

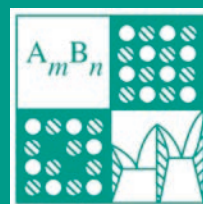
Том 59, Номер 5

ISSN 0002-337X

Май 2023



# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ



[www.sciencejournals.ru](http://www.sciencejournals.ru)



# СОДЕРЖАНИЕ

Том 59, номер 5, 2023

Синтез карбида титана в дуговом реакторе при атмосферном давлении <i>А. А. Гумовская, В. В. Шеховцов, А. Я. Пак, Р. Д. Герасимов, О. Г. Волокитин, Г. Я. Мамонтов</i>	475
Особенности кинетики и механизма гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида $\text{Cr}_2\text{Ta}$ <i>А. М. Гурьянов, С. Н. Юдин, А. В. Касимцев, С. С. Володько, И. А. Алимов, Е. В. Евстратов</i>	481
Анодное поведение и окисление сплава $\text{Zn}_{22}\text{Al}$ , легированного таллием <i>Дж. Х. Шарипов, Ф. А. Алиев, И. Н. Ганиев, З. Р. Обидов</i>	494
Восстановление оксидных соединений тантала парами кальция <i>В. М. Орлов, М. В. Крыжанов</i>	501
Тонкопленочные оксидные материалы для детектирования озона в режиме термомодуляции <i>С. В. Рябцев, Н. Ю. Обвинцева, Д. А. А. Гхариб, А. А. К. Аль-Хабиб, А. В. Шапошник, С. Ю. Турищев, Э. П. Домашевская</i>	508
Фазовые равновесия в системе $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ <i>Я. А. Дибиров, Э. Г. Искендеров, С. И. Исаков</i>	515
Экспериментальное изучение двойной системы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ <i>И. И. Преображенский, Я. Ю. Филиппов, П. В. Евдокимов, В. И. Путляев</i>	521
Теплопроводность монокристаллов твердых растворов системы $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2\text{--YbF}_3$ <i>П. А. Попов, А. А. Круговых, В. А. Конюшкин, А. Н. Накладов, С. Н. Ушаков, М. А. Усламина, К. Н. Нищев, С. В. Кузнецов, П. П. Федоров</i>	529
Молекулярный и элементный состав примесей в особо чистом селене <i>А. Ю. Созин, И. В. Скрипачев, Г. Е. Снопатин, И. И. Евдокимов, М. Ф. Чурбанов</i>	534
Примесное поглощение ионами меди(II) в висмутсодержащем теллуридно-цинкатном стекле <i>М. В. Краснов, О. А. Замятин</i>	540
Структурные изменения в керамике $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ в процессе высокотемпературного изостатического прессования <i>А. А. Дунаев, С. Б. Еронько, Б. А. Игнатенков, А. И. Маркова, М. В. Нарыкова, П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, А. Е. Чмель</i>	548
Синтез и свойства прозрачной керамики ИАГ:Nd, модифицированной оксидом скандия <i>Т. Ю. Коломиец, Г. Б. Тельнова, А. А. Ашмарин, К. А. Солнцев</i>	552
Электроимпульсное плазменное спекание ультрамелкозернистой керамики $\text{WC--ZrO}_2$ <i>Е. А. Ланцев, А. В. Нохрин, М. С. Болдин, К. Е. Сметанина, Ю. В. Благовещенский, Н. В. Исаева, А. А. Мурашов, В. Н. Чувильдеев, А. В. Терентьев, Н. Ю. Табачкова</i>	559
Взаимопревращение $\text{Nd}^{3+}$ -центров в кристаллах $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ при восстановительной термообработке и облучении <i>М. Х. Ашуров, И. Нуритдинов, З. У. Эсанов, Х. М. Мажидов</i>	567
Синтез и исследование люминофора $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ шеелитоподобной структуры <i>Н. М. Кожевникова</i>	572
Применение метода акустической эмиссии для изучения процессов сольватации неорганических соединений <i>Д. М. Кузнецов, В. Л. Гапонов, Н. П. Шабельская</i>	580
Поправка	586



УДК 66.091.3,533.9

## СИНТЕЗ КАРБИДА ТИТАНА В ДУГОВОМ РЕАКТОРЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

© 2023 г. А. А. Гумовская<sup>1, 2, \*</sup>, В. В. Шеховцов<sup>1</sup>, А. Я. Пак<sup>2</sup>, Р. Д. Герасимов<sup>1, 2</sup>,  
О. Г. Волокитин<sup>1</sup>, Г. Я. Мамонтов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Соляная пл., 2, Томск, 634003 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
пр. Ленина, 30, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: aag109@tpu.ru

Поступила в редакцию 03.11.2022 г.

После доработки 26.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Выполнен синтез карбида титана в дуговом реакторе атмосферного давления при воздействии плазменной струи на шихту стехиометрического состава Ti : C ~ 1 : 1.05. Установлены зависимости фазового состава синтезируемого порошка TiC от продолжительности нахождения шихты под воздействием потока термической плазмы, а также от силы тока в диапазоне 40–120 А, подаваемого на электродуговой плазмотрон. Полученные при оптимальном режиме синтеза порошки характеризуются кубической фазой карбида титана, фракционный состав представлен полидисперсными частицами с ярко выраженными агломератами размером порядка 50–100 мкм; при этом поверхность агломератов представлена уплотненной коркой с перфорацией (диаметр пор не превышает 2 мкм).

**Ключевые слова:** карбид титана, плазменный реактор, плазмотрон, безвакуумный метод, дисперсный порошок

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050044, **EDN:** QFIDNB

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы карбиды металлов все чаще используют в качестве замены привычных материалов во многих областях промышленности. Карбид титана TiC – тугоплавкий (температура плавления 3200°C), сверхтвердый (твердость 32 ГПа), жаропрочный, каталитически активный, химически инертный, коррозионно- и износостойкий материал [1]. Его используют при изготовлении селективных газовых фильтров для улавливания углекислого газа, для создания конденсаторов с высокой плотностью энергии, в датчиках газа, фотокатализе, для создания функциональной и конструкционной керамики [2–8]. Получают TiC такими методами, как карботермическое восстановление, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, электровзрыв проводников, методы лазерной абляции, плазменные методы [4–6, 9–11]. Как правило, все методы предусматривают наличие газовой или жидкой защитной инертной среды, что позволяет защитить шихту и продукт синтеза от окисления кислородом воздуха. В данной работе эксперименты выполнены в атмосфере азота.

Целью данной работы является синтез порошка карбида титана в дуговом реакторе при атмосферном давлении; выявление параметрических характеристик процесса, влияющих на фазовый состав и морфологию частиц синтезируемого порошкового материала.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья использовались порошок титана (чистота  $\geq 99.9\%$ , средний размер частиц  $\leq 10$  мкм (Rare Metals corp., Russia)) и субмикронного углерода (чистота  $\geq 99.0\%$ , средний размер частиц  $\leq 1$  мкм (Hi-tech Carbon Co, China)). Для экспериментов готовилась эквимольная смесь, которая смешивалась в шаровой мельнице (Mill 8000M Horiba Scientific) в течение 30 мин с использованием размольного стакана и мелющих тел (шаров) из диоксида циркония.

Экспериментальные исследования проводились на оригинальном дуговом реакторе, предназначенном для нагрева, плавления, испарения и конденсации материалов (жидких, твердых и смесей на их основе) различного химического состава [12]. Дуговой реактор содержит: генератор

термической плазмы с вынесенным разрядом (плазмотрон ВПР-410), водоохлаждаемую камеру объемом  $7 \times 10^{-3} \text{ м}^3$ , систему подачи плазмообразующего газа (баллон азота, ротаметр ZYIA 2–10 л/мин); газоанализатор “Тест-1”. Принцип действия реактора основан на генерации потока термической плазмы между плазменным генератором, который выступает катодным узлом, и графитовым тиглем, являющимся анодным узлом, в который закладывается шихта. Объем графитового тигля составляет  $1.2 \times 10^{-5} \text{ м}^3$ . Для исключения формирования оксидной фазы на первом (подготовительном) этапе проводится закачка азота в рабочую зону реактора, контроль газовой среды осуществляется газоанализатором “Тест-1”. Затем осуществляется запуск плазмотрона с заданными параметрами (сила тока, расход плазмообразующего газа). Для исключения выдувания шихты из графитового тигля прессованную графитовую бумагу толщиной 2 мм устанавливали поверх засыпанной шихты в графитовый тигель. Во всех экспериментах масса шихты составляла 0.5 г.

В табл. 1 представлены параметры работы дугового реактора при синтезе карбида титана (сила тока  $I$ , напряжение  $U$ , мощность  $P$ , температура  $T$  внешней стенки графитового тигля на момент отключения плазмотрона). Расход плазмообразующего газа – азота – во всех экспериментах состав-

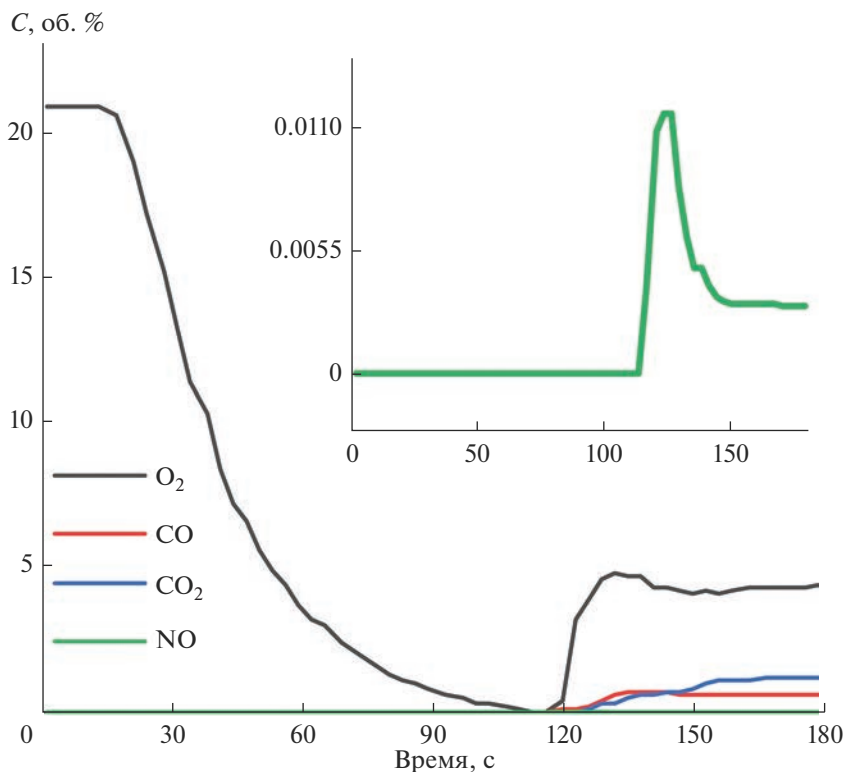
**Таблица 1.** Режимы работы дугового реактора

Режим	$I$ , А	$U$ , В	$P$ , кВт	$T$ , К
1	40	147	5.9	1675
2	60	140	8.4	1751
3	80	120	9.6	1823
4	100	110	11.0	1912

лял 0.4 г/с. В качестве варьируемых параметров выбраны: сила тока 40–100 А, время теплового воздействия 10–30 с. На каждую конфигурацию проводилось по три эксперимента для набора статистических данных.

Состав газовой фазы является одним из важных параметров в зоне синтеза карбида титана, т.к. основа рассматриваемого метода – отсутствие вакуума. На рис. 1 представлен состав газовой среды в рабочем объеме реактора при синтезе карбида титана (режим 4, табл. 1). В данной работе степень диссоциации  $x_d$  и ионизации  $x_j$  плазмообразующего газа, а также влияние этих параметров на синтез карбида титана не учитывали. Стоит отметить, что степень  $x_d$  и  $x_j$  азота при рассматриваемых температурах (плазменная струя  $\sim 10000 \text{ К}$ ) не превышает  $\leq 0.1$ .

Как следует из рис. 1, для полной продувки дугового реактора требуется  $\sim 110 \text{ с}$ , концентрация



**Рис. 1.** Состав газовой среды в рабочем объеме дугового реактора (режим 4, табл. 1).

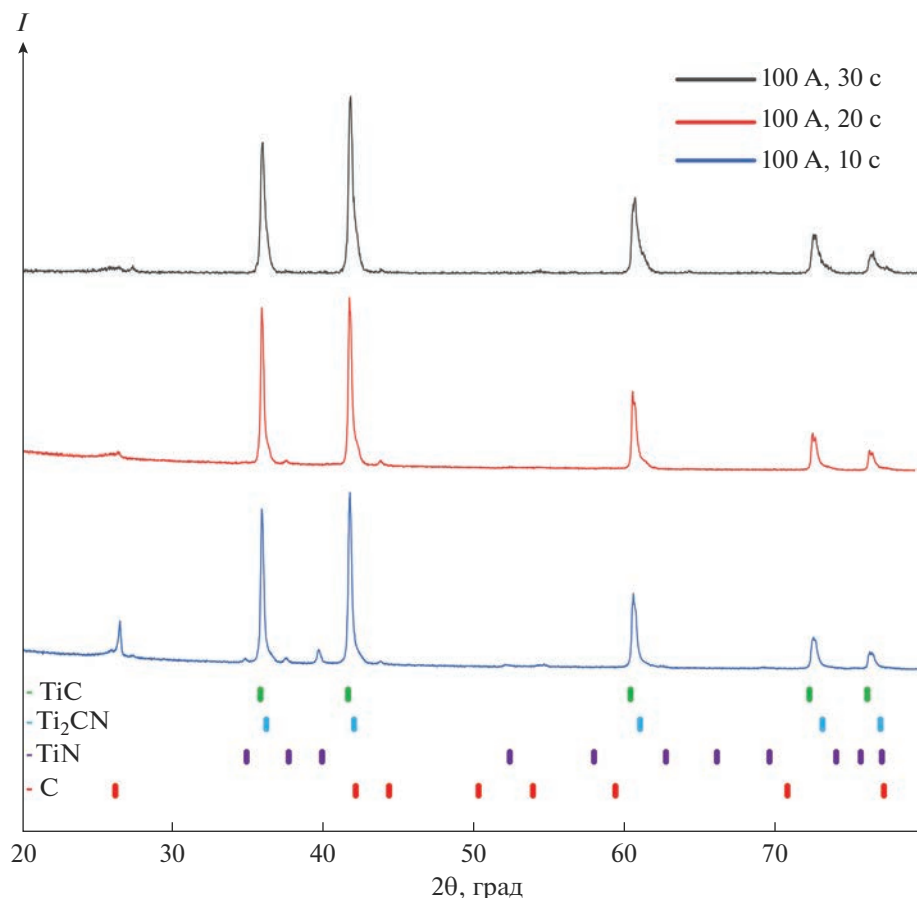


Рис. 2. Типичные картины рентгеновской дифракции порошков, полученных при варьировании времени плазменного воздействия от 10 до 30 с.

кислорода стремится к нулю. При запуске электродугового плазматрона в зоне реакции образуется до 5 об. %  $O_2$ . Также присутствуют следы  $NO$  и  $CO$  (до 0.7 об. %), которые переходят в диоксид углерода (до 1.2 об. %).

Синтезированные продукты исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000s,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ , стандартное программное обеспечение Shimadzu); сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп Tescan Vega 3 SBU, оснащенный приставкой Oxford X-Max 50 с Si/Li-энергодисперсионным кристаллическим детектором); просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп JEOL JEM 2100F). Пробоподготовка осуществлялась по стандартным общеизвестным методикам.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии синтезированных порошков при различном времени воздействия плазмы дугового разряда на шихту. Сила тока оставалась постоянной и составляла 100 А. По данным рент-

генофазового анализа было выявлено, что во всех продуктах синтеза доминирует фаза карбида титана ( $TiC$ ), однако в незначительном количестве имеются фазы карбонитрида титана ( $Ti_2CN$ ), нитрида титана ( $TiN$ ) и непрореагировавшего углерода ( $C$ ). Параметр решетки фазы карбида титана составил  $\sim 4.314 \text{ \AA}$ .

