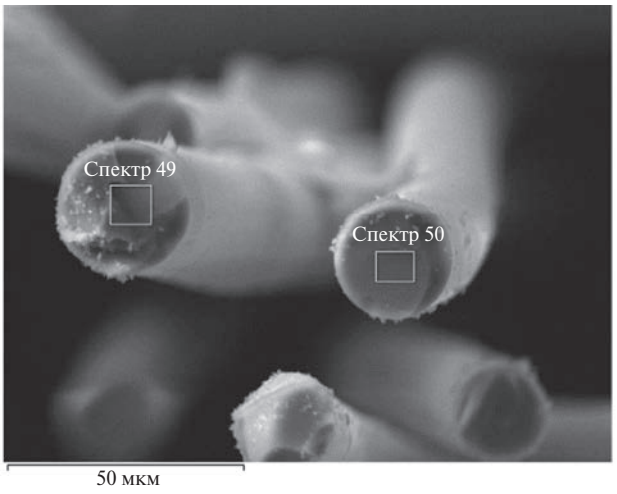


Рис. 4. Микрофотография торцов образцов SiCN-2.

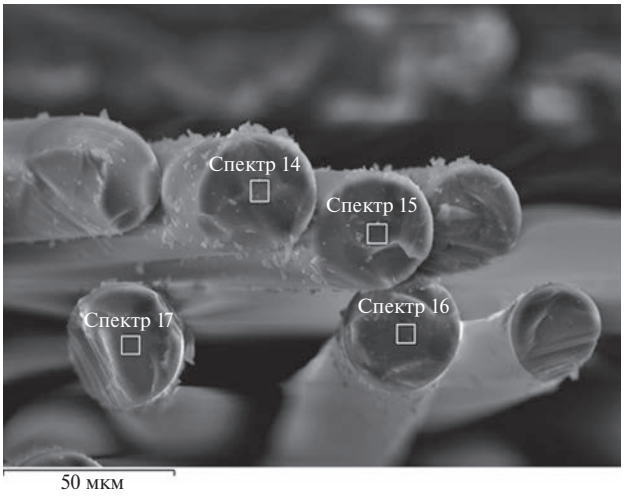


Рис. 5. Микрофотография торцов образцов SiCN-3.

Таблица 5. Результаты по определению предела прочности при растяжении SiCN-волокон

№	SiCN-1			SiCN-2			SiCN-3		
	F, Н	*d*, мкм	σ, МПа	*F*, Н	*d*, мкм	σ, МПа	*F*, Н	*d*, мкм	σ, МПа
1	0.31	16.3	1495.50	0.21	16.1	1032.04	0.21	14.1	1327.88
2	0.65	21.4	1814.85	0.44	17.4	1851.33	0.10	15.5	530.23
3	0.17	11.1	1760.82	0.34	17.1	1481.21	0.15	15.4	805.71
4	0.23	15.4	1235.43	0.41	19.9	1318.89	0.32	15.2	1754.82
5	0.31	14.0	2029.29	0.41	17.1	1786.17	0.24	15.9	1233.63
6	0.32	17.2	1373.12	0.44	17.7	1789.11	0.22	14.8	1286.32
7	0.23	13.1	1699.53	0.33	17.5	1372.68	0.21	16.8	947.83
8	0.46	17.2	1980.76	0.35	18.1	1360.95	0.15	16.6	693.43
9	0.25	16.8	1129.72	0.24	15.8	1224.69	0.25	15.5	1300.70
10	0.20	14.4	1233.81	0.41	20.5	1242.81	0.21	14.5	1242.44
11	0.41	19.7	1347.17	0.43	20.1	1355.83	0.12	16.1	586.82
12	0.23	15.3	1256.55	0.33	20.2	1030.25	0.33	15.6	1717.86
13	0.21	13.6	1457.04	0.37	18.2	1422.95	0.24	15.0	1347.84
14	0.12	13.2	880.00	0.26	16.6	1201.95	0.17	15.0	962.49
15	0.15	12.1	1311.62	0.22	17.1	958.43	0.27	14.9	1525.16
16	0.22	13.5	1549.20	0.43	24.8	890.63	0.24	15.0	1375.42
17	0.31	16.1	1521.60	0.15	19.7	492.37	0.21	15.6	1099.26
18	0.21	17.2	901.11	0.35	24.9	719.12	0.10	13.5	719.90
19	0.15	14.2	951.66	0.35	19.1	1222.17	0.25	13.2	1827.77
20	0.31	13.8	2076.65	0.41	17.8	1648.44	0.23	15.2	1268.15
Ср.	0.27± 0.05	15.3± 1.1	1450.27± 153.76	0.34± 0.04	18.8± 1.1	1270.10± 151.39	0.21± 0.03	15.16± 0.39	1177.68± 162.73

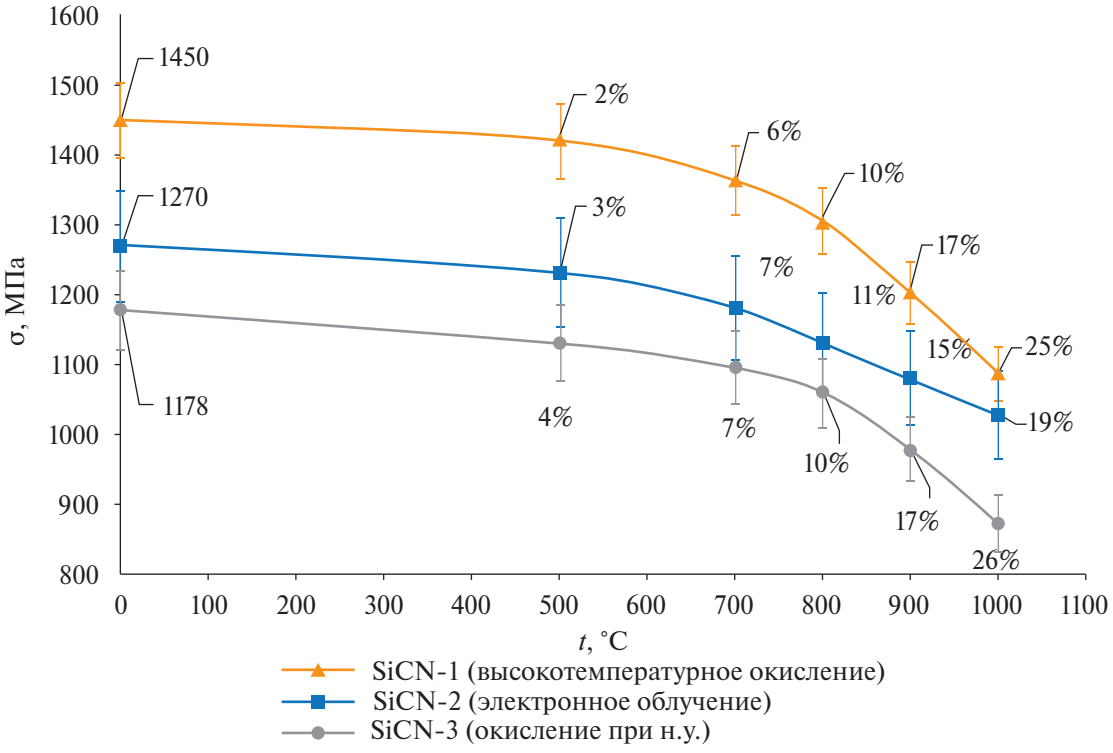


Рис. 6. Зависимости прочности SiCN-волокон от температуры термообработки в вакууме.

Таблица 6. Элементный состав (ат.%) образца SiCN-2 в торце после термообработки при 1000 °С на воздухе

Элемент	C	N	O	Si
Макс.	38.18	9.86	30.47	34.40
Мин.	33.48	5.76	24.43	24.98
Усреднение	35.17	7.64	26.64	30.38
Стандартное отклонение	1.30	1.12	1.95	2.60

ратурном интервале 500–000 °С со скоростью 300 °С/ч и временем выдержки 1 ч.

Диаметр SiCN-волокон определяли в соответствии с ГОСТ 32666-2014 (метод В) [19] на оптическом микроскопе Olympus GX-51.

Испытания по определению предела прочности при растяжении SiCN-волокон проводили в соответствии с ГОСТ 32667-2014 [20] на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z005 kN ProLine. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 6 представлена зависимость прочности волокна от температуры обработки в вакууме. Исходная прочность окисленных SiCN-волокон (оранжевая линия на рис. 6) оказалась выше, чем у образцов, отвержденных с помощью электронного луча (синяя линия на рис. 6), на 12 %. В результате термообработки при 500 °С в вакууме прочность волокон всех типов отверждения практически не изменяется (в пределах погрешности измерений). С дальнейшим повышением температуры малокислородные SiCN-волокна, отвержденные электронным облучением, показывают лучшие показатели прочности и бóльшую стабильность в сравнении с окисленными. При 1000 °С потеря прочности у образца SiCN-2 составила 13%, что в два раза ниже аналогичного показателя у образца SiCN-1 (26%).

Образец SiCN-3 обладает схожими тенденциями снижения прочности при повышении температуры с SiCN-1, образцы имеют идентичную потерю прочности при 1000°С, однако исходная прочность волокон SiCN-3 снижена, что свидетельствует о неполном протекании окисления в процессе сшивки при комнатной температуре и необходимости интенсификации с помощью нагрева.

Для МКМ с титановой и алюминиевой матрицами наибольший интерес представляют характеристики прочности после термообработки в интервале 500–700 °С, так как именно при этих температурах проис-

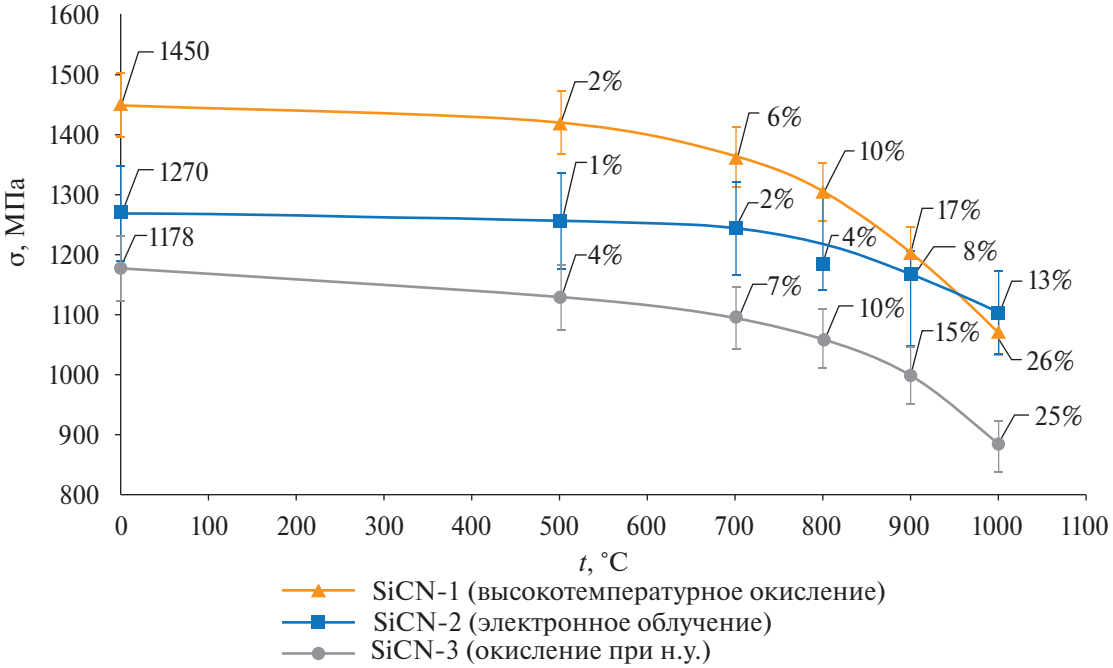


Рис. 7. Зависимости прочности SiCN-волокон от температуры термообработки на воздухе.

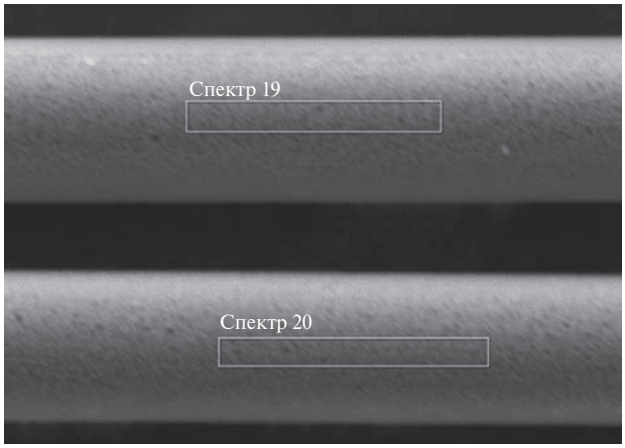


Рис. 8. Микрофотография поверхности образца SiCN-2 после термообработки при 1000 °С на воздухе.

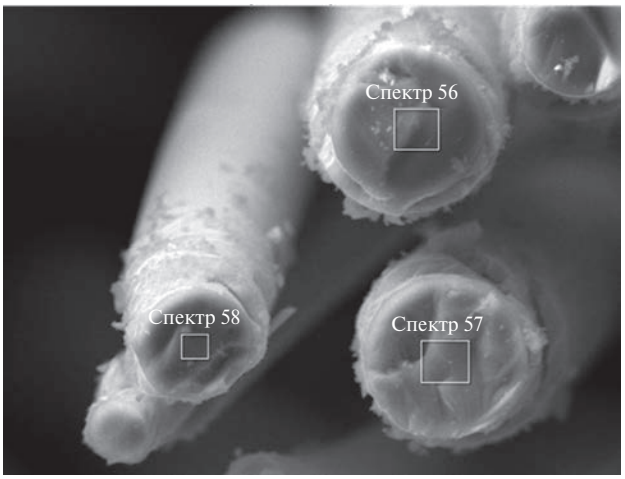


Рис. 9. Микрофотография торцов образцов SiCN-2 после термообработки при 1000 °С на воздухе.

ходит формирование матриц. Как видно из рис. 6, при данных температурах в вакууме снижение прочности для всех типов волокон сопоставимо и незначительно, что позволит сохранить прочностные характеристики армирующих волокон на достаточном уровне (более 1 ГПа) и обеспечить высокие физико-механические характеристики получаемых МКМ.

Дополнительно исследована зависимость прочности SiCN-волокон от температуры окисления на воздухе (рис. 7). После термообработки при температуре 500 °С наблюдается незначительное снижение прочностных характеристик волокон всех типов отверждения, при этом образец SiCN-1 показывает наименьшую потерю прочности. В температурном интервале 500–800 °С окисленные волокна SiCN-1 демонстрируют несколько лучшие прочностные свойства, чем SiCN-2. Это объясняется пассивным характером окисления волокон SiCN-1 на воздухе из-за наличия поверхностного оксидного слоя, а также склонностью нитридной бескислородной керамики к активному окислению, что характерно для SiCN-2.

С повышением температуры для образцов SiCN-2 процесс окисления становится все более пассивным, образуется достаточный поверхностный слой SiO_2 (белый шероховатый слой на поверхности испытанного волокна, представленный на рис. 8 и 9) в результате окисления связей Si–N, что подтверждается увеличением содержания кислорода, снижением содержания азота при сохранении достаточного количества кремния (табл. 6). Интенсивность потери прочности для образцов SiCN-2 снижается относительно SiCN-1 и SiCN-3.

Одновременно с этим при температурах около 1000 °С начинаются процессы взаимодействия кислорода волокна с углеродом, кремнием, азотом, что приводит к деструкции волокна и, соответственно, к снижению прочностных свойств. При этом, несмотря на снижение на 19–26 % при 1000 °С, прочность полученных SiCN-волокон остается на достаточном уровне, а МКМ в основном эксплуатируются при температурах до 1000 °С, что позволяет предполагать, что композиционный материал с SiCN-волокнами сохранит требуемые конструкционные свойства во всем температурном диапазоне эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование молекулярно-массовых характеристик показало, что введение элементов титана и бора на стадии синтеза олигосилазана позволило увеличить молекулярные массы ВООЭС за счет образования межмолекулярных сшивок. Значения среднечисловой (M_n), средневесовой (M_w) молекулярных масс и полидисперсности (D) ВООЭС с хорошими волокнообразующими свойствами находятся в интервалах: 1200–1400, 5000–6000, 3.5–4.2 соответственно.

После термообработки при 500 °С в окислительной среде наблюдается незначительное снижение прочностных характеристик волокон всех типов отверждения, при этом образец SiCN-1 показывает наименьшую потерю прочности. В температурном интервале 500–800 °С окисленные волокна SiCN-1 демонстрируют несколько лучшие прочностные свойства, чем волокна, отвержденные электронным облучением.

После термообработки при температуре 500 °С в вакууме прочность волокон всех типов отверждения сохраняется практически стопроцентной. С дальнейшим повышением температуры SiCN-волокна, отвержденные электронным облучением, показывают лучшие показатели прочности и бóльшую стабильность в сравнении с окисленными.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савилов А.В., Николаева А.В., Сорокова С.Н., Ефременков Е.А., Колесникова К.А.* Аэрокосмические материалы. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2021. 246 с.
2. *Watt G.* An Investigation of the Use of Metal Matrix Composites for Pressure Vessels. Surrey: Tisics, 2018.
3. *Житнюк С.В.* Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Тр. ВИАМ. 2018. № 8 (68). С. 81–88.
4. *Flores O., Bordia K., Nestler D., Krenkel W., Motz G.* Ceramic Fibers Based on SiC and SiCN Systems: Current Research, Development, and Commercial Status // Adv. Eng. Mater. 2014. V. 16. № 6. P. 621–636.
5. *Flores O., Bordia K., Nestler D., Krenkel W., Motz G.* Processing and Characterization of Large Diameter Ceramic SiCN Monofilaments from Commercial Oligosilazanes // Adv. Eng. Mater. 2015. V. 5. № 129. P. 107001–107011.
6. *Flores O., Schmalz T., Krenkel W., Heymann L., Motz G.* Selective Cross-Linking of Oligosilazanes to Tailored Meltable Polysilazanes for the Processing of Ceramic SiCN Fibres // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 15406–15415.
7. *Motz G.* Synthesis of SiCN-Precursors for Fibres and Matrices // Adv. Sci. Technol. 2006. V. 50. P. 24–30.
8. *Hooker J.A., Doorbar P.J.* Metal Mmatrix Composites for Aeroengines // Mater. Sci. Technol. 2000. V. 16. № 7–8. P. 725–731.
9. *Рыжова О.Г., Стороженко П.А., Герасимов К.Н., Тимофеев П.А., Жукова С.В., Князев К.А., Гумеров Д.Р., Куришев А.О.* Керамообразующие полисилазаны для тугоплавких керамических матриц, волокнообразующих составов и покрытий // Тез. докл. IV Всерос. науч.-техн. конф. «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». М. 2020. С. 42–65.
10. *Рыжова О.Г., Стороженко П.А., Жукова С.В.* Способ получения предкерамических волокнообразующих олигоорганосилазанов: Пат. RU 2767238. Заявлено 23.03.2021; опубл. 17.03.2022.
11. *Рыжова О.Г., Стороженко П.А., Жукова С.В.* и др. Способ получения олигоборсилазанов: Пат. RU 2546664. Заявлено 30.12.2013; опубл. 10.04.2015.
12. *Жукова С.В., Стороженко П.А., Рыжова О.Г., Драчев А.И., Кузнецова М.Г., Тимофеев П.А.* Получение и свойства предкерамических олигоборсилазанов // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1365–1372. DOI: 10.31857/S0002337X21120150
13. ГОСТ 20841.2-75. Продукты кремнийорганические. Методы определения массовой доли кремния.
14. *Соколова О.В., Ворожов Д.Л.* Разработка экспрессного способа определения содержания общего углерода в образцах карбида бора с использованием элементного анализатора // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 11. С. 1600–1603.
15. *Баженов М.А., Тихова В.Д., Фадеева В.П.* Определение бора в органических соединениях атомно-эмиссионным методом с микроволновой плазмой // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 11. С. 1145–1151.
16. *Клименко Ю.Д., Малинкина Т.А., Агеева Л.Д.* Определение тяжелых металлов в порошковых пробах растительных материалов рентге-

нофлуоресцентным методом // Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения. 2021. Т. 13. С. 27.

17. *Гусева М.А., Прокопова Л.А., Хасков М.А.* Определение температур плавления твердых полимеров реологическим методом // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 7. С. 38–43.
18. *Рыжова О.Г., Стороженко П.А., Герасимов К.Н. и др.* Керамообразующие полисилазаны для тугоплавких керамических матриц, волокнообразующих составов и покрытий // Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия. 2020. С. 42–65.
19. ГОСТ 32666-2014. Волокно углеродное. Определение диаметра и площади поперечного сечения элементарной нити.
20. ГОСТ 32667-2014. Волокно углеродное. Определение свойств при растяжении элементарной нити.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 79–88

УДК 544.623; 544.6.018.42-16

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ НАНОКЕРАМИКИ $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

© 2024 г. Н. И. Сорокин *, Н. А. Ивановская, И. И. Бучинская

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт», Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

**e-mail: nsorokin1@yandex.ru*

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.
После доработки 25.09.2023 г.
Принята к публикации 26.09.2023 г.

Исследованы рентгенографические и ионопроводящие свойства нанокерамического твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ (структурный тип CaF_2, пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Нанокристаллические порошки получены методом механохимического синтеза с использованием двух видов шихты. В первом способе в качестве реагентов взяты индивидуальные плавы PbF_2, CdF_2 и SrF_2, во втором – предварительно сплавленный твердый раствор $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и SrF_2. Обнаружено, что способ приготовления шихты не влияет на формирование и свойства тройного твердого раствора. Параметры решетки твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ равны a = 5.778 и 5.772 Å для первого и второго способов соответственно. Оценка среднего размера областей когерентного рассеяния в нанопорошках по рентгеновским данным дает величину в несколько десятков нм. Нанокерамику готовили холодным прессованием порошков, ее плотность составляла 80% от рентгенографической плотности твердого раствора (6.89 г/см^3). После отжига при 500 °C в течение 2 ч плотность керамики увеличилась до 90%. Ионная проводимость σ_{dc} исходной и отожженной нанокерамики равна 2.5×10^{-6} и 1.2×10^{-5} См/см соответственно. Значение σ_{dc} для отожженной нанокерамики по сравнению с монокристаллом такого же состава меньше на 20%.

Ключевые слова: фториды свинца, кадмия и стронция, структура флюорита, механохимический синтез, нанокерамика, ионная проводимость, твердые электролиты

DOI: 10.31857/S0002337X24010108, **EDN:** MHCMUD

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических факторов, влияющих на механизм ионного транспорта во фторпроводящих твердых электролитах (ФТЭЛ), является важной фундаментальной задачей химии фторидов и современного фторидного материаловедения. Результаты этого исследования позволяют создавать новые твердоэлектролитные материалы с необходимыми эксплуатационными характеристиками. Одним из наиболее эффективных способов влияния на ионопроводящие свойства ФТЭЛ является изменение морфологии материала и уменьшение размера кристаллических частиц до нанометрового диапазона (10–100 нм). В нанокерамических электролитах происходит значительное увеличение межзеренных границ и их вклада в миграцию носителей заряда.

ФТЭЛ, обладающие униполярной электропроводностью по ионам фтора, необходимы для фтор-ионных источников тока, имеющих высокие теоретические энергетические характеристики [1, 2], для газовых и жидкостных сенсоров на фтор [3, 4]. Их можно получать в разных технологических формах (моно- и поликристаллы, сплавы, керамики, композиты), в технических областях важную роль играют керамические электролиты из-за улучшенных механических свойств.

В связи с необходимостью развития новых методов получения ФТЭЛ в последнее время активно развивается механохимический синтез нанопорошков фторидов с по-

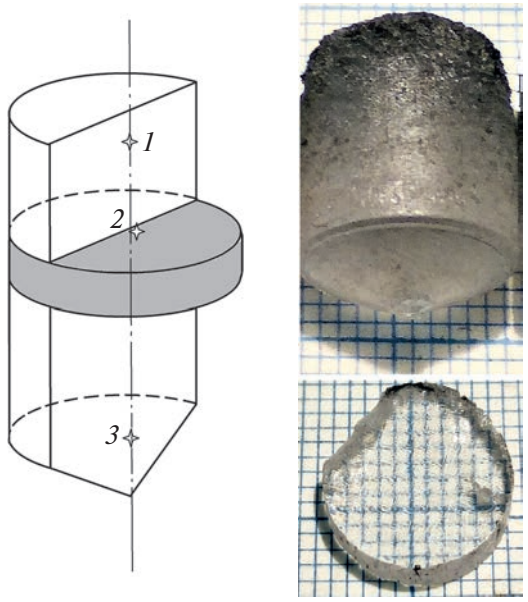


Рис. 1. Схематическое изображение разрезки кристалла: *1*, *2* и *3* – позиции для РФлА.

Точка	Концентрация, мол. %		
	CdF_2	PbF_2	SrF_2
1	26.9	53.4	19.7
2	27.3	55.2	17.5
3	26.45	57.4	16.15

следующим их прессованием для получения керамических образцов [5, 6]. Нанокерамические ФТЭЛ широко используются в конструкциях фтор-ионных химических источников тока нового поколения.

В [7, 8] показано, что нанокерамические твердые растворы на основе высокотемпературной флюоритовой модификации β-PbF_2 (структурный тип CaF_2, пр. гр. $Fm\bar{3}m$) можно использовать как альтернативу монокристаллам в качестве низкотемпературных ФТЭЛ. Поскольку выращивание фторидных монокристаллов требует значительных энергетических и финансовых затрат, они, как правило, используются для проведения фундаментальных исследований.

Проводимость кристалла β-PbF_2 при комнатной температуре равна $\sigma_{dc} \approx 10^{-6}$ См/см. Изовалентный твердый раствор $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ($x = 0.33$) со структурой флюорита обладает значительно более высокой «комнатной» фтор-ионной проводимостью: $\sigma_{dc} = (1-3)\times 10^{-4}$ См/см при 293 K [7, 9–12]. По этой причине он выбран в качестве перспективной матрицы для синтеза новых низкотемпературных ФТЭЛ [13–15]. Использование многокомпонентных твердых растворов открывает путь к управлению физическими характеристиками твердых электролитов.

Согласно [16, 17], в тройной системе PbF_2–CdF_2–SrF_2 образуется сплошное поле флюоритового твердого раствора. В рамках программы поиска и изучения электрофизических свойств новых функциональных фторидных материалов взят трехкомпонентный твердый раствор $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Sr_xF_2$, состав которого лежит на разрезе, соединяющем точку минимума $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ бинарной системы с вершиной SrF_2 в системе PbF_2–CdF_2–SrF_2 и соответствует концентрационной точке 55.3% PbF_2, 27.2% CdF_2 и 17.5% SrF_2 (мол. %). В [17] выращены из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена и исследована ионная проводимость монокристаллов этого твердого раствора.

Целью данной работы является сравнение ионопроводящих свойств образцов твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Sr_xF_2$ одинакового состава, полученных разными способами: 1) прессованием нанопорошков, механосинтезированных из индивидуальных плавленых PbF_2, CdF_2 и SrF_2 или из предварительно сплавленного твердого раствора $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и SrF_2, и 2) кристаллизацией из соответствующего расплава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образца сравнения использовался монокристалл, выращенный ранее в серии $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Sr_xF_2$ методом направленной кристаллизации, с $x = 0.175$ (подробности ростового эксперимента даны в [17]). Тройной твердый раствор $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Sr_xF_2$ имеет инконгруэнтный характер кристаллизации/плавления, поэтому состав выращенного кристалла неоднороден по длине. Его уточняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (**РФлА**) на микроанализаторе Orbis (EDAX, США), который позволяет осуществлять неразрушающее экспресс-определение элементного состава от Na до U с пространственным

разрешением от 10 мкм. Поскольку чувствительность прибора не позволяет анализировать такие легкие элементы, как F, определялось относительное содержание катионов. Результаты анализа, проведенного в трех точках по длине кристалла, представлены на рис. 1. Видно, что состав центральной части кристалла ближе всего к исходному составу шихты. На диске, вырезанном из этой части, и были проведены кондуктометрические исследования [17]. Из-за концентрационного переохлаждения на фронте кристаллизации возникает развитая ячеистая структура (фото на рис. 1), которая не оказывает сильного влияния на электропроводность.

Для проведения сравнительного эксперимента твердый раствор такого же состава $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ был приготовлен механосинтезом двумя способами. Методика механохимического синтеза нанофторидов и получения фторидной нанокерамики подробно приведена в [18]. В первом способе в качестве реагентов использовали индивидуальные соединения PbF_2, CdF_2 и SrF_2, переплавленные во фторирующей атмосфере, во втором – предварительно закристаллизованный из расплава твердый раствор $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ [15] и SrF_2. Механохимическую реакцию проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM-200 с частотой вращения 600 об./мин в инертной (Ar) атмосфере. Продолжительность синтеза составляла 6 ч, масса шихты 5 г, диаметр шаров 10 мм. Отношение массы шаров к массе шихты составляло 13 : 1. Промежуточный отбор проб осуществлялся через каждый час.

Нанопорошки прессовали при комнатной температуре на прессе KarlZeiss при давлении 600 МПа в керамические таблетки диаметром 3 мм и толщиной 1.6 мм. Термический отжиг исходных керамических образцов проводили при 500 °C во фторирующей атмосфере He/CF_4 в течение 2 ч.

Фазовый состав и параметры элементарной ячейки образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре RigakuMiniFlex 600 (излучение CuK_a, Ni-фильтр). Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Параметры эле-

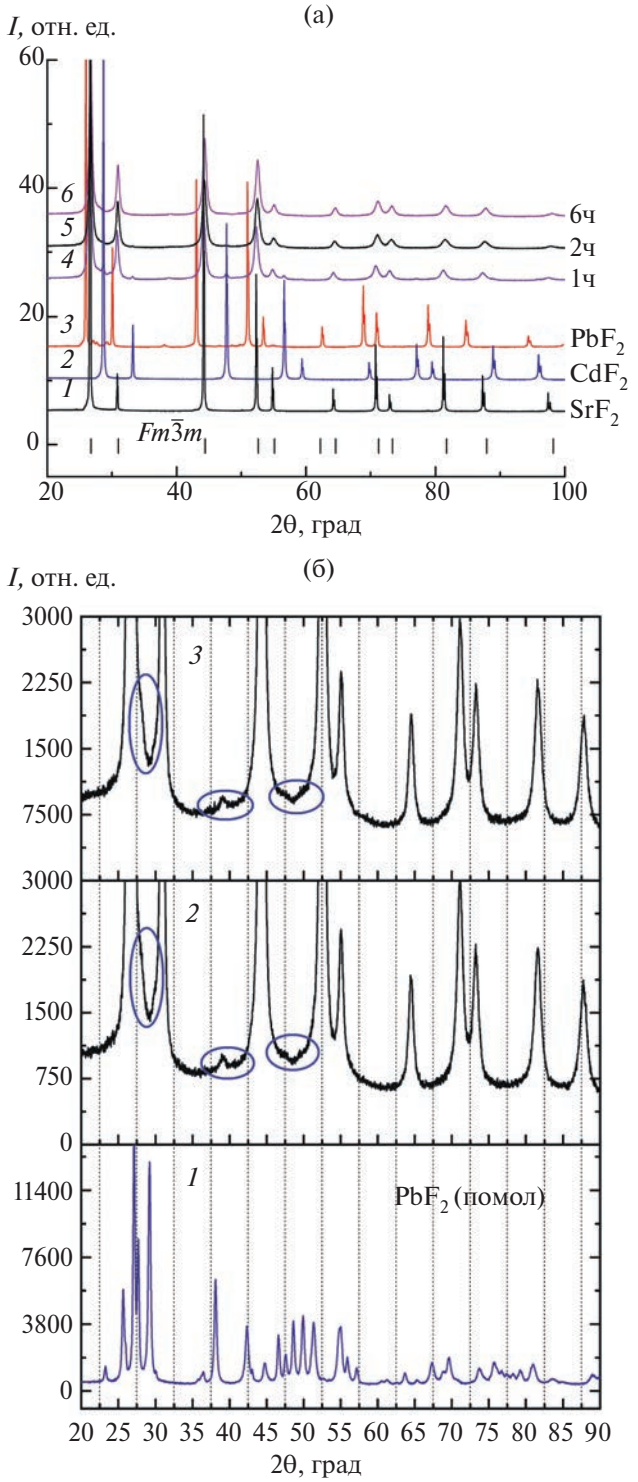


Рис. 2. Дифрактограммы отдельных компонентов (*1–3*) и продуктов механосинтеза в динамике (*4–6*) (штрихами показаны положения рефлексов Брэгга для SrF_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, PDF № 01-080-8190) (а); дифрактограммы твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$, полученного механосинтезом из отдельных компонентов (*2*) и из сплава $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ с SrF_2 (*3*) (синим контуром обведены размытые рефлексы примесной фазы), для сравнения приведена дифрактограмма орторомбического PbF_2, полученного помолом кубического кристалла (*1*)(б).