По дифрактограммам заметна тенденция к уменьшению интенсивности дифракционных максимумов примесных фаз в продукте синтеза при увеличении времени воздействия плазмы на шихту. Наличие примесей обусловлено нехваткой подведенной тепловой энергии в единицу времени  $Q = \tau IU$ , где  $\tau$  – время воздействия на шихту,  $I$  – сила тока,  $U$  – напряжение. При рассматриваемом режиме работы электродугового плазматрона количество  $Q$  варьируется от 120 до 360 кДж. Таким образом, недостаточное количество тепловой энергии приводит к образованию нитрида и карбонитрида титана в синтезируемом продукте. Аналогичная ситуация наблюдается при изменении силы тока, но при постоянном времени (20 с) плазменного воздействия (рис. 3). С увеличением мощности плазматрона степень

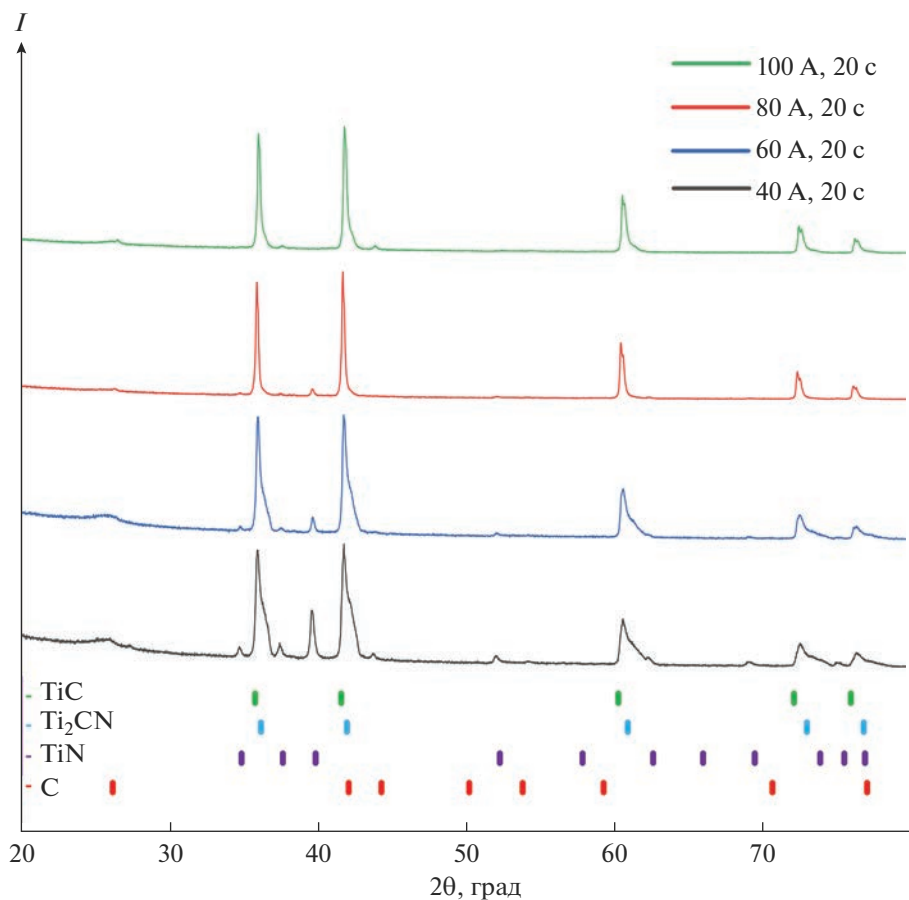


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы порошков, полученных при изменении силы тока от 40 до 100 А.

ионизации газовой среды увеличивается, продуктом синтеза является карбид титана с минимальным количеством примесных фаз (рис. 3). Межплоскостное расстояние в кристаллической решетке фазы карбида титана составило  $\sim 4.315 \text{ \AA}$ .

На рис. 4а представлено ПЭМ-изображение порошка карбида титана, полученного при режиме 4 (табл. 1) и времени плазменного воздействия 20 с. В продуктах синтеза идентифицируется углеродная матрица с частицами карбида титана размерами от десятков до сотен нанометров. В области 1 объект идентифицируется как карбид титана с кубической кристаллической решеткой, в области 2 идентифицируется углеродная матрица с вкраплениями карбида титана. Наличие карбида титана и углеродной составляющей подтверждается картиной дифракции электронов (рис. 4б, 4в).

На рис. 5 приведены СЭМ-изображения порошка карбида титана, полученного при режиме 4 (табл. 1) и времени плазменного воздействия 20 с. В полученном порошке идентифицируются объекты с размерами от нескольких микрометров до десятков микрометров, которые образуют агломераты размером порядка 50–100 мкм; при этом стоит отметить, что поверхность агломератов

представлена уплотненной коркой с перфорацией. Диаметр пор не превышает 2 мкм. Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа, объекты содержат  $75.6 \pm 3\%$  титана и  $19.8 \pm 1.2\%$  углерода свободного и связанного, остальные  $4.6 \pm 1.8\%$  – примеси кислорода, азота и др.

В сравнении с другими методами получения карбида титана, где применяется вакуумное оборудование [13, 14], реализованный метод с использованием плазмохимического реактора, работающего на электродуговом плазмотроне, является простым и не требует высокотехнологического оборудования, что позволяет произвести масштабирование технологии. Характеристики синтезированных порошков карбида титана аналогичны полученным методами карботермического восстановления, лазерной абляции, электровзрыва проводников и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты экспериментальных исследований в области синтеза карбида титана воздействием на шихту потока элект-



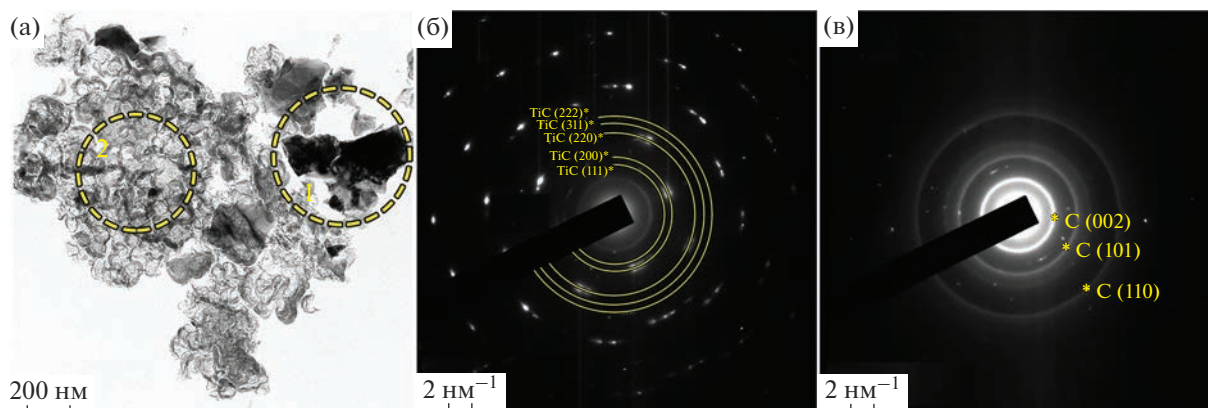


Рис. 4. ПЭМ-изображение порошка карбида титана (а); картины дифракции электронов областей 1 и 2 соответственно (б, в).

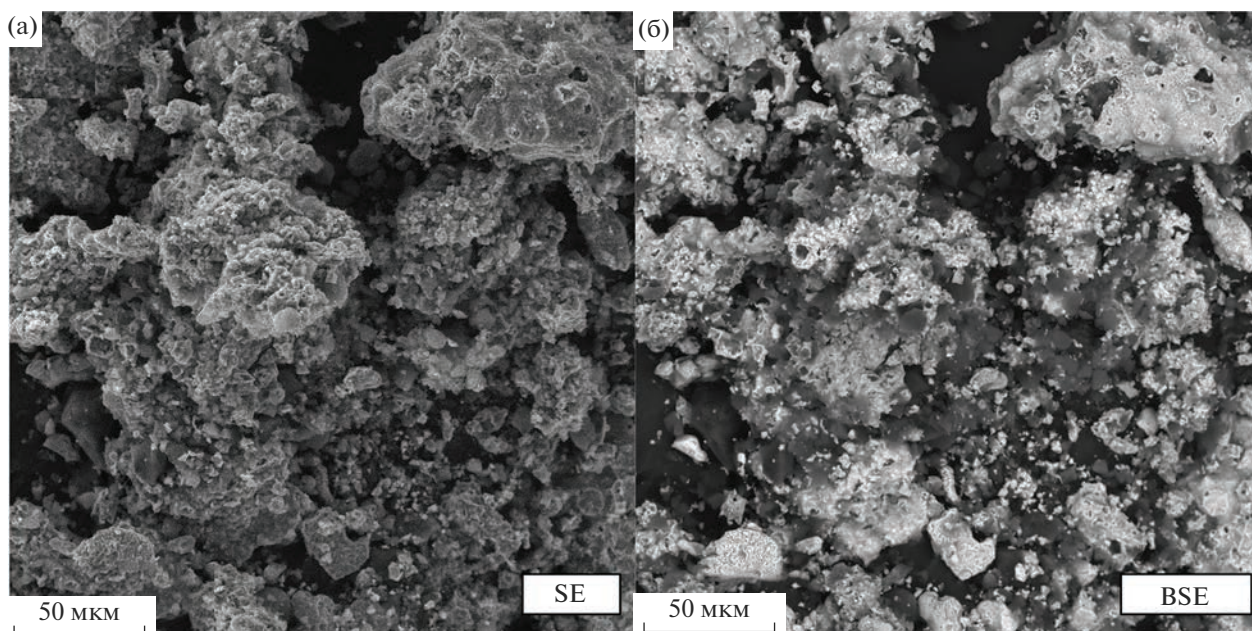


Рис. 5. СЭМ-изображения порошка карбида титана: а – снимок с детектора вторичных электронов, б – снимок с детектора обратноотраженных электронов (режим фазового контраста).

тродуговой плазмы атмосферного давления. Установлены рабочие характеристики плазматрона, обеспечивающие синтез кубической фазы карбида титана с наибольшим содержанием (из рассматриваемой серии): продолжительность воздействия 20 с при силе тока плазматрона от 80 А. Полученный порошок характеризуется доминированием кубической фазы карбида титана, которая представлена микроразмерными и субмикронными частицами.

Таким образом, на уровне лабораторных исследований показана возможность получения по-

рошка карбида титана воздействием плазмы дугового разряда при атмосферном давлении без использования вакуумной техники. Такой подход может послужить основой проведения опытно-конструкторских работ и разработки плазменной технологии получения порошков карбида титана.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bonis A.* De Formation of Titanium Carbide (TiC) and TiC@C Core-Shell Nanostructures by Ultra-Short Laser Ablation of Titanium Carbide and Metallic Titanium in Liquid // *J. Colloid Interface Sci.* 2017. V. 489. P. 76–84.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.08.078>
2. *Cho D.* Synthesis of Titanium Carbide–Carbon Nanofibers via Carbothermal Reduction of Titania with Carbon // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 9. P. 10974–10979.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.05.041>
3. *Dong Q.* Functionalized Titanium Carbide as Novel Catalyst Support for Pd Catalyzed Electrochemical Reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. № 5. P. 3206–3214.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.217>
4. *Ghidiu M.* Conductive Two-Dimensional Titanium Carbide “Clay” with High Volumetric Capacitance // *Nature.* 2014. V. 516. P. 78–81.  
<https://doi.org/10.1038/nature13970>
5. *Ghosh S.* Synthesis of Titanium Carbide Nanoparticles by Wire Explosion Process and Its Application in Carbon Dioxide Adsorption // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 794. P. 645–653.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.299>
6. *Gusev A. I.* Phase Equilibria, Phases and Compounds in the TiC System // *Russ. Chem. Rev.* 2002. V. 71. № 6. P. 439–463.  
<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n06ABEH000721>
7. *Kunkel C.* Combining Theory and Experiment for Multitechnique Characterization of Activated CO<sub>2</sub> on Transition Metal Carbide (001) Surfaces // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. № 13. P. 7567–7576.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12227>
8. *Lin S. Y., Zhang X.* Two-Dimensional Titanium Carbide Electrode with Large Mass Loading for Supercapacitor // *J. Power Sources.* 2015. V. 294. P. 354–359.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.082>
9. *Luo Y.* A Long Cycle Life Asymmetric Supercapacitor Based on Advanced Nickel-Sulfide/Titanium Carbide (MXene) Nanohybrid and MXene Electrodes // *J. Power Sources.* 2020. V. 450. P. 227694.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227694>
10. *Rasaki S. A.* Synthesis and Application of Nano-Structured Metal Nitrides and Carbides: A Review // *Prog. Solid State Chem.* 2018. V. 50. P. 1–15.  
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2018.05.001>
11. *Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Volokitin O.G.* Phase Transitions in SiO<sub>2</sub> Nanopowder Synthesized by Electric Arc Plasma // *IÉEE Trans. plasma Sci.* 2021. V. 49. № 9.  
<https://doi.org/10.1109/TPS.2021.3091138>
12. *Syamsai R.* Synthesis and Properties of 2D-Titanium Carbide MXene Sheets towards Electrochemical Energy Storage Applications // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. № 16. P. 13119–13126.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.003>
13. *Крылова Т.А.* Коррозионная стойкость и износостойкость покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки тугоплавких карбидов на низкоуглеродистую сталь // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 3. С. 343–347.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20030094>
14. *Сеплярский Б.С.* Фазовый состав и структура продуктов синтеза карбида титана с никелевой связкой // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 11. С. 1169–1175.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19110113>

УДК 621.762.242

## ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ГИДРИДНО-КАЛЬЦИЕВОГО СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $\text{Cr}_2\text{Ta}$

© 2023 г. А. М. Гурьянов<sup>1, 2, \*</sup>, С. Н. Юдин<sup>1, 2</sup>, А. В. Касимцев<sup>1, 2</sup>, С. С. Володько<sup>1, 2</sup>,  
И. А. Алимов<sup>1, 2</sup>, Е. В. Евстратов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Тульский государственный университет, пр. Ленина, 92, Тула, 300012 Россия

<sup>2</sup>ООО “Метсинтез”, Красноармейский пр., 25, Тула, 300034 Россия

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

\*e-mail: alex19021861@gmail.com

Поступила в редакцию 22.02.2023 г.

После доработки 08.04.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

Работа демонстрирует результаты исследования кинетики гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  и влияние на нее различных технологических параметров. Обнаружена аномальная кинетика образования  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , при которой наблюдается взрывной характер прироста фазы при достижении определенной температуры синтеза. Определена кажущаяся энергия активации гидридно-кальциевого синтеза интерметаллида  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , равная ~291 кДж/моль, которая близка энергии активации гетеродиффузии различных фаз Лавеса ( $\text{Cr}_2\text{Ti}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Nb}$ ,  $\text{Co}_2\text{Nb}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ti}$ ). На основе полученных результатов предложен механизм гидридно-кальциевого синтеза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . Показана перспективность гидридно-кальциевого синтеза для получения тугоплавких интерметаллидов. Дальнейшие работы в данном направлении позволят получать порошок высокого качества, а также компактные изделия из него.

**Ключевые слова:** синтез, гидридно-кальциевое восстановление,  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , диффузия, механизм, свойства

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050056, **EDN:** ZETAXB

### ВВЕДЕНИЕ

Для работы конструкций и различных механизмов при повышенных температурах используются жаропрочные сплавы. От таких материалов как правило ожидают высокой температуры плавления, прочности и твердости при гомологических температурах не менее  $(0.5-0.6)T_{\text{пл}}$  [1], большого модуля упругости, высоких параметров сопротивления ползучести и жаростойкости. С этой точки зрения сплавы на основе тугоплавких интерметаллидов являются перспективными материалами для работы в условиях высоких температур [2–5]. К настоящему времени обнаружено и описано уже более 200 тугоплавких интерметаллидных соединений [6] с температурой плавления выше 1500°C. Особый интерес среди тугоплавких интерметаллидов представляет соединение  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  и композит на его основе типа  $\text{Cr}_2\text{Ta}-\text{Cr}(\text{Ta})$ , т.к. они являются сплавами на основе хрома, который среди известных материалов обладает наилучшей жаростойкостью и коррозионной стойкостью в продуктах сгорания топлива при 1100–1350°C [7, 8]. При этом очевидно, что жаропрочные свойства композита  $\text{Cr}-\text{Cr}_2\text{Ta}$  бу-

дут определяться свойствами тугоплавкого интерметаллида  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . В связи с этим получение и изучение свойств этого соединения является актуальной задачей.

Ранее наш коллектив провел обзор немногочисленных данных по свойствам фазы Лавеса  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  и методам ее получения [9]. Кроме этого, были изучены возможности синтеза этой фазы металлургическим методом из оксидного сырья. Экспериментально установлено, что восстановление оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  гидридом кальция позволяет получать продукт с содержанием до 95 мас. % фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . В настоящей работе мы продолжили изучать сплавообразование соединения  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  при гидридно-кальциевом восстановлении оксидного сырья.

Основной целью работы являлось исследование кинетики и механизма синтеза соединения  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Гидридно-кальциевое восстановление.** Для получения порошков интерметаллида  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  исполь-

зовали реакционную смесь, состоящую из оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (марка ОПХ-1,  $\geq 99$  мас. %, ГОСТ 2912-79, средний геометрический размер частиц 2.54 мкм), оксида  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (марка 2,  $\geq 99.8$  мас. %, ТУ 1764-348-00545484-95, средний геометрический размер частиц 2.80 мкм) и гидрида  $\text{CaH}_2$  ( $> 93$  мас. %, ТУ 14-1737-76). Шихту смешивали в барабанном смесителе до однородного состояния в течение 30 мин. Состав шихты отвечал получению 50 г сплава состава (мас. %): 35.30 Cr + 64.70 Ta, что отвечает концентрации элементов (Cr, Ta) в середине области гомогенности фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  [10].

Полученную шихту засыпали в капсулу из углеродистой стали (0.24–0.26 мас. % C) с внутренним диаметром 36 мм, уплотняли (плотность шихты составляла 1.6–1.8 г/см<sup>3</sup>) и загружали в контейнер из жаростойкой хромоникелевой стали с внутренним диаметром 110 мм. Далее контейнер герметично закрывали крышкой, продували аргоном (высший сорт, точка росы не выше  $-70^\circ\text{C}$ , содержание кислорода не более 0.0003 об. %, азота не более 0.004 об. %, ГОСТ 10157-79) и создавали вакуум до уровня остаточного давления газов 1.33 Па. После этого подавали аргон (чистота 99.996 об. %) до избыточного давления. Скорость нагрева составляла 10–15 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ . После выдержки контейнер охлаждался вместе с печью до температуры 900 $^\circ\text{C}$  со средней скоростью 22 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Температуру контролировали термопарой, установленной рядом с внешней стенкой контейнера.

Удаление кальция и оксида кальция из продуктов реакции восстановления ( $\text{Cr}_2\text{Ta} + \text{CaO} + \text{Ca}$ ) осуществляли при помощи гидрометаллургической обработки. Для этого полученные продукты реакции (спек) измельчали и загружали в емкость с водой. После завершения гашения в раствор добавляли соляную кислоту. Кислотную обработку проводили до pH не более 2–3 в течение 1 ч. Далее отмытый от оксида кальция продукт промывали водой до pH 7 (нейтральная среда). Затем порошки сушили в вакуумном шкафу при температуре 60 $^\circ\text{C}$  и просеивали.

При планировании экспериментов изучали влияние следующих технологических факторов гидридно-кальциевого процесса на фазовый состав синтезированных порошков  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ : температура восстановления (970, 1000, 1020, 1050, 1100, 1150 и 1200 $^\circ\text{C}$ ), время восстановления (0, 2, 4 и 6 ч) и количество экспериментов, выполненных в одной и той же стальной (~0.26 мас. % C) капсуле (до 8 экспериментов).

Синтез порошков при варьировании температуры и времени восстановления осуществлялся всегда в новых стальных (0.26 мас. % C) реакционных капсулах. При установлении влияния количества экспериментов, выполненных в одной и

той же капсуле, температура и время синтеза составляли 1200 $^\circ\text{C}$  и 6 ч.

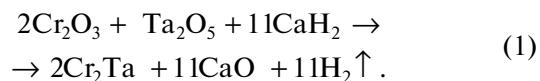
**Методики исследования.** Рентгенофазовый анализ проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для обработки спектров использовали пакет программ [11], где реализован упрощенный метод Ритвельда [12], позволивший определить объемные доли фаз и их периоды решетки. Относительные ошибки определения долей фаз – 5 об. %, периодов решетки –  $\Delta a/a = 0.0015$ . Порошки  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , полученные при варьировании  $t_{\text{восст}}$  и  $\tau_{\text{восст}}$ , перед рентгенофазовым анализом подвергали вакуумному отжигу при температуре 700 $^\circ\text{C}$ , 20 мин под вакуумом не хуже  $5 \times 10^{-5}$  мм рт. ст. для удаления растворенного водорода.

Интегральную концентрацию примесей внедрения (O, N, C) оценивали на оборудовании фирмы Лесо по стандартным методикам: ТС-600 (кислород и азот), CS-600 (углерод).

Структуру порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM7600F (JEOL, Japan) с системой микрорентгеноспектрального анализа (EDX, Oxford Instruments).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакцию получения  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  гидридно-кальциевым восстановлением оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  можно представить в следующем виде:



В действительности реакция (1) является суммой нескольких превращений: разложение гидрида кальция на Ca и  $\text{H}_2$  ( $t > 345^\circ\text{C}$  [13])  $\rightarrow$  плавление Ca ( $t_{\text{пл}} > 800^\circ\text{C}$ ; примеси снижают  $t_{\text{пл}}$  Ca)  $\rightarrow$  восстановление оксидов до чистых металлов (Cr и Ta)  $\rightarrow$  взаимодействие восстановленных металлов с формированием интерметаллида ( $2\text{Cr} + \text{Ta} \rightarrow \text{Cr}_2\text{Ta}$ ). Восстановитель  $\text{CaH}_2$  в практике металлургического синтеза всегда применяют с некоторым избытком, т.е. взаимодействие Cr и Ta проходит на фоне существования жидкой фазы кальция. Очевидно, что процесс гидридно-кальциевого восстановления оксидов  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  активирован целым рядом факторов: наличием жидкой фазы Ca (большая площадь контакта восстановитель/оксид; вероятное ускорение массопереноса вещества через жидкую фазу на основе Ca); высокой дисперсностью исходных оксидов и еще большей дисперсностью восстановленного продукта. Это все в совокупности определяет большую контактную площадь соприкосновения восстановленных металлов (Cr, Ta), что в итоге бла-

**Таблица 1.** Фазовый состав порошков  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , синтезированных при различных температурно-временных условиях гидридно-кальциевого восстановления (рис. 1)

Режим восстановления	Фаза	C, об. %	Периоды решетки, нм
1050°C, 0 ч (новая стальная капсула)	$\text{Cr}_2\text{Ta}$ (тип C15)	14	$a = 0.6985$
	Cr (тип A2)	19	$a = 0.2882$
	Ta (тип A2)	47	$a = 0.3308$
	Ta(O) (тип A2)	10	$a = 0.3340$
	Ta(Cr) (тип A2)	Следы (<1)	$a \approx 0.3030$
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8	—
	CaTa <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	2	—
	Ta <sub>2</sub> C (тип L'3)	Следы (<1)	—
1150°C, 0 ч (новая стальная капсула)	$\text{Cr}_2\text{Ta}$ (тип C15)	62	$a = 0.6965$
	Cr (A2)	11	$a = 0.2879$
	Ta (A2)	14	$a = 0.3298$
	Ta(Cr) (A2)	7	$a = 0.3059$
	Ta <sub>2</sub> C (тип L'3)	4	$a = 0.3105, c = 0.4896$
	TaC (тип B1)	2	$a = 0.4429$
1200°C, 6 ч (в обезуглероженной капсуле)	$\text{Cr}_2\text{Ta}$ (тип C15)	95	$a = 0.6978$
	Ta(Cr) (тип A2)	3	$a = 0.2995$
	Ta <sub>2</sub> C (тип L'3)	2	$a = 0.3105, c = 0.4946$
	TaC (тип B1)	Следы (<1)	—
	$\text{Cr}_2\text{Ta}$ (тип C14)	Следы (<1)	—

гоприятно скажется на диффузионных параметрах взаимодействия.

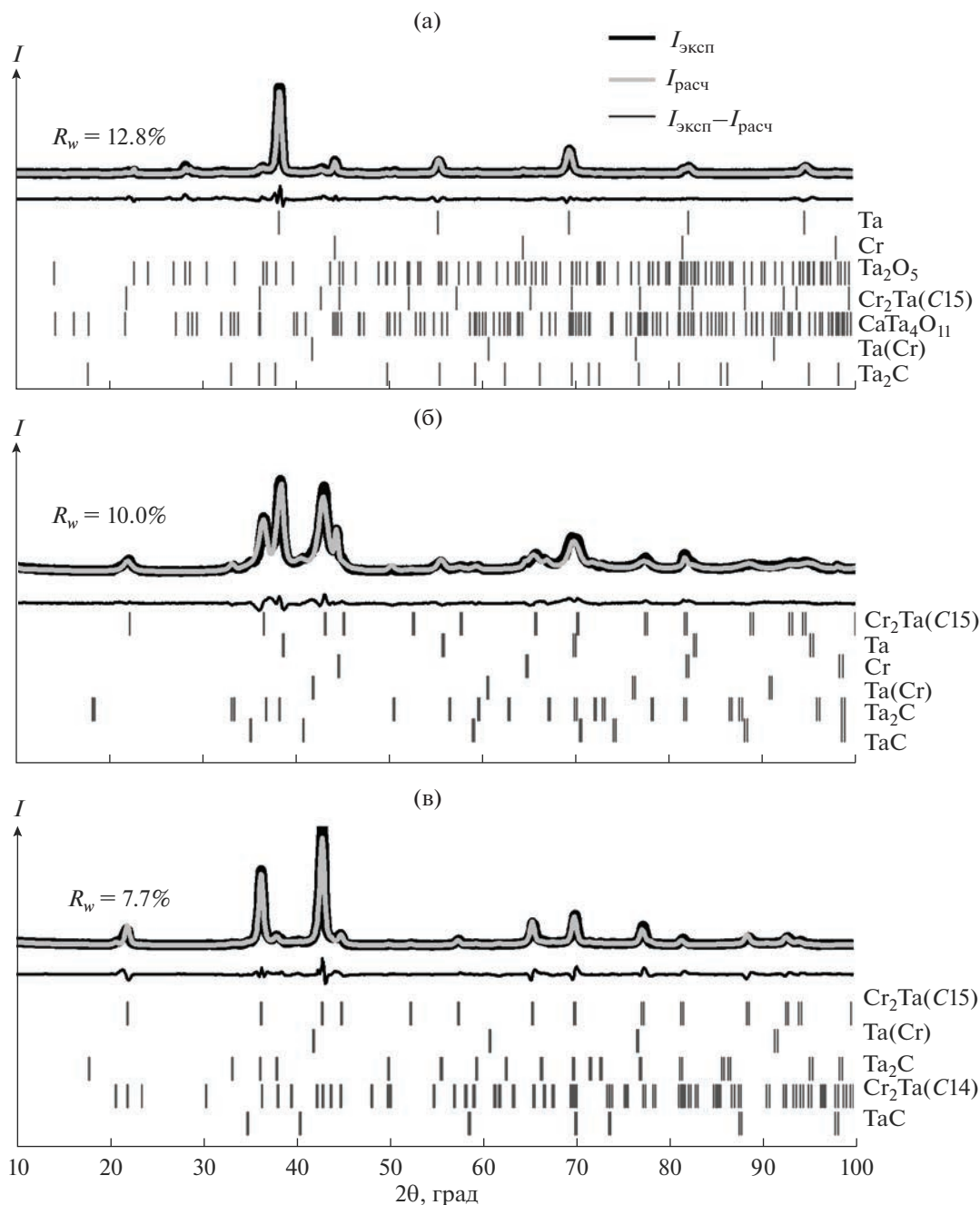
В работе [9] было установлено, что при температуре гидридно-кальциевого синтеза 1200°C и времени выдержки 6 ч формируются порошки  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  с содержанием искомой фазы на уровне 80–95 об. % в зависимости от содержания избытка восстановителя. В настоящем исследовании провели комплексное изучение влияния температуры и времени восстановления на фазовый состав гидридно-кальциевых порошков  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . На рис. 1 показаны экспериментальные ( $I_{\text{эксп}}$ ) и рассчитанные методом Ритвельда ( $I_{\text{расчет}}$ ) рентгеновские профили наиболее типичных порошковых образцов, полученных при различных температурно-временных условиях синтеза, а также 2 $\theta$ -положения брэгговских отражений используемых структур.

Расшифровка рентгенограмм, представленных на рис. 1, показана в табл. 1. Видно, что температура и время синтеза оказывают сильное влияние на фазовый состав порошков. Например, при температуре восстановления 1050°C в режиме без выдержки еще сохраняется невосстановленное сырье, содержание целевой фазы не превышает 15 об. %. Повышение температуры синте-

за всего на 100°C (до 1150°C) значительно меняет фазовый состав порошка: фаза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  становится доминантной (~60 об. %), невосстановленные оксиды не обнаруживаются, однако сохраняется высокая доля непрореагировавших металлов (Cr и Ta). Гидридно-кальциевое восстановление смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  при 1200°C в течение 6 ч обеспечивает формирование фактически однофазного порошка  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  с содержанием примесных фаз не более 5 об. %, что находится на пределе чувствительности рентгенофазового анализа. Следует отметить, что все синтезированные порошки содержали фазы Ta<sub>2</sub>C и/или TaC (табл. 1). Особенности образования карбидов на основе Ta приведены ниже.

Далее при построении различных кинетических и температурных зависимостей фазового состава порошков, а также их преобразования будут использоваться только данные о содержании целевой фазы ( $\text{Cr}_2\text{Ta}$ ) с допущением, что остальное относится к сумме примесей, главным образом Cr + Ta + Ta<sub>2</sub>C + TaC.

На рис. 2 показана временная зависимость прироста фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  при температурах восстановления 1050 и 1200°C. Из рис. 2а видно, что с увеличением времени выдержки при 1050°C ко-



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , полученных гидридно-кальциевым методом при  $1050^\circ\text{C}$  без выдержки (0 ч) (а);  $1150^\circ\text{C}$  без выдержки (0 ч) (б);  $1200^\circ\text{C}$ , 6 ч (в).

личество фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  монотонно возрастает от ~15 до ~80 об. %. Специфическая кинетика прироста фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  наблюдается в процессе восстановления при  $1200^\circ\text{C}$ . Уже в режиме без выдержки ( $\tau_{\text{восст}} = 0$  мин) формируется около 75 об. %  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . Через 2 ч восстановления устанавливается концентрация  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  в порошке на уровне 80–85 об. %, которая впоследствии больше не изменяется. Очевидно, что при температуре  $1200^\circ\text{C}$  длитель-

ность изотермической выдержки слабо влияет на количество фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , в то время как при температуре  $1050^\circ\text{C}$  время восстановления оказывает существенное влияние на прирост фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  (рис. 2а).

Используя кинетическую кривую прироста фазы, можно оценить закон и механизм, контролирующий процесс формирования фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  при  $1050^\circ\text{C}$  (рис. 2а) в ходе гидридно-кальциевого

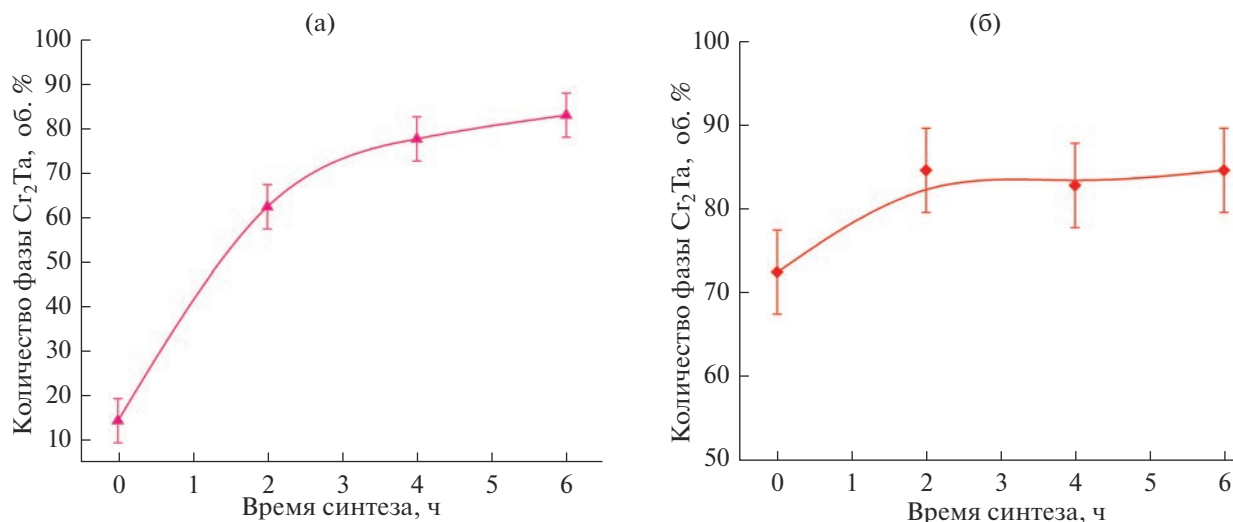


Рис. 2. Кинетика прироста фазы Cr<sub>2</sub>Ta при температурах восстановления 1050 (а) и 1200°C (б) (остальное – сумма всех примесных фаз).