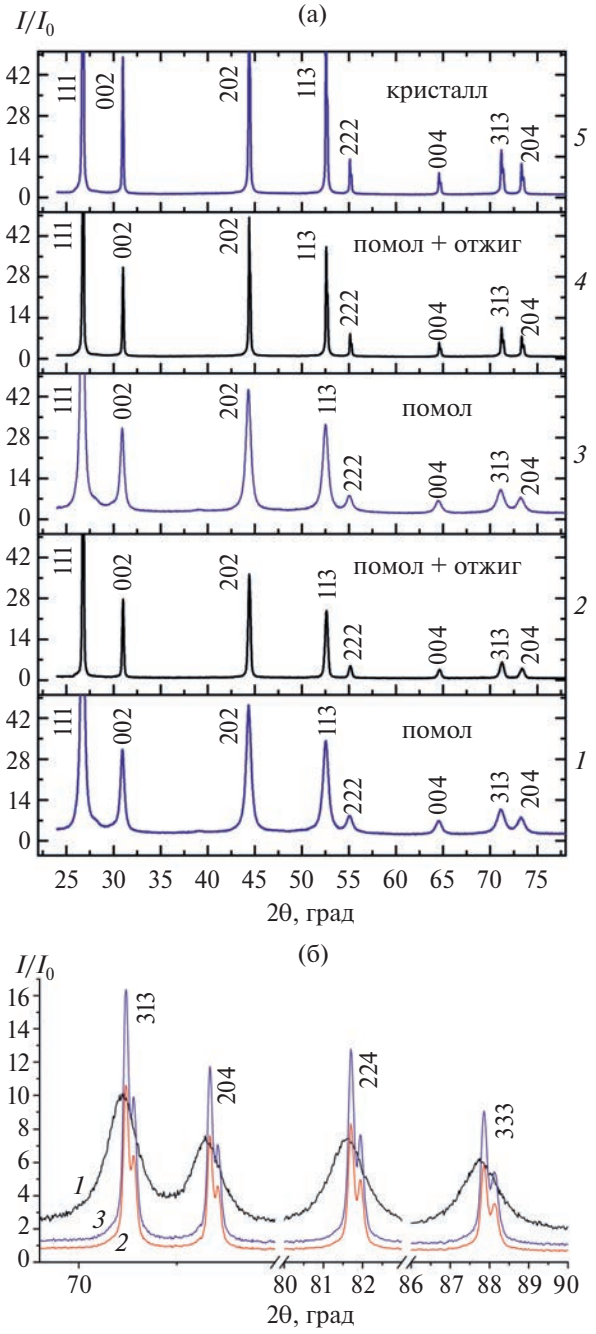


Рис. 3. Дифрактограммы твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$, механосинтезированного из отдельных компонентов до (*1*) и после (*2*) отжига, из сплава $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и SrF_2 до (*3*) и после (*4*) отжига и кристалла (*5*) (а);
отдельные увеличенные рефлексы твердого раствора, механосинтезированного из $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и SrF_2 до (*1*) и после (*2*) отжига и кристалла (*3*) (б).

ментарных ячеек флюоритовой фазы определяли по программе DICVOL и уточняли в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ методом полнопрофильного анализа LeBail с использованием программного обеспечения Jana2006.

Электропроводность σ_{dc} на постоянном токе керамических образцов определяли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 в диапазонах частот $5–5\times10^5$ Гц и сопротивлений $1–10^7$ Ом. Относительная погрешность измерений $Z^*(\omega)$ составляла 5%. На торцевые поверхности образцов наносили серебряные контакты (паста Leitsilber). Измерения комплексного импеданса $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ электрохимических ячеек с инертными Ag-электродами проводили при комнатной температуре. Параметры спектров импеданса определяли методом нелинейных квадратов, используя пакет программ FIRDAC [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика процесса образования твердого раствора из компонентов представлена на рис. 2а. Видно, что уже к окончанию 2 ч помола количество CdF_2 снизилась до ~6 мас. %, а после 6 ч фторид кадмия уже отсутствовал в пределах точности РФА. Основная фаза относится к типу флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Можно предположить, что небольшое количество наблюдаемой примеси, которое после 1 ч помола составляло ~4 мас. %, а после 6 ч 1–2 мас. %, соответствует ромбической фазе, изоструктурной низкотемпературной модификации α-PbF_2. На рис 2б для сравнения приведена дифрактограмма ромбического фторида свинца (спектр *1*), полученного после часового помола плавленого кубического PbF_2. Как показано в [18], при получении двойного твердого раствора $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ из компонентов сначала образуется ромбическая фаза высокого давления на основе α-PbF_2, которая постепенно переходит во флюоритовый твердый раствор.

Рентгенограммы продуктов механосинтеза, полученных двумя способами в течение 6 ч помола, практически идентичны (спектры *2* и *3*); их фрагменты приведены на рис. 3. Параметры элементарных ячеек для нанопорошков, полученных первым и вторым способами синтеза, и монокристалла отличаются в третьем знаке (табл. 1). Оценка среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) в нанопорошках по фор-

Таблица 1. Параметры решетки и ОКР керамических образцов $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$

Образец	Шихта	Термический отжиг	a, Å	ОКР, нм
Керамика	82.5% $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ +17.5% SrF_2	–	5.7798(7)	16 ± 2
		500 °C, 2 ч	5.7699(3)	74 ± 2
Керамика	55.2% PbF_2+27.3% CdF_2+17.5% SrF_2	–	5.7792(7)	16 ± 2
		500 °C, 2 ч	5.7678(5)	25 ± 5
Кристалл	55.2% PbF_2+27.3% CdF_2+17.5% SrF_2	–	5.7717(8) [17]	–

муле Селякова–Шерера на основе рентгеновских данных дает величину 16±2 нм. Таким образом, способ приготовления шихты не влияет на получение твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$.

Из нанопорошков, полученных разными способами, были спрессованы по три таблетки. Средняя плотность керамики холодного прессования равна 5.5±0.1 г/см^3, что составляет 80±1% от рентгенографической плотности (6.89 г/см^3) твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$, рассчитанной из денситометрических данных для $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и SrF_2 [20] (по закону аддитивности). Далее для двух исходных керамических таблеток (из разной шихты) проводился отжиг при 500 °C в течение 2 ч, в результате которого плотность таблеток увеличилась до 90±2% (табл. 2), параметры элементарных ячеек незначительно уменьшились, а размер зерен увеличился (судя по ОКР). Рентгеновский профиль образца, полученного из $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и SrF_2, после отжига полностью повторяет профиль кристалла того же состава (рис. 3). Образец, синтезированный из трех компонентов, сформирован хуже: после отжига не появилось расщепления дублета α_1/α_2, разброс по размерам зерен несколько больше, чем у первого образца. Но эти отличия несущественны. Характерно, что примесная фаза (низкотемпературная ромбическая или кислородсодержащая) в результате отжига исчезла.

На рис. 4 показаны годографы импеданса $Z^*(\omega)$ для электрохимической системы Ag|нанокерамика|Ag, в которой использовались нанопорошки, полученные двумя способами механосинтеза. Можно видеть, что годографы импеданса $Z^*(\omega)$ для нанокерамических образцов с разными типами исходной шихты практически совпадают как до, так и после термического отжига.

Эквивалентная электрическая схема переменного тока для системы $Ag|(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2|Ag$ в общем виде показана на рис. 5, где $R_{cer} = R_{ig} + R_{gb}$ – общее сопротивление керамического образца, R_{ig} и C_{ig} – внутризеренные (*interior grain*) сопротивление и емкость, R_{gb} и C_{gb} – межзеренные (*grain boundary*) сопротивление и емкость, C_{dl} – емкость двойного слоя (*double layer*) границы керамика/электрод. Вклад внутризеренной и межзеренной составляющих может быть различным, поскольку зависит от многих факторов, таких как геометрия зерен и их дефектная структура.

Можно видеть, что годографы импеданса ячеек Ag|нанокерамика|Ag позволяют определить только общее сопротивление R_{cer} керамических образцов, которое включает в

Таблица 2. Ионная проводимость керамических образцов $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ (комнатная температура)

Шихта	Термический отжиг	Плотность керамики, г/см^3	Проводимость, См/см
55.2% PbF_2 + 27.3% CdF_2 + 17.5% SrF_2	–	5.43	2.5×10^{-6} (293 K)
	500 °C, 2 ч	5.91	1.2×10^{-5} (296 K)
82.5% $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ + 17.5% SrF_2	–	5.60	2.4×10^{-6} (293 K)
	500 °C, 2 ч	6.18	1.2×10^{-5} (296 K)

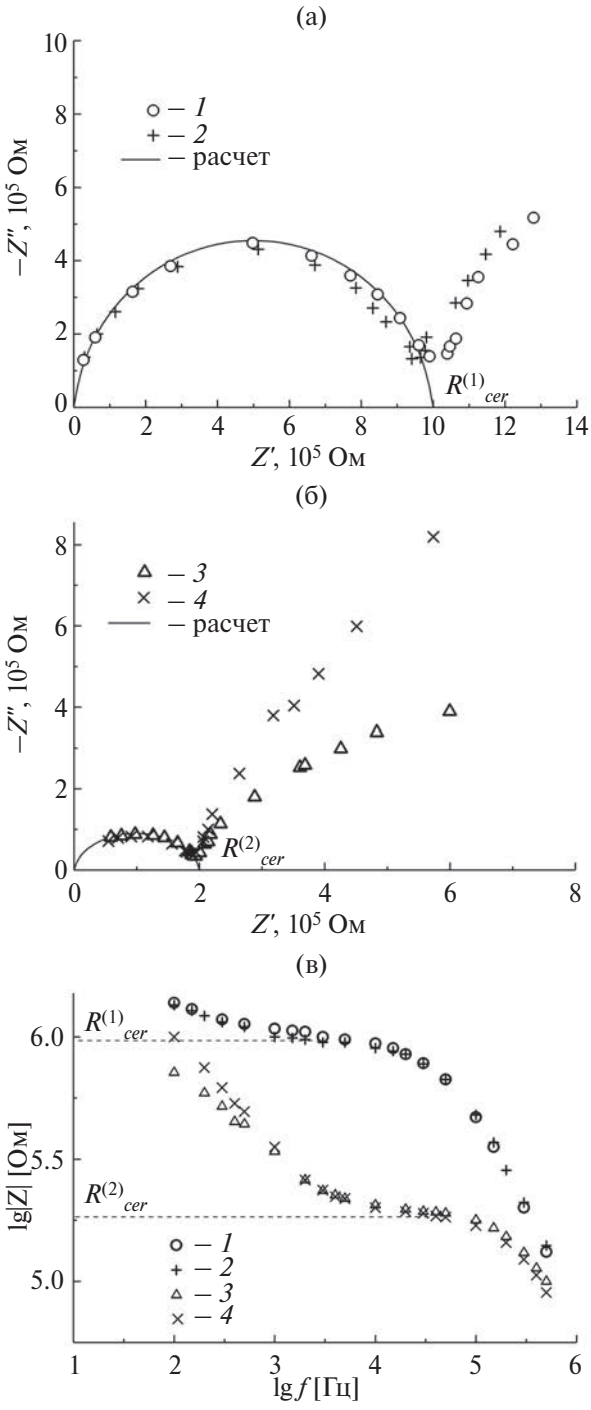


Рис. 4. Годографы импеданса $Z^*(\omega)$ (а, б) и частотные зависимости модуля импеданса $|Z|$ (в) для нанокерамических образцов $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ с Ag-электродами: *1* – керамика холодного прессования, шихта PbF_2, CdF_2 и SrF_2; *2* – керамика холодного прессования, шихта $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и SrF_2; *3* – отожженная керамика, шихта PbF_2, CdF_2 и SrF_2; *4* – отожженная керамика, шихта $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и SrF_2.

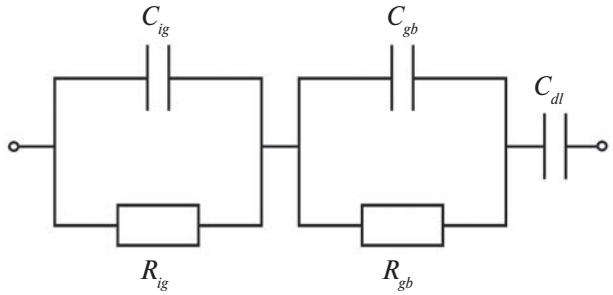


Рис. 5. Эквивалентная электрическая схема для системы $Ag|(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2|Ag$.

себя вклады от внутризеренного R_{ig} и межзеренного R_{gb} сопротивления.

Наличие в спектрах импеданса (рис. 4) блокирующего эффекта от инертных (серебряных) электродов при низких частотах указывает на ионную природу электропереноса во всех образцах. Для флюоритового твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ ионный транспорт двухзарядных (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Sr^{2+}) катионов маловероятен, поэтому ионная проводимость обусловлена анионами фтора. На это прямо указывают результаты исследования кристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ методом F^{19} ЯМР [21, 22], в которых обнаружена высокая диффузия ионов F^-, а также теоретические расчеты методами молекулярной динамики и квантовой химии [23, 24].

Пересечение годографа импеданса электрохимической ячейки с осью реальных сопротивлений (осью абсцисс) позволяет надежно определить сопротивление R_{cer} нанокерамики. Электропроводность керамических образцов определяли по формуле

$$\sigma_{cer} = h/(SR_{cer}),$$

где h – толщина образца и S – площадь электрода. Значения σ_{cer} для исходных и отожженных керамик приведены в табл. 2. Можно видеть, что значения σ_{cer} керамических образцов не зависят от способа приготовления шихты. После отжига σ_{cer} увеличивается в 4.8 раз, достигая 1.2×10^{-5} См/см.

Полученная величина σ_{cer} керамики меньше проводимости монокристалла того же состава $\sigma_{crys} = 1.5 \times 10^{-5}$ См/см [17] на 20%. Вместе с тем, керамика $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$, синтезированная при комнатной темпера-

Таблица 3. Ионная проводимость изовалентных твердых растворов на основе флюоритовых матриц $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и β-PbF_2 (комнатная температура)

Твердый раствор	Область гомогенности	Форма материала	Проводимость		Источник
			x	σ, См/см	
$(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{1-x}Sr_xF_2$	$0 \leqslant x \leqslant 1$	НК	0.18	1.2×10^{-5}	Настоящая работа
		МКр		1.5×10^{-5}	[17]
$(Pb,Cd)_{1-x}Mn_xF_2$	$0 \leqslant x \leqslant 0.07$	–//–	0.03	5.5×10^{-4}	[13]
$Pb_{1-x}Cd_xF_2$	$0 \leqslant x \leqslant 1$	НК	0.33	$(2-5)\times10^{-5}$	[7]
		МК		8×10^{-5}	[12]
		МКр		2×10^{-4}	[9, 15]
		–//–		3×10^{-4}	[10, 25]
$Pb_{1-x}Mg_xF_2$	$0 \leqslant x \leqslant 0.009$	–//–	0.005	3×10^{-6}	[25]
$Pb_{1-x}Ba_xF_2$	$0 \leqslant x \leqslant 0.26$	–//–	0.12	1×10^{-5}	[25]
$Pb_{1-x}Sn_xF_2$	$0 \leqslant x \leqslant 0.33$	НК	0.20	$(1-2)\times10^{-4}$	[26, 27]
		МК		2×10^{-4}	[28, 29]
		МКр		6.8×10^{-4}	[30]
β-PbF_2	–	НК	–	1×10^{-6}*	[31]
		МК		$7\times10^{-8}-4\times10^{-7}$	[12, 32]
		МКр		$1\times10^{-8}-2\times10^{-7}$	[33, 34]

Примечание. НК – нанокерамика, МК – микрокерамика, МКр – монокристалл.
*Ромбическая модификация α-PbF_2.

туре, по сравнению с монокристаллом, выращенным из высокотемпературного расплава, обладает более привлекательными технологическими и механохимическими показателями.

В табл. 3 для сравнения приведены значения ионной проводимости изовалентных твердых растворов на основе флюоритовых матриц β-PbF_2 и $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$. Содержание магния в твердом растворе $Pb_{1-x}Mg_xF_2$ невелико ($0 \leqslant x \leqslant 0.009$), проводимость монокристалла с $x = 0.005$ выше электропроводности монокристалла β-PbF_2 на 1–2 порядка. Растворимость бария и олова в β-PbF_2 составляет $0 \leqslant x \leqslant 0.26$ и $0 \leqslant x \leqslant 0.33$ соответственно, максимальная проводимость наблюдается для составов $Pb_{0.88}Ba_{0.12}F_2$ и $Pb_{0.8}Sn_{0.2}F_2$. В непрерывном твердом растворе $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ ($0 \leqslant x \leqslant 1$) проводимость максимальна при $x = 0.33$.

Сравнение ионной электропроводности трехкомпонентного $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ и двухкомпонентного $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ твердых растворов показывает, что допирование матрицы $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ катионами Sr^{2+} приводит к падению величины ионной проводимости на порядок. Причиной уменьшения проводимости твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2 = (Pb_{0.552}Sr_{0.175})Cd_{0.273}F_2$ является, по-видимому, отклонение содержания кадмия (27.3 мол. % CdF_2) от оптимального (33 мол. % CdF_2), реализуемого в твердом растворе $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках программы поиска, синтеза и исследования транспортных свойств ФТЭЛ проведено легирование катионами Sr^{2+} матрицы $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, синтезирован твердый раствор состава $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ (тип флюорита) в нанокерамической форме и измерена его ионная проводимость. Керамические образцы получены механохимическим синтезом нанопорошков с последующим их прессованием. В качестве шихты для механосинтеза использованы PbF_2, CdF_2 и SrF_2 (первый способ) или твердый раствор $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и SrF_2 (второй способ). В обоих случаях продукты механохимической реакции были однофазными и представляли собой трехкомпонентный твердый раствор $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ со структурой флюорита. Следы примесных фаз незначительны (менее 1–1.5 мас. %).

Параметр решетки нанопорошков твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ равен a = 5.772–5.778 Å. Оценка среднего размера зерен в нанопорошках по рентгеновским данным дает величину 16±2 нм. Плотность керамических образцов холодного прессования составляла 80% от рентгенографической плотности твердого раствора $(Pb_{0.67}Cd_{0.33})_{0.825}Sr_{0.175}F_2$ и увеличивалась до 90% после термического отжига при 500 °C в течение 2 ч.

Установлено, что способ приготовления шихты не влияет на электрофизические свойства фторидной керамики. Ионная проводимость отожженных керамических образцов равна σ_{cer}= 1.2×10^{-5} См/см и лишь незначительно отличается от проводимости монокристалла такого же состава (σ_{crys}= 1.5×10^{-5} См/см).

Легирование катионами Sr^{2+} флюоритовой матрицы $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ приводит к падению величины проводимости на порядок. Вероятно, причиной этого является отклонение содержания кадмия (27.3 мол. % CdF_2) в твердом растворе $(Pb_{0.552}Sr_{0.175})Cd_{0.273}F_2$ от оптимального (33 мол. % CdF_2) для $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$.

Интересно было бы продолжить исследование влияния гетеровалентного легирования на проводимость состава $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, поскольку известно, например, что введение ScF_3 улучшает проводимость таких флюоритовых матриц, как PbF_2 и BaF_2.

Низкотемпературный (при комнатной температуре) механохимический синтез является перспективным технологическим приемом для получения многокомпонентной нанокерамики ФТЭЛ на основе флюоритовой модификации PbF_2. Однако требуется оптимизировать условия термической обработки для получения высокоплотной керамики (с плотностью > 95%). Эту методику можно рассматривать в качестве альтернативной по отношению к традиционному высокотемпературному синтезу керамических ФТЭЛ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенодифракционные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nowroozi M., Mohammad I., Mobiyan P., Wissel K., Munnangi A.R., Clements O.* Fluoride Ion Batteries – Past, Present, and Future // J. Mater. Chem. A. 2021. V. 9. P. 5980–6012. https://doi.org/10.1039/DOTA11656D
2. *Gschwind F., Rodriguez-Garcia G., Sandbeck D.J.S., Gross A., Weil M., Fichtner M., Hormann N.* Fluoride Ion Batteries: Theoretical Performance, Safety, Toxicity, and a Combinatorial Screening of New Electrodes // J. Fluor. Chem. 2016. V. 182. P. 76–90. https://doi.org/10.1016/jfluchem.2015.12.002
3. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* Нестехиометрические фториды – твердые электролиты для электрохимических устройств // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870–892.
4. *Fergus J.W.* The Application of Solid Fluoride Electrolytes in Chemical Sensors // Sens. Actuators, B. 1997. V. 42. P. 119–130.
5. *Patro L.N.* Role of Mechanical Milling on the Synthesis and Ionic Transport Properties of Fast Fluoride Ion Conducting Materials // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. P. 2219–2232. https://doi.org/10.1007/s10008-020-04769-x
6. *Preishuber-Pflugl F., Wilkening M.* Mechanochemically Synthesized Fluorides: Local Structures and Ion Transport // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 8675–8687. https://doi.org/10.1039/c6dt00944a

Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Ивановская Н.А., Орехов А.С. Ионная проводимость керамик $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$, полученных механосплавлением компонентов и механодиспергированием кристаллического твердого рас-

твора // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 2. С. 318–324. https://doi.org/10.31857/S0023476122020205

7. *Ji Q., Melnikova N.I., Glumov O.V., Trefilov I.O., Eliseeva S.N., Murin I.V.* Mechanochemical Synthesis, Microstructure and Electrochemical Properties of Solid Electrolytes with Stabilized Fluorite-type Structure in the PbF_2-SrF_2-KF System for Solid State Fluorite-ion Batteries // Ceram. Int. 2023. V. 49. № 11. P. 16901–16908. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.051
8. *Сорокин Н.И.* Подвижность носителей заряда в кристаллах суперионного проводника $Pb_{0.679}Cd_{0.321}F_2$ // ФТТ. 2015. Т. 57. № 7. С. 1325–1328.
9. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Ozvoldova M., Buchinskaya I.I., Zhurova E.A.* Structural Features of Fluoride-Ion Transport in $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ Single Crystals // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2003. V. 5. P. 627–634.
10. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М.* Особенности анионного переноса в суперионных проводниках на основе MF_2 (M = Pb, Cd) // ФТТ. 2002. Т. 44. № 8. С. 1506–1512.
11. *Мурин И.В., Чернов С.В.* Электрические свойства твердых растворов в системе PbF_2–CdF_2 // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 1. С. 168–169.
12. *Сорокин Н.И., Бучинская И.И.* Ионная проводимость кристаллов флюоритового твердого раствора системы PbF_2 – CdF_2 – MnF_2 // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 6. С. 971–976. https://doi.org/10.31857/S0023476122060248
13. *Бучинская И.И., Федоров П.П., Сорокин Н.И., Акчурин М.Ш., Соболев Б.П.* Исследование разреза $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ - NaF и композитных материалов на его основе // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 1. С. 172–176.
14. *Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* Ионная проводимость монокристаллов $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ и $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$: Ce^{3+} // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653–2656.
15. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404–434.
16. *Buchinskaya I.I., Goryachuk I.O., Sorokin N.I., Sokolov V.I., Karimov D.N.* PbF_2-CdF_2-SrF_2 Ternary Solid State Solution: Crystal Growth and Investigation // Cond. Matter. 2023. V. 8. P. 73. https://doi.org/10.3390/condmat8030073
17. *Бучинская И.И., Ивановская Н.А.* Механосинтез флюоритового твердого раствора в системе PbF_2–CdF_2 // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 6. С. 972–977. https://doi.org/10.31857/S0023476120060107
18. *Dygas J.R., Breiter M.W.* Measurements of Large Impedances in a Wide Temperature and Frequency Range // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. P. 993–1001. https://doi.org/10.1016/0013-468(95)00430-0
19. *Sobolev B.P.* Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Barcelona: Institut D'Estudis Catalans, 1994. 261 p.
20. *Мацулев А.И., Иванов Ю.Н., Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П.* Структурные особенности кристаллического твердого раствора $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ по данным ^{19}F ЯМР // Журн. неорган. химии. 2000. Т. 45. № 2. С. 296-298.

Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А., Мастихин В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Исследование строения и динамических аспектов твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ методом ядерно-магнитного резонанса // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2092–2097.

Петров А.В., Саламатов М.С., Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Наноразмерные эффекты в твердых растворах PbF_2-CdF_2 // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 6. С. 925–929. https://doi.org/10.1134/S0023476119050175

Готлиб И.Ю., Мурин И.В., Пиотровская И.В., Бродская Е.А. Молекулярно-динамическое моделирование твердых растворов $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ в широком интервале температур: структурные характеристики и движение ионов фтора // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 3. С. 358–367.

21. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I., Smatko V., Hanic F.* Fast Ionic Conductivity of PbF_2: MF (M = Mg, Ba, Cd) and PbF_2: ScF_3 Single Crystals and Composites // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 181–189.
22. *Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K., Tanaka S.* Dielectric Relaxation Properties of $Pb_{1-x}Sn_xF_2$

Solid Solutions Prepared by Mechanochemical Milling // J. Phys. D. 2007. V. 40. P. 6020–6025. https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/19/037

23. *Uno M., Onitsuka M., Ito Y., Yoshikado S.* Synthesis and Evaluation of $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ by Mechanical Milling // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 2493–2498. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.06.028

Ito Y., Mukoyama T., Ashio K., Yamamoto K., Suga Y., Yoshikado S., Julien C., Tanaka T. Ionic Conductivity and Crystal Structure of β-$Pb_{1-x}Sn_xF_2$ ($x \leqslant 0.3$) // Solid State Ionics. 1998. V. 106. P. 291–299.

24. *Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L.* High Ionic Conductivity in New Fluorine Compounds of Tin II. 2. On the Binary System PbF_2-SnF_2 // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 91–94.

25. *Yoshikato S., Ito Y., Reau J.M.* Fluoride Ion Conduction in $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ Solid Solution System // Solid State Ionics. 2002. V. 154–155. P. 503–509.

26. *Scheiber T., Gombotz M., Hogrefe K., Wilkening H.M.R.* Fluoride Ion Dynamics in Nanocrystalline α-PbF_2: On the Tremendous Impact of Structural Disorder on F^- Anion Hopping in Poor Ion Conductors // Solid State Ionics. 2022. V. 387. P. 116077. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116077

27. *Liang C.C., Joshi A.V.* Conduction Characteristics of Polycrystalline Lead Fluoride // // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 4. P. 466–470.

28. *Eicken J., Gunsser W., Chernov S.V., Murin I.V.* Electrical and EPR Studies of Heterovalent Solid Solutions Based on Superionic β-PbF_2 // Solid State Ionics. 1992. V. 53–56. P. 843–848.

29. *Bonne R.W., Schoonman J.* The Ionic Conductivity of Beta Lead Fluoride // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 1. P. 28–35.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 89–98

УДК 666.3.022:678.07

О ВЛИЯНИИ ХРОМА НА СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКУЮ ПЕЧАТЬ СУСПЕНЗИЯМИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2024 г. Л. В. Ермакова*, В. В. Дубов, Р. Р. Сайфутяров, Д. Е. Лелекова, С. К. Белусь, В. Г. Смыслова, П. В. Карпюк, П. С. Соколов**

Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Россия, 123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1

**e-mail: ermakova.lydiav@yandex.ru, ermakova_lv@nrcki.ru*

***e-mail: sokolov-petr@yandex.ru, sokolov_ps@nrcki.ru*

Поступила в редакцию 05.09.2023 г.
После доработки 10.12.2023 г.
Принята к публикации 12.12.2023 г.

Изучено влияние небольших добавок Cr_2O_3 и иона Cr^{3+} на оптические свойства порошков и фотоотверждаемых суспензий для трехмерной печати на основе высокочистого оксида алюминия. Показана сильная зависимость глубины полимеризации суспензий от количества окрашивающей добавки в порошках Al_2O_3. Методом DLP 3*D*-печати с последующим высокотемпературным спеканием были изготовлены тонкостенные планарные образцы высокоплотной керамики периодической структуры. Изучены микроструктура и люминесцентные свойства полученной керамики. На спектре фотолюминесценции присутствует красное излучение в виде узкой интенсивной линии при 694 нм (характеристическая линия рубина). Кривые затухания люминесценции имели одноэкспоненциальный характер с временем затухания ~3.7 мс.

Ключевые слова: 3*D*-печать, оксид алюминия, оксид хрома

DOI: 10.31857/S0002337X24010112, **EDN:** MGZDQP

ВВЕДЕНИЕ

Поликристаллические керамические материалы на основе оксида алюминия (α-Al_2O_3, корунд) играют важную роль в различных областях науки и техники [1–13] благодаря таким свойствам, как высокая прочность, твердость и отличная коррозионная стойкость [1, 2]. Кроме того, корунд является важным широкозонным неорганическим материалом, подходящим для ряда практических приложений, в частности в лазерах [3–6] или сцинтилляторах [7–10]. Например, известен коммерческий керамический материал Al_2O_3:Cr^{3+} марки Chromox-6 [10], который применяется в виде тонких пленок как ключевой компонент детекторов в ядерной физике.

Керамика, в особенности транслюцентная или прозрачная, имеет определенные преимущества перед монокристаллами, прежде всего в диапазоне доступных размеров и цене [3–6]. Керамика может быть изготовлена в виде изделий сложной формы различными методами, например с использованием 3*D*-печати [11–16]. Стереолитография по сравнению с другими методами 3D-печати, широко распространенными на практике, обеспечивает наиболее высокое пространственное разрешение [13–17], что особенно важно для областей, где требуется создание миниатюрных термически и химически стойких керамических изделий высокой сложности. В основе метода лежит послойная контролируемая полимеризация фоточувствительных мономеров при световом облучении. Поэтому при печати керамическими материалами важно знать, как будет световое излучение источника в использованном 3*D*-принтере взаимодей-

Таблица 1. Расчетная глубина проникновения (D_p, мкм) и критическая энергия полимеризации (E_c, мДж/см^2) для стереолитографических суспензий HDDA/w9010/TPO-L с наполнением 35 об.% различными керамическими порошками (R^2 >98%)

Порошок	Состав	D_p	E_c
1	Al_2O_3 (BMA-15)	107(2)	6.9(3)
2	Al_2O_3 + 0.13 мас. % Cr_2O_3	96(3)	9.6(7)
3	Смесь Al_2O_3 + 0.28 мас. % Cr_2O_3	62(4)	6(1)
4	BK94-1	86(6)	33(3)
5	$Al_{1.998}Cr_{0.002}O_3$	50(6)	18(2)
6	$Al_{1.996}Cr_{0.004}O_3$	46(4)	26(2)

Примечание. Порошки *5* и *6* синтезированы методом гомогенного осаждения и отожжены при 1200 °C для формирования альфа-фазы, по химическому составу порошки *5* и *6* практически идентичны смесям *2* и *3*.

ствовать с центрами окраски, введенными в фотоотверждаемую суспензию [14, 15] или в исходные порошки [16–18]. Подобные вопросы уже неоднократно поднимались в работах российских [14–17] и зарубежных [18–22] ученых для оксидных и неоксидных материалов.

В общем случае глубина полимеризации зависит от целого ряда факторов, таких как природа органической основы, вязкость и степень дегазации суспензии, природа и количество фотоинициатора, условия печати (прежде всего температура), объемная доля керамического порошка, его природа и дисперсность. Однако, если суспензии имеют общую органическую основу и готовятся единообразно, становятся важными иные факторы, в частности, окраска используемых порошков [19, 20] или каких-либо добавок, например сажи [14, 21, 22] или органического красителя [14], специально вводимых в состав суспензий для увеличения разрешения 3*D*-печати. По сведениям авторов, в литературе отсутствует информация о влиянии активаторного иона Cr^{3+} и окрашивающей примеси Cr_2O_3 на стереолитографическую печать фотоотверждаемыми суспензиями на основе тонких порошков Al_2O_3. Более того, в литературе практически не встречается примеров изготовления керамики α-Al_2O_3:Cr^{3+} (рубина) сложной формы с помощью прямой трехмерной печати.

Целью работы являлось исследование влияния хрома как на возможность получения функциональных керамических материалов со сложной геометрией методом трехмерной печати, так и на их свойства путем получения составов на основе Al_2O_3 с введением добавок Cr двумя методами: при синтезе порошка и в процессе приготовления суспензий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные материалы. В качестве наполнителя стереолитографических суспензий использовали коммерчески доступный высокочистый (4N) нанокристаллический порошок α-Al_2O_3 BMA-15 (Baikowski, Франция) [3]. В суспензии *2* и *3* (табл. 1) с оксидом алюминия вводили отечественный порошок Cr_2O_3 («ч.д.а.», ДЗХР) как реакционную и окрашивающую добавку. Чистый α-Al_2O_3 белого цвета (бесцветный), тогда как окраска порошка Cr_2O_3 ярко-зеленая. Для изучения суспензий использовали две концентрации Cr_2O_3 – 0.13 и 0.28 мас.%, что соответствует формульному содержанию $Al_{2-x}Cr_xO_3$ x = 0.002 и 0.004 соответственно. Выбор составов обусловлен данными [4, 6, 23]: при $x \leqslant 0.01$ интенсивность характеристической *R*-линии (при ~694 нм) в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) близка к максимальной.

Дополнительно методом гомогенного осаждения были синтезированы высокодисперсные порошки $Al_{2-x}Cr_xO_3$ (x = 0.002, 0.004 и 0.008), которые затем подвергали термообработке при 1200 °C для формирования альфа-фазы. Окраска таких порошков бледно-розовая.

Как образец сравнения использовали отечественный промышленный порошок Al_2O_3 марки BK94-1 (22XC), отмытый от примесей

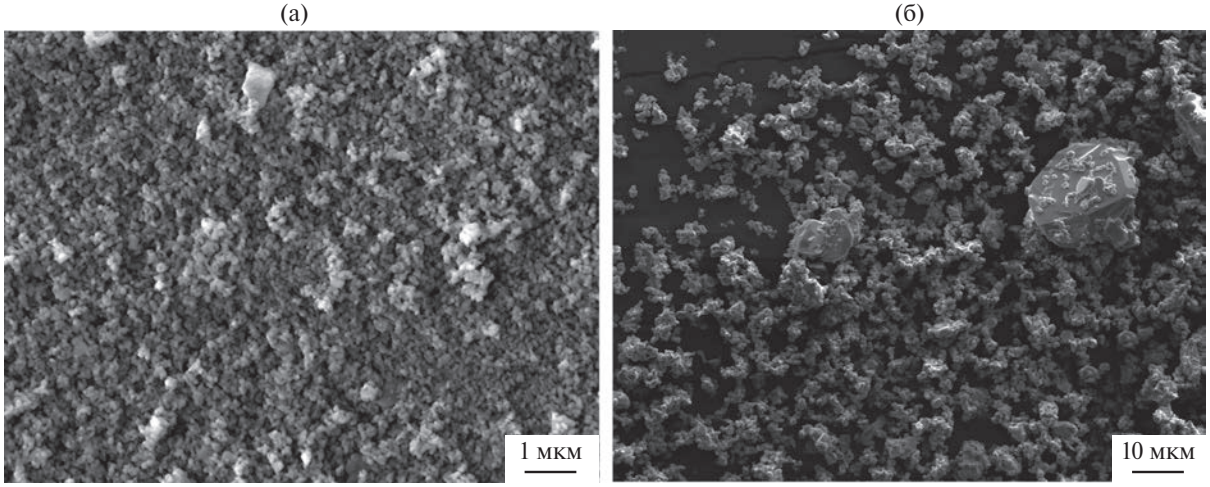


Рис. 1. РЭМ-изображения исходных порошков α-Al_2O_3 BMA-15 (а) и Cr_2O_3 (б).

железа и марганца в соляной кислоте. Окраска такого порошка Al_2O_3:Cr^{3+} ярко-розовая. По данным элементного анализа, содержание оксида хрома в порошке ВК94-1 составило 0.49 мас. %.

В качестве органической основы для изготовления суспензий использовали 1,6-гександиол диакрилат (HDDA, 80%, Sigma-Aldrich, США). HDDA часто упоминается в литературе как модельный мономер низкой вязкости с хорошей кинетикой отверждения [18,19,24,25]. Для активации реакции радикальной полимеризации использовали УФ-фотоинициатор этилфенил (2,4,6-триметилбензоил) фосфинат (TPO-L) в количестве ~1 мас.% от мономера. Как диспергирующую добавку брали BYK w9010 (BYK-Chemie GmbH, Германия) в силу ее бесцветной окраски и хорошей разжижающей способности [25]. Концентрация диспергирующей добавки ~3 мг/м^2.

Методы анализа. Фазовую чистоту порошков подтверждали методом рентгенофазового анализа с использованием настольного дифрактометра D2 Phaser (Bruker, США), оснащенного рентгеновской трубкой Cu$K_{\alpha 1,2}$. Распределение частиц по размерам определяли методом лазерной дифракции с помощью прибора MasterSizer 2000 (Malvern, США). Удельную поверхность измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе NOVA 4200e (Quantachrome, США). Поглощающую и отражающую способность порошков Al_2O_3 и Cr_2O_3, а также их смесей определяли с помощью спектрофотометра Specord 250 Plus (Analytik Jena, Германия) в диапазоне 300-900 нм при комнатной температуре с использованием приставки интегрирующая сфера.

Морфологию частиц порошков, 3*D*-композитов исследовали с помощью лабораторного растрового электронного микроскопа (РЭМ) SU1510 (Hitachi, Япония). Фотолюминесцентные (ФЛ) свойства порошков $Al_{2-x}Cr_xO_3$ и 3*D*-керамики исследовали на спектрофлюориметре «Флюорат-02» (Люмэкс-Маркетинг, Россия). Кинетику затухания ФЛ изучали на времяразрешенном люминесцентном спектрометре FluoTime 250 (Picoquant GmbH, Германия) с использованием импульсного светодиодного источника возбуждения с $\lambda_{возб}$ = 403 нм. Регистрацию осуществляли на $\lambda_{рег}$ = 694 нм в интервале 50–100 мс при ширине спектральной щели 5.4 нм. Временное разрешение составляло ~33 мкс/канал.

Для изучения микроструктуры керамики, полученной 3*D*-печатью, некоторые образцы помещали в шайбу из эпоксидной смолы с последующей шлифовкой и полировкой. Полученные шлифы исследовали методом РЭМ с помощью микроскопа JSM 7100 F (Jeol, Япония), оснащенного приставкой для проведения элементного анализа по методу энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Дополнительно 3*D*-композиты и 3*D*-керамику изучали с использованием

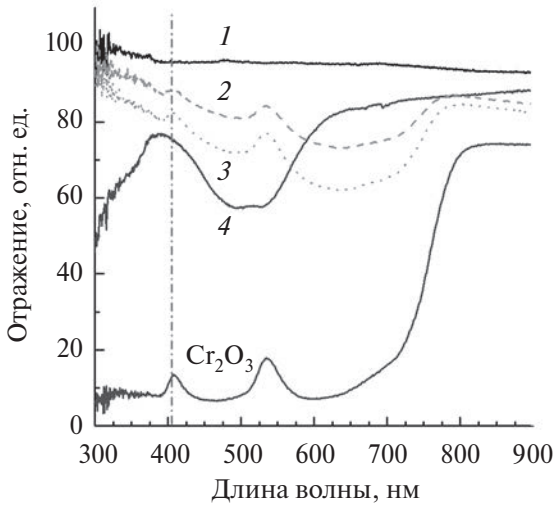


Рис. 2. Спектры диффузного отражения порошков Al_2O_3 (*1*), смесей Al_2O_3 + 0.13 мас. % Cr_2O_3 (*2*) и Al_2O_3 + + 0.28 мас. % Cr_2O_3 (*3*), ВК94-1 (*4*) и Cr_2O_3 (вертикальной штриховой линией при 405 нм обозначен максимум светимости УФ-источника, используемого в 3*D*-принтере Ember).

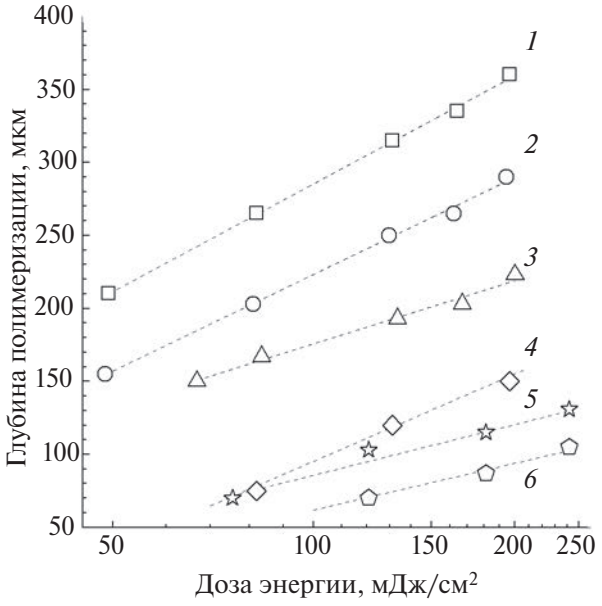


Рис. 3. Зависимости глубины полимеризации от дозы энергии для суспензий HDDA/w9010/TPO-L на основе высокодисперсных порошков Al_2O_3 (*1*), смесей Al_2O_3 + + 0.13 мас. % Cr_2O_3 (*2*) и Al_2O_3 + 0.28 мас. % Cr_2O_3 (*3*), ВК94-1 (*4*), $Al_{1.998}Cr_{0.002}O_3$ (*5*) и $Al_{1.996}Cr_{0.004}O_3$ (*6*) с наполнением 35 об.%; штриховые линии — аппроксимация методом наименьших квадратов согласно уравнению Джейкобса (см. табл. 1).

оптических микроскопов МЕТ 5С и СМ0745 («Альтами», Россия).

Термогравиметрический анализ (ТГ, ДТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) отвержденных суспензий проводили на синхронном анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США) при скорости нагрева 2.5 °С/мин от 20 до 550 °С в динамической воздушной атмосфере.

Изготовление суспензий и трехмерная печать. Все суспензии готовили единообразно: в полипропиленовый стакан со смесью HDDA, w9010 и TPO-L добавляли небольшими порциями целевой порошок с последующим тщательным перемешиванием до получения наполнения 35 об. % (69 мас. %) [24].

Реологические характеристики суспензий определяли с помощью реометра Physica MCR-52 (Anton Paar, Австрия) в интервале скоростей сдвига от 1 до 200 $с^{-1}$ в геометрии “плоскость-плоскость” при фиксированной температуре 20.0 °С. Диаметр измерительного диска составил 25 мм, ширина зазора 0.5 мм. Измерение глубины полимеризации (фоточувствительности) суспензий и изготовление миниатюрных керамических объектов проводили с использованием настольного стереолитографического 3*D*-принтера Ember (Autodesk, США) открытой архитектуры [15, 26] при комнатных условиях (температура 20–28 °С, влажность 15–45%). Используемый в принтере DLP-проектор светит в диапазоне от 385 до 425 нм, с максимумом интенсивности излучения при 405 нм [15, 26]. Длина волны 405 нм является в настоящей момент самой массовой среди стереолитографических принтеров начального уровня. Измеренная с помощью люксметра Model 222 (G&R Labs, США) мощность светового излучения проектора составила 16.5 мВт/см^2. DLP 3D принтер Ember имеет номинальное разрешение 50 мкм в плоскости, параллельной поверхности печати (разрешение XY). Выбранная толщина слоя печати 100 мкм. Печать планарной сетчатой структуры [27] производили в горизонтальной ориентации с использованием “поддержек”. После печати “сырцы” отмывали в HDDA в лабораторной УЗ-ванне.

Выжигание и спекание. Выжигание “сырцов” проводили до 500 °С со скоростью на-

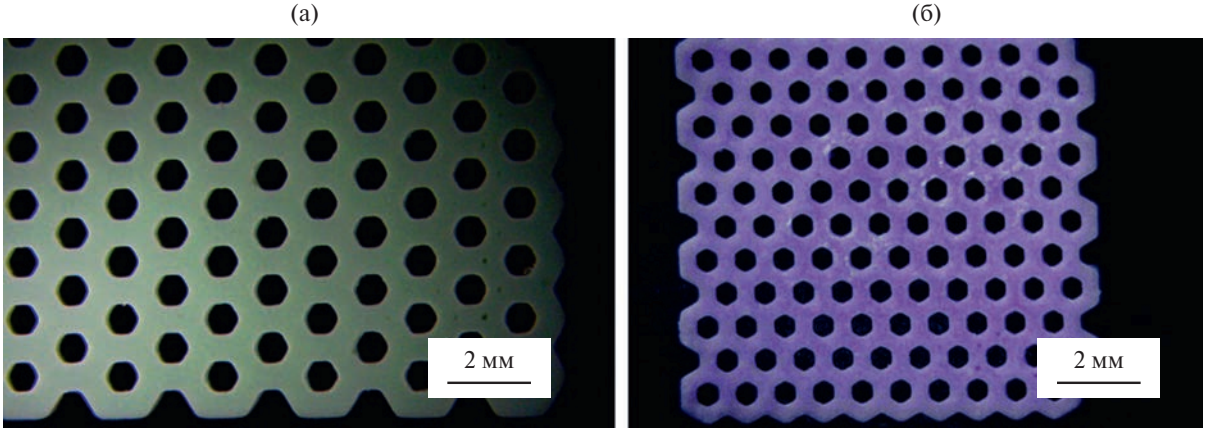


Рис. 4. Репрезентативные оптические фотографии: композит Al_2O_3/Cr_2O_3/HDDA после DLP 3*D*-печати (а) и керамика $Al_2O_3:Cr^{3+}$ после высокотемпературного спекания при 1600 °С 2 ч (б) (размер отверстий в композите 760(20) мкм, расстояние между отверстиями 490(10) мкм; размер отверстий в керамике 580(20) мкм, расстояние между отверстиями 380(10) мкм).

грева 1 °С/мин на воздухе в муфельной печи SNOL 6.7/1300. Высокотемпературное спекание проводили на воздухе при 1600 °С в течение 2 ч в муфельной печи Nabertherm LHT 2/17 по реакции

$$(1\text{-}x)\ Al_2O_3 + x\ Cr_2O_3 \rightarrow Al_{2-x}Cr_xO_3 \qquad (1)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исходных порошков Al_2O_3, Cr_2O_3 и $Al_2O_3:Cr^{3+}$. Репрезентативные изображения порошков Al_2O_3 и Cr_2O_3, полученные методом РЭМ, представлены на рис. 1а и 1б соответственно. Порошок BMA15 представляет собой агломераты 20-100 мкм, состоящие из изотропных первичных частиц с размером 100–150 нм. Распределение частиц по размерам порошка BMA15 имело два максимума: при 180 нм и 5 мкм. Наличие второго максимума объясняется присутствием в суспензии обломков гранул. Измеренные удельная поверхность и параметры решетки порошка BMA15 составили 16.7 м^2/г и a = 4.7617(2) Å, c = 13.000(2) Å соответственно, что совпадает с данными [3]. Порошок BMA15 имеет хорошую спекаемость. После сухого одноосного прессования и последующего спекания на воздухе при 1600 °С в течение 2 ч измеренная плотность керамики составила 3.8(1) г/см^3 (>96%), полное пропускание – более 20% на толщине ~1 мм. Аналогичную высокую спекаемость показал порошок Al_2O_3 с малыми добавками Cr_2O_3.

Согласно электронной микроскопии, исходный порошок Cr_2O_3 представляет собой плотные частицы с выраженной огранкой размером 1–3 мкм, с небольшими включениями крупных частиц размером до 10–20 мкм (рис. 1б). По данным лазерной дифракции, порошок Cr_2O_3 имел мономодальное распределение частиц по размерам (d_{10} = 1.5 мкм, d_{50} = 3.6 мкм, d_{90} = 7.5 мкм). Удельная поверхность – 1.2 м^2/г, параметры решетки составили a = 4.958(1) Å, c = 13.587(1) Å.

Серия порошков альфа-фазы $Al_{2-x}Cr_xO_3$ (x = 0.002, 0.004 и 0.008) имела близкое мономодальное распределение частиц по размерам (d_{10} = 1 мкм, d_{50} = 2 мкм, d_{90} = 4 мкм). Удельная поверхность составила ~7 м^2/г. Используемый как образец сравнения отечественный порошок $Al_2O_3:Cr^{3+}$ марки ВК94-1 имел широкое мономодальное распределение частиц по размерам (d_{10} = 0.7 мкм, d_{50} = 3.2 мкм, d_{90} = 11 мкм) с включениями отдельных плотных и крупных частиц с размером до 20 мкм. Суспензия из этого порошка имела твердые включения и была склонна к быстрой седиментации.

Далее были изучены светоотражающие свойства порошков. Белый порошок α-Al_2O_3 (BMA-15) отражает свет на уровне внутреннего стандарта прибора (около 100%). Порошки Cr_2O_3 и смеси Al_2O_3 с Cr_2O_3 интенсивно поглощают излучение в диапазоне лампы проектора, который используется в 3*D*-принтере Ember (405 нм). Чем выше доля оксида хрома в смеси, тем, соответственно,

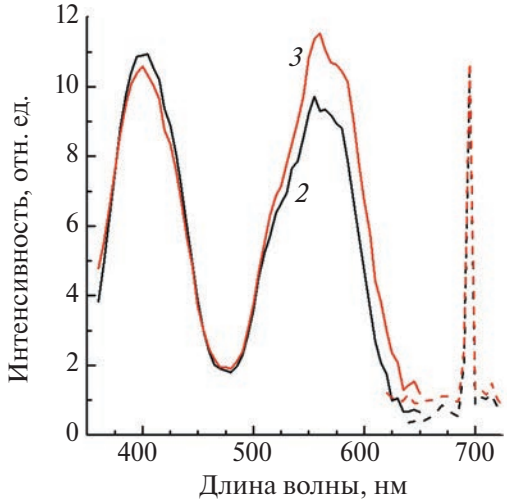


Рис. 5. Спектры ФЛ ($\lambda_{возб}$ = 403 нм) керамики $Al_2O_3:Cr^{3+}$ и спектры возбуждения ($\lambda_{рег}$ = 694 нм) керамики $Al_2O_3:Cr^{3+}$: сплошные линии — спектры возбуждения ФЛ, штрихпунктирные линии — спектры ФЛ; черная и красная линии – образцы *2* и *3* соответственно (см. табл. 1).

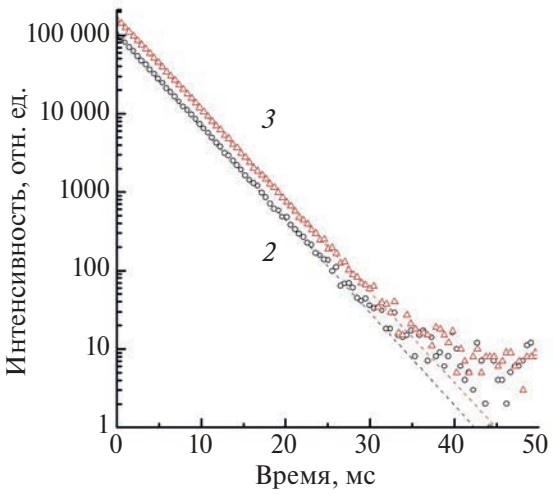


Рис. 6. Кинетика затухания ФЛ керамики $Al_2O_3:Cr^{3+}$ при $\lambda_{рег}$ = 694 нм и $\lambda_{возб}$ = 403 нм: черные круги и красные треугольники – экспериментальные данные для образцов *2* и *3* соответственно, штрихпунктирные линии – их одноэкспоненциальное описание.

выше поглощение. Наиболее явно поглощение выражено у порошка оксида алюминия с ионом хрома, встроенным в его кристаллическую структуру ВК94-1 (рис. 2). Связано это с тем, что у рубина есть широкая *Y*-полоса поглощения с максимумом в районе 410 нм [4, 6, 28], тождественная электронному переходу $^4T_{1g} \rightarrow {}^4A_{2g}$. Повышение поглощения света порошком и соответствующей суспензией на его основе существенно влияет на латеральное и вертикальное разрешения при 3*D*-печати [14, 15, 26].

Трехмерная печать и ее результаты. *З*ависимости глубины полимеризации суспензий от дозы излучения строили в полулогарифмических координатах и аппроксимировали уравнением Джейкобса (рис. 3):

$$C_d = D_p \ln\left({}^{E_{\max}}/_{E_c}\right),$$

где C_d – глубина полимеризации, D_p – глубина проникновения, E_{max} – максимальная энергия воздействия лазера, E_c – критическая (минимальная) величина энергии воздействия лазера, необходимая для полимеризации мономера. Положение кривой отверждения для чистого Al_2O_3 в целом соответствует результатам [22, 29, 30]. С увеличением доли окрашивающей добавки кривая отверждения заметно выполаживается и резко смещается вниз, меняются ее ключевые параметры по сравнению с аналогичной суспензией с бесцветным порошком (табл. 1). На рис. 3 хорошо видно, что стереолитографическая печать суспензиями с порошком Al_2O_3 без добавок требует заметно меньшей дозы энергии, чем при печати смесями $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ или $Al_2O_3:Cr^{3+}$ при полимеризации тождественного слоя. Например, для полимеризации слоя суспензии на основе чистого Al_2O_3 толщиной 150 мкм достаточно всего лишь 28 мДж/см^2 (кривая *1*), тогда как для составов *2* и *3* потребуется уже 49 и 67 мДж/см^2 соответственно. В то же время для суспензии на основе $Al_{1.998}Cr_{0.002}O_3$ (состав *5*) потребовалось бы уже ~350 мДж/см^2. Отметим, что для полимеризации до толщины 70–75 мкм суспензии на основе порошка $Al_{1.992}Cr_{0.008}O_3$ (не представлена на рис. 3) требуется доза облучения 420–480 мДж/см^2. Такая большая разница легко объяснима: используемая в принтере длина волны (405 нм) лежит рядом с полосой поглощения рубина [4, 6, 28] и часть световой энергии поглощается центром окраски (ионом Cr^{3+}), затем рассеивается на иных длинах волн и в итоге не доходит до молекул TPO-L и HDDA.

Вязкость суспензии *1* составила 0.68 Па с при 30 с$^{-1}$, что достаточно для эффективной DLP печати [24, 25]. Добавление Cr_2O_3

практически не меняет значение вязкости. Ход кривых вязкости имеет псевдопластичный характер.

Согласно термическому анализу отвержденного композита с Al_2O_3, наблюдается интенсивная потеря массы в интервале 300–500 °C вследствие пиролиза органического связующего. На ДТГ-кривой наблюдаются два максимума: интенсивный узкий при 355 °C и пологий протяженный при 470 °C. На ДСК-кривой присутствуют два экзоэффекта: слабый при 200 °C и сильный при 360 °C. Добавка Cr_2O_3 практически не меняет положений термоэффектов, они в целом совпадают с ранее наблюдаемыми для иных оксидных композитов с HDDA [31].

На рис. 4а представлен типичный внешний вид композита, полученного методом 3D печати из смеси Al_2O_3 + Cr_2O_3. Цвет композита равномерно светло-зеленый. Изучение образца методом оптической микроскопии показало, что в композите нет видимых дефектов печати, присутствует лишь небольшое коробление (изгиб) детали из-за чрезмерной реактивности HDDA. Такая проблема в целом типична для плоских структур подобного рода [32]. Толщина композита составила ~1 мм (10 слоев по 100 мкм). Типичный вид керамики после высокотемпературного спекания представлен на рис. 4б. Керамика имеет равномерную розовую окраску, что свидетельствует об успешном и полном протекании твердофазной реакции (1) в смесевых сырцах. Равномерное распределение хрома по поверхности шлифа подтверждается данными ЭДС-анализа. Содержание оксида хрома составило 0.14(4) и 0.27(4) мас. %, что стыкуется с заложенными величинами 0.13 и 0.28 мас.% соответственно. Кроме того, на ЭДС наблюдали слабые линии фосфора, возможно, из-за использованного диспергатора и УФ-фотоинициатора [24, 25]. Линейная усадка в латеральной плоскости ниже, чем вертикальная усадка (23% против 30%). Гидростатическая плотность 3*D*-печатных керамических образцов после спекания составила 3.7(1) г/см^3. В пределах погрешности плотность не меняется с увеличением времени спекания до 8 ч и температуры до 1650 °C.

Согласно результатам РЭМ, размер зерен керамики составлял 1-3 мкм, структура керамики практически беспористая. Образцы 3*D*-сеток прозрачностью не обладали, возможно, из-за наличия единичных пор, межзеренных границ и инородных включений внутри керамики.

Можно полагать, что стереолитографическая печать на иной длине волны, попадающая в интервал прозрачности рубина, например 460 нм, будет протекать проще (быстрее). Такая длина волны проектора типична, например, для коммерческих 3*D*-принтеров фирмы Lithoz [33]. Другой альтернативный подход – это работа на длине волны 405 нм, но для порошков γ-Al_2O_3, активированных Cr^{3+} [28, 34]. Использование более реактивных фотоинициаторпов, чем TPO-L УФ ФИ, таких как TPO или BAPO, скорее всего улучшит фоточувствительность стереолитографических суспензий.

Спектры ФЛ и спектры возбуждения для 3D-керамики Al_2O_3:Cr^{3+} представлены на рис. 5. На спектрах возбуждения видны широкие полосы в синей и зеленой областях спектра, на спектрах ФЛ виден острый и интенсивный пик при ~694 нм, что типично для активаторного иона Cr^{3+} в матрице α-Al_2O_3. В основании доминантного R-пика видно несколько слабых пологих линий при 670, 706 и 714 нм [4, 6]. Время затухания ФЛ, определенное по одноэкспоненциальным кривым затухания (рис. 6), составило 3.679(1) и 3.757(3) мс для образцов 2 и 3 соответственно. Таким образом, время затухания при увеличении концентрации Cr^{3+} незначительно возрастает и оба значения в целом близки к данным [4, 6]. Фосфоресценция в образцах керамики не обнаружена.

Исходя из полученных результатов можно предположить, что полученная в работе керамика сложной формы может выступить перспективным сцинтилляционным материалом с высоким световыходом. Форма “солонки” кажется благоприятной для оценки профиля высокоэнергетических пучков протонов и иных тяжелых ионов [10, 35]. Кроме того, предложенная 3*D*-печатная керамическая форма в паре с иными материалами, чувствительными к прочим

излучениям, например нейтронам, может выступить прототипом структурированного [8, 9, 36] или композитного [37, 38] детектора. Безусловно, высказанные гипотезы требуют экспериментальной проверки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые продемонстрирована возможность прямой DLP 3*D*-печати высокочистым Al_2O_3 в смеси с реакционной и окрашивающей добавкой Cr_2O_3 в количестве 0.13 и 0.28 мас.%. После высокотемпературного спекания при 1600 °C получена высокоплотная (>96%) керамика Al_2O_3:Cr^{3+} периодической структуры с равномерным распределением хрома. Люминесцентные свойства керамики сравнимы с лучшими известными результатами.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Г.А. Досовицкого за высказанные ценные советы и замечания, А.Л. Михлина за синтез порошков Al_2O_3:Cr, Е.И. Кожухову и И.С. Комротова за термический анализ композитов, М.С. Малозовскую за измерение удельной поверхности порошков.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт».

Аналитические исследования проведены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ Курчатовский институт» при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-11-2023-370 от 22.02.2023.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Опарина И.Б.*, *Колмаков А.Г.* Методы получения прозрачной поликристаллической керамики из оксида алюминия (Обзорная статья) // Новые огнеупоры. 2021. № 4. С. 20–26. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2021-4-20-26
2. *Абызов А.М.* Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al_2O_3 и промышленное производство дисперсного Al_2O_3 // Новые огнеупоры. 2019. № 1. С. 16–23. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-1-16-23
3. *Ratzker B.*, *Wagner A.*, *Kalabukhov S.*, *Frage N.* Improved Alumina Transparency Achieved by High-pressure Spark Plasma Sintering of Commercial Powder // Ceram. Int. 2021. V. 46. № 13. P. 21794–21799. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.198
4. *Ratzker B.*, *Wagner A.*, *Favelukis B.*, *Goldring S.*, *Kalabukhov S.*, *Frage N.* Optical Properties of Transparent Polycrystalline Ruby ($Cr:Al_2O_3$) Fabricated by High-Pressure Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 6. P. 3520–3526. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.022
5. *Ratzker B.*, *Wagner A.*, *Favelukis B.*, *Ayalon I.*, *Shrem R.*, *Kalabukhov S.*, *Frage N.* Effect of Synthesis Route on Optical Properties of $Cr:Al_2O_3$ Transparent Ceramics Sintered Under High Pressure // J. Alloys Compd. 2022. V. 913. № 8. P. 165186. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165186
6. *Drdlikova K.*, *Klement R.*, *Drdlik D.*, *Galusek D.*, *Maca K.* Processing and Properties of Luminescent Cr^{3+} Doped Transparent Alumina Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 7. P. 2573–2580. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.010
7. *Santiago M., De Barros V. S., Khoury H. J., Molina P., Elihimas D. R.* Radioluminescence of Rare-earth Doped Aluminum Oxide // Appl. Radiat. Isot. 2012. V. 71. P. 15–17. https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.02.009
8. *Li H., Yang H., Yuan R., Sun Z., Yang Y., Zhao J., Zhang Z.* Ultrahigh Spatial Resolution, Fast Decay, and Stable X-ray Scintillation Screen through Assembling $CsPbBr_3$ Nanocrystals Arrays in Anodized Aluminum Oxide // Adv. Opt. Mater. 2021. V. 9. № 24. P. 2101297. https://doi.org/10.1002/adom.202101297
9. *Zhao X., Jin T., Gao W., Niu G., Zhu J., Song B., Tang J.* Embedding $Cs_3Cu_2I_5$ Scintillators into Anodic Aluminum Oxide Matrix for High-reso-

lution X-ray Imaging // Adv. Opt. Mater. 2021. V. 9. № 24. P. 2101194. https://doi.org/10.1002/adom.202101194

10. *Jimenez-Rey D., Zurro B., McCarthy K. J., Garcia G., Baciero A.* The Response of a Radiation Resistant Ceramic Scintillator (Al_2O_3:Cr) to Low Energy Ions (0–60 keV) // Rev. Sci. Instrum. 2008. V. 79. № 10. P. 10E516. https://doi.org/10.1063/1.2953595
11. *Carloni D.*, *Zhang G.*, *Wu Y.* Transparent Alumina Ceramics Fabricated by 3D Printing and Vacuum Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 1. P. 781–791. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.051
12. *Cooperstein I.*, *Indukuri S.R.K.C.*, *Bouketov A.*, *Levy U.*, *Magdassi S.* 3D Printing of Micrometer-sized Transparent Ceramics with On-demand Optical-gain Properties // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 28. P. 2001675. https://doi.org/10.1002/adma.202001675
13. *Sun Y.*, *Li M.*, *Jiang Y.*, *Xing B.*, *Shen M.*, *Cao C.*, *Wang C.*, *Zhao Z.* High-quality Translucent Alumina Ceramic Through Digital Light Processing Stereolithography Method // Adv. Eng. Mater. 2021. V. 23. № 7. P. 2001475. https://doi.org/10.1002/adem.202001475
14. *Ievlev V.M.*, *Putlyaev V.I.*, *Safronova T.V.*, *Evdokimov P.V.* Additive Technologies for Making Highly Permeable Inorganic Materials with Tailored Morphological Architectonics for Medicine // Inorg. Mater. 2015. V. 51. № 13. P. 1297–1315. https://doi.org/10.1134/S0020168515130038
15. *Тихонова С.А.*, *Евдокимов П.В.*, *Путляев В.И.*, *Голубчиков Д.О.*, *Мурашко А.М.*, *Леонтьев Н.В.*, *Филипов Я.Ю.*, *Щербаков И.М.* Формирование композитов с гидрогелевой матрицей, наполненных магнитоэлектрическими элементами феррит кобальта/пьезоэлектрик, методом стереолитографической 3D-печати//Перспективныематериалы.2022. Т. 51. № 8. С. 36–47. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-8-36-47
16. *Goldberg M.*, *Obolkina T.*, *Smirnov S.*, *Protsenko P.*, *Titov D.*, *Antonova O.*, *Konovalov A.*, *Kudryavtev E.*, *Sviridova I.*, *Kirsanova V.*, *Sergeeva N.*, *Komlev V.*, *Barinov S.* The Influence of Co Additive on the Sintering, Mechanical Properties, Cytocompatibility, and Digital Light Processing Based Stereolithography of 3Y-TZP-5Al_2O_3 Ceramics // Materials. 2020. V. 13. № 12. P. 2789. https://doi.org/10.3390/ma13122789
17. *Смирнов С.В.*, *Малютин К.В.*, *Проценко П.В.*, *Оболкина Т.О.*, *Антонова О.С.*, *Гольдберг М.А.*, *Кочанов Г.П.*, *Хайрутдинова Д.Р.*, *Баринов С.М.* Технология получения керамических изделий сложной формы из ZrO_2 посредством DLP 3D-печати // Тр. КНЦ РАН. Химия и материаловедение. 2021. Т. 11. № 2. С. 239–242. https://doi.org/10.37614/2307-5252.2021.2.5.048
18. *Li Y.*, *Wang M.*, *Wu H.*, *Wang M.*, *Wu H.*, *He F.*, *Chen Y.*, *Wu S.* Cure Behavior of Colorful ZrO_2 Suspensions During Digital Light Processing (DLP) Based Stereolithography Process // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 15. P. 4921–4927. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.035
19. *Liu Y.*, *Zhan L.*, *Wen L.*, *Cheng L.*, *He Y.*, *Xu B.*, *Liu S.* Effects of Particle Size and Color on Photocuring Performance of Si_3N_4 Ceramic Slurry by Stereolithography // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 4. P. 2386–2394. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.032
20. *Ding G.*, *He R.*, *Zhang K.*, *Xie C.*, *Wang M.*, *Yang Y.*, *Fang D.* Stereolithography-based Additive Manufacturing of Gray-colored SiC Ceramic Green body // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 12. P. 7198–7209. https://doi.org/10.1111/jace.16648
21. *Zhao H.*, *Xing H.*, *Lai Q.*, *Zhao Y.*, *Chen Q.*, *Zou B.* Additive Manufacturing of Graphene Oxide/hydroxyapatite Bioceramic Scaffolds with Reinforced Osteoinductivity Based on Digital Light Processing Technology // Mater. Des. 2022. V. 223. P. 111231. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111231
22. *Quanchao G.U.*, *Sun L.*, *Xiaoyu J.I.*, *Wang H.*, *Jinshan Y.U.*, *Zhou X.* High-performance and High-precision Al_2O_3 Architectures Enabled by High-solid-loading, Graphene-containing Slurries for Top-down DLP 3D Printing // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. № 1. P. 130–142. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.09.048
23. *Tayoda T.*, *Obikawa T.*, *Shigenari T.* Photoluminescence Spectroscopy of Cr^{3+} in Ceramic Al_2O_3 // Mater. Sci. Eng. B. 1998. V. 54. № 1-2. P. 33–37. https://doi.org/10.1016/S0921-5107(98)00122-6
24. *Ермакова Л.В.*, *Кузнецова Д.Е.*, *Поплевин Д.С.*, *Смыслова В.Г.*, *Карпюк П.В.*, *Соколов П.С.*, *Досовицкий Г.А.*, *Чижевская С.В.* Влияние акри-

латного мономера на характеристики фотополимеризуемых суспензий для получения керамики из стабилизированного ZrO_2 // Стекло и керамика. 2022. Т. 95. № 10. С. 3–10. https://doi.org/10.14489/glc.2022.10.pp.003-010

25. *Ермакова Л.В.*, *Кузнецова Д.Е.*, *Смыслова В.Г.*, *Соколов П.С.*, *Досовицкий Г.А.*, *Чижевская С.В.* Влияние диспергирующих добавок на свойства фотоотверждаемых суспензий на основе стабилизированного диоксида циркония // Новые огнеупоры. 2022. № 10. С. 45–50. https://doi.org/10.17073/1683-4518-2022-10-45-50
26. *Tikhonov A.*, *Evdokimov P.*, *Klimashina E.*, *Tikhonova S.*, *Karpushkin E.*, *Scherbakov I.*, *Dubrov V.*, *Putlayev V.* Stereolithographic Fabrication of Three-dimensional Permeable Scaffolds from CaP/PEGDA Hydrogel Biocomposites for Use as Bone Grafts // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2020. V. 110. P. 103922. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103922
27. *Ermakova L.V.*, *Dubov V.V.*, *Saifutyarov R.R.*, *Kuznetsova D.E.*, *Malozovskaya M.S.*, *Karpyuk P.V.*, *Dosovitskiy G.A.*, *Sokolov P.S.* Influence of Luminescent Properties of Powders on the Fabrication of Scintillation Ceramics by Stereolithography 3D Printing // Ceramics. 2023. V. 6. № 1. P. 43–57. https://doi.org/10.3390/ceramics6010004
28. *Baronskiy M.G.*, *Tsybulya S.V.*, *Kostyukov A.I.*, *Zhuzhgov A.V.*, *Snytnikov V.N.* Structural Properties Investigation of Different Alumina Polymorphs (η-, γ-, χ-, θ-, α-Al_2O_3) Using Cr^{3+} as a Luminescent Probe // J. Lumin. 2022. V. 242. P. 118554. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118554
29. *Johansson E.*, *Lidstrom O.*, *Johansson J.*, *Lyckfeldt O.*, *Adolfsson E.* Influence of Resin Composition on the Defect Formation in Alumina Manufactured by Stereolithography // Materials. 2017. V. 10. № 2. P. 138. https://doi.org/10.3390/ma10020138
30. *Zheng T.*, *Wang W.*, *Sun J.*, *Liu J.*, *Bai J.* Development and Evaluation of Al_2O_3–ZrO_2 Composite Processed by Digital Light 3D Printing // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 7. P. 8682–8688. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.102
31. *Sokolov P.S.*, *Komissarenko D.A.*, *Shmeleva I.A.*, *Slyusar I.V.*, *Dosovitskiy G.A.*, *Evdokimov P.V.*, *Putlyaev V.I.*, *Dosovitskiy A.E.* Suspensions on the Basis of Stabilised Zirconium Oxide for Three-dimensional Printing // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. V. 347. P. 012012. https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012012
32. *Choe G.B.*, *Kim G.N.*, *Lee H.*, *Koh Y.H.*, *Kim H.E.* Novel Camphene/Photopolymer Solution as Pore-forming Agent for Photocuring-assisted Additive Manufacturing of Porous Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 1. P. 655–662. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.012
33. *Conti L.*, *Bienenstein D.*, *Borlaf M.*, *Graule T.* Effects of the Layer Height and Exposure Energy on the Lateral Resolution of Zirconia Parts Printed by Lithography-Based Additive Manufacturing // Materials. 2020. V. 13. № 6. P. 1317. https://doi.org/10.3390/ma13061317
34. *Moshkovitz M.Y.*, *Paz D.*, *Magdassi S.* 3D Printing Transparent γ-Alumina Porous Structures Based on Photopolymerizable Sol–Gel Inks // Adv. Mater. Technol. 2023. P. 2300123. https://doi.org/10.1002/admt.202300123
35. *McCarthy K.J.*, *Baciero A.*, *Zurro B.*, *Arp U.*, *Tarrio C.*, *Lucatorto T.B.*, *Morono A.*, *Martin P.*, *Hoidgson E.R.* Characterization of the Response of Chromium-doped Alumina Screens in the Vacuum Ultraviolet Using Synchrotron Radiation // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. № 11. P. 6541–6545. https://doi.org/10.1063/1.1518133
36. *Lin Z.*, *Lv S.*, *Yang Z.*, *Qiu J.*, *Zhou S.* Structured Scintillators for Efficient Radiation Detection // Adv. Sci. 2022. V. 9. № 2. P. 2102439. https://doi.org/10.1002/advs.202102439
37. *Korzhik M.*, *Fedorov A.*, *Komendo I.*, *Amelina A.*, *Gordienko E.*, *Gurinovich V.*, *Guzov V.*, *Dosovitskiy G.*, *Kozhemyakin V.*, *Kozlov D.*, *Lopatik A.*, *Mechinsky V.*, *Retivov V.*, *Smyslova V.*, *Zharova A.* GYAGG/^{6}LiF Composite Scintillation Screen For Neutron Detection // Nucl. Eng. Technol. 2021. V. 54. № 3. P. 1024–1029. https://doi.org/10.1016/j.net.2021.09.024
38. *Shevelev V.S.*, *Ishchenko A.V.*, *Vanetsev A.S.*, *Nagirnyi V.*, *Omelkov S.I.* Ultrafast Hybrid Nanocomposite Scintillators: A Review // J. Lumin. 2022. V. 242. P. 118534. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118534

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 99–110

УДК 536.46; 621.762; 669.018

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИЗ СМЕСИ Ti+2B И КОМПОЗИТНЫХ ЧАСТИЦ 3Ni+Al В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

© 2024 г. М. А. Пономарев *, В. Э. Лорян, Н. А. Кочетов

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

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

Поступила в редакцию 31.07.2023 г.
После доработки 28.11.2023 г.
Принята к публикации 29.11.2023 г.