восстановления оксидов Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Например, широко известно правило корня квадратного из времени реакции [14–16]. Согласно этому правилу, если прирост фазы (ее количество, толщина слоя) прямо пропорционален корню квадратному из времени взаимодействия, то этот процесс контролируется твердофазной диффузией. Результаты перестроений кинетической зависимости прироста Cr<sub>2</sub>Ta при температуре 1050°C демонстрируются на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что зависимость хорошо подчиняется правилу корня квадратного из времени. Следовательно, образование Cr<sub>2</sub>Ta в условиях гидридно-кальциевого синтеза подчиняется диффузионной кинетике.

На рис. 4 демонстрируются результаты электронно-микроскопических исследований, выполненных на шлифах порошков Cr<sub>2</sub>Ta, синтезированных при 1050°C. По данным микрорентгено-спектрального анализа и режима фазового контраста электронного микроскопа на рис. 4а–4в отмечены наблюдаемые фазы в порошках Cr<sub>2</sub>Ta. Видно, что после синтеза без выдержки присутствуют остаточные оксиды на основе тантала, а также частицы восстановленных металлов (рис. 4а). С увеличением времени выдержки вплоть до 6 ч оксиды исчезают, порошки состоят только из частиц Cr<sub>2</sub>Ta (основная фаза) и остатков непрореагировавших металлов (Cr, Ta), а также растрогов между ними (рисунки 4б и 4в).

Согласно данным микрорентгено-спектрального анализа (рис. 4д и 4е), соединение Cr<sub>2</sub>Ta имеет следующий химический состав: Cr + (34.90 ± ± 1.19) ат. %. Та, что практически отвечает середине области существования фазы Cr<sub>2</sub>Ta [10].

Твердый раствор Ta(Cr), как правило, располагается в центре частиц Cr<sub>2</sub>Ta (рис. 4е), что указывает на диффузионное насыщение частиц восстановленного Ta хромом. В результате на поверхности Ta формируется слой Cr<sub>2</sub>Ta, который затем растет в глубь частиц.

Таким образом, рентгенофазовым и электронно-микроскопическим анализами показано, что процесс образования фазы Cr<sub>2</sub>Ta в процессе гидридно-кальциевого восстановления Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> контролируется твердофазной диффузией. Однако при температуре восстановления 1200°C скорость синтеза Cr<sub>2</sub>Ta столь высока, что подавляю-

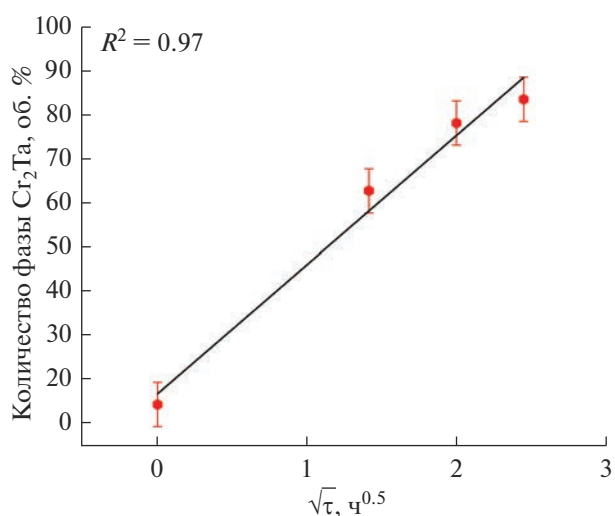
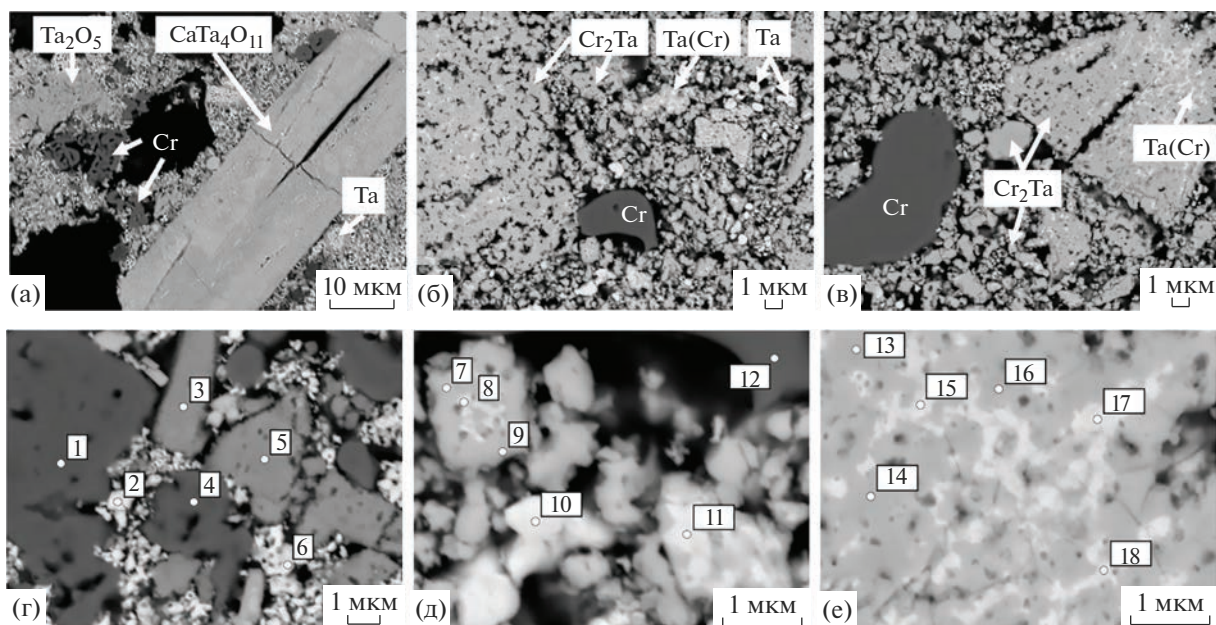
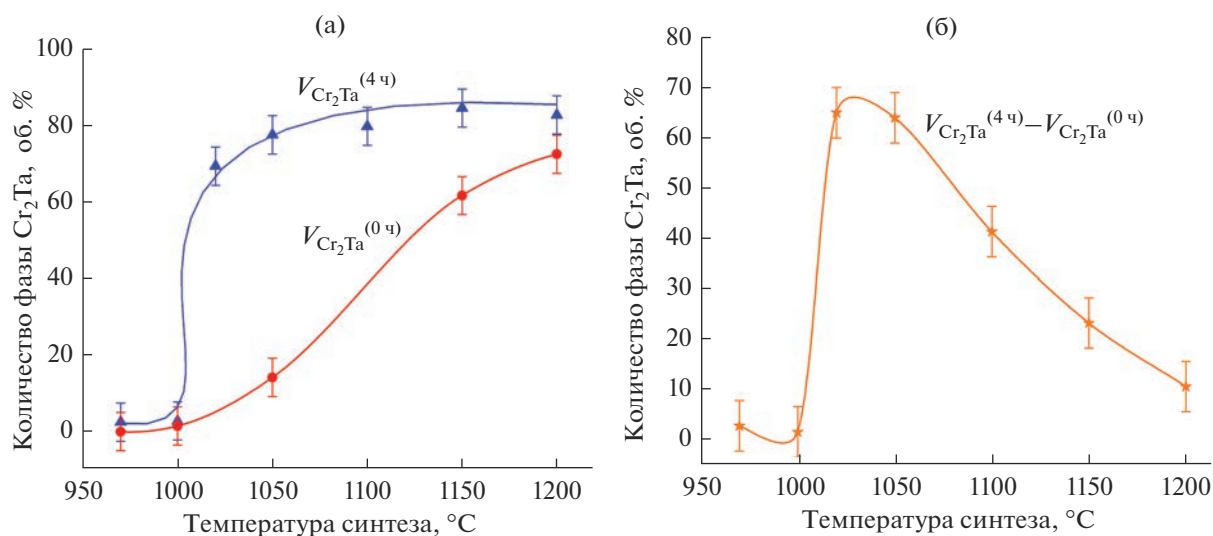


Рис. 3. Зависимость количества фазы Cr<sub>2</sub>Ta от корня квадратного из времени гидридно-кальциевого синтеза при 1050°C.





**Рис. 4.** СЭМ-изображения шлифов порошков (а–в), а также результаты микроанализа (г–е) частиц порошков  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , полученных гидридно-кальциевым методом при температуре  $1050^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 0 (а, г), 2 (б, д), 6 ч (в, е): 1 – 100 Cr, 2 – Ta + 28.16 Cr, 3 – O + 22.18 Ca + 14.49 Ta + 1.62 Cr, 4 – Cr + 0.19 Ta, 5 – O + 23.17 Ca + 14.35 Ta + 0.94 Cr, 6 – Ta + 6.29 Cr, 7 – Cr + 32.72 Ta, 8 – Ta + 48.18 Cr, 9 – Cr + 32.79 Ta, 10 – Ta + 10.74 Cr, 11 – Ta + 28.63 Cr, 12 – Cr + 1.31 Ta, 13 – Cr + 35.45 Ta, 14 – Cr + 36.36 Ta, 15 – Ta + 36.33 Cr, 16 – Cr + 38.94 Ta, 17 – Ta + 30.51 Cr, 18 – Ta + 46.56 Cr (в ат. %).



**Рис. 5.** Влияние температуры восстановления на количество ( $V$ ) фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , образовавшейся в режимах без выдержки (0 ч) и с выдержкой 4 ч (а); на разницу в количестве фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , образовавшейся в режимах с выдержкой 4 ч и без выдержки (0 ч) (б).

шая доля искомой фазы уже формируется в процессе нагрева (рис. 2б). Выдержка же при  $1200^\circ\text{C}$  позволяет лишь “добрать” небольшое количество  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  в конечном объеме порошка. Чтобы изучить такую особенность гидридно-кальциевого синтеза, построили зависимость количества фазы

$\text{Cr}_2\text{Ta}$  от температуры восстановления для двух времен выдержки (рис. 5).

Из рис. 5а видно, что после восстановления смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CaH}_2$  по режиму без выдержки, т.е. в неизотермических условиях синтеза, наблюдается плавный, почти сигмоидальный

прирост фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . Очевидно, что в таких условиях эксперимента фаза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  может формироваться только на этапе нагрева контейнера с шихтой и, возможно, в ходе его охлаждения до  $900^\circ\text{C}$ . Если к неизотермическому процессу синтеза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  добавить изотермическую выдержку в течение 4 ч, то характер прироста фазы меняется кардинальным образом.

До температур восстановления  $\sim 1000^\circ\text{C}$  количество фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  также находится на уровне чувствительности рентгеновского метода, при переходе порога в  $1000^\circ\text{C}$  доля фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  в порошке резко возрастает до  $\sim 70$  об. % и дальше плавно увеличивается до  $80\text{--}85$  об. %, подходя к температуре  $1200^\circ\text{C}$ . Таким образом, в процессе выдержки с реакционной смесью  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CaH}_2$  происходят такие преобразования, которые резко увеличивают скорость образования соединения  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . Сама же выдержка (4 ч) оказывает сильное влияние на количественный прирост фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  только в интервале температур  $1020\text{--}1050^\circ\text{C}$  (рис. 5б), когда она обеспечивает формирование до  $\sim 90\%$   $\text{Cr}_2\text{Ta}$  относительно его общей доли в синтезированном продукте. Далее роль изотермической выдержки непрерывно снижается. Например, при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в ходе выдержки в течение 4 ч уже синтезируется только  $\sim 12\%$  фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  относительно ее полного содержания в готовом порошке. Соответственно, температурная область  $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$  является критической с точки зрения динамики образования интерметаллида  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . Иными словами, по достижении некоей температуры восстановления скорость синтеза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  растет настолько быстро, что успевает образоваться максимальное количество фазы уже на этапе нагрева. Поскольку формирование  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  контролируется диффузией (рис. 3), такое увеличение интенсивности образования интерметаллида при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ , очевидно, может быть связано с дополнительным ростом температуры реакционной смеси сверх той, что сообщается системе при печном нагреве.

Наличие критической температуры восстановления подтверждается следующим фактом. После установки контейнера с реакционной шихтой в печь при температуре около  $800^\circ\text{C}$  всегда загорался факел водорода. Когда же температура печи, контролируемая по внешней термопаре, подходила к  $980\text{--}1040^\circ\text{C}$  давление водорода в контейнере и, следовательно, интенсивность горения факела резко возрастала. После  $1040\text{--}1050^\circ\text{C}$  скорость выделения водорода заметно снижалась. Разложение гидрида  $\text{CaH}_2$  — это термоактивируемый процесс. Соответственно, в области температур  $980\text{--}1040^\circ\text{C}$  аномально повышалась температура реакционной смеси. Следует отметить, что температурная область интенсивного

выделения (горения) водорода хорошо совпадает с температурной границей скачка количества фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  (рис. 5).

Чтобы разобраться с вероятным источником дополнительного тепла в реакционном объеме, провели стандартный термодинамический расчет. Меерсоном Г.А. с соавторами [17] еще в середине XX века было установлено, что восстановителем в гидридно-кальциевом методе является кальций, а не водород, как считалось ранее. В современных исследованиях [18] дополнено, что собственно процесс восстановления начинается активно протекать после плавления кальция. Очевидно, что кальций образуется после термической диссоциации  $\text{CaH}_2$ . Разложение гидрида кальция протекает с затратами энергии, необходимыми для разрыва химической связи  $\text{Ca}\text{--}\text{H}$ . Соответственно, тепловые эффекты для чисто кальциетермических и гидридно-кальциевых процессов будут разными. В табл. 2 сведены результаты стандартного термодинамического расчета реакций восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и синтеза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  для этих двух восстановителей. Однако наибольший интерес в металлотермических процессах представляет такая величина, как удельный тепловой эффект или термичность ( $q$ ). Именно она показывает теплотворную способность реакционной смеси. Существует эмпирическое правило Жемчужного [18], согласно которому оптимальный диапазон удельного теплового эффекта (термичность) гидридно-кальциевых реакций синтеза составляет величину от  $\sim 200$  до  $\sim 500$  кДж/кг шихты. В этом интервале  $q$  процесс протекает спокойно, без взрыва. Если же  $q > 500$  кДж/кг шихты, то реакция протекает активно, наблюдается интенсивный разогрев шихты, даже возможен взрыв.

Из табл. 2 видно, что чистый кальций восстанавливает оксиды  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  с очень большим тепловыделением, соответственно, реакция кальциетермического синтеза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  протекает с высокой термичностью. Очевидно, что такой процесс небезопасен, тепла выделяется столько, что становится возможным взрыв шихты. Из-за того, что  $\text{CaH}_2$  является химическим соединением со своей теплотой разложения, реакции с ним протекают более спокойно. Однако все равно гидридно-кальциевое восстановление оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и синтез  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  протекают в режиме интенсивного разогрева (табл. 2). На практике, как это было отмечено выше, при температурах восстановления около  $1000^\circ\text{C}$  резко возрастало давление водорода в контейнере.

В технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) есть особое решение при получении низкоэкзотермических сплавов — термически сопряженные реакции. Если тепла при взаимодействии металлических компо-

**Таблица 2.** Стандартный тепловой эффект и термичность реакций восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  и синтеза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ 

Реакция	Восстановитель	$\Delta H_{p, 298}^\circ$ , кДж	$q$ , $\frac{\text{кДж}}{1 \text{ кг шихты}}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca} \rightarrow 2\text{Cr} + 3\text{CaO}$	Ca	-765	2810
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{Ca} \rightarrow 2\text{Ta} + 5\text{CaO}$		-1129	1757
$2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + 11\text{Ca} \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{Ta} + 11\text{CaO}$		-2712	2285
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{Cr} + 3\text{CaO} + 3\text{H}_2\uparrow$	CaH <sub>2</sub>	-220	792
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 5\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{Ta} + 5\text{CaO} + 5\text{H}_2\uparrow$		-221	339
$2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + 11\text{CaH}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{Ta} + 11\text{CaO} + 11\text{H}_2\uparrow$		-715	592

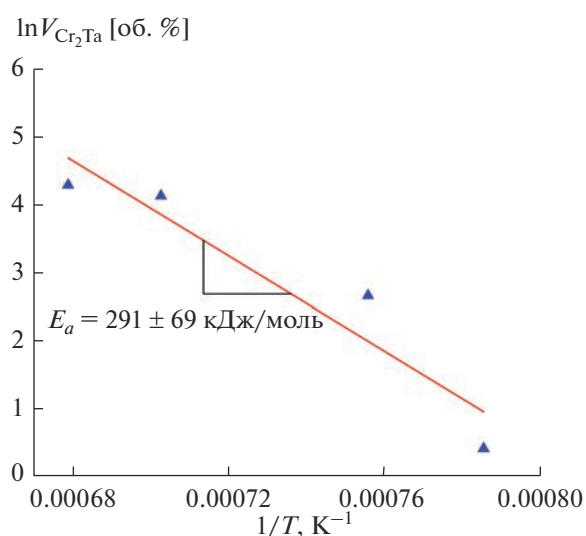
Примечание. Стандартная энтальпия образования (кДж/моль):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 1140,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  – 2046,  $\text{CaH}_2$  – 181.5,  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  – 26.85 [19, 20];

$\Delta H_{p, 298}^\circ$  – стандартный тепловой эффект реакции (если <0, то экзотермическая реакция),

$q$  – удельный тепловой эффект реакции, приходящийся на 1 кг шихты (левая часть уравнения).