Пористый композит интерметаллид/керамика с взаимопроникающими фазами получен самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС) в образцах модельной системы Ni–Al–Ti–B. Исходная шихта готовилась из композитных гранул (состав 3Ni+Al), полученных механическим активированием, и порошковой смеси титана и бора (состав Ti+2B). СВС реализован в режиме горения. В волне горения протекали две основные химические реакции: между алюминием и никелем в гранулах и между титаном и бором в смеси вокруг гранул. При горении вокруг гранул формировался пористый каркас из TiB_2, в который происходила инфильтрация расплава алюминидов никеля из гранул. Твердая фаза СВС-продукта содержит взаимопроникающие мелкозернистые каркасы диборида и интерметаллида. Композит имеет развитую разномасштабную пористость.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механическая активация, термически сопряженные процессы, композит с взаимопроникающими фазами интерметаллид/керамика, металл/керамика

DOI: 10.31857/S0002337X24010129, **EDN:** MGYQXF

ВВЕДЕНИЕ

Металлокерамические композиты обладают востребованным в различных практических приложениях сочетанием механических и тепловых свойств: химической стабильностью, устойчивостью к окислению, прочностью, твердостью и стойкостью к истиранию при повышенных температурах [1–6], что в полной мере может быть отнесено и к композитам с взаимопроникающими фазами (IPCs) металл/керамика и интерметаллид/керамика [1]. Получение IPC, как правило, состоит из двух стадий: создания пористого каркаса из керамики и заполнения его пор металлическим расплавом, которые разнесены во времени, относительно продолжительны и требуют много энергии [1]. Снизить энергозатратность процесса позволяет применение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (**СВС**), который протекает в режиме горения или теплового взрыва и обладает такими достоинствами, как быстрота и низкая потребность в дополнительной энергии [7, 8]. СВС позволяет получать высокотемпературную керамику, интерметаллиды и композитные материалы с регулируемыми размерами, пористостью и структурой [7–10]. Сфера применений пористых СВС-материалов – фильтры, мембраны, носители катализаторов, биоматериалы, пористые преформы для получения беспористых IPCs [8, 11–15].

В работах [16–19] методом СВС нами были получены пористые композиты со структурой по типу IPCs металл/керамика и интерметаллид/керамика – во фронте волны горения одновременно происходил синтез пористой керамики и интерметаллида, который проникал в поры керамики.

Цель настоящей работы – получение пористого композита при СВС в системе Ni–Al–Ti–B, состоящей из порошков Ti, B

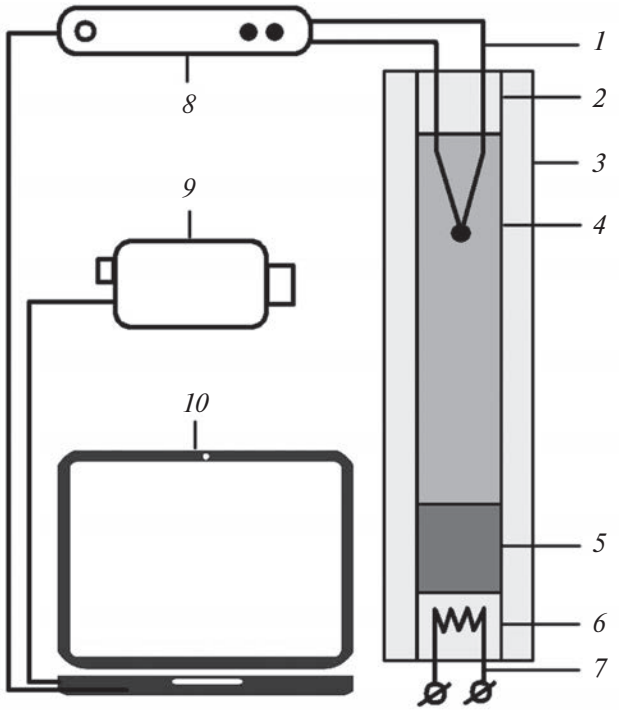


Рис. 1. Установка: *1* – термопара, *2* – изолятор, *3* – оболочка (внешний диаметр – D_e, внутренний – D_i, длина – L_0), *4* – прессовка (диаметр $D = D_i$, длина – L), *5*–*7* – поджигающие прессовка, смесь и спираль, *8* – регистратор, *9* – видеокамера, *10* – компьютер.

и частиц 3Ni–Al, полученных механической активацией [19–21], и реализация характерного для IPC распределения керамической и интерметаллидной фаз за счет стадийности физико-химических процессов в волне горения [1, 17–19, 22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах в качестве модельных систем были выбраны комбинированные составы из смеси порошков титана и бора Ti+2B и композитных частиц-гранул $(3Ni+Al)_m$. В смесях $a(3Ni+Al)_m+(1-a)(Ti+2B)$ варьировался размер частиц $(3Ni+Al)_m$, их массовая доля была постоянной: $a = 0.4$.

Для приготовления исходной смеси Ti+2B использовали порошки титана марки ПТС (дендритное строение частиц, средний размер частиц ~120 мкм) и черного аморфного бора (99.8% бора, размер частиц 0.2–6 мкм).

Композитные частицы $(3Ni+Al)_m$ получали механическим активированием смеси порошков исходных металлов: 87 мас. % никеля (марка ПНК–УТ3, размер основной доли частиц 1–20 мкм) и 13 мас. % алюминия (марка АСД–4, размер частиц 1–20 мкм). Интенсивная механическая активация смеси 3Ni+Al происходила в планетарной мельнице АГО–2 в атмосфере воздуха в течение времени $t_m = 5$ мин при ускорении шаров 90g (соотношение массы шаров к массе смеси 20 : 1) [19, 21]. Продолжительность механической активации выбиралась меньше критического значения [21], что позволяло исключить интенсивный механохимический синтез интерметаллидов [23] и нестабильных твердых растворов [24] непосредственно в барабане мельницы. При активации образовывались композитные частицы-гранулы $(3Ni+Al)_m$ пластинчатой формы, слоистого строения с чередующимися слоями Ni и Al [19, 23].

Активированный порошок $(3Ni+Al)_m$ был разделен на три фракции: $d_1<63$ мкм, $d_2 = 63–125$ мкм, $d_3 = 125–250$ мкм. В смесителе типа “пьяная бочка” были сформированы и перемешаны три модельные комбинированные смеси:

1 – $0.4(3Ni+Al)_{m1}+0.6(Ti+2B)$, d_1;

2 – $0.4(3Ni+Al)_{m2}+0.6(Ti+2B)$, d_2;

3 – $0.4(3Ni+Al)_{m3}+0.6(Ti+2B)$, d_3

с долями элементов Ni, Al, Ti и B 57.30, 8.78, 23.37 и 10.55 мас. % в каждом составе.

Модельные смеси запрессовывали в цилиндрические оболочки из прозрачного кварцевого стекла (внешний диаметр $D_e = 7.8$ мм, внутренний $D_i = 4.4$ мм, длина $L_0 = 43$ мм, длина прессовки $L = 28$ мм). Формирование прессовок происходило послойно при одностороннем уплотнении последовательно поступающих в оболочку порций смеси [16–19]. В многослойных образцах высота H отдельных слоев составляла 1000–1500 мкм; плотность прессовок была однородна по длине. Гранулы $(3Ni+Al)_m$ в составе смеси не разрушались при запрессовке [16–19]. Увеличение размера гранул приводило к незначительному снижению плотности прессовок. Относительная плотность прессовок составляла 0.61–0.65.

Процесс СВС из элементов проводился в экспериментальной установке, схематично представленной на рис. 1, в атмосфере аргона при давлении 1 атм, при начальной

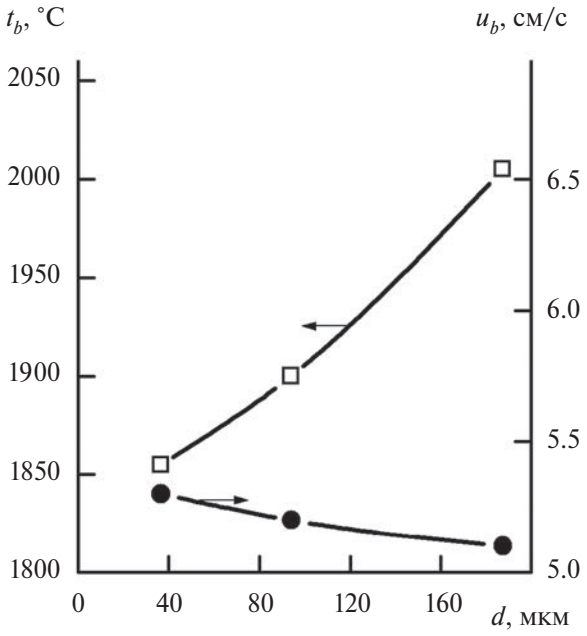


Рис. 2. Скорость и максимальная температура горения смесей в зависимости от среднего размера d гранул $(3Ni+Al)_m$.

температуре t_0=20 °C. СВС инициировали поджигающей прессовкой из смеси Ti+2B. Расширению образца при горении препятствовали стенки кварцевой оболочки и газопроницаемые ограничители на ее торцах. Примесные газы удалялись через «горячий» торец образца. Вольфрам-рениевые термопары (тип *A*, диаметр 0.1, 0.2 мм с защитным алюмосиликатный слоем 0.05 мм на спае) использовались для регистрации температуры в составе измерительного комплекса – многоканального регистратора QMBox-4050-8-1 и компьютера ASUS-A52J. Кривые нагревания процесса, максимальные температуры горения и градиенты температур в волне горения фиксировали по термопарным измерениям. Видеозапись процесса осуществлялась на камеру Sony HDR-CX130E (50 кадров в секунду). По видеозаписи процесса определялась скорость горения.

Электронно-микроскопическое исследование продукта синтеза выполнялось на электронном микроскопе LEO 1450 VP Carl Zeiss; рентгенофазовый анализ — на дифрактометре ДРОН-3М. Изучалось влияние размера композитных частиц $(3Ni+Al)_m$ на параметры горения и характеристики конечного продукта: макро- и микроструктуру, фазовый состав, распределение фаз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез в модельных смесях протекал в режиме горения без дополнительного подогрева при начальной температуре t_0 = 20 °C. Пористый продукт горения имел форму цилиндрического стержня (диаметр 4.4 мм, длина 28 мм). Стержень извлекался из оболочки посредством незначительного выталкивающего усилия, приложенного к его торцу, без разрушения и деформации для каждой из исходных смесей *1–3*.

Скорости горения (u_b) и максимальные температуры (t_b) в волне горения в зависимости от среднего размера d гранул $(3Ni+Al)_m$ в смесях *1–3* представлены на рис. 2. Увеличение размера гранул в ~4 раза приводило лишь к незначительному уменьшению средней скорости горения (на ~ 5%). Уровень скоростей горения испытуемых смесей достаточно высок и близок к скорости горения смеси Ti+2B в их составе (u_b ~5 см/с). При прохождении волны горения вдоль образца ее скорость снижалась в среднем на 15% в каждой смеси, что можно объяснить ростом давления примесных газов в волне горения в бронированных образцах, которое влияет на движение жидких компонентов и продуктов синтеза, тепломассоперенос, порообразование, нарушение сплошности в горящем образце. При увеличении d в ~4 раза температура горения повышалась на ~150 °C. На рис. 3 представлены термограммы $t = f(t)$ и $dt/dt = f(t)$ волны горения для смесей *1–3*.

Температуры горения смесей *1–3* (t_b = 1850–2000 °C) ниже t_b, регистрируемой при горении смеси Ti+2B (~2300 °C) в кварцевой оболочке. В образцах, приготовленных только из частиц $(3Ni+Al)_m$, инициировать волну горения при t_0 = 20 °C не удавалось, что, по-видимому, связано со значительными кондуктивными теплопотерями в оболочку при малом диаметре образцов (D_i = 4.4мм), а также с появлением продуктов механического сплавления в композитных частицах в местах контакта реагентов при выбранной продолжительности (5 мин) активации [23–26]. В [27–30] показано, что после акти-

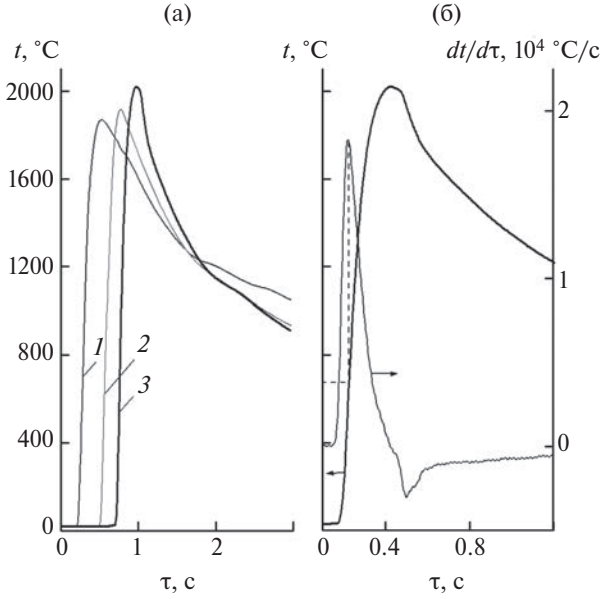


Рис. 3. Температуры в волне горения для смесей *1–3* (а) и производная температуры для смеси *3* (б).

вации смесей Ni+13 мас. %Al в планетарной мельнице АГО–2 более 3–4 мин характеристики СВС существенно снижаются: температура инициирования до 2–3 раз, температура теплового взрыва в ~1.2 раза, максимальная температура горения в ~1.5 раза. Для композитных порошков Ni+13 мас. % Al в работах [23, 25] СВС реализовывался при скоростях горения в разы меньших ($u_b \approx 0.2$–1см/с, $t_b \approx 600$–700°C), чем приведенные для смесей *1–3* на рис.2, что указывает на определяющее влияние высокотемпературной реакции Ti+2B на параметры горения рассматриваемых составов. В комбинированных смесях поверхность контакта между средами (гранулами $(3Ni+Al)_m$ и порошками Ti+2B) ниже, чем между реагентами внутри каждой из сред. В композитных частицах за счет измельчения реагентов при активации контакт между их прослойками улучшается [28]. Смесь Ti+2B

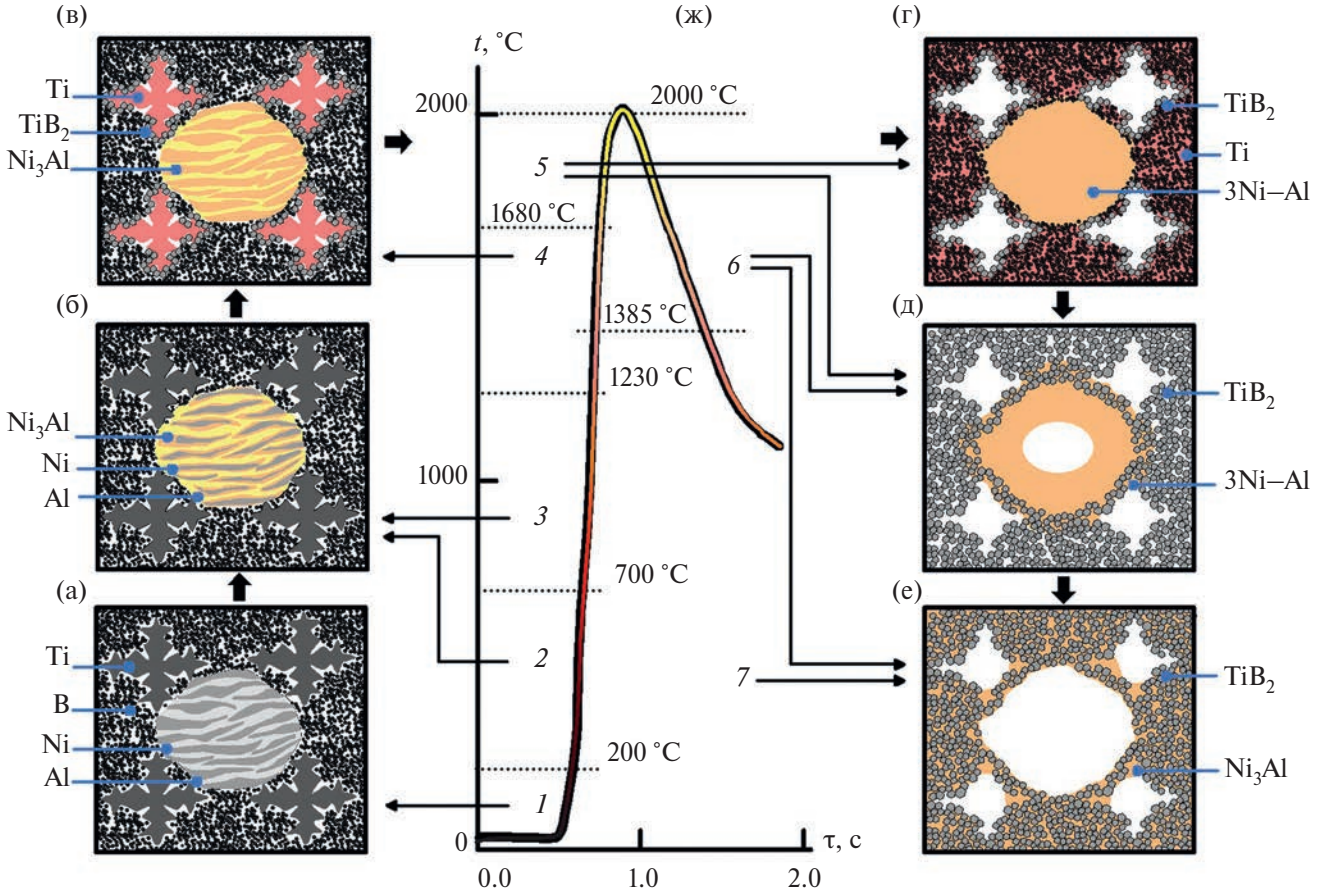


Рис. 4. Структурные превращения (схематично) (ж) в элементарной ячейке смеси $0.4(3Ni+Al)_m+0.6(Ti+2B)$ в волне горения: а – исходная структура в зоне прогрева, t~20–200 °C (*1*); б – структура в зоне реакций в гранулах $(3Ni+Al)_m$: при t~200–700 °C (*2*) и 700–1230 °C (*3*); в – в зоне твердофазных реакций в смеси Ti+B при t ~1230–1680 °C (*4*); г – в зоне жидкофазной реакции Ti+2B при t>1680 °C (*5*); д – в зонах реакции при 1680< t<2000 °C (*5*) и «догорания» при 1385 °C < t<2000°C (*6*); е – в зонах «догорания» и остывания: при t<2000 °C (*6*) и t< 1385 °C (*7*).

состоит из мелких частиц бора и мелких фрагментов частиц-дендритов титана [19], что способствует хорошему контакту между этими реагентами. Таким образом, появляются предпосылки для относительно автономного протекания химических превращений в составляющих смесь средах и для существования в волне горения двух зон химических реакций: низкотемпературной (реакция в гранулах $(3Ni+Al)_m$) и высокотемпературной (реакция в смеси Ti+2B). На отсутствие запаздывания химического превращения в гранулах $(3Ni+Al)_m$ в смесях *1–3* указывают наблюдаемое на поверхности образца плавное, без выраженного "мерцания", движение волны горения на видеозаписях процесса горения, а также наличие одного максимума температуры на термограммах $t = f(\tau)$ (рис. 3), что отличает их от термограмм горения ранее изучавшихся систем [17, 18]. Структурные превращения в смеси при прохождении волны горения схематично представлены на рис. 4.

Экзотермические превращения в активированных смесях Ni+13 мас. % Al [23] происходили при 200–500 °C, по аналогии при СВС в изучаемых нами смесях $a(3Ni+Al)_m+(1-a)$ (Ti+2B) химическое взаимодействие внутри частиц $(3Ni+Al)_m$ может начаться в таком же интервале температур. При 100–500 °C (рис. 3) наблюдается высокий темп повышения температуры ~3000–10000 °C/c, поэтому

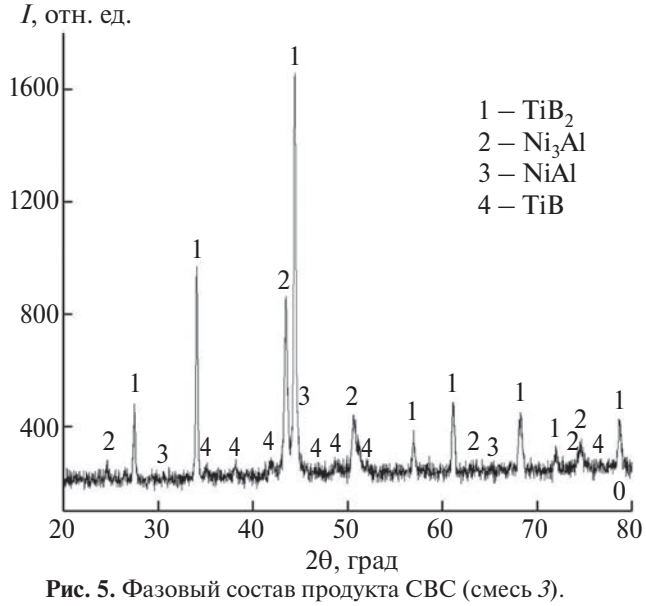


Рис. 5. Фазовый состав продукта СВС (смесь *3*).

в волне горения в зоне прогрева (до 200°C) не успеет произойти отжиг неравновесных дефектов в композитных частицах $(3Ni+Al)_m$ и химическое взаимодействие Ni и Al начнется в твердой фазе [25, 29, 30]. Скорости горения смесей *1–3* (рис. 2) значительно, в ~4–25 раз, превышают скорости горения активированных составов Ni+13 мас.% Al [23, 25], поэтому нагрев гранул $(3Ni+Al)_m$ будет происходить преимущественно за счет интенсивного теплового потока из горячей зоны образца. Жидкая фаза в гранулах, по всей видимости, возникнет до того, как в твердой фазе завершатся реакции. С появлением жидкой фазы – сначала легкоплавкой эвтектики $Al+NiAl_3$ (при ~640 °C) [10, 27, 31–33], затем расплава алюминия (при ~660 °C) – химическое взаимодействие в гранулах будет продолжаться в местах контакта расплава Al и слоев Ni с образованием фазы Ni_2Al_3 [10, 23]. Тепловое расширение компонентов и повышение удельного объема Al при плавлении могут способствовать выдавливанию части расплава (5–10%) из гранул $(3Ni+Al)_m$ и увеличению площади контакта гранул с частицами смеси Ti+2B, улучшая теплопередачу. Скорость подъема температуры, достигнув максимума при ≈670 °C, в дальнейшем уменьшается (рис. 3), что, вероятно, обусловлено снижением тепловыделения в гранулах $(3Ni+Al)_m$, увеличением теплоотдачи из гранул в смесь Ti+2B, ростом теплоемкости компонентов комбинированной смеси и снижением эффективной теплопроводности смеси $a(3Ni+Al)_m+(1-a)$(Ti+2B) [19, 34–36] (Снижение теплопроводности комбинированной смеси, содержащей аналогичные гранулы $(Ni+Al)_m$, рассмотрено в [19].)

Подвод тепла к поперечному слою образца в низкотемпературной зоне химических реакций в волне горения происходит из высокотемпературной зоны при контакте с гранулами и смесью Ti+2B. В силу большей относительной плотности композитных частиц $(3Ni+Al)_m$ и большей теплопроводности их компонентов [19, 34–36] гранулы будут нагреваться быстрее, а часть поступающего к ним тепла будет передаваться в смесь Ti+2B. Тепло, выделяющееся в самих частицах $(3Ni+Al)_m$ (при экзотермических реакциях между Ni и Al

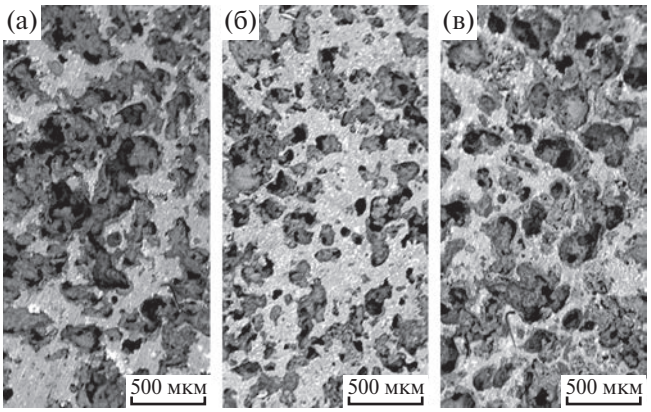
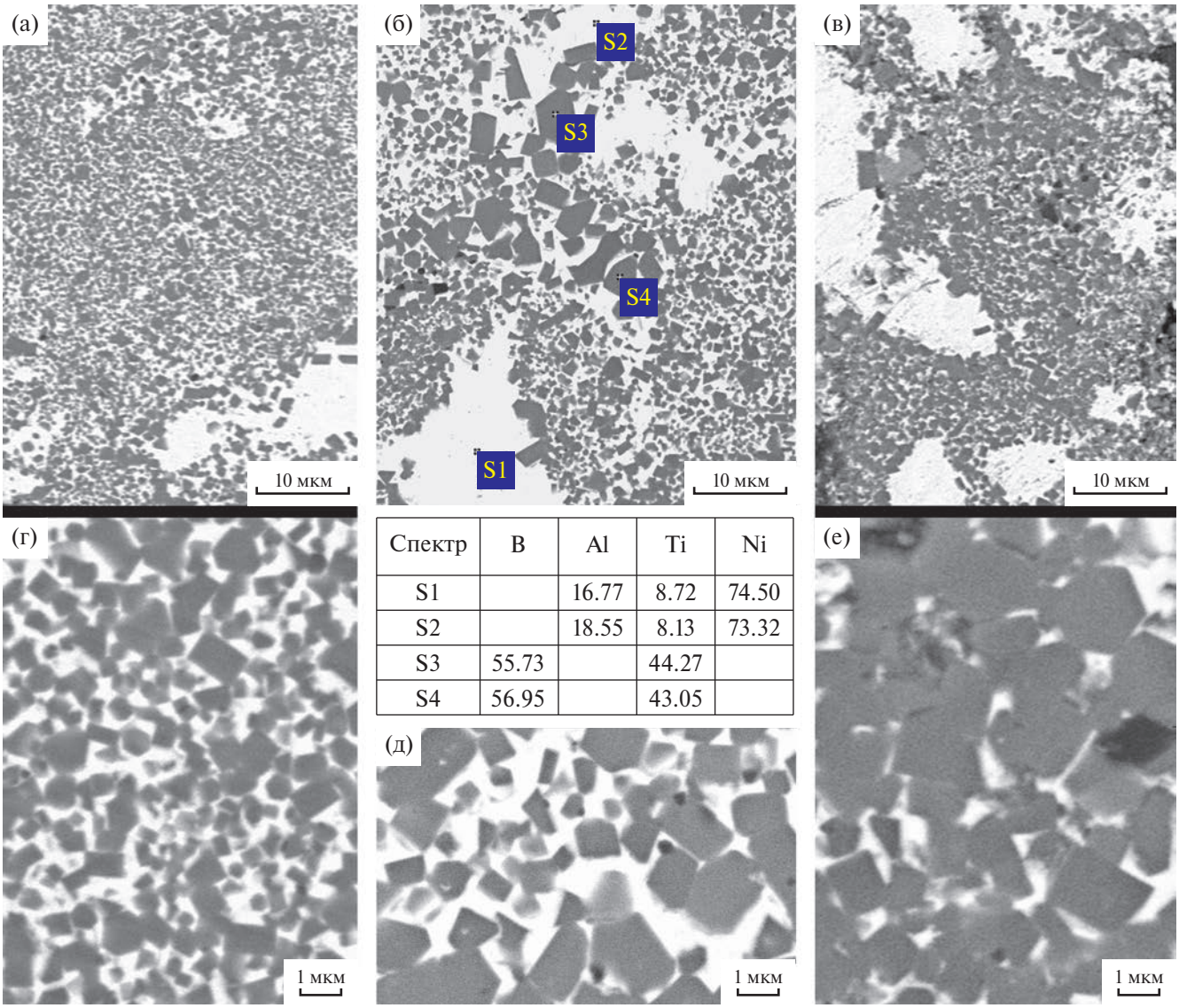


Рис. 6. Макроструктура TiB_2–Ni_3Al (шлиф): смеси *1*(а), *2*(б), *3*(в).

в твердой и жидкой фазе), частично идет и на подогрев окружающей смеси Ti+2B. Таким образом, в низкотемпературной зоне химических реакций в волне горения (при ~200–700 °C) реагирующие гранулы $(3Ni+Al)_m$ отчасти выступают в роли "химической печки", подогревая смесь Ti+2B. В целом же, тепло от реакции Ti+2B (962 кал/г [19]) в высокотемпературной зоне значительно превышает тепло от реакции 3Ni+Al (185 кал/г [37]) – в 7.8 раза (с учетом массовых долей компонентов при $a = 0.4$), поэтому очевидно, что тепло, передаваемое в смесь Ti+2B через гранулы, превышает тепло, поступающее в смесь от реакции в гранулах.