нентов желаемого сплава недостаточно, чтобы инициировать процесс горения, систему дополняют сильной экзотермической реакцией, продукты которой не должны реагировать с получаемым материалом. Например, в работах [21, 22] при СВС металлических высокоэнтропийных сплавов в качестве такой экзотермической реакции используют  $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC} + Q\uparrow$ . Тепла выделяется столько, что металлические компоненты сплава  $\text{CoCrFeNiMn}$  плавятся. В нашем случае таким источником химического тепла, очевидно, выступает реакция  $\text{Cr}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} + 3\text{Ca}_{\text{ж}} \rightarrow 2\text{Cr}_{\text{ТВ}} + 3\text{CaO}_{\text{ТВ}} + Q\uparrow$ .

В первом приближении была определена кажущаяся энергия активации образования  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  в ходе гидридно-кальциевого восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$



**Рис. 6.** Расчет кажущейся энергии активации гидридно-кальциевого синтеза фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  в интервале температуры 970–1200°C (режимы без выдержки).

и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Для этого температурную зависимость прироста фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  для режимов без выдержки (рис. 5а) перестроили в аррениусовских координатах (рис. 6).

Гидридно-кальциевый синтез фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  в режимах без выдержки (рис. 6) протекает по одному механизму с энергией активации  $E_a = 291 \pm 69$  кДж/моль. Это выражается в том, что зависимость, построенная в аррениусовских координатах, хорошо описывается одной прямой линией с  $R^2 = 0.90$ . Рассчитанные значения  $E_a$  удобно сопоставлять с аналогичными значениями, представленными в литературе и характеризующими те или иные физико-химические процессы и превращения. Например, в табл. 3 показано сравнение рассчитанного значения кажущейся энергии активации синтеза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  с энергиями активации диффузионных процессов в различных фазах Лавеса.

Из табл. 3 видно, что полученное значение  $E_a$  по порядку величины соответствует энергиям активации гетеродиффузии в различных фазах Лавеса, особенно для  $\text{Cr}_2\text{Nb}$ . Это дополнительно подтверждает диффузионный контроль образования соединения в условиях гидридно-кальциевого восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Обработка в аррениусовских координатах (рис. 6) позволила составить эмпирическую зависимость количества фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  от температуры восстановления:

$$V_{\text{Cr}_2\text{Ta}} = (2.309 \pm 0.491) \times 10^{12} \exp\left(-\frac{(291000 \pm 61000)}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $V_{\text{Cr}_2\text{Ta}}$  – количество фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , об. %;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $T$  – температура восстановления, К.

Согласно модели (2), при данных условиях синтеза образование 100% фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  уже воз-

**Таблица 3.** Энергия активации гидридно-кальциевого синтеза  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  и диффузионных процессов в некоторых фазах Лавеса

Фаза Лавеса	Процесс	$E_a$ , кДж/моль	$t_{\text{пл}}$ , °C	Источник
$\text{Cr}_2\text{Ta}$	Образование $\text{Cr}_2\text{Ta}$ в условиях гидридно-кальциевого синтеза	$291 \pm 69$	2020	Настоящая работа
$\text{Cr}_2\text{Nb}$	Гетеродиффузия (оценка)	291	1770	[23]
$\text{Cr}_2\text{Ti}$	Гетеродиффузия	278	1360 ( $\text{Cr}_2\text{Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$ )	[24]
$\text{Co}_2\text{Ta}$	Гетеродиффузия (1000–1200°C)	$186 \pm 29$	~1800	[25]
$\text{Co}_2\text{Nb}$	Диффузия Co в $\text{Co}_2\text{Nb}$ (870–1250°C)	$294.7 \pm 5.6$	1484	[26]
	Диффузия Nb в $\text{Co}_2\text{Nb}$ (870–1296°C)	$292.0 \pm 5.0$		
$\text{Fe}_2\text{Ti}$	Гетеродиффузия	328	1427	[27]

можно при температуре ~1190°C. Однако, как показывают рис. 5 и 2, этого не наблюдается. Далее предпринята попытка объяснения данного противоречия на основе попадания в порошок технологической примеси, локально изменяющей химический состав сплава.

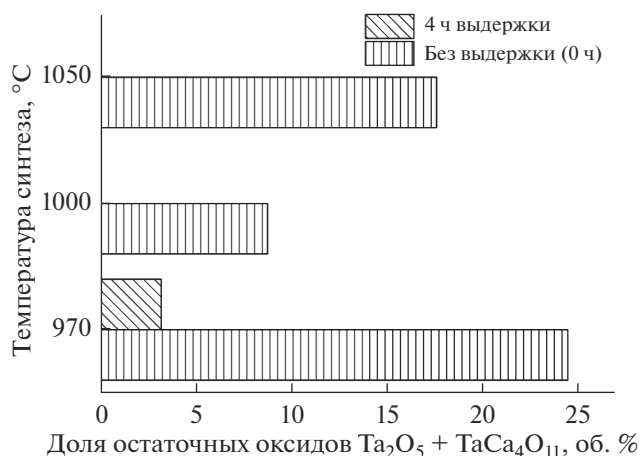
В металлотермических процессах важным показателем выступает степень восстановления оксидного сырья, которая количественно определяется концентрацией остаточных оксидов, сохраняющихся после восстановления. На рис. 7 показаны температурно-временные условия экспериментов, при которых наблюдались оксидные фазы в отмытых порошках  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . Стоит отметить, что кислородные соединения на основе Cr рентгенофазовым анализом не обнаружены.

Закономерно, что максимальное количество невосстановленного сырья наблюдается при самой низкой температуре синтеза (970°C). Однако если при 970°C сделать выдержку в течение 4 ч, то доля оксидов в готовых порошках не будет превышать и 5 об. %. В экспериментах без выдержки (0 ч) после восстановления при 1000–1050°C содержание оксидных фаз находится на уровне 10–20 об. %. При более высоких температурах синтеза (>1050°C) процессы восстановления полностью завершаются еще на этапе нагрева шихты. Изотермическая выдержка активно способствует полному протеканию реакций восстановления: — оксиды сохраняются только при температуре синтеза 970°C (рис. 7).

Из данных рентгенофазового анализа (рис. 2) следует, что ни при каких условиях восстановления не достигается 100%-ное содержание фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . В лучшем случае формируется ~85% интерметаллида  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . Если воспользоваться дан-

ными табл. 1, то становится понятным, что существенная часть восстановленного Ta не участвует в реакции образования  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , а тратится на формирование карбидов типа  $\text{Ta}_2\text{C}$  и TaC. В результате формирование фазы  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  полностью подавляется.

В настоящей работе каждый вышеописанный эксперимент проводился в новой стальной капсуле, содержащей до 0.26 мас. % C. Вероятно, углерод из стали реагирует с частицами восстановленного Ta, контактирующими со стенкой капсулы. Чтобы проверить эту гипотезу, провели ряд режимов восстановления при максимальных значениях температуры и времени (1200°C и 6 ч), но в одной и той же реакционной капсуле. На рис. 8 демонстрируются результаты экспериментов.

**Рис. 7.** Влияние температурно-временных условий гидридно-кальциевого восстановления на содержание оксидных фаз в порошках  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ .



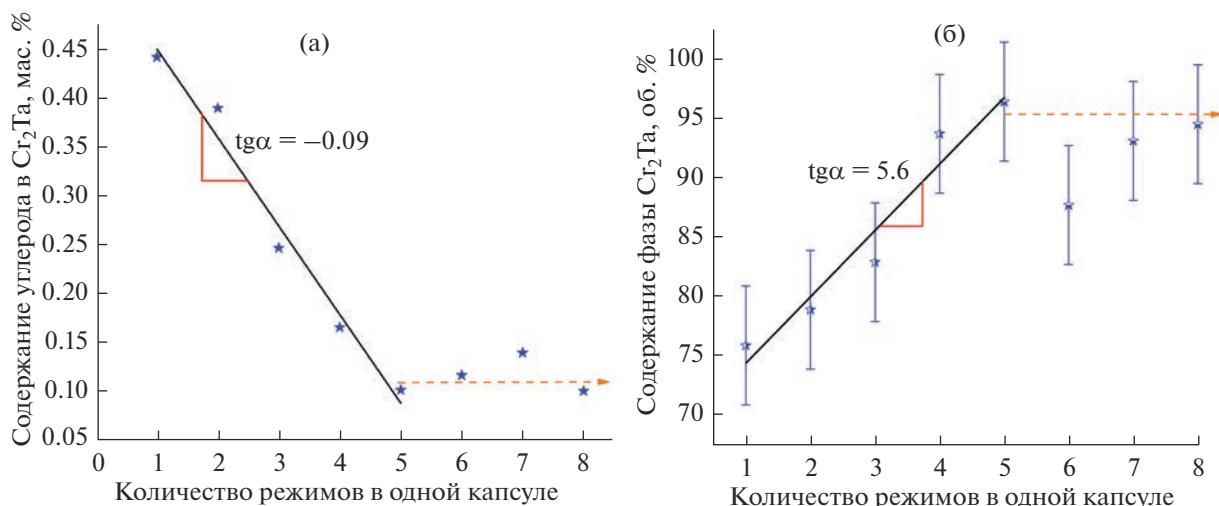


Рис. 8. Влияние количества экспериментов в одной и той же реакционной капсуле на общее содержание углерода в порошках Cr<sub>2</sub>Ta (а), содержание фазы Cr<sub>2</sub>Ta в синтезированном порошке (б).

Из рис. 8а видно, что при первом режиме восстановления в порошок попадает  $\sim 0.45$  мас. % С. Далее с ростом количества режимов в одной и той же капсуле остаточная концентрация углерода в порошке падает со скоростью  $\sim 0.1$  мас. %/режим и после 5 режимов выходит на установившийся уровень  $\sim 0.11$  мас. % С. С другой стороны, рис. 8б показывает, что с увеличением количества экспериментов, проводимых в одной и той же капсуле, содержание фазы Cr<sub>2</sub>Ta только растет и после 5 режимов достигает  $\sim 95$  об. %. Таким образом, содержание Cr<sub>2</sub>Ta в порошках находится в обратной корреляционной зависимости от концентрации примеси углерода, а реакционная капсула является основным источником этой примеси. Для того чтобы избежать загрязнения материала углеродом, следует использовать тигли (капсулы), выполненные из чистого железа или тугоплавких металлов (Nb, Ta, Mo) [28–31].

Газовым анализом установлено, что порошки Cr<sub>2</sub>Ta, синтезированные при температуре 1200°C в течение 360 мин, содержат 0.20–0.28 мас. % кислорода и 0.05–0.08 мас. % азота.

Морфология металлотермических порошков является существенным признаком, отражающим механизм синтеза. Из данных [32, 33] следует, что ни Ta, ни Cr фактически не растворяются в жидкой фазе Ca. Тогда, учитывая, что образованные фазы Cr<sub>2</sub>Ta контролируются твердофазной диффузией Cr в частицы восстановленного тантала (рис. 3 и 4б, 4в), соединение должно будет наследовать форму частиц исходного Ta. На рис. 9 представлена эволюция морфологии частиц порошков Cr<sub>2</sub>Ta, синтезированных в течение 4 ч, но при разных температурах.

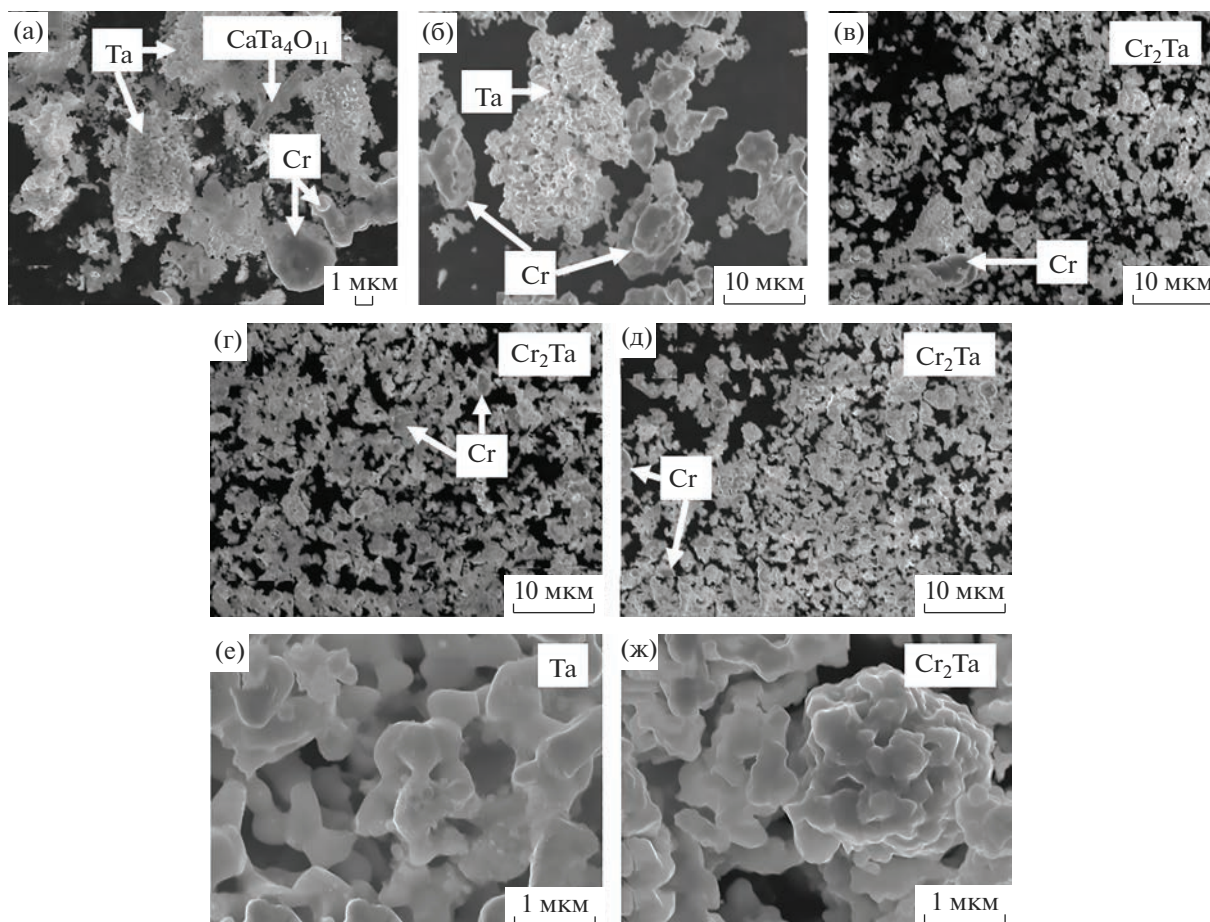
Стоит отметить, что выделение стрелками тех или иных составляющих структуры синтезиро-

ванных порошков (рис. 9) основано на данных рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов. Из рис. 9а видно, что материал, восстановленный при 970°C, состоит из губчатых агломератов Ta, достаточно крупных частиц Cr овальной или неправильной формы, а также оксидов. С повышением температуры до 1000°C порошок содержит только частицы Cr и танталовую губку. Фазы Cr<sub>2</sub>Ta в порошке фактически нет (рис. 5), поэтому ее морфологические признаки выделить невозможно.

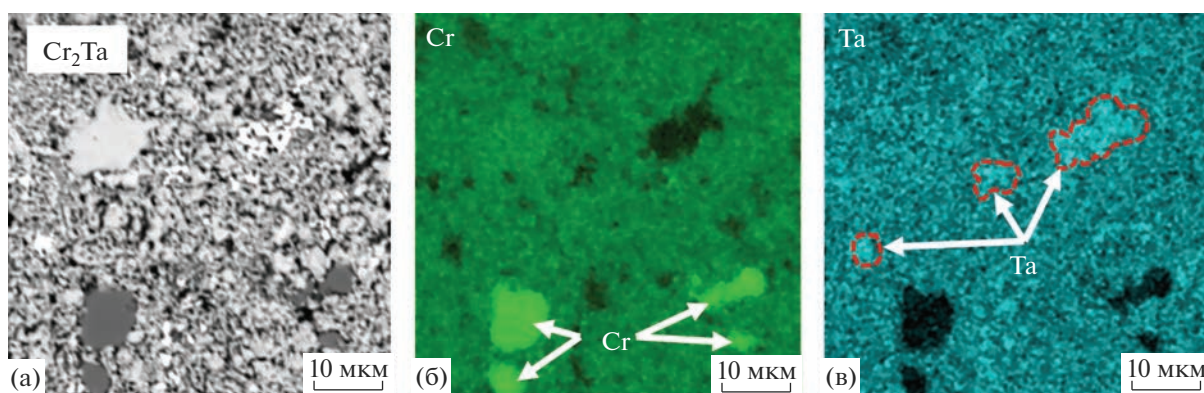
Дальнейшее повышение температуры до 1100°C показывает, что порошок состоит из тонких губчатых агломератов и частиц хрома. Если обратиться к рис 5а, то содержание фазы Cr<sub>2</sub>Ta в таком порошке уже составляет  $\sim 80$  об. % (на Ta/Ta(Cr) приходится  $\sim 5$ , на Cr –  $\sim 5$ , на карбиды Ta –  $\sim 9$  об. %). Из этого можно сделать вывод, что теперь губчатую морфологию имеет именно интерметаллид Cr<sub>2</sub>Ta, т.е. он ее унаследовал от исходного восстановленного Ta (рис. 9а).

Последующий рост температуры восстановления вплоть до 1200°C не приводит к существенному изменению морфологии порошков Cr<sub>2</sub>Ta. Единственным следствием повышения температуры синтеза является то, что наблюдается эффект коагуляции губчатых частиц, сопровождающийся их округлением и уменьшением размера межчастичных пустот (см. рис. 9е и 9ж).

В результате проведенного исследования установлено влияние основных технологических параметров гидридно-кальциевого синтеза, в том числе стальной оснастки, на содержание целевой фазы Cr<sub>2</sub>Ta в порошках и загрязнение материала углеродом. Показано, что температура процесса должна быть не ниже 1200°C, время восстановления не менее 6 ч, реакционная шихта



**Рис. 9.** Морфология частиц порошков  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , синтезированных в течение 4 ч при 970 (а), 1000 (б), 1100 (в), 1150 (г), 1200°C (д); е и ж – увеличенные фотографии губчатых частиц, изображенных на рис. б и д, соответственно.



**Рис. 10.** Картирование химического состава порошка  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ , синтезированного при 1200°C в течение 6 ч в стальной капсуле, использованной 5 раз.

$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{CaH}_2$  должна находиться в безуглеродистой металлической оснастке.

На рис. 10 представлено картирование химического состава лучшего порошка  $\text{Cr}_2\text{Ta}$ . В табл. 1 указан фазовый состав этого порошка (1200°C, 6 ч).

Картирование показывает, что соединение  $\text{Cr}_2\text{Ta}$  характеризуется однородным химическим составом (рис. 10). В небольших количествах присутствуют частицы Cr, однако количество хрома ниже предела чувствительности рентгенофазово-



го метода (табл. 1). Также в структуре порошков присутствуют зоны, обогащенные Ta, что, очевидно, связано с твердым раствором Ta(Cr).

Таким образом, был выполнен большой комплекс исследований в области гидридно-кальциевого синтеза Cr<sub>2</sub>Ta. Определены механизм образования фазы Cr<sub>2</sub>Ta и влияние основных факторов на кинетику сплавообразования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определено, что в условиях гидридно-кальциевого синтеза фаза Cr<sub>2</sub>Ta образуется по механизму твердофазной диффузии с кажущейся энергией активации  $291 \pm 69$  кДж/моль.

Установлен факт резкого ускорения образования фазы Cr<sub>2</sub>Ta при увеличении температуры восстановления выше 1000°C. Термодинамическими расчетами показано, что это может быть обусловлено действием химического источника тепла, образующегося при протекании высокоэкзотермической реакции  $\text{Cr}_2\text{O}_{3\text{ТВ}} + 3\text{Ca}_{\text{ж}} \rightarrow 2\text{Cr}_{\text{ТВ}} + 3\text{CaO}_{\text{ТВ}}$ . Это дополнительно разогревает реакционную смесь, повышая скорость синтеза Cr<sub>2</sub>Ta.

Установлено, что частицы восстановленного Ta, контактирующие со стенкой стальной оснастки (капсулы), взаимодействуют с углеродом стали с образованием карбидов Ta<sub>2</sub>C и TaC, при этом порошок загрязняется углеродом до уровня ~0.45 мас. %. Многофазовое использование одной и той же оснастки обеспечивает уменьшение остаточной концентрации углерода в порошках до уровня <0.10 мас. %. Показано, что падение концентрации примеси углерода с 0.45 до ~0.10 мас. % сопровождается ростом количества фазы Cr<sub>2</sub>Ta в порошках с ~75 до ~95 об. % при температуре синтеза 1200°C и времени восстановления 6 ч.

Определено, что для получения порошка с содержанием фазы Cr<sub>2</sub>Ta  $95 \pm 5$  об. % необходимы следующие параметры гидридно-кальциевого синтеза: температура  $\geq 1200^\circ\text{C}$ , время  $\geq 6$  ч, оснастка из чистого железа. При этом достигается следующий уровень содержания примесей внедрения (мас. %): O – 0.20–0.28, N – 0.05–0.08, C – <0.10 мас. %.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 22-23-20113 и гранта Комитета Тульской области по науке и инноватике № 3 от 19.04.2022 г.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bei H., Pharr G.M., George E.P.* A Review of Directionally Solidified Intermetallic Composites for High-Temperature Structural Applications // *J. Mater. Sci.*

2004. V. 39. P. 3975–3984.  
<https://doi.org/10.1023/B:JMASC.0000031479.32138.84>
2. *Anton D.L., Shah D.M., Duhl D.N., Giamei A.F.* Selecting High-Temperature Structural Intermetallic Compounds: The Engineering Approach // *JOM.* 1989. № 9. P. 12–16.  
<https://doi.org/10.1007/BF03220324>
3. *Duquette D.J., Stoloff N.S.* Aerospace Applications of Intermetallics // *Key Eng. Mater.* 1992. V. 77–78. P. 289–304.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.77-78.289>
4. *Liu C.T.* Recent Advances in Ordered Intermetallics // *Mater. Chem. Phys.* 1995. V. 42. № 2. P. 77–86.
5. *Meier G.H., Pettit F.S.* High Temperature Oxidation and Corrosion of Intermetallic Compounds // *Mater. Sci. Technol.* 1992. V. 8. № 4. P. 331–338.  
<https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.331>
6. *Intermetallic Compounds. Structural Applications of Intermetallic Compounds / Eds. Westbrook J.H., Fleischer R.L.* N. Y.: Wiley, 2000. V. 3. 346 p.
7. *Brady M.P., Tortorelli P.F., Walker L.R.* Correlation of Alloy Microstructure with Oxidation Behavior in Chromia-Forming Intermetallic-Reinforced Cr Alloys // *Mater. High Temp.* 2000. V. 17. № 2. P. 235–241.  
<https://doi.org/10.1179/mht.2000.17.2.009>
8. *Brady M.P., Zhu J.H., Liu C.T., Tortorelli P.F., Walker L.R.* Oxidation Resistance and Mechanical Properties of Laves Phase Reinforced Cr in-situ Composites // *Intermetallics.* 2000. V. 8. P. 1111–1118.  
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(00\)00046-7](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(00)00046-7)
9. *Юдин С.Н., Касимцев А.В., Володько С.С., Гурьянов А.М.* Металлотермический синтез фазы Лавеса TaCr<sub>2</sub> из оксидного сырья // *Цв. металлы.* 2020. № 11. С. 48–53.  
<https://doi.org/10.17580/tsm.2020.11.07>
10. *Venkatraman M., Neumann J.P.* The Cr–Ta (Chromium-Tantalum) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1987. V. 8. № 2. P. 112–116.  
<https://doi.org/10.1007/BF02873190>
11. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* Programs for X-ray Analysis of Polycrystals // *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. V. 42. № 8. P. 309–313.  
<https://doi.org/10.1007/BF02471306>
12. *Rietveld H.M.* A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. V. 2. № 2. P. 65–71.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
13. *Касимцев А.В., Жигунов В.В.* Фазовые и структурные превращения при получении порошков интерметаллидов // *ПМиФП.* 2009. № 3. С. 5–12.
14. *Naoi D., Kajihara M.* Growth Behavior of Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> during Reactive Diffusion between Fe and Al at Solid-State Temperatures // *Mater. Sci. Eng., A.* 2007. V. 459. № 1–2. P. 375–382.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.01.099>
15. *Horiuchi S., Blanchard R.* Boron Diffusion in Polycrystalline Silicon Layers // *Solid-State Electron.* 1975. V. 18. № 6. P. 529–532.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1101\(75\)90029-5](https://doi.org/10.1016/0038-1101(75)90029-5)
16. *Liu J.C., Mayer J.W., Barbour J.C.* Kinetics of NiAl<sub>3</sub> and Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> Phase Growth on Lateral Diffusion Couples // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 64. № 2. P. 656–662.  
<https://doi.org/10.1063/1.341957>

17. *Меерсон Г.А., Колчин О.П.* О механизме восстановления окислов циркония и титана гидридом кальция // Атомная энергия. 1957. Т. 2. Вып. 3. С. 253–259.
18. *Касимцев А.В., Левинский Ю.В.* Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Издательство МИТХТ, 2012. 247 с.
19. *Dupin N., Ansara L.* Thermodynamic Assessment of the Cr–Ta System // *J. Phase Equilib.* 1993. V. 14. № 4. P. 451–456.  
<https://doi.org/10.1007/BF02671963>
20. *Dean J.A.* Lange's Handbook of Chemistry. Fifteenth edition. N. Y.: McGraw-Hill, 1999. 1424 p.
21. *Rogachev A.S., Gryadunov A.N., Kochetov N.A., Schukin A.S., Baras F., Politano O.* High-Entropy-Alloy Binder for TiC-Based Cemented Carbide by SHS Method // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2019. V. 28. № 3. P. 196–198.  
<https://doi.org/10.3103/S1061386219030117>
22. *Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Y., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O.* Combustion Synthesis of TiC-based Ceramic-Metal Composites with High Entropy Alloy Binder // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 7. P. 2527–2532.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.059>
23. *Vignoul G.E., Tien J.K., Sanchez J.M.* Characterization of the Deformation Behavior of the Cr<sub>2</sub>Nb Ordered Intermetallic System // *Mater. Sci. Eng., A.* 1993. V. 170. № 1–2. P. 177–183.
24. *Baumann W., Leineweber A., Mittemeijer E.J.* The Kinetics of a Polytypic Laves Phase Transformation in TiCr<sub>2</sub> // *Intermetallics.* 2011. V. 19. № 4. P. 526–535.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.11.027>
25. *Baheti V.A., Roy S., Ravi R., Paul A.* Interdiffusion and the Phase Boundary Compositions in the Co–Ta System // *Intermetallics.* 2013. V. 33. P. 87–91.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.09.020>
26. *Denkinger M., Mehrer H.* Diffusion in the C15-Type Intermetallic Laves Phase NbCo<sub>2</sub> // *Philos. Mag. A.* 2000. V. 80. № 5. P. 1245–1263.  
<https://doi.org/10.1080/01418610008212113>
27. *Wein M., Levin L., Nadiv S.* The Mechanism of Mixing and Reactive Diffusion in Intermetallics (TiFe<sub>2</sub>, TiCr<sub>2</sub>) // *Philos. Mag. A.* 1978. V. 38. № 1. P. 81–96.  
<https://doi.org/10.1080/01418617808239219>
28. *Baba M., Ono Y., Suzuki R.O.* Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Calciothermic Reduction in the Molten CaCl<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. V. 66. № 2–4. P. 466–470.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
29. *Suzuki R.O., Ikezawa M., Okabe T.H., Oishi T., Ono K.* Preparation of TiAl and Ti<sub>3</sub>Al Powders by Calciothermic Reduction of Oxides // *Mater. Trans., JIM.* 1990. V. 31. № 1. P. 61–68.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans1989.31.61>
30. *Suzuki R.O., Tatemoto K., Kitagawa H.* Direct Synthesis of the Hydrogen Storage V–Ti Alloy Powder from the Oxides by Calcium Co-Reduction // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 385. № 1–2. P. 173–180.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.137>
31. *Okabe T.H., Fujiwara K., Oishi T., Ono K.* A Fundamental Study on the Preparation of Niobium Aluminide Powders by Calciothermic Reduction // *Metall. Trans. B.* 1992. V. 23. № 4. P. 415–421  
<https://doi.org/10.1007/BF02649659>
32. *Wu K.H., Wang Y., Chou K.-C., Zhang G.H.* Low-Temperature Synthesis of Single-Phase Refractory Metal Compound Carbides // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2021. V. 98. P. 105567.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105567>
33. *Venkatraman M., Neumann J.P.* The Ca–Cr (Calcium–Chromium) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1985. V. 6. № 4. P. 335.  
<https://doi.org/10.1007/BF02880513>

УДК 620.193.013:544.65

## АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА Zn22Al, ЛЕГИРОВАННОГО ТАЛЛИЕМ

© 2023 г. Дж. Х. Шарипов<sup>1</sup>, Ф. А. Алиев<sup>1</sup>, И. Н. Ганиев<sup>1</sup>, З. Р. Обидов<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана,  
ул. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 Таджикистан

\*e-mail: obidovzr@gmail.com

Поступила в редакцию 10.09.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

В статье приведены результаты потенциодинамических и термогравиметрических исследований анодного поведения и окисления сплава Zn22Al, легированного таллием, в различных средах. Установлены анодные, кинетические и энергетические характеристики сплавов в изотермических условиях. Электрохимические потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации легированных таллием сплавов смещены в область положительных значений. Легирование сплава Zn22Al 0.1–1.0 мас. % таллия способствует повышению его анодной устойчивости к окислению. Скорость окисления и коррозии легированных (0.01–0.1%) таллием сплавов в 1.5–2 раза меньше, чем сплава Zn22Al. Продукты окисления сплавов состоят из смеси защитных оксидных пленок ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** сплав Zn22Al с Ti, потенциодинамический и термогравиметрический методы, скорость коррозии, анодное поведение

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050160, **EDN:** CWNXYG

### ВВЕДЕНИЕ

Вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными и различными агрессивными средами при высоких температурах являются ключевыми в современном материаловедении. Причиной, определяющей “время жизни” сплавов, являются продукты их химических и электрохимических реакций с компонентами окружающей среды [1–4].

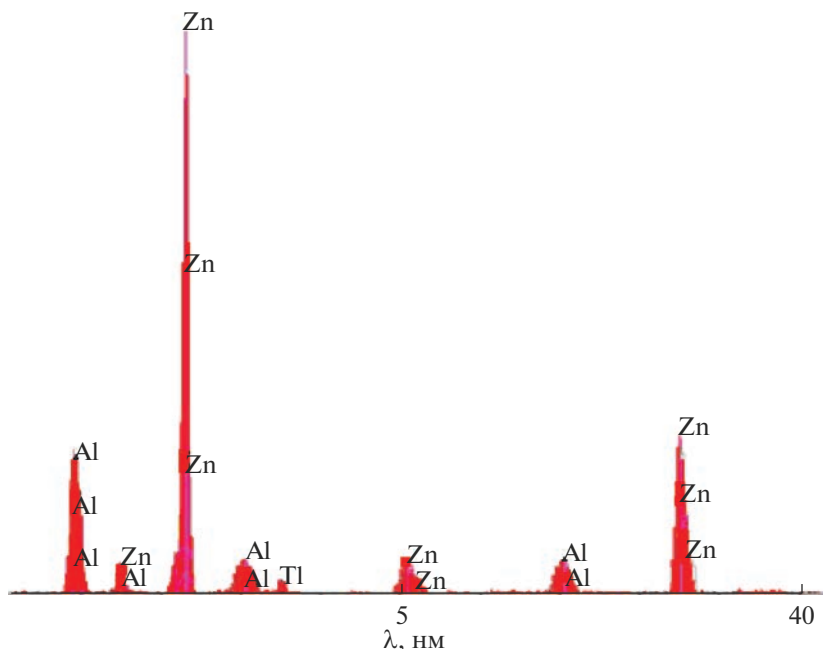
Среди анодных покрытий особое место отводится цинку – основе защитных покрытий. Однако нестойкость оцинкованных изделий против коррозии вызвала интерес к замене цинковых покрытий цинк-алюминиевыми. Существенная экономия цинка при использовании покрытий Zn–Al связана с более низкой плотностью алюминия [5–8].