При ~700 °C в гранулах $(3Ni+Al)_m$ может содержаться основная фаза – Ni_3Al, а также небольшие количества NiAl, Ni и, иногда, Ni_2Al_3 [25]. Дальнейшее поступление тепла из горячей зоны стимулирует дореагирование в гранулах и, возможно, химическое взаимодействие расплава Al на поверхности гранул с Ti и B в окружающем слое смеси. Однако скорость такого взаимодействия ниже, чем у основных реакций: так, например, u_b~0.6 см/с для смеси Ti+Al при $t_0 = 550$ °C [19] что ниже в ~8 раз, чем у смеси Ti+2B [19, 38] и у исследуемых в настоящей работе смесей $0.4(3Ni+Al)_m+0.6(Ti+2B)$ (рис. 2). Слой Ti+2B вокруг гранул, при характерных размерах ~100–200 мкм, сгорает за τ ~0.005–0.02 с. За такое короткое время контакта расплава Al и бора не возникнет заметного количества боридов алюминия, так как в расплаве Al при 700–1000 °C растворяется не более 2 мас. % бора даже при длительном контакте [39–41].

Согласно диаграмме состояния [42], в зоне реакции в гранулах $(3Ni+Al)_m$ при $t > 700$ °C будут плавиться возникшие ранее эвтектики и соединения: при $t < 1230$ °C Ni_2Al_3 (1133 °C); при $t > 1230$ °C Ni_3Al (1385 °C) и NiAl (1638 °C). Гранулы окажутся преимущественно в жидком состоянии после плавления доминирующей фазы Ni_3Al. Повышение t свыше 1385 °C приведет к разложению Ni_3Al по схеме [37]: $Ni_3Al \rightarrow$ ж + δ(NiAl). Станет возможно проникновение расплава системы 3Ni–Al в смесь из Ti, B и продуктов их твердофазного взаимодействия, возникших при $1230 < t < 1385$ °C [19, 43]. При повышенной температуре ($t > 1000$ °C) проникновению способствуют разрушение и возгонка пленок оксида алюминия и реакция самоочищения Al [44, 45], дающие расплаву Al возможность продвигаться к смеси Ti+2B между фрагментами оксидных пленок; хорошая смачиваемость бора, титана, моноборида и диборида титана жидкими алюминием и сплавами алюминия и никеля ($t > 1000$ °C) [46–56]). Кроме того, проникновению расплава системы 3Ni–Al в продукт взаимодействия Ti и B способствуют также термокапиллярное растекание [55–58] и явление термоосмоса, когда под действием градиента температуры термоосмотический поток направлен внутрь прореагировавшего горячего слоя керамики через систему капилляров и пор [8]. Однако для достижения достаточно низких значений углов смачивания может потребоваться время от нескольких секунд до минут [46–56]. Температура узкого поперечного фрагмента образца находится в диапазоне $1230 < t < 1680$°C в волне горения лишь в течение короткого интервала времени $\Delta\tau <$ 0.02 с (рис. 3). Для проникновения расплава системы 3Ni–Al на значительную глубину в исходную смесь Ti+2B и для образования в заметном количестве соединений Al или Ni с Ti или B такого времени, по всей видимости, недостаточно, что подтверждается фазовым составом продуктов горения. По данным РФА (рис. 5) в продукте синтеза содержатся: Ni_3Al, TiB_2 и в небольшом количестве фазы NiAl и TiB (содержания алюминидов титана, боридов алюминия и боридов никеля недо-

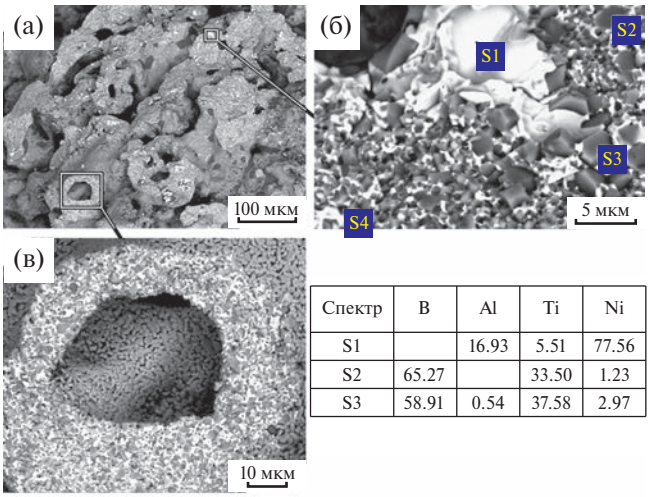


Спектр	B	Al	Ti	Ni
S1		16.77	8.72	74.50
S2		18.55	8.13	73.32
S3	55.73		44.27	
S4	56.95		43.05	

Рис. 7. Микроструктура TiB_2–Ni_3Al (шлиф) и элементный состав (ат.%) в точках: смеси *1* (а, г), *2* (б, д), *3* (в, е).

статочно для уверенной идентификации). При уменьшении размера гранул $(3Ni+Al)_m$ в исходных смесях в продукте синтеза увеличивается содержание Ni_3Al и уменьшается NiAl. В остальном фазовые диаграммы продуктов горения смесей *1*–*3* идентичны.

При 1230 °C начнется твердофазное взаимодействие титана и бора [19]. В поперечном слое реагирующая смесь Ti+2B подобно “химической печке” будет передавать тепло в контактирующие с ней гранулы $(3Ni+Al)_m$ (продольное поступление тепла от горячей зоны волны горения продолжится). Поскольку дендритная форма частиц Ti препятствует плотному контакту по всей их поверхности с порошком бора (особен-



Спектр	B	Al	Ti	Ni
S1		16.93	5.51	77.56
S2	65.27		33.50	1.23
S3	58.91	0.54	37.58	2.97

Рис. 8. Микроструктура TiB_2–Ni_3Al на изломе и на поверхности пор (а–в) и элементный состав (ат.%) в точках, смесь *1*.

но при невысокой плотности прессовок), то слой продукта твердофазного взаимодействия на частицах Ti не будет сплошным и при достижении температуры плавления Ti (1668 °C) произойдет растекание расплава титана по капиллярам в порошке бора [7, 58–60]. При $t > 1668$ °C Ti и B будут не только продолжать взаимодействовать посредством диффузии через твердый слой продукта реакции, но и, при контакте расплава титана с бором, химически реагировать с более высокой скоростью, формируя пористый каркас из TiB_2 [19] Расплав системы 3Ni–Al находится первоначально в виде "включений" в смеси Ti+2B на месте гранул (при $\tau < 1668$ °C, рис. 4г). При образовании TiB_2 (при $dt/d\tau > 0$, $1680 < t < 2000$ °C) и при «догорании» (при $dt/d\tau < 0$, $1385 < t < 2000$ °C, рис. 4д, 4е) по мере просачивания расплава по порам диборидной матрицы образуется структура с "взаимопроникающими средами" из керамического каркаса и жидких интерметаллидов [19, 35, 38, 54–57]. Одновременно формируется пористое пространство продукта горения и возникают крупные поры на месте композитных гранул. Дальнейшее остывание ($t < 1385$ °C) ведет к окончательному формированию в продукте горения структуры из твердых каркасов диборид титана–алюминиды никеля и пор (рис. 4 е).

Структура синтезированного продукта СВС характеризуется развитой пористостью – наблюдается до четырех масштабов в размерах пор – при ~1–5% закрытых пор и общей пористости ~50% (рис. 6–рис. 8). На месте расположения композитных гранул $(3Ni+Al)_m$ в прессовках в продукте синтеза находятся крупные открытые поры. Округлая форма крупных пор повторяет очертание гранул, а размеры (~100–200 мкм в поперечнике) близки к размерам исходных гранул (рис. 6). Отдельные соседствующие крупные поры могут сливаться в макропоры, имеющие больший размер (до ~300–400 мкм) и неправильную форму. Увеличение размера гранул в целом ведет к увеличению размера крупных пор, что видно из рис. 6б, 6в для смесей *2* и *3*. При горении смеси *1* с мелкими частицами $(3Ni+Al)_m$ размер крупных пор уменьшается, однако при этом в большей степени проявляется склонность к слиянию нескольких соседних пор в более крупные макропоры (рис. 6а). Причина этого – уменьшение толщины прослоек смеси Ti+2B между мелкими гранулами $(3Ni+Al)_m$ в смеси *1*. Тонкий слой смеси Ti+2B при горении может быстрее пропитаться расплавом интерметаллида, возможно, до завершения формирования керамического каркаса. Тонкие прослойки, состоящие из жидкой фазы (Al, Ni, Ti) и небольшого количества твердых фаз (B, TiB, TiB_2), способны легче разрушиться под действием сил поверхностного натяжения и выделяющегося примесного газа (преимущественно водорода, содержащегося в титане и боре [61]), что может привести к объединению некоторых пор в более крупные макропоры на месте композитных гранул и крупных частиц титана (рис. 6а). Слияние пор наблюдается преимущественно вблизи оси образцов – в области наиболее высоких температур, достигаемых при их горении.

В синтезированном продукте большая часть мелких (0.1–5 мкм) и часть средних (до 10–20 мкм) пор в каркасе из диборида титана оказываются заполненными алюминидами никеля. Материал имеет структуру пористого композита, в котором керамическая фаза (TiB_2) пропитана фазой интерметаллида (Ni_3Al) по типу двух взаимопроникающих каркасов. Наблюдается укрупнение кристаллических зерен в диборидной матрице с увеличением размера гранул $(3Ni+Al)_m$ в исходных смесях (рис. 7), которое коррелирует с соответствующим ростом t_b в волне горения (рис. 2).Размеры кристаллических зерен в диборидной матрице (на фото – темно-серые конгломераты) находятся в субмикронном и микронном диапазонах: ~0.2–1 мкм для смеси *1*; ~0.4–2 мкм для смеси *2*; ~05–3 мкм для смеси *3*. На границах с крупными порами, заполненными алюминидами, кристаллические зерна TiB_2 имеют, как правило, в 2–3 раза больший размер, чем на удалении (рис. 7, 8). Такие кристаллиты, по-видимому, зарождались на ранних стадиях синтеза в волне горения – при твердофазной реакции Ti+2B. После плавления титана эти кристаллиты могли укрупняться в первую очередь. Наиболее равномерное распределение кристаллитов в диборидной

матрице наблюдается в продукте синтеза из смеси *1*, а наиболее плотно боридные фазы расположены в продукте из смеси *3* (рис. 7). Основной размер прослоек фазы Ni_3Al (светло-серого цвета) между кристаллитами диборидного каркаса: ~0.2–0.5 мкм для смеси *1*; ~0.3–1 мкм для смеси *2*; ~0.2–0.5 мкм для смеси *3*. Алюминиды заполняют часть пор среднего размера в продукте синтеза вплоть до ~10 мкм для смеси *1*; до 15–20 мкм для смеси *2*; до 25–30 мкм для смеси *3*. Распределение элементов в продукте синтеза соответствует рассмотренной стадийности физико-химических превращений в волне горения (рис. 7 и 8).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целенаправленное формирование высокореакционных смесей на основе системы Ni–Al–Ti–B за счет выбора состава, физического и физико-химического состояния компонентов, их пространственного расположения позволяет влиять на последовательность химических и физических превращений в модельной системе и получить композиционный материал методом СВС. СВС проведен в режиме горения в порошковой смеси бор + титан с добавкой механически активированных композитных гранул $(3Ni+Al)_m$, предварительно спрессованной и структурированной при послойном уплотнении. Синтез в режиме горения характеризуется стадийностью: протекают две основные химические реакции: между Al и Ni в композитных гранулах с образованием алюминидов никеля и между Ti и B с формированием диборидной матрицы; между реагирующими подсистемами на микроуровне происходит взаимный теплообмен по типу “химической печки”.

В высокотемпературных зонах распространяющейся волны горения вокруг каждой из композитных гранул возникает пористый слой диборида титана, в который происходит инфильтрация интерметаллидного расплава. В результате пористая керамическая фаза TiB_2 пропитывается интерметаллидом Ni_3Al по типу взаимопроникающих фаз.

Синтезированный материал содержит каркасы интерметаллида и керамики с микронным и субмикронным поперечными размерами отдельных фрагментов и обладает развитой разномасштабной пористостью. По своей структуре он является пористым композитам с взаимопроникающими фазами интерметаллид/керамика и металл/керамика (IPCs) и может быть получен в режиме горения в одну технологическую стадию. Подбор дисперсности компонентов позволяет управлять пористой структурой и микроструктурой продукта.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kota N., Charan M.S., Laha T., Roy S.* Review on Development of Metal/Ceramic Interpenetrating Phase Composites and Critical Analysis of Their Properties // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 2. P. 1451–1483. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.232
2. *Hyjek P., Sulima I., Jaworska L.* Characteristics of the NiAl/Ni3Al Matrix Composite with TiB2 Particles Fabricated by High Pressure – High Temperature Sintering // Arch. Metall. Mater. 2017. V. 62. № 3. P. 1511–1520. https://doi.org/10.1515/amm-2017-0234
3. *Shokati A.A., Parvin N., Shokati M.* Combustion Synthesis of NiAl Matrix Composite Powder Reinforced by TiB2 and TiN Particulates from Ni–Al–Ti–BN Reaction System // J. Alloys Compd. 2014. V. 585. P. 637–643. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.020
4. *Fraś E., Janas A., Kurtyka P., Wierzbiński S.* Structure and Properties of Cast Ni3Al/TiC and Ni3Al/TiB2 Composites. Part II. Investigation of Mechanical and Tribological Properties and of Corrosion Resistance of Composites Based on Intermetallic Phase Ni3Al Reinforced with Particles of TiC and TiB2 // Arch. Metall. Mater. 2004. V. 49. № 1. P. 113–141.
5. *Hayat M.D., Singh H., He Z., Cao P.* Titanium Metal Matrix Composites: An Overview // Composites. Part A. 2019. V. 121. P. 418–438. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.04.005
6. *Kumar V.M., Venkatesh C.V.* A Comprehensive Review on Material Selection, Processing, Char-

acterization and Applications of Aluminium Metal Matrix Composites // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. № 7. P. 072001. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0ee3

7. *Мержанов А.Г., Мукасьян А.С.* Твердопламенное горение. М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.
8. *Амосов А.П., Латухин Е.И., Умеров Э.Р.* Применение процессов инфильтрации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения керметов. Обзор // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2021. Т. 27. № 6. С. 52–75. https://doi.org/10.17073/0021-3438-2021-6-52-75
9. *Боровинская И.П.* К вопросу о регулировании состава, структуры и свойств СВС-продуктов // Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса /Под ред. Мержанова А.Г. Черноголовка: Территория, 2003. 368 с. https://www.ism.ac.ru/handbook/shs_concept.pdf
10. *Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И.* Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: МИСиС, 2011. 377 с.
11. *Алымов М. И., Уваров В. И., Капустин Р. Д., Кириллов А. О., Лорян В. Э.* Синтез нанопористых керамических материалов для фильтрации жидкостей и газов методом технологического горения // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2020. № 2. С. 55–63. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-55-63
12. *Ma L., Cui H. Z., Cao L. L., Teng F. L., Cui N., Liu L.* The Synthesis of Porous TiC–TiB2–NiAl Composites by SHS // Adv. Mater. Res. 2013. V. 634–638. P. 2110–2118. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.634-638.2110
13. *Гуляев П.Ю., Долматов А.В., Милюкова И.В., Ширяев С.А., Трифонов А.Л., Серегин А.Е.* Разработка СВС-каталитических материалов на основе наноструктурированных интерметаллидов и цеолитов для решения экологических проблем транспорта // Вестн. Югорского гос. ун-та. 2009. №2 (13). С. 23–28.
14. *Ayers R., Burkes D., Gottoli G., Yi H.C., Moore J.J.* The Application of Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Engineered Porous Composite Biomedical Materials // Mater. Manufact. Proc. 2007. V. 22. № 4. P. 481–488. https://doi.org/10.1080/10426910701235967
15. *Liu P. S., Chen G. F.* Fabricating Porous Ceramics // Porous Materials. N.Y.: Elsevier, 2014. P. 221–302. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407788-1.00005-8
16. *Пономарев М.А., Лорян В.Э.* Синтез пористых композиционных материалов при горении смеси порошков титана, сплава ВТ6 и аморфного бора // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 816–822. https://doi.org/10.1134/S0002337X18080158
17. *Пономарев М.А., Лорян В.Э.* Синтез композиционного материала в системе Al–Ti–B при горении порошков титана, бора и плакированных алюминием гранул сплава ВТ6 // Перспект. материалы. 2019. № 3. С. 62–73. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-3-62-73
18. *Пономарев М.А., Лорян В.Э.* Синтез пористого композиционного материала при горении порошков титана, бора и гранул плакированного никелем алюминия // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2020. № 2. С. 44–54. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-44-54
19. *Пономарев М.А., Лорян В.Э., Кочетов Н.А., Щукин А.С.* Синтез композиционного материала при горении порошков титана, бора и механически активированной смеси алюминия и никеля // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С. 141–149. https://doi.org/10.31857/S0002337X22020117
20. *Рогачев А.С.* Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях // Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 875–900. https://doi.org/10.1070/RCR4884
21. *Кочетов Н.А., Ковалев И.Д.* Рентгенографическое исследование структурных изменений при механической активации смеси Ni + Al с использованием порошков никеля, полученных разными способами // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 215–218. https://doi.org/10.1134/S0002337X19020052
22. *Мержанов А.Г.* Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. Академии наук. 2010. Т. 434. № 4. С. 489–492.

23. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика. горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 51–59.

24. *Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С.* Зависимости скоростей горения и максимальных температур синтеза от начальной температуры образцов из исходной и активированных смесей Ti + Ni // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 39–44. https://doi.org/10.31857/S0207401X20090058

25. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Бохонов Б.Б., Шарафутдинов М.Р., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения // Физика. горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 60–68.

26. *Осипов Д.А., Смирнов И.В., Гриняев К.В., Дитенберг И.А., Корчагин М.А.* Влияние продолжительности механической активации на структуру и механические свойства порошковой смеси 3Ni-Al и образцов Ni3Al, полученных искровым плазменным спеканием // Междунар. конф. “Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии” (5–9 октября 2020 г.) Томск: Изд-во ТГУ, 2020. С. 296. https://doi.org/10.17223/9785946219242/189.

27. *Filimonov V. Yu., Korchagin M. A., Smirnov E. V., Sytnikov A. A., Yakovlev V. I., Lyakhov N. Z.* Kinetics of Mechanically Activated High Temperature Synthesis of Ni3Al in the Thermal Explosion Mode // Intermetallics. 2011. V. 19. № 7. P. 833–840. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.11.028

28. *Корчагин М.А., Григорьева Т.Ф., Баринова А.П., Ляхов Н.З.* Твердофазный режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. Академии наук. 2000. Т. 372. № 1. С. 40–42.

29. *Корчагин М.А., Ляхов Н.З.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах // Хим. физика. 2008. Т. 27. № 1. С. 73–78.

30. *Корчагин М.А., Филимонов В.Ю., Смирнов Е.В., Ляхов Н.З.* Тепловой взрыв механически активированной смеси 3Ni + Al // Физика горения и взрыва. 2010. Т. 46. № 1 С. 48–53.

31. *White J.D.E., Reeves R.V., Son S.F., Mukasyan A.S.* Thermal Explosion in Al–Ni System: Influence of Mechanical Activation // J. Phys. Chem. A. 2009. V.113. № 48. P. 13541–13547. https://doi.org/10.1021/jp905175c

32. *Lapshin O.V., Boyangin E.N.* Macrokinetics of Thermal Explosion in a 3Ni-Al System Mechanically Activated in a Low-Energy Mill // J. Alloys Compd. 2023. V. 948. P. 169790. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169790

33. *Biswas A., Roy S.K.* Comparison between the Microstructural Evolutions of Two Modes of SHS of NiAl: Key to a Common Reaction Mechanism // Acta Mater. 2004. V. 52. № 2. P. 257–270. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.08.018

34. *Pietrak K., Wiśniewski T.S.* A Review of Models for Effective Thermal Conductivity of Composite Materials // J. Power Technol. 2015. V. 95. № 1. P. 14–24. https://papers.itc.pw.edu.pl/index.php/JPT/article/view/463. Accessed November 8, 2023.

35. *Михеев В.А., Сулаберидзе В.Ш., Мушенко В.Д.* Моделирование теплопроводности трехкомпонентных композиций // Изв. вузов. Приборостроение. 2016. Т. 59. № 7. С. 584–591. https://doi.org/10.17586/0021-3454-2016-59-7-584-591

36. *Karkhin V.A.* Thermophysical Properties of Metals // Thermal Processes in Welding. Engineering Materials. Singapore: Springer, 2019. P. 41–54 https://doi.org/10.1007/978-981-13-5965-1_2

37. *Ковалев О.Б., Неронов В.А.* Металлохимический анализ реакционного взаимодействия в смеси порошков никеля и алюминия // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 2. С. 52–60.

38. 38. *Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U.* Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Hard Materials. Handbook of Ceramic Hard Materials/ Ed. Riedel R. N.Y.: Wiley, 2000. P. 322–373. https://doi.org/10.1002/9783527618217.ch11

39. *Попов Д.А., Огородов Д.В., Трапезников А.В.* Альтернативные источники борсодержащего сырья для производства лигатуры Al–B (об-

зор) // Тр. ВИАМ. 2015. № 10. С. 41–47. https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-10-7-7

40. *Розенбанд В., Гани А.* Синтез порошка диборида магния в режиме теплового взрыва // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 6. С. 34–39.
41. *Ларина Т.В., Перминов В.П., Соснов А.Н., Неронов В.А.* Методы получения боридов алюминия и магния // Сб. статей по материалам международного научного конгресса “Интерэкспо Гео-Сибирь” (25 апреля 2007 г.). Новосибирск: Интерэкспо Гео-Сибирь, 2007. Т. 4. № 1. С. 109–112.
42. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3т./ Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 2001.
43. *Wang K., Fu Z.Y., Wang W.M., Wang Y.C., Wang H., Zhang J.Y., Zhang Q.J.* Study on the Thermodynamics and Kinetics in the Combustion Reaction between Titanium and Boron Powders // Key Eng. Mater. 2007. V. 351. P. 189–194. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.351.189
44. *Gurevich L., Pronichev D., Trunov M.* Structure Formation Mechanisms during Solid Ti with Molten Al Interaction // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. V. 116. P. 012011. https://doi.org/10.1088/1757-899X/116/1/012011
45. *An Q., Cong X., Shen P., Jiang Q.* Roles of Alloying Elements in Wetting of SiC by Al // J. Alloys Compd. 2019. V. 784. P. 1212–1220. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.138
46. *Zhunkovskii G.L., Grigoriev O.N., Vedel D.V.* Interaction of Titanium Diboride with Nickel and Ni–20% Cr Alloy (Nichrome) // Powder Metall. Met. Ceram. 2022. V. 60. № 9–10. P. 586 –596. https://doi.org/10.1007/s11106-022-00271-3
47. *Ploetz S., Nowak R., Lohmueller A., Sobczak N., Singer R.F.* Wettability of Low Weight Borides by Commercial Aluminum Alloys − A Basis for Metal Matrix Composite Fabrication // Adv. Eng. Mater. 2016. V. 18. № 11. P. 1884. https://doi.org/10.1002/adem.201600297
48. *Xi L., Kaban I., Nowak R., Korpała B., Bruzda G., Sobczak N., Mattern N., Eckert J.* High-Temperature Wetting and Interfacial Interaction between Liquid Al and TiB2 Ceramic // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 2682–2690. https://doi.org/10.1007/s10853-015-8814-6
48. *Passerone A., Valenza F., Muolo M.L.* A Review of Transition Metals Diborides: from Wettability Studies to Joining // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 8275–8289. https://doi.org/10.1007/s10853-012-6621-x
49. *Дохов М.П., Шериева Э.Х.* Смачиваемость тугоплавких боридов непереходными и несколькими переходными металлами группы железа и расчет их межфазных характеристик // Изв. Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2021. Т. 11. № 3. С. 9–15.
50. *Xi L., Kaban I., Nowak R., Bruzda G., Sobczak N., Eckert J.* Wetting, Reactivity, and Phase Formation at Interfaces between Ni–Al Melts and TiB2 Ultrahigh-Temperature Ceramic // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 911–918. https://doi.org/10.1111/jace.15188
51. *Jin P., Liu Y., Sun Q., Lin Q., Li J., Chen K., Feng J.* Wetting of Liquid Aluminum Alloys on Pure Titanium at 873–973 K // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. P. 5813–5822. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.050
52. *Yang D., Qiu F., Zhao W., Shen P., Wang H., Jiang Q.* Effects of Ti-coating Layer on the Distribution of SiCP in the SiCP/2014Al Composites // Mater. Des. 2015. V. 87. P. 1100–1106. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.089
53. *Mutale C.T., Krafick W.J., Weirauch D.A.* Direct Observation of Wetting and Spreading of Molten Aluminum on TiB2 in the Presence of a Molten Flux from the Aluminum Melting Point up to 1033 K (760 °C) // Metall. Mater. Trans. B. 2010. V. 41. P. 1368–1374. https://doi.org/10.1007/s11663-010-9435-8
54. *Weirauch D.A., Krafick W.J., Ackart G., Ownby P.D.* The Wettability of Titanium Diboride by Molten Aluminum Drops // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2301–2306. https://doi.org/10.1007/s10853-005-1949-0
55. *Padamata S.K., Singh K., Haarberg G.M., Gudrun S.* Wettable TiB2 Cathode for Aluminum Electrolysis. A Review // J. Sustain. Metall. 2022. V. 8. P. 613–624. https://doi.org/10.1007/s40831-022-00526-8
56. *Gabbasov R.M., Shulpekov A.M., Kitler V.D.* Capillary Spreading of Copper Melt over SHS-Produced NiAl // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2020. V. 29. P. 52–54. https://doi.org/10.3103/S1061386220010033

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 111–119

УДК 541.135.4

ОПТИМИЗАЦИЯ ПЕРЕХОДА ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА LLZ В КУБИЧЕСКУЮ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

© 2024 г. Г. Б. Куншина *, И. В. Бочарова, А. М. Калинкин

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья - обособленное подразделение ФИЦ «Кольский научный центр РАН»,

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

**e-mail: g.kunshina@ksc.ru*

Поступила в редакцию 19.09.2023 г.
После доработки 12.12.2023 г.
Принята к публикации 12.12.2023 г.

Изучено влияние механоактивации и последующего спекания на формирование порошкообразного твердого электролита состава $Li_{6.4}Al_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$ кубической модификации в процессе твердофазного синтеза с использованием низкоплавких кристаллогидратов ($ZrO(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ и $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$). Механоактивация спека после 1-й стадии синтеза при 900 °C в планетарной мельнице АГО-2С в режиме 4×1 мин при центробежном факторе 20*g* приводила к образованию порошков с размером частиц d = 0.42 мкм, рассчитанным по величине удельной поверхности. Последующее спекание механоактивированного порошка LLZ при 1000 °C в течение 4 ч приводит к полной трансформации тетрагональной модификации LLZ в высокопроводящую кубическую *c*-LLZ. Ионная проводимость *c*-LLZ, измеренная методом спектроскопии электрохимического импеданса, составила $2{\cdot}10^{-4}$ См/см при комнатной температуре.

Ключевые слова: механоактивация, твердый электролит, цирконат лития-лантана, порошки, кубическая модификация, ионная проводимость

DOI: 10.31857/S0002337X24010137, **EDN:** MGRUFM

ВВЕДЕНИЕ

Литийпроводящий твердый электролит со структурой граната $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ в настоящее время наиболее изучаемый структурный тип среди твердых электролитов с высокой Li^+-проводимостью [1–4]. Самый распространенный способ синтеза $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ – высокотемпературное твердофазное спекание многокомпонентной шихты из оксидов лантана, циркония и солей лития. Недостатками традиционного метода твердофазного синтеза цирконата лития-лантана $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ из тугоплавких оксидов La_2O_3 ($t_{пл}$ ~2320 °C) и ZrO_2 ($t_{пл}$ ~2700 °C) и карбоната лития Li_2CO_3 являются высокая температура спекания (1230 °C) в течение продолжительного времени и необходимость неоднократного проведения перешихтовок для получения гомогенного конечного продукта. Так, для получения $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ в работе [5] исходные порошки La_2O_3, ZrO_2 и LiOH измельчали в пропаноле в шаровой мельнице в течение 12 ч, этот процесс повторяли дважды: после термообработок при 900 и 1125 °C. Недостатком метода твердофазной реакции является образование примесных фаз в целевом продукте. Без допирования Al фазовое превращение тетрагональной модификации в высокопроводящую кубическую происходит при температуре выше 1200 °C в течение 36 ч [6].

При синтезе твердых электролитов и катодных материалов для ускорения твердофазных реакций используется предварительная механоактивация (МА) исходных веществ или прекурсоров в высокоэнергетических мельницах. При МА в высокоэнергетической мельнице происходит не только диспергирование частиц реагентов, но и их механическое смешение с образованием то-

чек контакта. Вследствие пластического течения твердых тел под действием импульсов давления точечные контакты увеличиваются до контактов по некоторой межфазной поверхности. Это приводит к уменьшению толщины слоя продукта при прокаливании МА-смеси и, следовательно, снижает диффузионные затруднения при синтезе. Кроме того, при интенсивной механической обработке накапливается избыточная энергия реагентами за счет различного рода структурных нарушений [7]. Все это способствует существенному ускорению твердофазной реакции, снижению температуры и продолжительности синтеза. В работах [8, 9] МА успешно использовалась для получения высокодисперсных катодных материалов и литийпроводящих неорганических твердых электролитов. Так, МА в центробежно-планетарной мельнице смеси исходных реагентов (TiO_2, Li_2CO_3, $Al(OH)_3$ и $NH_4H_2PO_4$) авторы [9] применяли для снижения температуры синтеза, повышения дисперсности, однородности фазового состава и повышения ионной проводимости твердого электролита $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$.

МА при синтезе литийпроводящего твердого электролита состава $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ используется в основном в МА на начальной и промежуточных стадиях твердофазного синтеза из исходных тугоплавких оксидов (ZrO_2, Al_2O_3, La_2O_3) [10, 11] или в процессе твердо-жидкостного метода в планетарной мельнице со скоростью 300–600 об./мин в течение 10–12 ч [12]. Без термообработки непосредственно в ходе МА только за счет значительного увеличения времени измельчения (до 48 ч) не происходило полного превращения исходных материалов [10]. Подробно влияние параметров измельчения порошка и последующего отжига на образование кубического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (*c*-LLZ) изучено в недавней работе [13]. Исходные порошки $La(OH)_3$, Li_2CO_3 и ZrO_2 подвергались измельчению в различных шаровых мельницах (в планетарной шаровой мельнице Fritsch и в вибромельнице SPEX). Исследования показали, что процессы фазового превращения порошков не очень чувствительны к параметрам измельчения. Максимальное содержание *c*-LLZ, рассчитанное по методу Ритвельда, составляло лишь 90% (в качестве примесных непроводящих фаз присутствовали ZrO_2 и $La_2Zr_2O_7$). Электрохимические свойства синтезированных порошков не были изучены.

Таким образом, несмотря на большое количество публикаций, посвященных интенсификации процесса синтеза LLZ с помощью МА и последующего этапа отжига при повышенной температуре, в литературе отсутствуют сведения об оптимальных условиях перехода тетрагональной модификации LLZ (*t*-LLZ) в высокопроводящую кубическую (*c*-LLZ) из МА-смесей.

Цель настоящей работы – изучение влияния МА и последующего спекания на формирование порошкообразного *c*-LLZ в процессе твердофазного синтеза с использованием низкоплавких кристаллогидратов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение кубического LLZ без применения МА. Ранее нами были изучены особенности формирования кубической модификации твердого электролита состава $Li_{6.4}Al_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$ (*c*-LLZ) [14, 15]. В качестве исходных веществ для синтеза *c*-LLZ модифицированным твердофазным методом (плавлением шихты с последующим твердофазным спеканием) использовали низкоплавкие нитраты $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ “ч.”, $ZrO(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$ “ч.д.а.”, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ “х.ч.” и Li_2CO_3 “х.ч.”.

Предварительная МА исходной смеси в связи с использованием гигроскопичных кристаллогидратов $ZrO(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$, $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ и $La(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ нецелесообразна. Смесь исходных веществ помещали в корундовый тигель, нагревали в муфельной печи со скоростью 10 °С/мин и выдерживали 4–6 ч при температуре 800–1100 °С. По данным дифференциального термического анализа, в интервале 400–450 °С происходило плавление шихты с последующим термическим разложением нитратов с выделением оксидов азота и образованием спека. Потери массы при температуре выше 650 °С не наблюдалось. На 1-й стадии взаимодействия компонентов шихты при температуре 800–900 °С начинает формироваться фаза

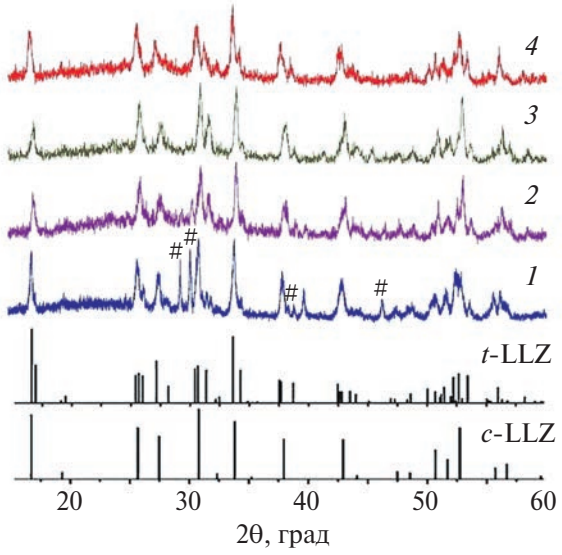


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов спекания шихты без применения МА при 800 (*1*), 900 (*2*), 1000 (*3*) и 1100 °C (*4*); # обозначена фаза La_2O_3 (ICDD PDF 04-007-8177).