Ввиду различия свойств коррозионностойких материалов и большого разнообразия агрессивных сред в химических, металлургических и машиностроительных производствах выбор материала для изготовления различных конструкций, изделий и сооружений и их защиты от коррозии может быть правильно сделан только при знании

причин коррозии, свойств материалов и их поведения в различных агрессивных средах.

Одним из путей повышения анодной устойчивости сплава Zn–Al к окислению и коррозии является легирование подходящим металлом. Наиболее изучены свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных элементами подгруппы скандия и церия. Добавление редкоземельного металла к сплаву изменяет его структуру, полученный трехфазный сплав отличается от двойного наличием интерметаллида (например Al<sub>3</sub>Sc) и характеризуется мелкозернистой структурой [9]. Установлено положительное влияние третьего компонента на физико-химические, электрохимические и механические свойства сплавов Zn–Al [10–15].

Для повышения коэффициента полезного использования анодных протекторов и покрытий из сплавов Zn–Al при защите от коррозии необходимо дополнительное легирование более электроотрицательными металлами. Поскольку металлы подгруппы галлия имеют значительную электроотрицательность, их часто используют как легирующие добавки для повышения коррозионной стойкости анодных защитных покрытий и протекторов [14, 15]. Учитывая данную особен-



Концентрация, мас. %	77.989	22.001	0.010
Погрешность	1.844	0.536	0.001
Интенсивность	292.92	129.72	8.75
Линия излучения	$K_{\alpha}$	$K_{\alpha}$	$K_{\alpha}$
Элемент	Zn	Al	Ga

Рис. 1. Интенсивность рентгеноспектральных линий компонентов сплава Zn22Al, содержащего 0.01% таллия.

ность, в качестве легирующего компонента сплава Zn22Al был выбран таллий (0.01–1.0%).

Целью работы является исследование анодного поведения и окисления сплава Zn22Al с различным содержанием таллия.

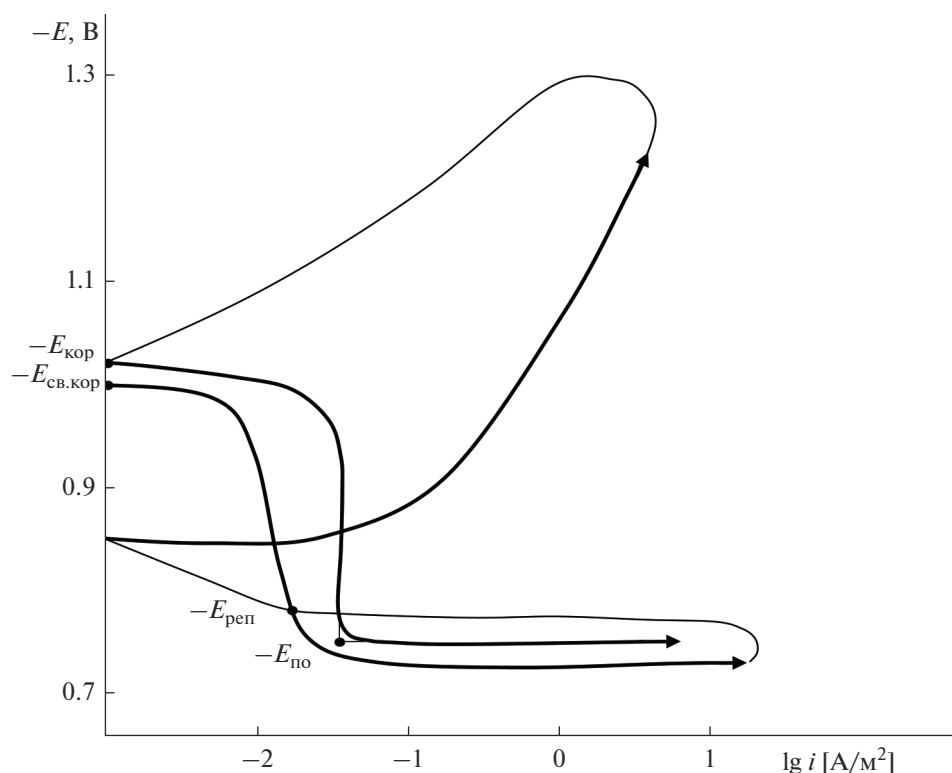
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали гранулированный цинк “х. ч.”, алюминий марки А7 “тех. ч.” и металлический таллий марки Тл-0 “х. ч.”. Сплавы синтезировали в печи СШОЛ в интервале температур 650–750°C. Содержание таллия в сплаве Zn22Al – 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. %. Химический состав сплавов оценивали методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа AIS2100. Точность определения содержания легирующего компонента сплава составляла  $\pm 10^{-3}\%$ . На примере сплава номинального состава (мас. %): 77.99Zn, 22Al и 0.01Тl показано допу-

стимое соответствие реально полученного сплава с незначительными потерями количества таллия: 77.992Zn, 22Al и 0.008Тl мас. % (рис. 1).

Потенциодинамическим и термогравиметрическим методами исследовали анодное поведение и окисление сплава Zn22Al с таллием. Изображения микроструктуры исследуемых сплавов получали на микроскопе LEITS ERGOLUX АМС, а фазовый анализ продуктов окисления проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с  $CuK_{\alpha}$ -излучением. Методика исследования описана в работах [9, 16, 17].

При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы поляризовали потенциодинамически в положительном направлении от стационарного потенциала  $E_{св.кор}$ , который устанавливался при погружении в растворы 0.03-, 0.3- и 3%-ного электролита NaCl, до резкого увеличения тока при достижении потенциала питтингообразования  $E_{по}$ . Далее образцы поляризовали до потенциала 1300 мВ в обратном направле-



**Рис. 2.** Потенциодинамические (2 мВ/с) анодные и катодные поляризационные кривые сплава Zn22Al с 1.0% Тl в среде 0.03% NaCl ( $E_{\text{св.кор}}$ ,  $E_{\text{кор}}$ ,  $E_{\text{по}}$ ,  $E_{\text{реп}}$  – потенциалы свободной коррозии, коррозии, питтингообразования, репассивации соответственно).

нии, в результате чего отмечались потенциалы коррозии  $E_{\text{кор}}$  и репассивации  $E_{\text{реп}}$ . Затем поляризовали образцы в положительном направлении (рис. 2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сдвиг потенциалов поляризации  $E_{\text{св.кор}}$ ,  $E_{\text{кор}}$ ,  $E_{\text{по}}$  и  $E_{\text{реп}}$  в положительном направлении видоизменяет ход анодных поляризационных кривых, что сказывается на поляризационных характеристиках. Электрохимические потенциалы приведены по отношению к хлорсеребряному насыщенному электроду сравнения. При введении таллия в сплав Zn22Al наблюдается сдвиг указанных потенциалов в область положительных значений во всех исследованных средах (рис. 2, табл. 1).

Минимальное значение скорости коррозии наблюдается в коррозионной среде с пониженной концентрацией. Введение таллия (0.01–0.1%) в исходный сплав Zn22Al способствует снижению скорости его коррозии в 1.5–2.5 раза (табл. 1).

Микроструктура сплава Zn22Al имеет дендритную форму. Добавка таллия способствует уменьшению размера зерен сплава Zn22Al при

кристаллизации (рис. 3), что обеспечивает высокий уровень противокоррозионных свойств (табл. 1).

С повышением температуры от 473 до 623 К привес массы всех исследуемых образцов сплавов ( $g/s$ ) возрастает во времени ( $\tau$ ) в процессе окисления. Процесс окисления изучаемых сплавов в первые 10–12 мин исследования протекает интенсивно, зависимость  $g/s$  от  $\tau$  носит прямолинейный характер (рис. 4). Такое поведение сплавов обуславливается образованием тонкой оксидной пленки на их поверхности, т.е. на начальных стадиях процесса окисления образующиеся оксидные пленки не проявляют защитных свойств.

Скорость окисления сплавов от 15 мин до 1 ч (в данном случае показаны отрезки до 30 мин) (рис. 4) подчиняется параболическому закону, что свидетельствует о формировании плотного защитного сплошного оксидного слоя на поверхности сплавов, который способствует сильному торможению процесса окисления.

Значения истинной скорости окисления для базового сплава Zn22Al составляют 3.12 и  $3.91 \times 10^4$  кг/(м<sup>2</sup> с), в то время как для сплава с 0.1% таллия эта величина изменяется от 2.05 до  $2.56 \times$

**Таблица 1.** Анодные характеристики (ХСЭ) сплава Zn22Al, легированного таллием

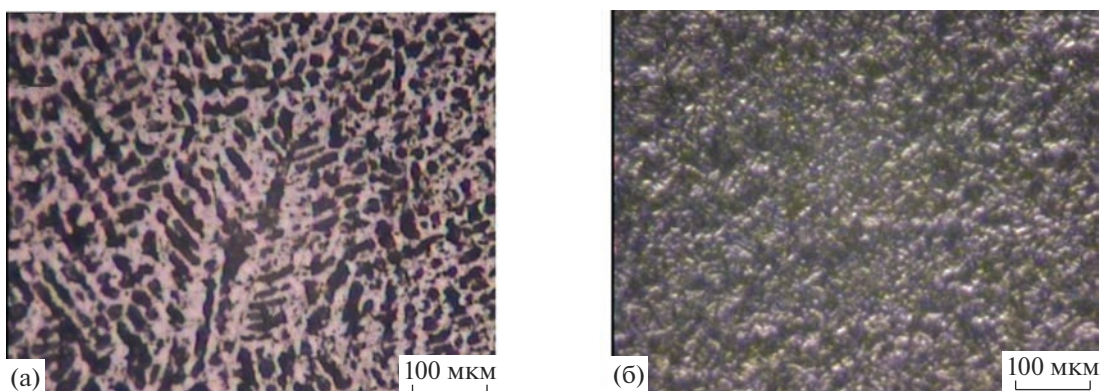
NaCl, мас. %	Добавки Tl в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				$i_{кор} \times 10^2,$ А/м <sup>2</sup>	$K \times 10^3,$ г/(м <sup>2</sup> ч)
		$-E_{св.кор}$	$-E_{кор}$	$-E_{по}$	$-E_{реп}$		
0.03	—	0.920	1.068	0.810	0.815	0.039	0.397
	0.01	0.912	0.979	0.745	0.752	0.028	0.286
	0.05	0.902	0.964	0.739	0.748	0.027	0.275
	0.1	0.892	0.954	0.732	0.739	0.025	0.255
	0.5	0.915	0.997	0.748	0.760	0.029	0.296
	1.0	1.000	1.020	0.751	0.779	0.031	0.361
0.3	—	0.960	1.105	0.825	0.830	0.042	0.428
	0.01	0.950	1.009	0.771	0.782	0.033	0.337
	0.05	0.942	1.000	0.762	0.770	0.032	0.326
	0.1	0.933	0.991	0.756	0.763	0.030	0.306
	0.5	0.955	1.027	0.784	0.790	0.034	0.347
	1.0	1.005	1.032	0.791	0.801	0.036	0.367
3.0	—	0.993	1.133	0.845	0.840	0.048	0.489
	0.01	0.970	1.081	0.789	0.797	0.039	0.398
	0.05	0.961	1.072	0.780	0.790	0.038	0.388
	0.1	0.950	1.065	0.769	0.775	0.036	0.367
	0.5	0.977	1.096	0.800	0.806	0.040	0.408
	1.0	1.012	1.041	0.805	0.812	0.042	0.428

Примечание.  $K$  – скорость коррозии.

$\times 10^4$  кг/(м<sup>2</sup> с) соответственно при температурах 473 и 623 К. При этом эффективная энергия активации сплава Zn22Al составляет 151.2 кДж/моль, а для сплава с 0.1% таллия – 178.3 кДж/моль (табл. 2).

Устойчивость анодного сплава Zn22Al к окислению значительно растет при его легировании 0.01–0.1 мас. % таллия. Высокая устойчивость к окислению отмечается для сплава Zn22Al, содержащего 0.1% таллия. При добавлении 0.5 и 1.0%

таллия к сплаву Zn22Al также наблюдается уменьшение скорости окисления, но последняя по своему абсолютному значению не превышает его окисляемость (табл. 2). Вследствие неравномерного анодного растворения увеличивается и площадь поверхности образцов сплава. На поверхности сплавов образуются защитные оксидные пленки, содержащие ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и шпинели сложного состава ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Выявлено,



**Рис. 3.** Микрофотографии сплавов Zn22Al (а), Zn22Al с 0.05% Tl (б).



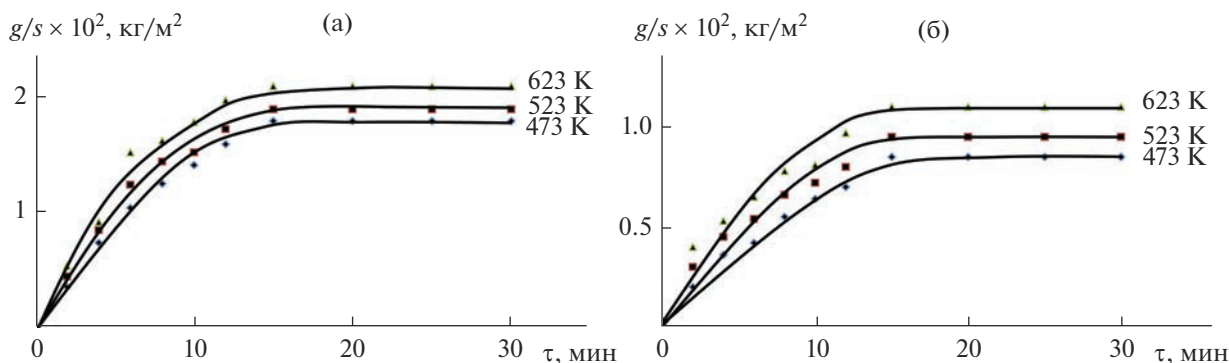


Рис. 4. Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn22Al без добавки (а), содержащего 0.01 мас. % таллия (б).

что тонкие рыхлые пленки формируются на поверхности сплава без таллия и содержащего более 0.1% таллия (рис. 5).