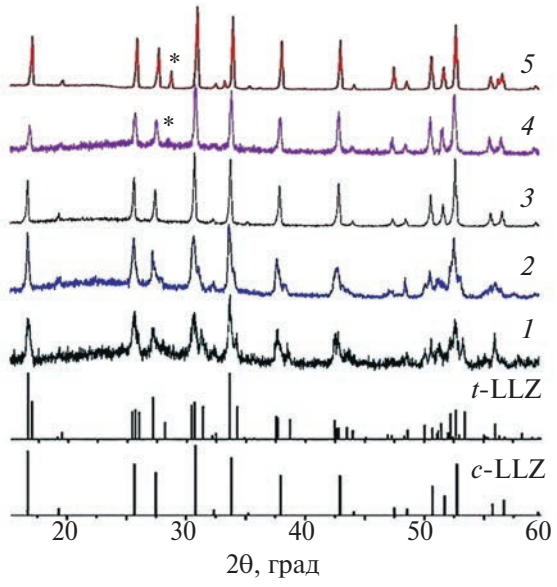


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов: после 1-й стадии синтеза LLZ при 900 °C (*1*); МА-LLZ после спекания при 1000 °C в течение 2 (*2*) и 4 ч (*3*); после спекания при 1150 °C в течение 8 (*4*) и 16 ч (*5*); * обозначена фаза La_2Zr_2O7 (ICDD PDF 01-070-5602).

граната, но тетрагональная модификация формируется предпочтительнее по сравнению с кубической фазой, поскольку она термодинамически более стабильна [16, 17].

Ключевым фактором в определении модификации LLZ является распределение Li^+. Тетрагональный LLZ характеризуется полностью упорядоченным распределением Li^+ и кристаллизуется в пр. гр. $I4_1/acd$. Кубический LLZ кристаллизуется в пр. гр. $Ia\bar{3}d$ и демонстрирует неупорядоченное распределение Li^+ и вакансии, вызванные дефицитом лития. Гетеровалентное замещение $Al^{3+} \rightarrow 3Li^+$ увеличивает количество вакансий и вызывает разупорядочение подрешетки Li, в которой позиции Li частично заняты [17, 18]. Эволюцию структуры LLZ можно оценивать с помощью РФА, поскольку порошковые дифрактограммы двух модификаций значительно различаются между собой.

Получение порошков LLZ с использованием МА. МА спека, полученного прокаливанием исходной смеси при 900 °C в течение 4 ч, проводили в планетарной мельнице АГО-2С в режиме 4х1 мин при центробежном факторе 20*g* в барабанах, внутренняя поверхность которых изготовлена из диоксида циркония, с использованием шаров из этого же материала. Массовое соотношение шары : загрузка = 20 : 1. С целью обеспечения макрооднородности порошков с интервалом 1 мин МА мельницу выключали и перемешивали содержимое барабанов шпателем.

Синтезированный LLZ характеризовали методами РФА, термического анализа (ДСК/ТГ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), ИК-спектроскопии, импедансной спектроскопии. Фазовый анализ проводили с использованием дифрактометра XRD-6000 и Rigaku MiniFlex-600. Обработку данных методом Ритвельда (уточнение параметров решетки) выполняли с помощью ПО SmartLab Studio II, входящего в комплект поставки дифрактометра Rigaku MiniFlex-600. Для расшифровки дифрактограмм применяли международную базу данных ICDD PDF-4. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific). Удельную поверхность порошков определяли методом термической десорбции азота на электронном измерителе удельной поверхности FlowSorb II 2300 (Micromeritics). Распределение частиц порошков $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ по размерам определяли методом лазерной дифракции на лазер-

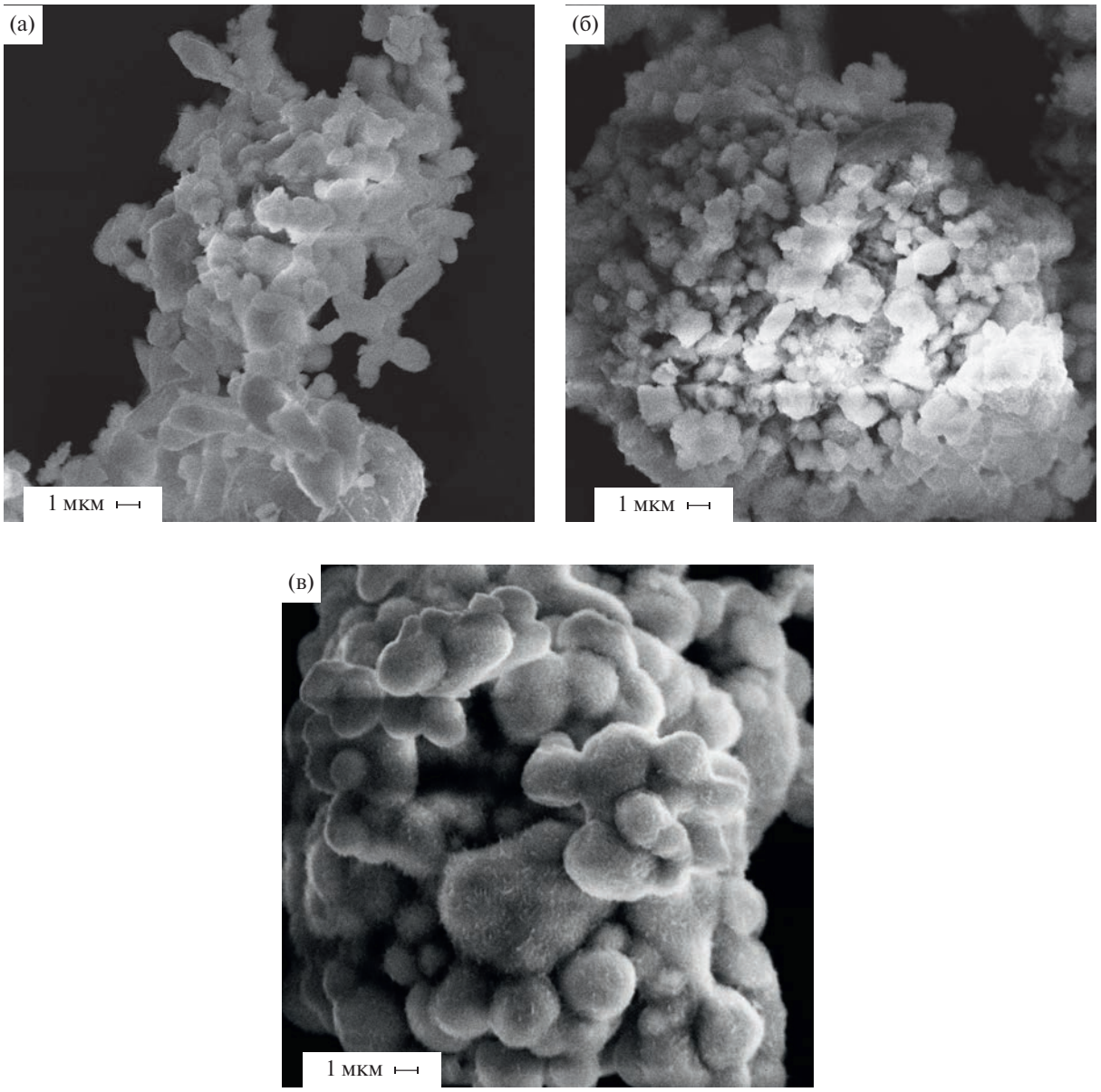


Рис. 3. СЭМ-снимки после 1-й стадии синтеза порошков LLZ при 900 °С (а), после МА (б) и после МА с последующим спеканием (в).

ном дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-201V (Shimadzu) с проточной ячейкой с использованием ультразвукового диспергатора. Для изучения микроструктуры образцов использовали двулучевой сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Tescan Amber. Ионную проводимость (σ) изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса [19] с амплитудой переменного сигнала 0.1 В импедансметром Z-2000 (Elins). С этой целью из однофазного порошка LLZ прессовали цилиндрические таблетки диаметром 12, высотой ~2 мм и спекали под маточным порошком при 1150 °С в течение 6–8 ч. После спекания на таблетки наносили графитовые электроды для измерения ионной проводимости в экранированной ячейке зажимной конструкции на воздухе. Частотный интервал измерений составил 10^2–$2\cdot10^6$ Гц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, в шихте без применения МА (рис. 1) после спекания при 800 °С присутствуют значительное количество примесной фазы La_2O_3 и две модификации LLZ. После спекания при 900 °С в течение 4 ч со-

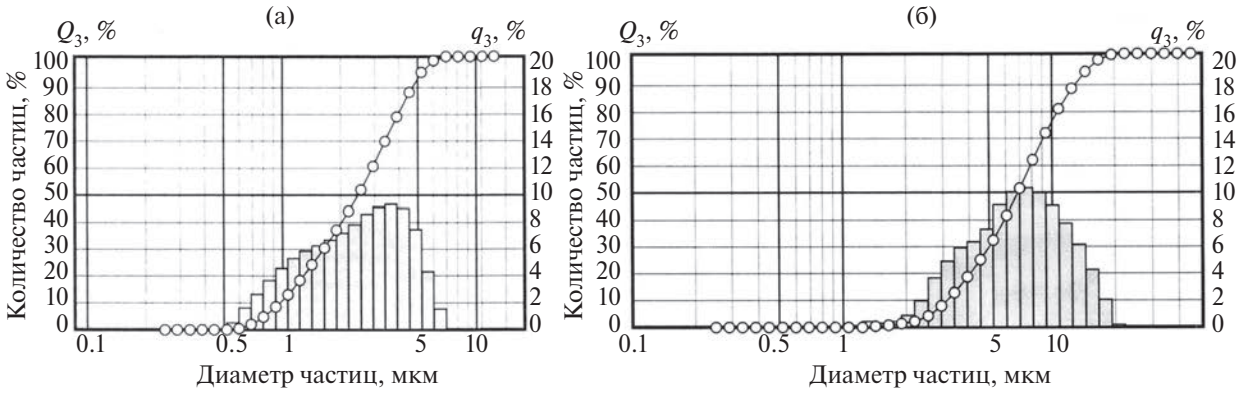


Рис. 4. Гистограммы распределения частиц порошка *c*-LLZ по размерам после МА (а) и последующего спекания при 1000 °С в течение 4 ч (б).

существуют в соизмеримых количествах две модификации LLZ: тетрагональная (ICDD PDF 01-080-6140) и кубическая (ICDD PDF 01-080-7219). Наличие тетрагональной модификации приводит к снижению ионной проводимости твердого электролита LLZ [20].

Повышение температуры (до 1100 °С) и продолжительности спекания порошков (до 6 ч) не обеспечивало получения чистой кубической модификации LLZ. На рентгенограмме также присутствовала смесь LLZ тетрагональной и кубической модификаций в процентном соотношении 63 : 37 (определено по интенсивности пиков методом корундовых чисел) (рис. 1).

В этой связи порошок LLZ прессовали в таблетки, чтобы повысить взаимодействие, и спекали их под маточным порошком со скоростью нагрева 10 °С/мин в интервале 20–1050 °С и 2 °С/мин в интервале 1050–1150 °С с изотермической выдержкой при температуре 1150 °С в течение 8 ч [14]. По данным РФА, образовывался однофазный материал $Li_{6.4}La_3Al_{0.2}Zr_2O_{12}$ кубической модификации. Таким образом, без применения

Таблица 1. Содержание элементов на различных участках керамики $Li_{6\cdot4}La_3Al_{0\cdot2}Zr_2O_{12}$ (по данным ЭДС)

Элемент	Содержание, мас. %			
	теор.	эксп.		
		1	2	3
La	52.3	52.9	50.5	53.2
Zr	22.9	21.6	21.4	23.9
O	24.1	24.6	26.1	22.1
Al	0.7	0.9	2.0	0.8

МА *c*-LLZ получался только после спекания в виде прессованной таблетки. Авторы [21] также отмечали, что тетрагональный LLZ полностью превращался в кубическую фазу только в результате термообработки компактных таблеток (таблетирование способствует повышению скорости реакции) при температуре выше 1150 °С в течение ~20 ч. Однако существует потребность в получении *c*-LLZ в виде порошков с целью использования их в качестве наполнителя для полимерных композитных мембран с улучшенными механическими свойствами [22, 23] или композитных катодов для полностью твердотельных литий-ионных аккумуляторов [24, 25].

МА-порошок LLZ спекали при температуре 1000 °С (скорость нагрева 10 °С/мин) в - 2 и 4 ч. По данным РФА (рис. 2, дифрактограмма *2*), при спекании порошка при 1000 °С в течение 2 ч образуется преимущественно *c*-LLZ с содержанием *t*-LLZ ~20%. При увеличении времени выдержки до 4 ч происходит полная трансформация тетрагональной модификации LLZ в кубическую (рис. 2, дифрактограмма *3*). При спекании МА-порошка при 1150 °С в течение 8 ч образуется *c*-LLZ с небольшим количеством (~6%) новой примесной фазы со структурой пирохлора $La_2Zr_2O_7$ (рис. 2, дифрактограмма *4*). Содержание $La_2Zr_2O_7$ увеличивается до 10% с ростом продолжительности спекания до 16 ч (рис. 2, дифрактограмма *5*), возможно, из-за испарения оксида лития при длительной высокотемпературной выдержке [26].

Таким образом, в результате МА спека, образовавшегося после 1-й стадии взаимодей-

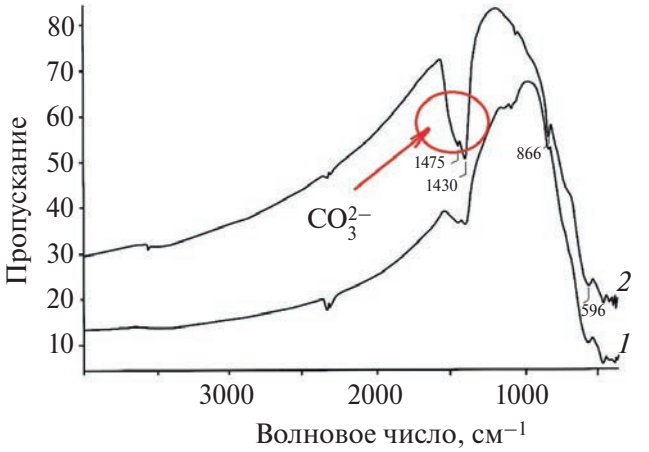


Рис. 5. ИК-спектры *c*-LLZ после синтеза при 1000 °C (*1*) и после выдержки на воздухе (*2*).

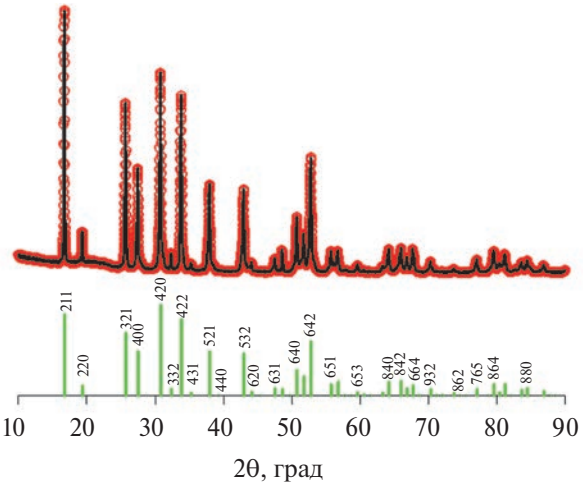


Рис. 6. Анализ методом Ритвельда МА-порошка *c*-LLZ после спекания при 1000 °C в течение 4 ч (сверху представлена экспериментальная рентгенограмма).

ствия компонентов шихты при 900 °C, происходит значительное снижение температуры (на 150 °C) и продолжительности (на 3–4 ч) получения порошков высокопроводящей кубической модификации LLZ. Кроме того, отсутствует необходимость прессования и последующего спекания LLZ в виде таблеток.

На рис. 3 представлена морфология порошков после 1-й стадии синтеза LLZ при 900 °C (а), после МА (б) и после МА с последующим спеканием (в). Порошки с субмикронным размером частиц после МА проявляли сильную тенденцию к агломерации [13].

Удельная поверхность после 1-й стадии синтеза LLZ при 900 °C и МА-порошка LLZ составила 0.9 и 2.8 м^2/г соответственно. Средний размер частиц, рассчитанный по величине удельной поверхности, составлял d = 1.3 и 0.42 мкм. Анализ распределения по размерам частиц порошка LLZ показывает, что после МА 25% частиц LLZ имеют d < 1.46 мкм, 50% – d < 2.48 мкм, 75% – d < 3.74 мкм (рис. 4а). Таким образом, МА привела к разрушению агломератов и уменьшению среднего размера частиц.

Гистограмма распределения порошка *c*-LLZ после спекания при 1000 °C в течение 4 ч показывает, что система полидисперсная, размеры частиц изменяются в интервале от 1.5 до 10 мкм (рис. 4б). Согласно гистограмме, 25% частиц LLZ имеют d < 4.6 мкм, 50% – d < 6.9 мкм, 75% – d < 10.0 мкм. Средний размер частиц, рассчитанный по величине удельной поверхности (S = 0.34 м^2/г), составлял d = 3.4 мкм. Керамические порошки LLZ со средним размером частиц около 10 мкм авторы [22] вводили в полимер полиэтиленоксида (PEO) методом ленточного литья для получения композитных электролитных мембран PEO/LLZ с повышенной ионной проводимостью.

На ИК-спектрах порошков LLZ, зарегистрированных непосредственно после синтеза при 1000 °C, карбонат-ионы идентифицировались лишь в незначительной степени в виде полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям, с максимумами при 1475 и 1430 см$^{-1}$ (рис. 5а). На ИК-спектре образца LLZ после выдержки на воздухе в течение 20 ч интенсивность этих полос существенно возрастает, что связано с поверхностной карбонизацией образца в результате взаимодействия с углекислым газом воздуха (рис. 5б) [27]. Процесс образования на поверхности карбоната лития является обратимым: при повторной термической обработке при 900 °C значение ионной проводимости практически возвращалось к исходному [15]. Обнаружение Li_2CO_3 методом ИК-спектроскопии, а не РФА свидетельствует о незначительном количестве фазы Li_2CO_3, существующей в виде поверхностного слоя, который формируется при реакции между LLZ и атмосферным CO_2 [28, 29].

Для однофазного МА-порошка *c*-LLZ после спекания при 1000 °C в течение 4 ч был выполнен анализ по методу Ритвельда.

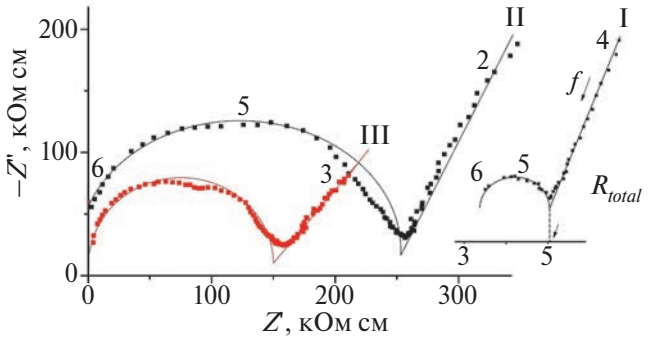


Рис. 7. Годографы импеданса образцов *c*-LLZ (I), *t*-LLZ (II) и смеси *t*-LLZ + *c*-LLZ (III); цифрами обозначен показатель степени частоты.

Параметры решетки кубического Al-LLZ (a = 12.9735(3) Å) были рассчитаны методом полнопрофильного анализа рентгенограмм (WPPF). Критериями были значения профильных R-факторов R_p и R_{wp}, рассчитанные по стандартным формулам. Значения параметров WPPF, обычно используемых для оценки качества подгонки профиля (R_p = 10.57% и R_{wp} = 13.47%, χ^2 = 2.1449), подтверждают хорошее качество полученных результатов (рис. 6). Уточнение WPPF показало, что структура образцов соответствует кубической фазе с пр. гр. $Ia\bar{3}d$. Полученные параметры хорошо согласуются с данными [30, 31].

Проведен химический анализ порошков *c*-LLZ методом ЭДС и установлено практически равномерное распределение элементов Al, La и Zr в микроструктуре частиц. Других примесных элементов в образцах *c*-LLZ не обнаружено. Повышенное содержание Al наблюдалось на отдельных участках (участок 2) по границам зерен. Определено соответствие наблюдаемых и теоретических значений содержания элементов по данным ЭДС (табл. 1).

На рис. 7 представлены спектры электрохимического импеданса образцов твердого электролита кубической (*c*-LLZ), тетрагональной (*t*-LLZ) и смеси тетрагональной и кубической модификаций в процентном соотношении 61 : 39. Годографы были идентичны по форме и представляли собой полуокружность, которая характеризует сопротивление образца, и луч, соответствующий измерениям импеданса на низких частотах. Общее сопротивление керамики LLZ определяли из пересечения правой части полуокружности с осью абсцисс и использовали для расчета удельной ионной общей проводимости (σ_{total}) с учетом геометрических размеров таблетки по формуле:

$$\sigma_{total} = \frac{4h}{R\pi D^2},$$

где h – толщина, D – диаметр, R – сопротивление таблетки, определенное на основе анализа спектра импеданса.

Значение σ_{total} таблеток *c*-LLZ при 20 °C составляло $2\cdot10^{-4}$ См/см, что соответствует данным большинства исследователей [20]. Как видно из рис. 7, наличие тетрагональной модификации значительно снижает ионную проводимость образцов. Значение удельной ионной проводимости смеси модификаций *c*-LLZ + *t*-LLZ составило $6.3\cdot10^{-6}$ См/см, а для *t*-LLZ не превышало $3.8\cdot10^{-6}$ См/см [18]. Таким образом, для дальнейшей успешной разработки твердотельных устройств на LLZ необходимо получение порошков кубической модификации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние МА на формирование порошкообразного литийпроводящего твердого электролита кубической модификации состава $Li_{6.4}La_3Al_{0.2}Zr_2O_{12}$ (*c*-LLZ) в процессе твердофазного синтеза.

Кратковременная МА спека после 1-й стадии взаимодействия (при 900 °C) в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2С в режиме 4×1 мин при центробежном факторе 20g в барабанах со вставкой из ZrO_2 и последующее спекание порошка при 1000 °C в течение 4 ч, по данным РФА, обеспечивают полный переход тетрагональной модификации LLZ в кубическую.

В результате МА происходит значительное снижение температуры и продолжительности получения порошков LLZ высокопроводящей кубической модификации. Таким образом, при использовании МА повышается технологичность способа синтеза, та как значительно снижается температура термообработки порошков LLZ (до 1000 °C) и отсутствует необходимость прессования и последующего спекания LLZ в виде таблеток.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят демонстрационно-методический центр ООО «ТЕСКАН» (г. Санкт-Петербург) за предоставленное оборудование для энергодисперсионного рентгеновского анализа образцов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания, тема НИР FMEZ-2022-15.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ярославцев А.Б.* Основные направления разработки и исследования твердых электролитов // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 125–127. V. 85. № 11. P. 1255–1276. https://doi.org/10.1070/rcr4634
2. *Abouali S., Yim C.-H., Merati A., Abu-Lebdeh Y., Thangadurai V.* Garnet-Based Solid-State Li Batteries: From Materials Design to Battery Architecture // ACS Energy Lett. 2021. V. 6. P. 1920–1941. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c00401
3. *Wang C., Fu K., Kammampata S.P., McOwen D.W., Samson A.J., Zhang L., Hitz G.T., Nolan A.M., Wachsman E.D., Mo Y., Thangadurai V., Hu L.* Garnet-Type Solid-State Electrolytes: Materials, Interfaces, and Batteries // Chem. Rev. 2020. V. 120. № 10. P. 4257–4300. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00427
4. *Ильина Е.А., Лялин Е.Д., Антонов Б.Д., Панкратов А.А.* Твердые электролиты на основе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, содопированные ионами Ta^{5+} и Al^{3+} для литиевых источников тока // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. Вып. 5. С. 627–635.
5. *Murugan R., Thangadurai V., Weppner W.* Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7778–7781. https://doi.org/10.1002/anie.200701144
6. *Li Y., Han J.-T., Wang C.-A., Vogel S.C., Xie H., Xu M., Goodenough J.B.* Ionic Distribution and Conductivity in Lithium Garnet $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ // J. Power Sources. 2012. V. 209. P. 278–281.
7. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
8. *Kosova N.V., Kulova T.L., Nikolskaya N.F., Podgornova O.A., Rychagov A.Yu., Sosenkin V.E., Volfkovich Yu.M.* Effect of Porous Structure of $LiCoPO_4$ on Its Performance in Hybrid Supercapacitor // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. P. 1981–1990. https://doi.org/10.1007/s10008-019-04278-6
9. *Kosova N.V., Devyatkina E.T., Stepanov A.P., Buzlukov A.L.* Lithium Conductivity and Lithium Diffusion in NASICON-type $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ (x = 0; 0.3) Prepared by Mechanical Activation // Ionics. 2008. V. 14. P. 303–311 https://doi.org/10.1007/s11581-007-0197-5
10. *Düvel A., Kuhn A., Robben L., Wilkening M., Heitjans P.* Mechanosynthesis of Solid Electrolytes: Preparation, Characterization, and Li Ion Transport Properties of Garnet-Type Al-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Crystallizing with Cubic Symmetry // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 15192–15202. https://doi.org/10.1021/jp301193r
11. *Lee J.-M., Kim T., Baek S.-W., Aihara Y., Park Y., Kim Y.-I., Doo S.-G.* High Lithium Ion Conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Synthesized by Solid State Reaction // Solid State Ionics. 2014. V. 258. P. 13–17.
12. *Pan X.X., Wang J.X., Chang X.H., Li Y.D., Guan W.B.* A Novel Solid-Liquid Route for Synthesizing Cubic Garnet Al-Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ // Solid State Ionics. 2018. V. 317. P. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.034
13. *Oleszak D., Pawlyta M., Pikula T.* Influence of Powder Milling and Annealing Parameters on the Formation of Cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Compound // Materials. 2021. V. 14. № 24. P. 7633. https://doi.org/10.3390/ma14247633
14. *Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Щербина О.Б.* Проводимость и механические свойства литийпроводящего твердого электролита $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 2. С. 155–161. https://doi.org/10.31857/S0002337X22020099
15. *Куншина Г.Б., Иваненко В.И., Бочарова И.В.* Синтез и изучение проводимости Al-замещенного $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 734–740. https://doi.org/10.1134/S0424857019060136

16. *Xu B., Duan H., Xia W., Guo Y., Kang H., Li H., Liu H.* Multistep Sintering to Synthesize Fast Lithium Garnets // J. Power Sources. 2016. V. 302. P. 291–297.

17. *Geiger C.A., Alekseev E., Lazic B., Fisch M., Armbruster T., Langner R., Fechtelkord M., Kim N., Pettke T., Weppner W.* Crystal Chemistry and Stability of "$Li_7La_3Zr_2O_{12}$" Garnet: A Fast Lithium-Ion Conductor // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 1089–1097. https://doi.org/10.1021/ic101914e

18. *Wu J.-F., Chen E.-Y., Yu Y., Liu, L., Wu Y., Pang W.-K., Peterson V.K., Guo X.* Gallium-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnet-Type Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 1542–1552. https://doi.org/10.1021/acsami.6b13902

19. *Deivanayagam R., Shahbazian-Yassar R.* Electrochemical Methods and Protocols for Characterization of Ceramic and Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries // Batteries Supercaps. 2021. V. 4. № 4. P. 596–606. https://doi.org/10.1002/batt.202000221

20. *Awaka J., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J.* Synthesis and Structure Analysis of Tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with the Garnet-Related Type Structure // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2046–2052. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.05.020

21. *Shao C., Liu H., Yu Z., Zheng Z., Sun N., Diao C.* Structure and Ionic Conductivity of Cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte Prepared by Chemical Co-precipitation Method // Solid State Ionics. 2016. V. 287. P. 13–16. http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2016.01.042

22. *Chen F., Yang D., Zha W., Zhu, B., Zhang Y., Li J., Gu Y., Shen Q., Zhang L., Sadoway D.R.* Solid Polymer Electrolytes Incorporating Cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ for All Solid-State Lithium Rechargeable Batteries // Electrochim. Acta. 2017. V. 258. P. 1106–1114. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.164

23. *Lu W., Xue M., Zhang C.* Modified $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) and LLZ-Polymer Composites for Solid-State Lithium Batteries // Energy Stor. Mater. 2021. V. 39. P. 108–129.

24. *Roitzheim C., Sohn Y.J., Kuo L.-Y., Häuschen G., Mann M., Sebold D., Finsterbusch M., Kaghazchi P., Guillon O., and Fattakhova-Rohlfing D.* All-Solid-State Li Batteries with NCM–Garnet-Based Composite Cathodes: The Impact of NCM Composition on Material Compatibility // ACS Appl. Energy Mater. 2022. V. 5. № 6. P. 6913–6926.

25. *van den Broek J., Rupp J.L.M., Afyon S.* Boosting the Electrochemical Performance of Li-Garnet Based All-solid-state Batteries with $Li_4Ti_5O_{12}$ Electrode: Routes to Cheap and Large Scale Ceramic Processing // J. Electroceram. 2017. V. 38. P. 182–188. https://doi.org/10.1007/s10832-017-0079-9

26. *Hongxia G., Kai C., Di Y., Ao M., Mian H., Yuanhua L., Cewen N.* Formation Mechanism of Garnet-Like $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Powder Prepared by Solid State Reaction // Rare Met. Mater. Eng. 2016. V. 45. № 3. P. 612–616.

27. *Gajraj V., Kumar A., Indris S., Ehrenberg H., Kumar N., Mariappan C.R.* Influence of Al on the Structure and Ion Transport in Garnet-Type $Li_7La_{3-x}Al_xZr_2O_{12}$ Solid Electrolytes for Li-Ion Batteries // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 29238–29246. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.199

28. *Narayanan S., Hitz G.T., Wachsman E.D., Thangadurai V.* Effect of Excess Li on the Structural and Electrical Properties of Garnet-Type $Li_6La_3Ta_{1.5}Y_{0.5}O_{12}$ // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. № 9. P. A1772–A1777. https://doi.org/10.1149/2.0321509jes

29. *Дружинин К.В., Шевелин П.Ю., Ильина Е.А.* Проблема циклируемости на границе $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ |Li // Журн. прикл. химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 70–76.

30. *Lu W., Xue M., Zhang C.* Phase Evolution, Structure and Electrochemical Performance of Al-, Ga- and Ta- Substituted $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Ceramic Electrolytes by a Modified Wet Chemical Route // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 31315-31325. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.232

31. *Matsuda Y., Sakamoto K., Matsui M., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N.* Phase Formation of a Garnet-Type Lithium-Ion Conductor $Li_{7-3x}Al_xLa_3Zr_2O_{12}$ // Solid State Ionics. 2015. V. 277. P. 23–29. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.04.011

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 120–125

УДК 66.065

ОСОБЕННОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ФОСФОГИПСА

© 2024 г. И. С. Никулин[1,2], Т. Б. Никуличева[1], А. В. Гальцев[1], Д. А. Колесников[1], В. С. Захвалинский[1], А. О. Вьюгин[1,2,*], Н. В. Аносов[1,2]

[1]Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 308015 Белгород, ул. Победы, 85

[2]Инжиниринговый центр НИУ «БелГУ», Россия, 308015 Белгород, ул. Королева, 2а, к.4

** e-mail: alexeyvyugin@yandex.ru*

Поступила в редакцию 01.09.2023 г.
После доработки 27.10.2023 г.
Принята к публикации 30.10 2023 г.

Работа посвящена исследованию влияния способа переработки гипсосодержащих отходов на степень извлечения из них редкоземельных металлов (РЗМ). Гипсосодержащие отходы производства фосфорной кислоты обрабатывали водными растворами различных кислот в интервале температур 25–140 °С при соотношении Т : Ж от 1 : 1 до 1 : 3. Установлено, что максимальное выделение РЗМ из фосфогипса достигается при обработке соляной и азотной кислотами при температуре кипения водных растворов соответствующих кислот. Преимущество отдается азотной кислоте, так как после кислотной обработки в гипсе образуется большое количество нитратов, которые можно использовать в качестве сельскохозяйственного удобрения. Обработка фосфогипса при повышенных температурах и давлении приводит к большему растворению гипса, но не увеличивает выход РЗМ из него. Максимальная экономическая эффективность выделения РЗМ из фосфогипса достигается при соотношении Т : Ж примерно 1 : 2, температуре обработки 103–105 °С и времени каскада не более 10 мин.

Ключевые слова: фосфогипс, редкоземельные металлы, экстракция РЗМ, переработка гипса водными растворами кислот

DOI: 10.31857/S0002337X24010143, **EDN:** MGRJYM

ВВЕДЕНИЕ

Фосфогипс является неизбежным крупнотоннажным отходом производства фосфорной кислоты, которая активно используется в пищевой, химической и других отраслях промышленности. Количество отвалов фосфогипса растет с каждым годом, и сегодня они занимают огромные площади в сотни квадратных километров неиспользуемых земель по всему миру. Поэтому комплексная переработка фосфогипса чрезвычайно важна и актуальна для рационального использования природных ресурсов [1].

Использование фосфогипса в чистом виде в качестве сырья для производства строительных материалов [2] и минеральных удобрений нерационально, а иногда и невозможно, поэтому создание безотходной технологии комплексной переработки является важной научной и экономической задачей. Одним из коммерческих продуктов переработки фосфогипса может быть концентрат редкоземельных металлов (**РЗМ**) [3]. РЗМ содержится в фосфогипсе в количестве 0.1 – 0.5 мас. % в зависимости от исходного сырья. Это в несколько раз меньше, чем в содержащих их горных породах, однако удобство заключается в том, что фосфогипс не нужно добывать из земной породы. Комплексная переработка фосфогипса может быть реализована рядом с производством фосфорной кислоты, что рационально, так как можно использовать существующие мощности готового предприятия [4].

Для извлечения редкоземельных металлов из содержащих их пород в настоящее время чаще всего используется серная кислота [5]. В нашем эксперименте была предпринята попытка определить параметры обработки, позволяющие наиболее эффективно, с экономической точки зрения, извлекать РЗМ из фосфогипса.

Для оптимизации были выбраны следующие параметры.

- Тип кислоты, в которой проводилась термообработка фосфогипса, а также ее концентрация.
- Температура и время обработки.
- Соотношение количества фосфогипса и водного раствора кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе были проведены эксперименты по определению оптимальных параметров извлечения РЗМ из фосфогипса. В список параметров входили водные растворы различных кислот, их концентрации, температура и время обработки. Были подобраны режимы обработки, при которых был получен максимальный выход РЗМ из фосфогипса.

В эксперименте сравнивалось влияние серной, азотной и соляной кислот на извлечение РЗМ из фосфогипса [6]. Обработку кислотами проводили при температуре выше 105 °С в системе микроволнового разложения проб Speedwave XPERT (Berghof GmbH, Germany), которая позволяет проводить термообработку в кислотах до температуры 200 °С под давлением до 60 атм. [7]. В качестве контролируемого параметра была выбрана температура, давление не контролировалось. Температура измерялась со дна фторопластового автоклава, а температура внутри автоклава пересчитывалась по калибровочным графикам в ходе самого эксперимента. Точность измерений гарантировалась производителем на уровне ±1.5–2 °С.

Экстракция РЗМ при температурах ниже 100 °С проводилась в реакторе, где были предусмотрены технологические отверстия для размещения термоизмерительного датчика, нагревательного элемента, а также для загрузки и извлечения образцов и реагентов (рис. 1).

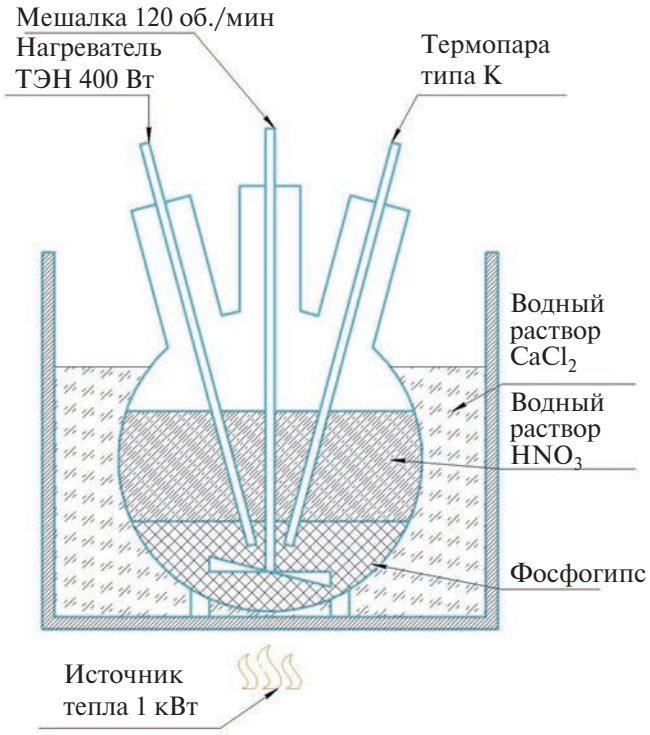


Рис. 1. Схема реактора для переработки фосфогипса.

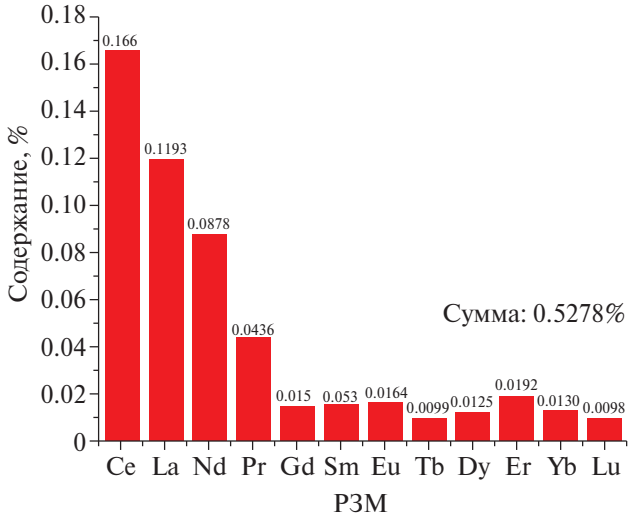


Рис. 2. Содержание РЗМ в фосфогипсе (г. Балаково).

Кинетическая зависимость выхода РЗМ из фосфогипса определялась путем анализа проб фильтрата, промывочной жидкости и сухого остатка образцов, которые извлекались из реактора через 3, 6, 9, 15, 20 и 30 мин кипячения водного раствора кислоты.

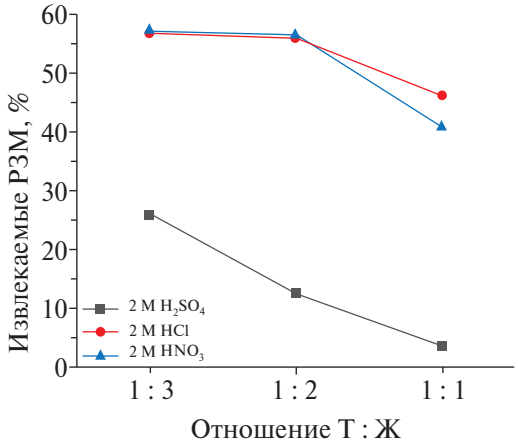


Рис. 3. Зависимости извлечения суммарных РЗМ после обработки растворами кислот от соотношения Т : Ж.

Состав фильтрата и сухого остатка исследовали на содержание РЗМ. Извлечение РЗМ определялось как отношение суммарного содержания РЗМ в фильтрате и промывных водах к содержанию РЗМ в исходном фосфогипсе. Состав фосфогипса, фильтратов и сухого остатка определяли на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Avio 220 Max (PerkinElmer Inc., USA).

В качестве инертного газа использовался аргон чистотой 99.996 %. Его расход устанавливался на уровне 16 л/мин. Скорость потребления анализируемого раствора устанавливалась на уровне 1 мл/мин. Анализ каждого образца повторялся не менее трех раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена гистограмма распределения РЗМ в фосфогипсе (г. Балаково) с общим содержанием РЗМ.

На рис. 3 приведены графики извлечения РЗМ из фосфогипса (г. Балаково) для трех кислот в зависимости от соотношения Т : Ж. Установлено, что выделение РЗМ при обработке соляной и азотной кислотами выше, чем при обработке серной кислотой. [8] В дальнейшем для экспериментов была выбрана азотная кислота, которая дешевле соляной и менее токсична. Кроме того, соли азотной кислоты используются в качестве азотистых удобрений [9]. Это позволяет повысить рентабельность производства РЗМ при дальнейшей переработке отходов.

Исследование влияния концентрации раствора азотной кислоты на выделение РЗМ из гипса [10, 11] показало, что выделение РЗМ возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе (рис. 4). Однако, поскольку на кислоту приходится половина затрат при получении концентрата РЗМ, рекомендуется использовать растворы от 1.5 до 2 моль/л.

Следует также отметить, что порошок фосфогипса не перемешивался в микроволновом реакторе для растворения образца. Использование мешалки в реакторе при атмосферном давлении приводит к одинаковому выходу РЗМ из фосфогипса при всех отношениях Т : Ж и достигает значения около 60% [12].

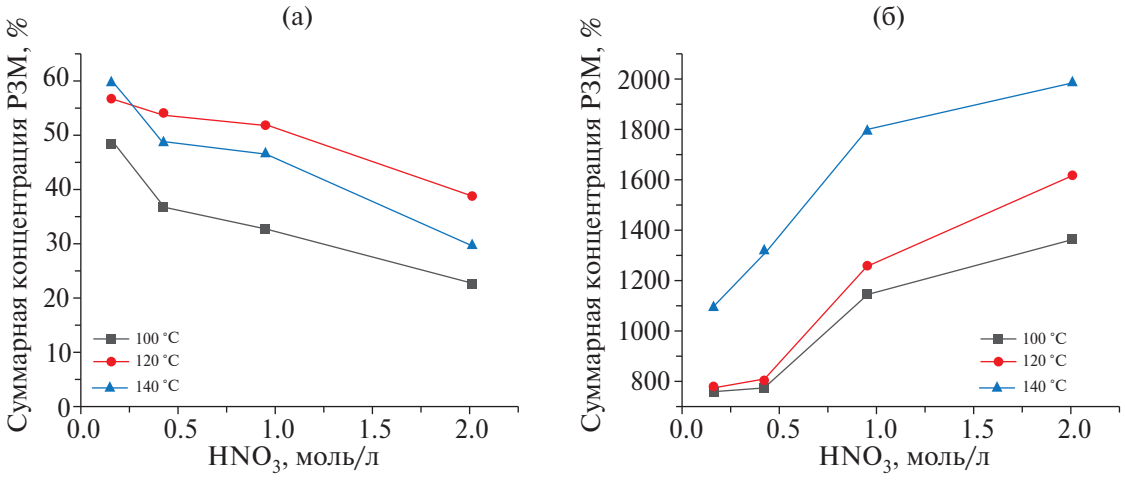


Рис. 4. Зависимости общего содержания РЗМ в фильтрате(а), в сухом остатке (б) от концентрации раствора азотной кислоты при температурах 100, 120 и 140 °C.

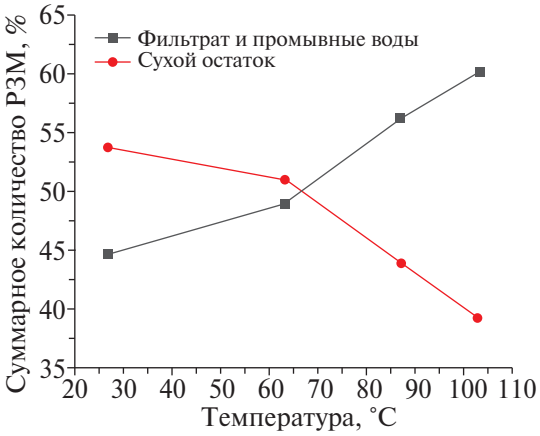


Рис. 5. Температурные зависимости общего содержания РЗМ в фильтрате и промывных водах, а также в сухом остатке после обработки фосфогипса 2 М раствором азотной кислоты.

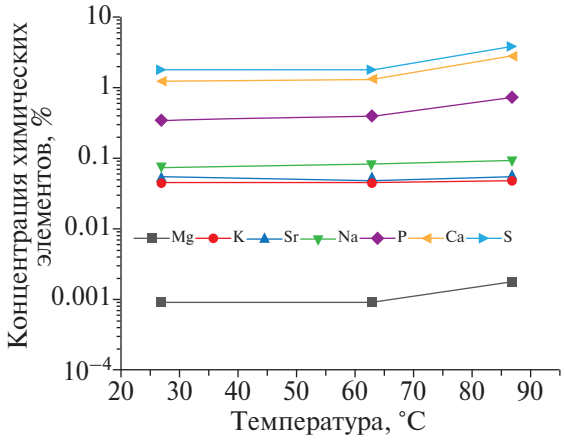


Рис. 6. Температурные зависимости содержания элементов (кроме РЗМ) в фильтрате после обработки фосфогипса 2 М раствором азотной кислоты.

Таблица 1. Зависимость содержания элементов (кроме РЗМ) в фильтрате после обработки 2 М раствором азотной кислоты от температуры

Температура, °C	Содержание элементов, мас. %						
	P	Ca	Sr	K	Mg	Na	S
27	0.35±0.01	1.18±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01	0.01±0.01	0.08±0.01	1.75±0.01
63	0.38±0.01	1.30±0.01	0.05±0.01	0.04±0.01	0.01±0.01	0.08±0.01	1.77±0.01
87	0.71±0.01	2.81±0.01	0.05±0.01	0.05±0.01	0.01±0.01	0.09±0.01	3.76±0.01

Температурная зависимость выхода РЗМ из фосфогипса указывает на нецелесообразность использования автоклавов для переработки фосфогипса при температурах выше 102–105 °C (температура кипения раствора азотной кислоты при нормальных условиях). Исследование температурной зависимости извлечения РЗМ из фосфогипса при температурах ниже 100 °C показало, что извлечение РЗМ из фосфогипса увеличивается с ростом температуры вплоть до температуры кипения раствора азотной [13] кислоты. Использовался 2 М раствор азотной кислоты.

На рис. 5 и 6 приведены температурные зависимости содержания РЗМ и других элементов [14] соответственно в фильтрате и промывных водах после обработки фосфогипса 2 М раствором азотной кислоты. В табл. 1 приведены содержания P, Ca, Sr, K, Na, Mg и S в фильтрате. Как видно, содержание P, Ca, Sr, K, Na и S увеличивается с повышением температуры, что свидетельствует о большем растворении фосфогипса при более высоких температурах [15].

Последним определяемым параметром процесса было время изотермической выдержки фосфогипса в растворе HNO_3. Результаты исследований содержания РЗМ в фильтрате и осадке приведены на рис. 7. Как видно, содержание РЗМ в фильтрате имеет ярко выраженный максимум при значении времени около 7–7.5 мин.

Далее содержание РЗМ в фильтрате уменьшается.

Содержание РЗМ в осадке увеличивается при времени эксперимента более 20 мин. Такое поведение объясняется тем, что из фосфогипса вымывается максимально возможное количество РЗМ, а затем вымываются только Ca, P, S и другие элементы, что приводит к уменьшению доли РЗМ в растворе. При охлаждении фильтрата образуется осадок, в котором концентрация РЗМ со време-

нем увеличивается и достигает насыщения при времени около 20 мин. Примечательно, что значение насыщения совпадает с содержанием РЗМ в исходном фосфогипсе, которое составляет 0.52–0.53%. Отсюда следует, что обрабатывать фосфогипс кислотой более 10 мин не имеет смысла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены параметры обработки гипса для эффективного извлечения из него РЗМ:

- общее содержание РЗМ в гипсе составляет примерно 0.53%;
- оптимальным является 2 М водный раствор азотной кислоты;
- соотношение Т : Ж составляет 1 : 2;
- температура переработки гипса 103–105 °С (температура кипения раствора азотной кислоты при нормальных условиях);
- время обработки гипса в водном растворе HNO_3 10 мин.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания на создание в 2021 г. новых лабораторий, в том числе под руководством молодых перспективных специалистов национального проекта «Наука и университеты», по научной теме «Разработка и развитие научно-технологических основ создания комплексной технологии переработки гипсосодержащих отходов различных промышленных предприятий и поиск новых способов применения продуктов переработки» (FZWG-2024-0001).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при административной поддержке ООО «БСО» (г. Белгород), а также Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Фонд содействия инновациям).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы являют, что у них нет конфликта интересов

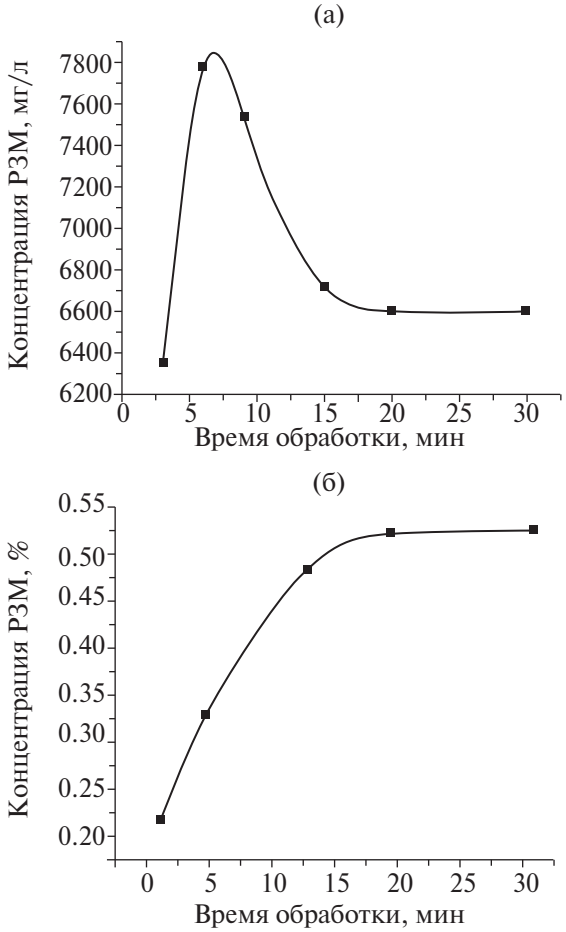


Рис. 7. Временные зависимости содержания РЗМ в фильтрате (а) и в осадке, выпадающем в фильтрате при охлаждении, (б) при обработке фосфогипса 2 М раствором HNO_3

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Локшин Э.П., Тареева А.О., Елизарова И.Р.* О комплексной переработке фосфогипса // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 4. С. 497–502.
2. *Кудрявцева И.С., Щеголева Э.В.* Использование фосфогипса в качестве строительного материала // Науч. вестн. Воронежского гос. архитектурно-строительного ун-та. 2017. № 3. С. 83–88.
3. *Башлыкова Т.В., Вальков А.В., Петров В.И.* Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи // Цв. металлы. 2012. № 3. С. 40–42.
4. *Даминев Р.Р., Курбангалеева М.Х.* Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса // Башкирский хим. журн. 2021. Т. 28. № 4. С. 90–92.

5. *Бушуев Н.Н., Зинин Д.С.* Особенности термического разложения оксалатов кальция и РЗЭ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 173–179.
6. *Матвеева В.А., Смирнов Ю.Д., Сучков Д.В.* Промышленная переработка фосфогипса в органоминеральное удобрение // Геохимия окружающей среды и здоровье. 2022. Т. 44. № 5. С. 1605–1618.
7. *Rashad A.M.* Phosphogypsum as a Construction Material // J. Cleaner Prod. 2017. V. 166. P. 732–743. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.049
8. *Peelman S., Zhi H.I. Sun, Jilt Sietsma, Yongxiang Yang.* Leaching of Rare Earth Elements: Review of Past and Present Technologies // Rare Earths Ind. 2016. P. 319–334. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00021-8
9. *Dollimore D.* The Thermal Decomposition of Oxalates // Thermochim. Acta. 1987. V. 117. P. 331–363. https://doi.org/10.1016/0040-6031(87)88127-3
10. *Alcordo I.S., Rechcigl J.E.* Phosphogypsum in Agriculture: A Review // Adv. Agronomy. 1993. V. 49. P. 55–118. https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60793-2
11. *Walawalkar M., Nichol K.C., Azimi G.* Process Investigation of the Acid Leaching of Rare Earth Elements from Phosphogypsum using HCl, HNO_3, and H_2SO_4 // Hydrometallurgy. 2016. V. 166. P. 195–204. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.008
12. *Lambert A., Anawati J., Walawalkar M., Tam J., Azimi G.* Innovative Application of Microwave Treatment for Recovering of Rare Earth Elements from Phosphogypsum // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 16471–16481. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03588
13. *Mukaba J.L., Eze C.P., Pereao O., Petrik L.F.* Rare Earths' Recovery from Phosphogypsum: An Overview on Direct and Indirect Leaching Techniques // Minerals. 2021. V. 11. P. 1051. https://doi.org/10.3390/min11101051
14. *Revuelta M.B.* Gypsum Products// Construction Materials. Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment. Cham: Springer, 2021. 602 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-65207-4_8
15. *Ma L., Niu X., Hou J., Zheng S., Xu W.* Reaction Mechanism and Influence Factors Analysis for Calcium Sulfide Generation in the Process of Phosphogypsum Decomposition // Termochim. Acta. 2021. V. 526. P. 163–168. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.09.013

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2024, том 60, № 1, с. 126–137

УДК 539.231

ВЛИЯНИЕ БУФЕРНЫХ ГАЗОВ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЧАСТИЦ ПЛАЗМЕННОГО ФАКЕЛА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ МИШЕНИ SiMn

© 2024 г. Л. С. Паршина[1, *], Д. С. Гусев[1], О. Д. Храмова[1], О. А. Новодворский[1], Ф. Н. Путилин[2]

[1]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Россия, 123182 Москва, пл. Академика Курчатова, 1

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

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

Поступила в редакцию 25.09.2023 г.
После доработки 13.11.2023 г.
Принята к публикации 14.11.2023 г.

Исследовано влияние давления буферных газов He, Xe, Ar, N_2 на энергетический спектр частиц плазменного факела при абляции двухкомпонентной мишени SiMn лазерным излучением нанометровой длительности. Определены функции распределения заряженных частиц факела по скоростям времяпролетным методом зонда Ленгмюра в зависимости от типа и давления газа от $1\cdot10^{-6}$ до $4\cdot10^{-1}$ торр. Рассмотрены механизмы немонотонного влияния давления газа на амплитуду и задержку сигнала зонда. Установлено, что буферные газы аргон и азот в широком диапазоне давлений незначительно изменяют энергию частиц. При изменении давления аргона от $1\cdot10^{-5}$ до $8\cdot10^{-2}$ торр задержка прихода максимума сигнала изменяется на 20%, что позволяет плавно изменять свойства синтезированных пленок. Установлена зависимость амплитуды сигнала ферромагнитного резонанса пленок Mn_xSi_{1-x} ($x \sim 0.5$) от давления аргона.

Ключевые слова: импульсное лазерное осаждение, зонд Ленгмюра, времяпролетные кривые, функции распределения ионов по скоростям

DOI: 10.31857/S0002337X24010153, **EDN:** MGPPDE

ВВЕДЕНИЕ

Разработка технологии импульсного лазерного осаждения (ИЛО) тонких пленок металлов, полупроводников и диэлектриков позволяет создавать широкий спектр пленочных структур, как для научных исследований, так и для практических приложений. ИЛО является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющих круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства микро- и наноэлектроники [1]. Это связано с его простотой, безопасностью, а также возможностью контроля свойств пленочных структур в процессе роста. Процесс лазерной абляции мишени является лишь составной частью метода ИЛО. В то же время лазерная абляция материалов используется при получении не только тонких пленок, но и наночастиц [2]. Важным параметром ИЛО является энергия осаждаемых частиц, которая оказывает существенное влияние на процесс роста пленок и определяет их характеристики (адгезию, морфологию поверхности, магнитные, оптические, электрические и структурные свойства) [3–5].

Энергия частиц факела влияет на неравновесные процессы диффузии, десорбции и нуклеации при осаждении на подложку, изменяя свойства пленок [6]. Разработка эффективного метода управления энергетическим спектром частиц лазерного факела позволит получать пленки с различными структурными характеристиками: от пре-

дельно неупорядоченного и даже аморфного состояния до эпитаксиальных пленок с высоким кристаллическим совершенством.

Известно, что процесс абляции в вакууме сопровождается генерацией ионов с энергией до нескольких десятков эВ [5, 7, 8], и это преимущество метода дает высокую скорость зародышеобразования при росте пленки, позволяя прецизионно регулировать скорость роста при получении тонких, до 1 нм, пленок [9]. Однако частицы с высокой энергией могут приводить к травлению пленки, что может вызывать изменение ее химического состава и генерацию дефектов, поэтому ведется активный поиск контроля и управления энергетическим спектром частиц факела при лазерном синтезе тонких пленок [10–12].

ИЛО представляет собой сложный процесс, в котором существуют корреляции между физическими свойствами мишени (температура плавления, температура испарения, электро- и теплопроводность), характеристиками лазера (длина волны генерации, частота повторения, длительность и энергия импульса, плотность энергии на мишени), видами буферного газа (молекулярным, атомарно-инертным или реактивным), физическими свойствами подложек и геометрией осаждения. Все эти параметры взаимосвязаны, и изменение одного из них влечет изменение оптимальных настроек для других. Из-за тесной взаимосвязи параметров управление процессом осаждения напрямую коррелирует со знанием энергетического спектра частиц плазменного факела и влиянием его свойств на осаждаемую пленку [3, 5, 6].

Чтобы получить представление о любой из этих взаимосвязей, используются хорошо зарекомендовавшие себя времяпролетные методы диагностики плазмы, такие как оптическая эмиссионная спектроскопия [3, 10], лазерно-индуцированная флуоресценция [11], масс-спектрометрия [12], зондовая диагностика [3, 13–17]. Зондовая диагностика факела с применением зонда Ленгмюра является чувствительным методом с высоким пространственным разрешением по направлению разлета [8, 14]. В настоящее время зондовый метод исследования плазменного факела развивается как в экспериментальном, так и в теоретическом направлениях [18, 19]. Зонд Ленгмюра обладает большой универсальностью и используется в различных типах плазмы на основе различных технологий, таких как лазерная плазма, разрядная плазма, плазма магнетронного распыления. Электрический зонд, помещенный в ионизованную лазерную плазму, регистрирует заряженные частицы, что позволяет определить функции распределения по энергии электронов и ионной составляющей факела [10, 14, 15]. Медленная часть зондового сигнала ионов определяется ионами, распространяющимися совместно с нейтральной частью факела, что позволяет определить кинетическую энергию нейтральной компоненты факела [10].

Наиболее важным параметром плазмы факела, влияющим на характеристики пленок, является скорость ионов и нейтральных частиц, осаждаемых на подложку, что задается энергетическим спектром частиц факела [3, 15]. При разлете факела в вакуум энергетический спектр частиц факела определяется плотностью энергии лазерного излучения на мишени [7, 8, 15]. Установлено влияние параметров лазерного факела на структуру, морфологию [15, 20] и магнитные свойства пленок высокотемпературных ферромагнитных полупроводников [21, 22]. Контроль кинетической энергии имеет первостепенное значение для получения высококачественных пленок. Разработанная авторами [23] модель адиабатического расширения облака однокомпонентного пара в вакуум, основанная на уравнениях газовой динамики, обеспечивает достаточно хорошее согласование экспериментальных данных по расширению абляционного факела однокомпонентных мишеней, но она не может адекватно описать расширение плазменного факела многокомпонентных материалов с ярко выраженными столкновениями в факеле и неодинаковыми временами прихода частиц разного сорта на подложку [24]. Разработана гидродинамическая модель для описания динамики абляционной плазмы, расширяющейся в буферном газе [25]. В литературе предложено несколь-

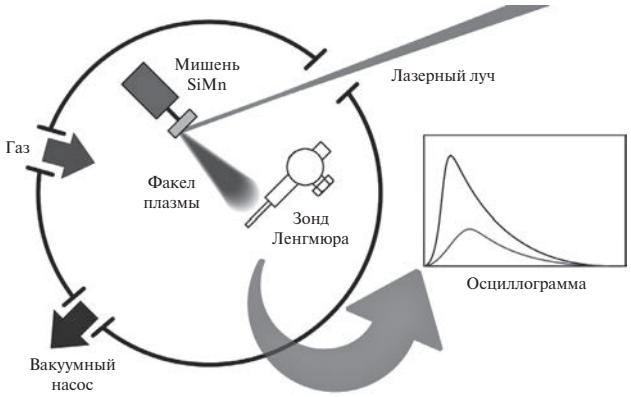


Рис. 1. Схема установки для диагностики плазмы факела времяпролетным методом с применением зонда Ленгмюра.

ко способов управления энергией лазерной плазмы при абляции, включая уменьшение плотности энергии на мишени [26, 27], использование буферного газа [24, 28], внеосевое осаждение [29, 30]. Наличие буферного газа существенным образом влияет на функцию распределения частиц факела по скоростям в реакционных газах [31, 32] и в атмосфере инертных газов [33, 34]. Поэтому буферный газ часто используется не только для включения в пленки, например кислород или азот, но и для снижения кинетической энергии прилетающих на подложку частиц [35–37].

В настоящее время интенсивно исследуется влияние параметров лазерного факела на структуру, морфологию и магнитные свойства тонких пленок высокотемпературных ферромагнитных полупроводников [21], представляющих огромный интерес для спинтроники. Однако невысокая температура Кюри таких материалов накладывает очевидные ограничения на возможность их применения. В связи с этим особого внимания заслуживает полупроводниковый материал SiMn, тонкие пленки которого при небольшом отклонении от стехиометрии сохраняют магнитные свойства при температуре выше комнатной [38, 39] и демонстрируют при этом высокую спиновую поляризацию носителей, проявляющуюся в аномальном эффекте Холла [40]. Исследование динамики плазменного факела, образующегося при абляции мишени SiMn в вакууме, позволило определить оптимальный энергетический состав частиц, формирующих пленку на подложке [30]. Однако ферромагнитные свойства таких пленок можно улучшить, варьируя тип и давление буферного газа в процессе лазерного осаждения. При создании в вакуумной камере определенного давления буферного газа возможно управление энергией ионов в факеле. Это связано с тем, что в результате столкновения частиц факела с атомами газа происходит потеря энергии частиц [34]. Особенно заметной эта потеря становится тогда, когда длина свободного пробега частиц становится меньше расстояния между мишенью и подложкой. Доля ионов в факеле мала по сравнению с концентрацией нейтральных частиц. Состав пленок в основном формируют нейтральные частицы, а ионы создают центры нуклеации, что также крайне важно. Известно, что нейтральные частицы факела летят медленнее ионов при абляции как однокомпонентных [10], так и многокомпонентных мишеней [41]. Зонд Ленгмюра не взаимодействует с нейтральными частицами. Однако бывают ситуации, когда возбужденные нейтральные частицы факела (A^*), сталкиваясь друг с другом или с атомами буферного газа (B), могут ионизоваться, например, по механизму столкновения второго рода $A^* + B = A + B^+ + e$ [42].

В настоящей работе рассматриваются два основных механизма ионизации частиц буферного газа. Одним из них является механизм столкновения второго рода, а вторым – ионизация в пограничном слое плазменного факела, в формировании которого существенную роль играют электроны [43]. Генерация быстрых ионов в плазме по этому механизму происходит в результате ионизации и ускорения частиц буферного газа в двойном слое, определяющем фронт плазменного факела. Таким образом, для оптимизации процесса лазерного осаждения тонких пленок Si_xMn_{1-x} с высокими магнитными характеристиками важно определить энергетический спектр частиц плазменного факела в зависимости от плотности энергии лазерного излучения на мишени и давления буферного газа [21, 22, 44].

Целью настоящей работы было исследование влияния давления буферных газов He, Xe, Ar или N_2 на энергетический спектр

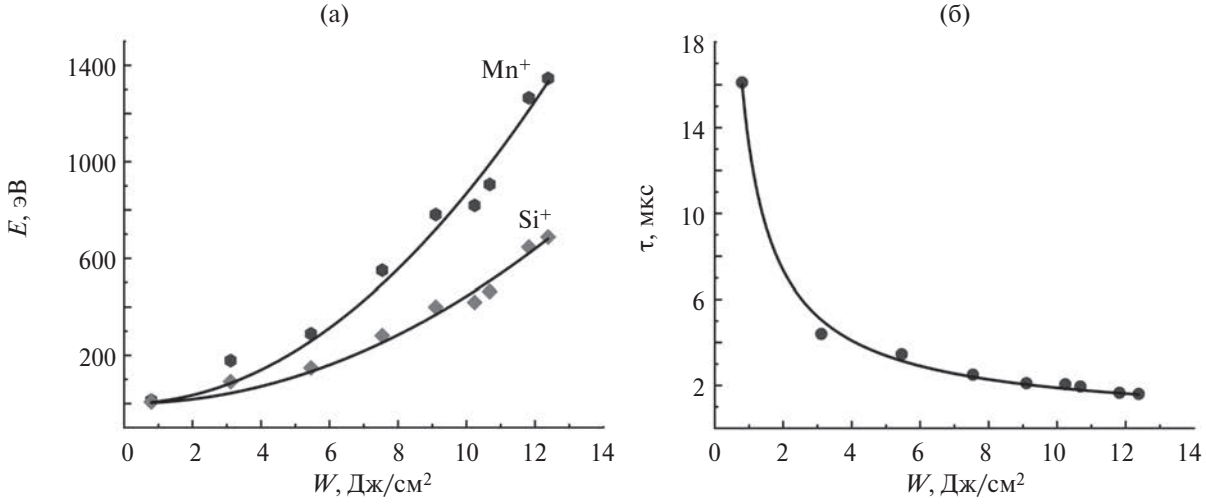


Рис. 2. Зависимости энергии ионов факела E (а) и времени прихода сигнала в максимуме ВПК (б) от плотности энергии на мишени W при абляции мишени SiMn в вакууме.

частиц плазменного факела при абляции двухкомпонентной мишени SiMn лазерным излучением путем измерения функции распределения заряженных частиц факела по скоростям времяпролетным методом зонда Ленгмюра, а также оптимизация диапазона давлений буферного газа различного типа для снижения энергии ионов факела при синтезе тонких пленок Si_xMn_{1-x}.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для диагностики плазмы факела использовался времяпролетный метод с применением зонда Ленгмюра. Для этого на пути разлета факела в вакуумной камере на расстоянии 6 см от мишени помещался зонд Ленгмюра, представляющий собой вольфрамовую проволоку длиной 5 и диаметром 0.5 мм, который находился под отрицательным потенциалом и располагался перпендикулярно направлению оси разлета факела. Измерялись зависимость тока через зонд от времени, а также время задержки между лазерным импульсом и фронтом сигнала. Экспериментальная установка для исследования динамики лазерной плазмы в атмосфере буферного газа представлена на рис. 1. Она включает в себя вакуумную камеру с расположенными в ней мишенью SiMn и зондом Ленгмюра, систему прецизионного напуска газа, измерительную схему и систему откачки. Сигналы зонда регистрировались аналого-цифровым преобразователем и осциллографом. Абляция мишени осуществлялась излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм) с модуляцией добротности, которое заводилось в вакуумную камеру через окно. Получены серии времяпролетных кривых в атмосфере He, N_2, Ar и Xe в диапазоне давлений от $1\cdot10^{-6}$ до $1\cdot10^{-1}$ торр для плотностей энергии на мишени от 1 до 12.4 Дж/см^2. Для запуска системы регистрации использовался синхроимпульс от фотодиода ФД-24К. При построении графиков времяпролетных кривых (ВПК) сигналы зонда нормировались на энергию соответствующего лазерного импульса по максимуму сигнала фотодиода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При абляции мишеней в вакууме при давлении в камере 10^{-6} торр из зондовых ВПК были определены энергии частиц факела и время прихода сигнала в точке максимума ВПК при различных значениях плотности энергии на мишени W. Результаты представлены на рис. 2. Зависимости энергии ионов факела от плотности энергии на мишени $E(W)$ были аппроксимированы кривыми $y = cx^2$. Потенциалы однократной ионизации для использованных нами буферных газов He (24.58 эВ), N_2 (14.54 эВ), Ar (15.75 эВ), Xe (12.13 эВ) значительно ниже значений энергии ионов Si^+ и Mn^+ в факеле при разлете в вакууме (рис. 2). Это показывает, что кинетическая энергия ионов факела во всем

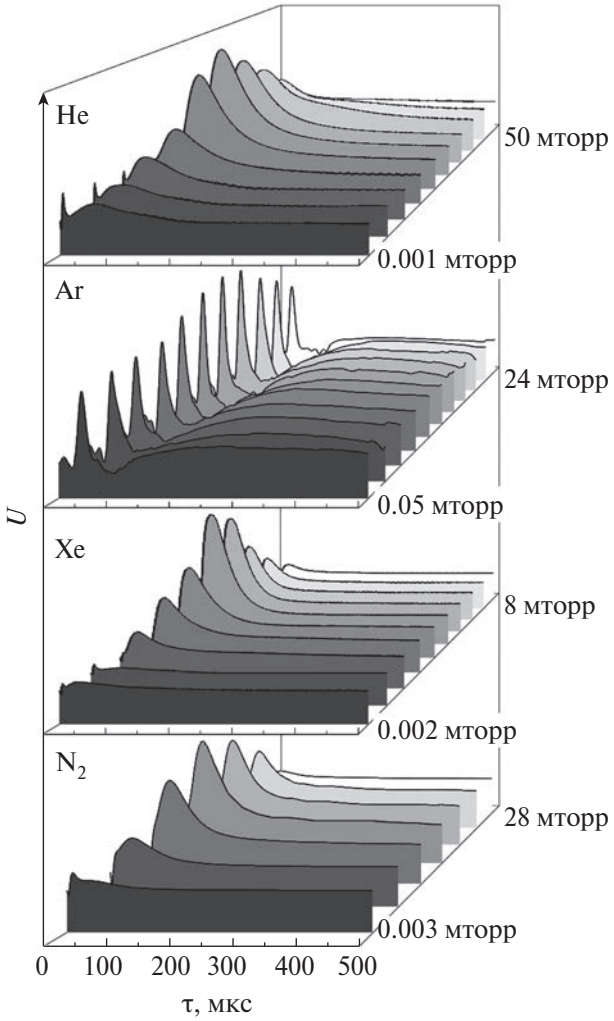


Рис. 3. ВПК зондового сигнала в атмосфере He, Ar, Xe и N_2 при плотности энергии на мишени 10 Дж/см^2 и различных давлениях буферного газа в напылительной камере.

диапазоне используемой плотности энергии на мишени от 1 до 12.4 Дж/см^2 при абляции превышает энергию ионизации исследованных инертных газов и молекул N_2 и они могут быть ионизованы различными механизмами: ионами факела при столкновениях [30], по механизму столкновения второго рода $A^* + B = A + B^+ + e$ [42], в результате ионизации и ускорения частиц буферного газа в двойном слое на фронте плазменного факела [43].

На рис. 3 приведены ВПК ионной составляющей факела SiMn для некоторых значений давления He, Ar, Xe и N_2 в камере при плотности энергии лазерного излучения на мишени 10 Дж/см^2.

Зависимости амплитуды зондовой ВПК, а также задержки между импульсом абляции мишени и началом сигнала на ВПК от давления He, Ar, Xe и N_2 в камере представлены на рис. 4. Из графика зависимости амплитуды ВПК зондового сигнала от давления гелия (рис. 4а) видно, что в диапазоне изменения давления от 10^{-6} до 10^{-4} торр амплитуда сигнала практически не меняется, что указывает на баллистический (бесстолкновительный) режим разлета факела. Далее, при увеличении давления вплоть до давления 10^{-2} торр, амплитуда сигнала растет, а затем при давлении выше 2×10^{-2} торр начинает падать по логарифмической зависимости от давления. При давлении 10^{-1} торр сигнал падает до уровня шумов. Немонотонное изменение сигнала при увеличении давления можно объяснить увеличением числа ионов, возникающих в объеме камеры и достигающих зонда. Такое может произойти только вследствие ионизации молекул буферного газа в результате столкновений с ионами факела высокой энергии [34], генерируемыми в процессе абляции мишени, а также в результате ионизации в области двойного слоя [43]. При достижении давления 10^{-4} торр длина свободного пробега ионов становится меньше расстояния до зонда и число столкновений резко возрастает. Так как энергия некоторой части ионов в плазме факела превышает потенциал ионизации гелия, одновременно с ростом числа столкновений и в результате ионизации в области двойного слоя растет и число ионов, достигающих зонда. При дальнейшем повышении давления преобладает механизм рассеяния ионов на молекулах газа, что приводит к снижению амплитуды зондового сигнала до нуля. Аналогичный бесстолкновительный режим разлета факела при давлении до 10^{-4} торр наблюдается в атмосферах аргона и ксенона. Для азота такой режим разлета факела сохраняется до более высокого, чем в других газах, давления в диапазоне от 10^{-6} до 2×10^{-4} торр.

На ВПК зондового сигнала в атмосфере Ar в отличие от ВПК в атмосфере He наблюдается довольно интенсивный сигнал медленно летящих ионов (рис. 3). При этом пик ионов с высокой энергией четко отделен от растянутого пика медленных ионов. ВПК в

Таблица 1. Газокинетические параметры молекул буферных газов He, Ar, Xe, N_2, энергия ионизации, задержка сигнала и давление в максимуме ВПК для этих буферных газов

Молекула	d, 10^{-8} см	M, а.е.м.	Энергия ионизации, эВ	Задержка в максимуме, мкс	Давление в максимуме, торр
He	2.15	4.0	24.58	50	$2\cdot10^{-2}$
Ar	3.58	39.9	15.75	36	$2\cdot10^{-2}$
Xe	4.36	131.3	12.13	31	$(3–4)\cdot10^{-3}$
N_2	3.70	28.0	14.54	34	$(6–8)\cdot10^{-3}$

Примечание. d и M – диаметр и масса молекул газов.

других использованных нами буферных газах (в гелии, ксеноне, азоте) плавно спадают во времени. Обращает на себя внимание наличие отрицательных выбросов на графиках ВПК в начале развертки в атмосфере всех буферных газов. Это связано с наличием в факеле электронов, энергия которых превышает потенциал зонда [45]. При осаждении на зонд они дают отрицательный всплеск тока. Непосредственно за отрицательным выбросом наблюдается короткий положительный импульс, который можно связать с выбиванием вторичных электронов с поверхности зонда [46]. Снижение амплитуды пика в начале развертки с ростом давления He и других буферных газов вызвано снижением температуры электронного газа с увеличением давления буферного газа. В то же время максимальная амплитуда ВПК зондового сигнала немонотонно зависит от давления буферного газа. Зависимости задержки между импульсом абляции мишени и началом импульса времяпролетного сигнала от давления буферного газа в камере для разных газов различаются (рис. 4б). Обращает на себя внимание, что задержка сигнала зонда не зависит от давления гелия вплоть до 10^{-2} торр, после которого амплитуда зондовой ВПК начинает резко падать (рис. 4а), а задержка увеличивается почти на порядок. В то же время с увеличением давления от 10^{-4} до 10^{-2} торр амплитуда сигнала растет, а задержка его прихода на зонд остается неизменной. Это говорит о том, что при столкновениях ионов факела с атомами гелия последние не только ионизуются (амплитуда сигнала растет с ростом давления), но и приобретают скорость, равную скорости ионов факела (квазинеупругий удар). Аналогичная зависимость наблюдается и для аргона. Вплоть до давления аргона 2×10^{-2} торр задержка сигнала зонда слабо от него зависит, а при дальнейшем увеличении давления начинает возрастать (рис. 4б). В отличие от He и Ar для Xe задержка не зависит от давления до 10^{-4} торр, в диапазоне от 10^{-4} до 1×10^{-2} торр логарифмически растет при увеличении давления (линейная зависимость) и экспоненциально растет при дальнейшем его увеличении. Как и в случае гелия, до 10^{-4} торр амплитуда сигнала зондовой ВПК от давления N_2 в камере не меняется (рис. 4а). При дальнейшем увеличении давления амплитуда сигнала растет, достигая максимума при ~ 8×10^{-3} торр. Затем амплитуда сигнала резко падает до 2×10^{-2} торр и потом медленно снижается. Зависимость задержки между лазерным импульсом абляции мишени и началом импульса зондового сигнала от давления в случае азота начинает проявляться только при давлении порядка 10^{-1} торр (рис. 4б). Здесь наблюдается слабый рост величины задержки до давления ~ 2×10^{-4} торр, после чего начинается резкий рост. В отличие от задержек в атмосфере благородных газов задержка прихода максимума сигнала в азоте демонстрирует немонотонную зависимость от давления. В диапазоне давлений от 10^{-2} до 10^{-1} торр наблюдается провал со снижением задержки от 15 до 7 мкс, что характерно для бесстолкновительного режима в диапазоне давлений ниже 2×10^{-4} торр. Это объясняется резонансной по массе эффективностью рассеяния кремния в азоте, а также различным сечением рассеяния и, как следствие, разделением рассеяния кремния и марганца по участкам давления. Интервал давлений от 2×10^{-4} до ~ 3×10^{-2} торр определяет интенсивное угловое рассеяние ионов кремния (их меньше

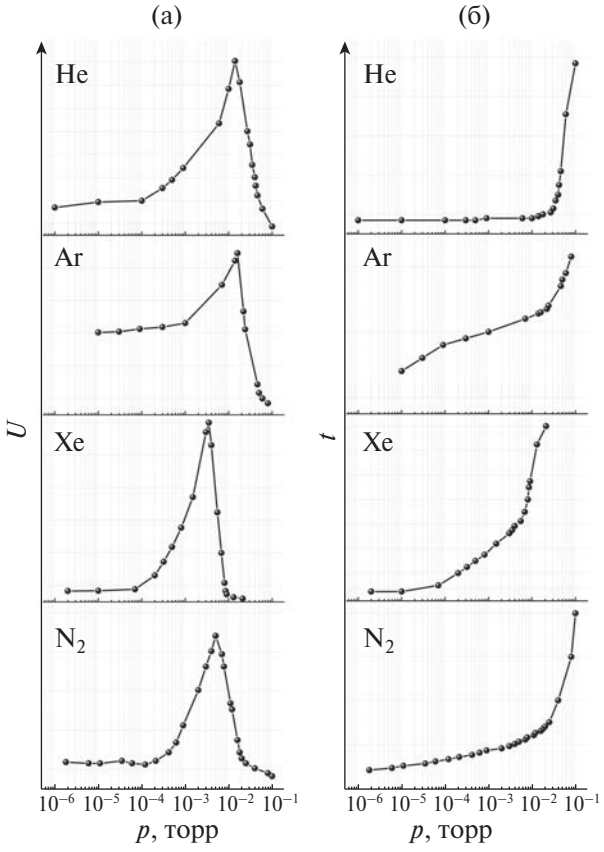


Рис. 4. Зависимости амплитуды зондовой ВПК (а) и задержки между импульсом абляции мишени и началом сигнала на ВПК(б) от давления He, Ar, Xe и N_2.

попадает на зонд), а рассеяние ионов марганца происходит в интервале от ~ 3×10^{-2} до ~ 2×10^{-1} торр. По мере снижения концентрации кремния в центральной части факела и обогащения ее ионами марганца величина задержки уменьшается. Длина свободного пробега ионов марганца больше, поэтому рассеяние ионов марганца начинается при давлении ~8×10^{-2} торр и растет вплоть до 4×10^{-1} торр.

Эффективность ионизации зависит от давления буферного газа и сечения ионизации. Более высокое давление в максимуме ВПК указывает на большую длину свободного пробега в данном буферном газе. Из рис. 4а видно, что наименьшее давление в максимуме ВПК у ксенона, а максимальное – у гелия и аргона. Это коррелирует с массой и величиной диаметра молекул буферного газа (табл. 1). В литературе имеются экспериментальные исследования, в которых об-

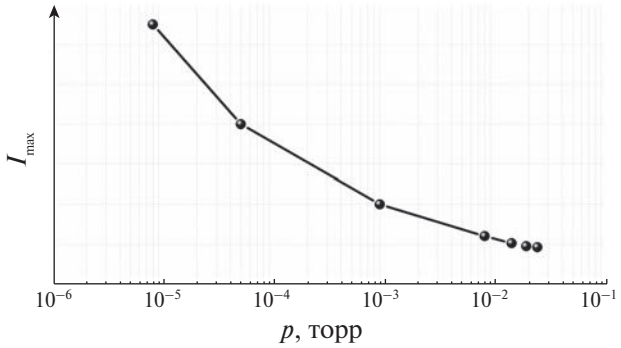


Рис. 5. Амплитуда ферромагнитного резонанса при комнатной температуре для пленок $Si_{1-x}Mn_x$ (x ~ 0.5), полученных при различных давлениях аргона.

наружена корреляция между составом и динамикой плазмы и свойствами облучаемых мишеней. Выявлена четкая зависимость некоторых параметров плазмы от температуры плавления, атомной массы или электропроводности материала [28, 47–52]. Сопоставлена температура ядра плазмы с температурой плавления и атомной массой мишеней и проведены другие корреляции между свойствами мишени и характеристиками плазмы факела [34].

Мы наблюдали корреляцию между энергией ионизации частиц буферного газа и кинетической энергией частиц, попадающих на зонд, по задержке прихода максимума сигнала. Чем выше потенциал ионизации, тем больше задержка прихода максимума (табл. 1). Это указывает на то, что ионы факела теряют часть кинетической энергии на ионизацию буферного газа, а время прихода максимума ВПК определяет остаток кинетической энергии. При этом, как отмечалось выше, скорость частиц после столкновения и ионизации остается одинаковой и для ионов факела, и для ионов частиц буферного газа.

Таким образом, изменяя давление буферного газа в камере можно плавно менять скорость, а следовательно, энергию частиц факела и свойства получаемых пленок. Наиболее плавно позволяют менять энергию частиц буферные газы аргон и азот. Однако молекулы азота могут реагировать с частицами Si и Mn в возбужденном или ионизированном состоянии и проникать в растущую пленку. По этой причине мы не использовали азот при росте пленок.

В качестве примера влияния давления буферного газа на ферромагнитные свойства тонких пленок $Si_{1-x}Mn_x$ получена серия пленок в диапазоне давлений аргона от 8×10^{-6} до 2.4×10^{-2} торр при плотности энергии на мишени 10 Дж/см^2 на подложках *c*-сапфира. На рис. 5 показана зависимость максимумов амплитуд линий ферромагнитного резонанса от давления аргона. Наиболее интенсивный пик поглощения демонстрирует образец, полученный при давлении аргона 8×10^{-6} торр. С ростом давления амплитуда сигнала ферромагнитного резонанса снижается. Мы предполагаем, что увеличение давления буферного газа в напылительной камере уменьшает энергию осаждаемых частиц, что в свою очередь сказывается на ферромагнитных свойствах тонких пленок $Si_{1-x}Mn_x$ и на величине ферромагнитного резонанса. Ранее мы исследовали зависимость ферромагнитных свойств тонких пленок $Si_{1-x}Mn_x$ от плотности энергии на мишени в вакууме [21, 22]. Полученные здесь результаты подтверждают предыдущие: при снижении энергии частиц факела в результате повышения давления буферного газа ферромагнетизм тонких пленок $Si_{1-x}Mn_x$ уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены ВПК зондового сигнала при абляции мишени SiMn, синтезированной в условиях вакуума. Проведены исследования динамики лазерного факела в разных газах (He, Xe, Ar, N_2) и в широком диапазоне давлений (от 10^{-6} до 4×10^{-1} торр). Существуют как минимум два механизма ионизации частиц буферного газа: ионизация при столкновениях с ионами факела и ионизация в двойном слое на фронте плазменного факела. Определен диапазон давлений буферного газа, при котором происходит эффективная ионизация частиц в двойном слое на фронте плазменного факела. В таком случае с ростом давления амплитуда сигнала увеличивается, а задержка сигнала постоянна. При увеличении давления возрастает и количество столкновений частиц буферного газа с ионами факела. Энергия некоторой части ионов в плазме факела превышает потенциал ионизации частиц буферного газа, поэтому с ростом давления растет и число ионов, достигающих зонда, при этом растут амплитуда и задержка прихода зондового сигнала. При повышении давления буферного газа длина свободного пробега уменьшается и преобладает механизм рассеяния ионов на молекулах газа, что приводит к спаду амплитуды зондового сигнала до нуля. С увеличением давления буферного газа в камере положение пика зондового сигнала сдвигается в область меньших энергий, что позволяет управлять энергетическим спектром осаждаемых частиц.

Полученные результаты говорят о том, что, варьируя давление буферного газа в камере, можно плавно изменять энергию частиц факела. Наиболее ярко это проявляется в случае азота и аргона. Так, изменение давления аргона почти на четыре порядка изменяет задержку прихода максимума сигнала с 7 до 8.5 мкс. Величина задержки однозначно связана со средним значением энергии частиц факела, а характер зависимостей задержки и амплитуды зондового сигнала от давления буферного газа говорит о том, что на процесс осаждения влияют как давление, так и вид инертного газа. Подбор оптимального значения энергии ионов в факеле позволяет выбрать необходимые условия осаждения пленок.

Полученные в работе результаты подтверждают возможность плавного управления энергией частиц в процессе ИЛО за счет напуска в вакуумную камеру буферного газа необходимого давления, что крайне важно для синтеза тонких пленок с нужными свойствами и с контролируемой скоростью роста. Установлена зависимость ферромагнитных свойств пленок Mn_xSi_{1-x} ($x \sim 0.5$) от давления аргона.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lowndes D., Geohegan D., Puretzky A., Norton D., Rouleau C.* Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition // Science. 1996. V. 273. P. 898–903. http://www.jstor.org/stable/2891510
2. *Максимов Р.Н.*, *Платонов В.В.*, *Осипов В.В.*, *Карагедов Г.Р.*, *Юровских А.С.*, *Спирина А.В.*, *Шитов В.А.* Свойства наночастиц оксида тербия, синтезированных методом лазерной абляции в восстановительной среде // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 2. С. 176–184. https://doi.org/10.31857/S0002337X23020112
3. *Kwok H.S., Kim H.S., Kim D.H., Shen W.P., Sun X.W., Xiao R.F.* Correlation between Plasma Dynamics and Thin Film Properties in Pulsed Laser Deposition // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 109–110. P. 595–600. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00640-X
4. *Roy R.A., Catania P., Saenger K.L., Cuomo J.J., Rossy R.L.* Role of Energetic Atoms and Ions in Ta Films Grown by Different Physical Vapor Deposition Methods // J. Vac. Sci. Technol. B. 1993. V. 11. № 5. P. 1921–1927. https://doi.org/10.1116/1.586523
5. *Новодворский О.А., Паршина Л.С., Храмова О.Д., Михалевский В.А., Щербачев К.Д., Панченко В.Я.* Влияние условий импульсного лазерного осаждения на структурные, электрические и оптические свойства тонких пленок VO_2 // ФТП. 2015. Т. 49. № 5. С. 577–583. https://doi.org/10.1134/S1063782615050188
6. *Fluri A., Pergolesi D., Roddatis V., Wokaun A., Lippert T.* In Situ Stress Observation in Oxide Films and How Tensile Stress Influences Oxygen Ion Conduction // Nat. Commun. 2016. V. 7. P. 10692. https://doi.org/10.1038/ncomms10692
7. *Lunney J.G., Jordan R.* Pulsed Laser Ablation of Metals // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 127–129. P. 941–946. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00770-8
8. *Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Filippova E.O., Wenzel C., Bartha J.W.* Energy Distribution of Ions in Plasma Formed by Laser Ablation of Metallic Nb and Ta Targets // Opt. Lasers Eng. 2000. V. 32. P. 449–457. https://doi.org/10.1016/S0143-8166(00)00013-0
9. *Canulescu S., Dobeli M., Yao X., Lippert T., Amoruso S., Schou J.* Nonstoichiometric Transfer During Laser Ablation of Metal Alloys // Phys. Rev. Mater. 2017. V. 1. P. 73402. https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.1.073402
10. *Новодворский О.А., Храмова О.Д., Филиппова Е.О., Сагдеев Р.Я., Шевелев А.К., Барта И.В., Венцель К.* Исследование характеристик лазерного факела по эмиссионным спектрам при лазерной абляции металлических мишеней из ниобия и тантала в вакууме // Изв. АН. Сер. физ. 2002. Т. 66. № 6. С. 935–938.
11. *Буримов В.Н., Жерихин А.Н., Попков В.Л.* Скоростное распределение ионов Ba^+ в плазме, возникающей при лазерной абляции высокотемпературной сверхпроводящей мишени // Квантовая электроника. 1995. Т. 22. № 11. С. 1096-1098. https://doi.org/10.1070/QE1995v025n11ABEH000533
12. *Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В.* Динамика импульсной лазерной абляции золота в вакууме в режимах синтеза наноструктурных пленок // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 8. С. 45–52. https://doi.org/10.1134/S1063785016040258
13. *Dyer P.E., Greenough R.D., Issa A., Key P.H.* Spectroscopic and Ion Probe Measurements of KrF Laser Ablated Y-Ba-Ci-O Bulk Samples // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. № 6. P. 534–536. https://doi.org/10.1063/1.100628
14. *Novodvorsky O.A., Khramova O.D., Wenzel C., Bartha J.W., Filippova E.O.* Characterization of Erosion Plume after Ablation of Copper and Tantalum Targets by Excimer Laser Irradiation // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. № 5. P. 3612–3625. https://doi.org/10.1063/1.1594274
15. *Ramana C.V., Smith R.J., Hussain O.M., Julien C.M.* On the Growth Mechanism of Pulsed-Laser Deposited Vanadium Oxide Thin Films // Mater. Sci. Eng. B. 2004. V. 111. P. 218–225. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.04.017
16. *Giuffredi G., Mezzetti A., Perego A., Mazzolini P., Prato M., Fumagalli F., Lin Y., Liu C., Ivanov I.N., Belianinov A., Colombo M., Divitini G., Ducati C., Duscher G., Puretzky A.A., Geohegan D.B., Fonzo F.D.* Non-Equilibrium Synthesis of Highly Active Nanostructured, Oxygen-Incorporated Amorphous Molybdenum Sulfide HER

Electrocatalyst // Small. 2020. V. 16. № 44. P. 2004047. https://doi.org/10.1002/smll.202004047

17. *Wang R., Sun P., Wang H., Wang X.* Pulsed Laser Deposition of Amorphous Molybdenum Disulfide Films for Efficient Hydrogen Evolution Reaction // Electrochim. Acta. 2017. V. 258. P. 876–882. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.138
18. *Hsieh Y.L., Kau L.H., Huang H.J., Lee C.C., Fuh Y.K., Li T.T.* In Situ Plasma Monitoring of PECVD nc-Si:H Films and the Influence of Dilution Ratio on Structural Evolution // Coatings. 2018. V. 8. № 7. P. 238. https://doi.org/10.3390/coatings8070238
19. *Donnelly T., Lunney J.G., Amoruso S., Bruzzese R., Wang X., Ni X.* Dynamics of the Plumes Produced by Ultrafast Laser Ablation of Metals // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 043309. https://doi.org/10.1063/1.3475149

Паршина Л.С., Храмова О.Д., Новодворский О.А., Петухов И.А., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Лотин А.А., Щербачев К.Д., Панченко В.Я. Влияние энергии факела на характеристики пленок SnO_2:Sb при использовании бескапельного метода ИЛО // Вычислительные нанотехнологии. 2014. Т. 1. С. 62–67.

20. *Novodvorsky O.A., Parshina L.S., Khramova O.D., Gusev D.S., Drovosekov A.B., Barkalova A.S., Mikhalevsky V.A., Cherebilo E.A., Rylkov V.V.* Laser Synthesis of Thin Mn_xSi_{1-x} Films (x ~ 0.5) on c- and r-Al_2O_3 Substrates at Different Laser Energy Densities at the Target // Chaos Solit. Fractals. 2021. V. 142. P. 110457. https://doi.org/10.1016/j.chaos.2020.110457

21. *Паршина Л.С., Дровосеков А.Б., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Гусев Д.С., Черебыло Е.А., Баркалова А.С., Черноглазов К.Ю., Веденеев А.С., Рыльков В.В.* Эволюция ферромагнетизма пленок Mn_xSi_{1-x} (x≈0.5), полученных лазерным синтезом на подложках сапфира c- и r- срезов, при изменении плотности энергии лазерного излучения на мишени // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 4. С. 706–713. https://doi.org/10.31857/S0044451020100132

22. *Anisimov S.I., Luk'yanchuk B.S., Luches A.* Three-dimensional Laser Plume Expansion into Vacuum in Hydrodynamic Regime // Appl. Surf. Sci. 1996. V. 96-98. P. 24–32. https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00373-8
23. *Ojeda-G-P A., Schneider C.W., Döbeli M., Lippert T., Wokaun A.* Plasma Plume Dynamics, Rebound, and Recoating of the Ablation Target in Pulsed Laser Deposition // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. P. 135306. https://doi.org/10.1063/1.4979780
24. *Thestrup B., Toftmann B., Schou J., Doggett B., Lunney J.* Ion Dynamics in Laser Ablation Plumes from Selected Metals at 355 nm // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 197-198. P. 175–180. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00321-5
25. *Pan S., Li Q., Xian Z., Su N., Zeng F.* The Effects of Laser Parameters and the Ablation Mechanism in Laser Ablation of C/SiC Composite // Materials. 2019. V. 12. P. 3076. https://doi.org/10.3390/ma12193076
26. *Rodríguez-Hernández P.E., Quiñones-Galván J.G., Meléndez-Lira M., Santos-Cruz J., Contreras-Puente G.G., de Muere Flores F.* Effect of Laser Fluence on Structural and Optical Properties of Cu_xS Films Grown by Pulsed Laser Deposition at Different Wavelengths // Mater. Res. Express. 2020. V. 7. P. 015908. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab663d
27. *Irimiciuc S.A., Hodoroaba B.C., Bulai G., Gurlui S., Craciun V.* Multiple Structure Formation and Molecule Dynamics in Transient Plasmas Generated by Laser Ablation of Graphite // Spectrochim. Acta, Part B. 2020. V. 165. P. 105774. https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105774
28. *Fominski V., Demin M., Fominski D., Romanov R., Goikhman A., Maksimova K.* Comparative Study of the Structure, Composition, and Electrocatalytic Performance of Hydrogen Evolution in $MoS_{x\sim2+\delta}$/Mo and $MoS_{x\sim3+\delta}$ Films Obtained by Pulsed Laser Deposition // Nanomaterials. 2020. V. 10. № 2. P. 201. https://doi.org/10.3390/nano10020201
29. *Nikolaev S.N., Semisalova A.S., Rylkov V.V., Tugushev V.V., Zenkevich A.V., Vasiliev A.L., Pashaev E.M., Chernoglazov K.Yu., Chesnokov Yu.M., Likhachev I.A., Perov N.S., Matveyev Yu.A., Novodvorskii O.A., Kulatov E.T., Bugaev A.S., Wang Y., Zhou S.* Ferromagnetism of Mn_xSi_{1-x}(x ~ 0.5) Films Grown in the Shadow Geometry by Pulsed

Laser Deposition Method // AIP Adv. 2016. V. 6. P. 015020. https://doi.org/10.1063/1.4941357

30. *Dyer P.E., Issa A., Key P.H.* Dynamics of Excimer Laser Ablation of Superconductors in an Oxygen Environment // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. № 2. P. 186–188. https://doi.org/10.1063/1.103979
31. *Shin Y.J., Wang L., Kim Y., Nahm H.H., Lee D., Kim J.R., Yang S.M., Yoon J.G., Chung J.S., Kim M., Chang S.H., Noh T.W.* Oxygen Partial Pressure during Pulsed Laser Deposition: Deterministic Role on Thermodynamic Stability of Atomic Termination Sequence at $SrRuO_3/BaTiO_3$ Interface // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 27305–27312. https://doi.org/10.1021/acsami.7b07813
32. *Novodvorsky O.A., Mikhalevskii V.A., Gusev D.S., Lotin A.A., Parshina L.S., Khramova O.D., Cherebylo E.A.* Time-of-Flight Characteristics of a Laser Torch during Ablation of a MnSi Target in Argon Atmosphere // Tech. Phys. Lett. 2018. V. 44. № 3. P. 271–274. https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.06.45773.17054
33. *Irimiciuc S.A., Chertopalov S., Novotný M., Craciun V., Lancok J.* On the Dynamics of Transient Plasmas Generated by Nanosecond Laser Ablation of Several Metals // Materials. 2021. V. 14. P. 7336. https://doi.org/10.3390/ma14237336
34. *Schou J.* Physical Aspects of the Pulsed Laser Deposition Technique: The Stoichiometric Transfer of Material from Target to Film // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 5191–5198. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.10.101
35. *You L., Chua N.T., Yao K., Chen L., Wang J.* Influence of Oxygen Pressure on the Ferroelectric Properties of Epitaxial $BiFeO_3$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 024105. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.024105
36. *Horwitvitz J.S., Grabowski K.S., Chrisey D.B., Leuchtnera R.E.* In Situ Deposition of Epitaxial $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition // Appl. Phys. Lett. 1991. V. 59. P. 1565–1567. https://doi.org/10.1063/1.106284
37. *Рыльков В.В., Николаев С.Н., Черноглазов К.Ю., Аронзон Б.А., Маслаков К.И., Тугушев В.В., Кулатов Э., Лихачев И.А., Пашаев Э.М., Семисалова А.С., Перов Н.С., Грановский А.Б., Новодворский О.А., Храмова О.Д., Хайдуков Е.В., Панченко В.Я.* Высокотемпературный ферромагнетизм нестехиометрических сплавов $Si_{1-x}Mn_x$ ($x \approx 0.5$) // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 96. № 4. С. 272–280. https://doi.org/10.1134/S0021364012160114
38. *Rylkov V.V., Gan'shina E.A., Novodvorskii O.A., Nikolaev S.N., Novikov A.I., Kulatov E.T., Tugushev V.V., Granovskii A.B., Panchenko V.Ya.* Defect-Induced High-Temperature Ferromagnetism in $Si_{1-x}Mn_x$ ($x = 0.52–0.55$) Alloys // Europhys. Lett. 2013. V. 103. № 5. P. 57014. https://doi.org/10.1209/0295-5075/103/57014
39. *Chernoglazov K.Yu., Nikolaev S.N., Rylkov V.V., Semisalova A.S., Zenkevich A.V., Tugushev V.V., Vasil'ev A.L., Chesnokov Yu.M., Pashaev E.M., Matveev Yu.A., Granovskii A.B., Novodvorskii O.A., Vedeneev A.S., Bugaev A.S., Drachenko O., Zhou S.* Anomalous Hall Effect in Polycrystalline Mn_xSi_{1-x} ($x \approx 0.5$) Films with the Self-Organized Distribution of Crystallites over Their Shapes and Sizes // JETP Lett. 2016. V. 103. P. 476–483. https://doi.org/10.1134/S0021364016070055
40. *Канулеску С., Пападопулу Э.Л., Англос Д., Липперт Т., Шнайдер К.В., Вокаун А.* Механизмы расширения лазерного факела при абляции $LiMn_2O_4$ // Журн. прикл. физики. 2009. Т. 105. № 6. С. 063107. https://doi.org/10.1063/1.3095687
41. *Смирнов Б.М.* Введение в физику плазмы. М.: Наука, 1982. 224 с.
42. *Морозов А.И.* Введение в плазмодинамику. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 616 с.
43. *Doggett B., Lunney J.G.* Langmuir Probe Characterization of Laser Ablation Plasmas // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 033306. https://doi.org/10.1063/1.3056131
44. *Novodvorsky O.A., Wenzel C., Bartha J.W., Khramova O.D., Filippova E.O.* The Electron Temperature Distribution of Laser Erosion Plume after Ablation of a Tantalum Target with Excimer Laser in Vacuum // Opt. Lasers Eng. 2001. V. 36. № 3. P. 303–311. https://doi.org/10.1016/S0143-8166(01)00043-4
45. *Демидов В.И., Колоколов Н.Б., Кудрявцев А.А.* Зондовые методы исследования низкотем-

пературной плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1996. 235 с.

46. *Anoop K.K., Harilal S.S., Philip R., Bruzzese R., Amoruso S.* Laser Fluence Dependence on Emission Dynamics of Ultrafast Laser Induced Copper Plasma // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 185901. https://doi.org/10.1063/1.4967313

47. *Ni K., Anoop K.K., Bianco M., Amoruso S., Wang X., Li T., Hu M., Song Z.* Ion Dynamics in Ultrafast Laser Ablation of Copper Target // Chin. Opt. Lett. 2013. V. 11. P. 093201. https://doi.org/10.3788/COL201311.093201

48. *Irimiciuc S.A., Gurlui S., Bulai G., Nica P., Agop M., Focsa C.* Langmuir Probe Investigation of Transient Plasmas Generated by Femtosecond Laser Ablation of Several Metals: Influence of the Target Physical Properties on the Plume Dynamics // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 417. P. 108–118. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.03.055

49. *Irimiciuc S.A., Chertopalov S., Lancok J., Craciun V.* Langmuir Probe Technique for Plasma Characterization During Pulsed Laser Deposition Process // Coatings. 2021. V. 11. P. 762. https://doi.org/10.3390/coatings11070762

50. *Irimiciuc S.A., Novonty M., Fitl P., Bulir J., More-Chevalier J., Fekete L., Hruska P., Chertopalov S., Vrnata M., Lancok J.* In Situ Monitoring of Electrical Resistivity and Plasma during Pulsed Laser Deposition Growth of Ultra-Thin Silver Films // J. Appl. Phys. 2021. V. 130. P. 085301. https://doi.org/10.1063/5.0057317

51. *Irimiciuc S.A., Chertopalov S., Bulir J., Fekete L., Vondracek M., Novotny M., Craciun V., Lancok J.* In Situ Optical and Electrical Analysis of Transient Plasmas Generated by ns-Laser Ablation for Ag Nanostructured Film Production // Vacuum. 2021. V. 193. P. 110528. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110528