Установлено, что при легировании 0.01–1.0% таллия сплава Zn22Al наблюдается экстремальный характер концентрационного влияния добавки. Легирование таллием до 0.1% уменьшает скорости коррозии и окисления сплава Zn22Al, а дальнейшее повышение концентрации таллия от

0.5 до 1.0% приводит к их увеличению. Наблюдаемая закономерность связана с возрастанием степени гетерогенности в структуре сплава Zn22Al с ростом концентрации таллия. Легирующий компонент таллий, играя роль модификатора структуры сплава, не образует новые фазы, но значительно измельчает структуру сплава Zn22Al. С ростом температуры увеличивается скорость окисления. Энергия активации окисления сплава Zn22Al увеличи-

Таблица 2. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn22Al, легированного таллием, в твердом состоянии

Содержание Тl в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \times 10^4$ , кг/(м <sup>2</sup> с)	Эффективная энергия активации, кДж/моль
—	473	3.12	151.2
	523	3.56	
	623	3.91	
0.01	473	2.18	176.4
	523	2.48	
	623	2.73	
0.05	473	2.11	177.6
	523	2.40	
	623	2.66	
0.1	473	2.05	178.3
	523	2.24	
	623	2.56	
0.5	473	2.21	174.5
	523	2.57	
	623	2.84	
1.0	473	2.41	171.8
	523	2.81	
	623	3.00	

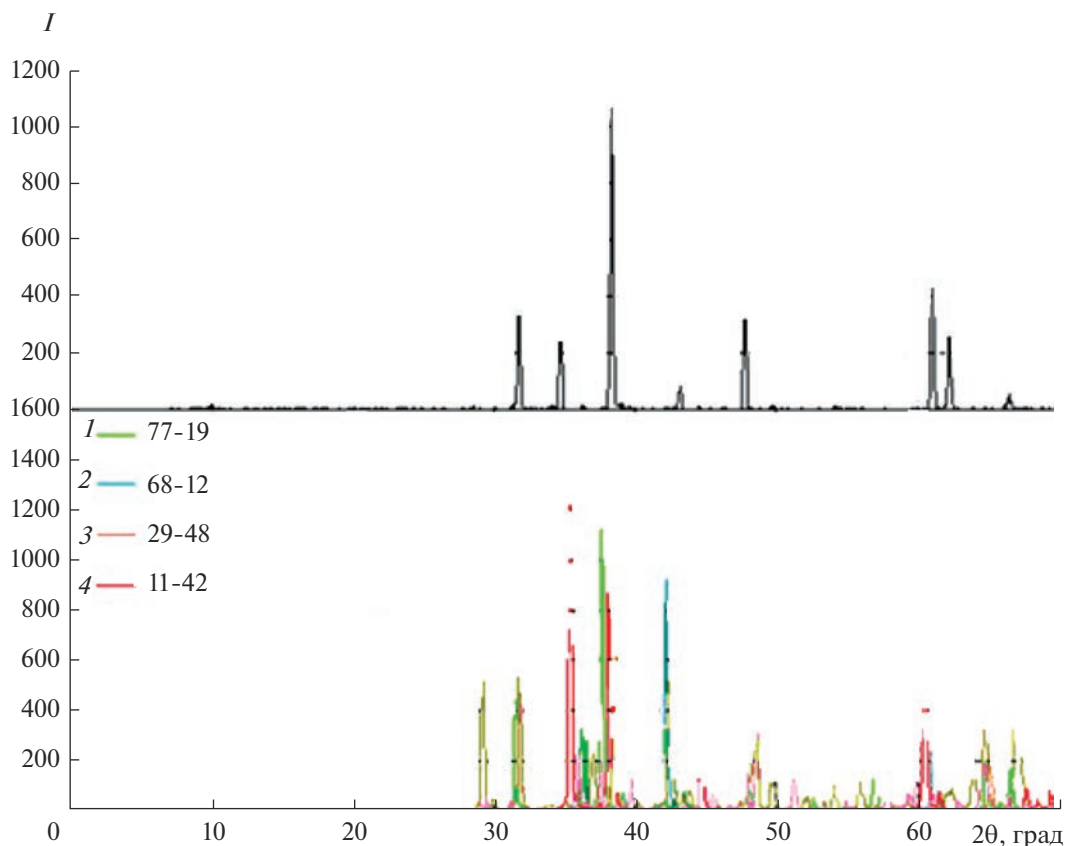


Рис. 5. Диффрактограммы продуктов окисления сплава Zn22Al с 0.01% Ti: 1 – ZnO, 2 – ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

вается при легировании таллием до 0.1%, а затем уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации таллия (рис. 2–4, табл. 1, 2).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потенциодинамическим исследованием анодного поведения сплава Zn22Al, легированного таллием, в коррозионной среде NaCl показано, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область. Скорость коррозии сплава Zn22Al уменьшается в 1.5–2.0 раза при содержании в нем таллия до 0.1%. Добавки 0.5 и 1.0% таллия также способствуют снижению скорости коррозии сплава Zn22Al.

Термогравиметрическим исследованием окисления сплава Zn22Al с таллием показано, что этот процесс подчиняется параболическому закону. Скорость окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг/(м<sup>2</sup> с). Энергия активации в зависимости от состава изменяется для легированных таллием сплавов от 151.2 до 178.3 кДж/моль. Во всех случаях добавки таллия (0.01–1.0%) способствуют снижению окисляемости сплава Zn22Al.

Рентгенофазовым анализом определено, что продукты окисления сплава Zn22Al, легированного таллием, состоят из смеси оксидов ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. В продуктах окисления сплавов также присутствуют кристаллические фазы исходных компонентов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальцева Т.В., Озерец Н.Н., Левина А.В., Ишина Е.А. Цветные металлы и сплавы. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2019. 176 с.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 359 с.
3. Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1989. 391 с.
4. Расулов С.А., Тураходжаев Н.Д. Технология литья в металлургии. Ташкент: Металлургия, 2007. 168 с.
5. Shirin N.A., Roslyakov I.V., Berekchiian M.V. et al. Thermal Modification of Porous Oxide Films Obtained by Anodizing of Aluminum–Magnesium Alloy // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 926–933.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060262>

6. *Nurmurodov S., Rasulov A., Turakhodjaev N., Bakhadirov K., Yakubov L., Abdurakhmanov Kh., Tursunov T.* Development of New Structural Materials with Improved Mechanical Properties and High Quality of Structures through New Methods // *J. Mater. Sci. Res.* 2016. V. 5. № 3. P. 52–58.
7. *Кечин В.А., Люблинский Е.Я.* Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986. 247 с.
8. *Обидов З.Р.* Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием и магнием // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 9. С. 1306–1312.
9. *Обидов З.Р., Ганиев И.Н.* Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. Душанбе: Андалеб-Р, 2015. 334 с.
10. *Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V., Valiev R.Z., Kogtenkova O.A., Baretzky B.* 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>
11. *Ганиев И.Н., Рахимова Н.О., Курбонова М.З., Давлатзода Ф.С., Якубов У.Ш.* Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 924–928. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080024>
12. *Maniram S.G., Singh G.M., Dehiya S., Sharma N.C.* Effect of Fly Ash Articles on the Mechanical Properties of Zn–22% Al Alloy Via Stir Casting Method // *IOSR J. Mech. Civil Engin.* 2013. V. 10. № 2. P. 39–42.
13. *Обидов З.Р.* Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного бериллием, магнием и празеодимом // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 1. С. 146–149.
14. *Munoz A.G., Saidman S.B., Besson J.B.* Corrosion of an Al–Zn–In Alloy in Chloride Media // *Corros. Sci.* 2002. V. 44. № 10. P. 2171–2182. [https://doi.org/10.1016/D0010-938X\(02\)00042-2](https://doi.org/10.1016/D0010-938X(02)00042-2)
15. *Chanika P., Nuchthana P., Napachat T.* Corrosion Behavior of Al–Zn–In Sacrificial Anode Alloys Produced by Conventional Casting and Semi-Solid Metal Casting Processes // *Key Eng. Mater.* 2017. V. 751. P. 101–106. [doi.10.4028/www.scientific.net/KEM.751.101](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.751.101)
16. *Колотыркин Я.М.* Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.
17. *Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Под ред. Колотыркина Я.М. Л.: Химия, 1972. 240 с.

УДК 669.294:621.762.242:539.217.1

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА ПАРАМИ КАЛЬЦИЯ

© 2023 г. В. М. Орлов<sup>1</sup>, \*, М. В. Крыжанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26А, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 20.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Исследовано восстановление  $Ta_2O_5$  и  $Mg_4Ta_2O_9$  парами кальция при температуре 750–850°C. Установлены особенности пористой структуры кальциетермических порошков тантала и влияние крупности частиц используемого прекурсора на полноту восстановления. Для восстановления танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  со средним размером частиц 2 мкм была необходима выдержка не менее 4 ч при температуре 800°C, уменьшение среднего размера частиц до 0.15 мкм позволило достичь полного восстановления уже после часовой выдержки при температуре 750°C.

**Ключевые слова:** тантал, порошок, кальциетермическое восстановление, пентаоксид тантала, танталат магния, пористая структура

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050123, **EDN:** ZZAZDX

### ВВЕДЕНИЕ

Основным способом получения металлического тантала является металлотермическое восстановление его соединений [1]. Наиболее широко применяется натриетермическое восстановление гептафтортанталата калия в различных вариантах исполнения [2–7]. В последнее время в связи с необходимостью получения порошков тантала с большой удельной поверхностью, используемых для изготовления анодов высокоемких танталовых конденсаторов, развивается восстановление пентаоксида тантала магнием или кальцием [8–17]. При этом основное внимание уделяется в качестве восстановителя магнию. Вследствие большого теплового эффекта реакции восстановления процесс ведут либо парами магния [8–10], либо в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [11–13]. Особенностью образующихся при этом порошков является их мезопористая структура, благодаря которой удельная поверхность порошка, полученного восстановлением танталата магния  $Mg_4Ta_2O_9$ , может достигать 60–80 м<sup>2</sup>/г [18, 19]. Такая структура обусловлена тем, что восстановление частицы оксида протекает во всем объеме с образованием слоистой структуры перемежающихся пластинчатых частиц металлического тантала и оксида магния [20]. После выщелачивания оксида магния частица тантала характеризуется губчатой

структурой, а ее удельная поверхность определяется поверхностью внутренних пор.

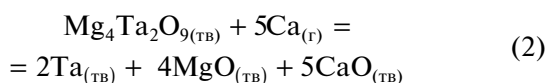
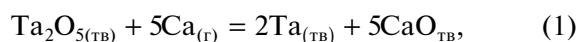
Количество работ, посвященных процессу восстановления оксидных соединений тантала кальцием, значительно меньше, при этом в основном они посвящены взаимодействию пентаоксида с жидким кальцием.

В работе [14] пентаоксид тантала в смеси с гранулами кальция восстанавливали при его расплавлении в атмосфере аргона 0.1–2 ч при 850–1000°C. Для полного восстановления был необходим избыток кальция более 100% относительно стехиометрического количества. Получены порошки с частицами размером 100–500 нм, причем при повышении температуры восстановления частицы порошка укрупняются. Исследование восстановления  $Ta_2O_5$  кальцием в расплаве  $CaCl_2$  выполнено в работах [15–17]. Шихту, представляющую собой смесь порошков  $Ta_2O_5$ ,  $CaCl_2$  и гранул  $Ca$ , нагревали в атмосфере аргона до температуры 950°C и выдерживали расплав в течение 2–8 ч. После выщелачивания побочных продуктов реакции был получен порошок тантала с размером первичных частиц менее 1 мкм, собранных в более крупные агрегаты [15]. При послойной загрузке в реактор реагентов морфология полученных порошков определяется начальным взаимным расположением их слоев, хотя после расплавления  $CaCl_2$  происходит их перемещение в соответ-

ствии с удельной плотностью [16, 17]. Это могут быть либо порошки, аналогичные полученным в работе [15], либо порошки с брокколи-подобной морфологией. Последние образуются, когда начальные слои смеси  $Ta_2O_5 + Ca$  разделены слоем  $CaCl_2$ . Удельная поверхность порошков тантала не превышала  $1.6 \text{ м}^2/\text{г}$  [17].

Возможность восстановления  $Ta_2O_5$  парами  $Ca$  упоминается в работах [9, 21]. Однако в [9] только предлагается использовать пары  $Ca$  в качестве восстановителя, без каких-либо экспериментальных данных, а в [21] рассматривается лишь внешний вид продуктов реакции.

Представляло интерес исследовать условия восстановления пентаоксида тантала и танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  парами кальция в соответствии с реакциями



и характеристики полученных порошков тантала.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным материалом для восстановления служили порошки пентаоксида тантала (ТУ 1764-348-00545484-95, марка В, ОАО “Соликамский магниевый завод”) с удельной поверхностью  $2.6 \text{ м}^2/\text{г}$  и танталата магния  $Mg_4Ta_2O_9$  с удельной поверхностью  $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$ , синтезированного при температуре  $1300^\circ\text{C}$  методом твердофазного спекания  $Ta_2O_5$  с оксидом магния “ч. д. а.” [18]. Рассчитанный по величине удельной поверхности средний размер частиц  $Ta_2O_5$  и  $Mg_4Ta_2O_9$  равен  $0.28$  и  $2 \text{ мкм}$  соответственно. Дополнительное измельчение порошка танталата проводили в шаровой мельнице внутренним диаметром  $155 \text{ мм}$  с размольными телами в виде стальных шаров диаметром  $8 \text{ мм}$ . Загрузка танталата составляла  $30 \text{ г}$ , соотношение массы “размольные тела : загрузка” –  $80$ , скорость вращения мельницы  $90 \text{ об./мин}$ , время обработки  $6 \text{ ч}$ . Удельная поверхность порошка  $Mg_4Ta_2O_9$  увеличилась до  $6.7 \text{ м}^2/\text{г}$  (средний размер частиц  $0.15 \text{ мкм}$ ). Содержание железа в танталате после размола составило  $0.3\%$ ; после двукратной обработки продукта в  $15\%$ -ном растворе азотной кислоты в течение  $6 \text{ ч}$  концентрация железа снизилась до  $0.02\%$ .

В качестве восстановителя использовали переплавленную в слиток стружку кальция производства АО “Чепецкий механический завод” (ТУ 95 824-88).

Восстановление проводили в герметичной реторте-реакторе из нержавеющей стали с крышкой, оборудованной патрубками подключения

вакуумной системы и ввода термопары. Навеску исходного материала  $1.2 \text{ г}$  ( $Ta_2O_5$ ) или  $2.0 \text{ г}$  ( $Mg_4Ta_2O_9$ ) помещали в ниобиевый контейнер (толщина слоя около  $1 \text{ мм}$ ), который располагался в стальном реакционном стакане над емкостью с кальцием. Стакан с плотно закрывающейся крышкой устанавливали в реторту, которую помещали в шахтную печь электросопротивления СШОЛ-1.1.16 мощностью  $2.5 \text{ кВт}$ . Процесс вели при температуре  $750\text{--}850^\circ\text{C}$  в течение  $1\text{--}6 \text{ ч}$  при непрерывном вакуумировании реактора (остаточное давление  $10 \text{ Па}$ ) и закрытой крышке реакционного стакана для уменьшения потерь кальция. Выщелачивание реакционной массы осуществляли в растворе азотной кислоты ( $15\%$ -ной) дважды в течение  $1 \text{ ч}$ . Схема экспериментальной установки, подробное описание методик восстановления и последующей обработки реакционной массы изложены в работе [18].

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

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики порошков в зависимости от условий восстановления пентаоксида тантала парами кальция приведены в табл. 1. Для сравнения даны параметры порошка, полученного восстановлением парами магния.

Восстановление протекало полностью, и уже после  $1 \text{ ч}$  выдержки при температуре  $750^\circ\text{C}$  был получен порошок тантала (ICDD № 89-5158), не содержащий оксидной фазы (табл. 1, № 1). Присутствие некоторого количества гидрида  $Ta_2H$  (ICDD № 89-2883) (рис. 1, дифрактограмма 1) объясняется тем, что в продуктах реакции, осуществляемой при температуре ниже точки плавления кальция ( $850^\circ\text{C}$  [22]), присутствует некоторое количество его конденсата. При взаимодействии кальция с кислотой в процессе выщелачивания выделяется водород, который сорбируется на поверхности тантала. Это предположение подтверждается тем, что фаза гидрида наблюдалась только в порошках, полученных при  $750$  и  $800^\circ\text{C}$  (табл. 1, № 1–7). Концентрация водорода в них на уровне

**Таблица 1.** Характеристики порошков, полученных восстановлением пентаоксида

№	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$S, \text{м}^2/\text{г}$	$C_{\text{O}_2}, \%$	$V_{\text{п}}, \text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{п}}, \text{нм}$	$V_{10}$		$V_5$		$S_{10}, \%$	$S_5, \%$
							$\text{см}^3/\text{г}$	$\%$	$\text{см}^3/\text{г}$	$\%$		
Восстановление парами кальция												
1	750	1	21	6.7	0.071	13	0.059	82	0.007	9	56	40
2		2	16	4.7	0.069	16	0.060	87	0.004	6	49	34
3		4	14	2.8	0.045	14	0.038	84	0.004	8	50	38
4		6	12	2.6	0.042	15	0.036	85	0.003	8	53	42
5	800	1	14	4.2	0.055	17	0.049	89	0.002	4	39	26
6		2	15	3.2	0.053	14	0.045	85	0.004	8	55	41
7		4	10	2.7	0.036	15	0.031	86	0.002	6	46	34
8	850	1	14	3.5	0.058	18	0.052	90	0.002	4	37	26
9		2	8.7	2.3	0.039	19	0.036	92	0.002	4	38	28
10		4	8.2	—	0.036	18	0.033	92	0.002	4	41	30
Восстановление парами магния												
11	800	2	6.2	1.5	0.042	28	0.040	95	0.001	2	26	18

Примечание.  $S$  – удельная поверхность порошка,  $S_{10}$  и  $S_5$  – поверхность пор диаметром менее 10 и 5 нм соответственно;  $C_{\text{O}_2}$  – концентрация кислорода в порошке,  $V_{\text{п}}$ ,  $V_{10}$  и  $V_5$  – общий объем пор, объем пор диаметром более 10 и менее 5 нм соответственно,  $d_{\text{п}}$  – средний диаметр пор.

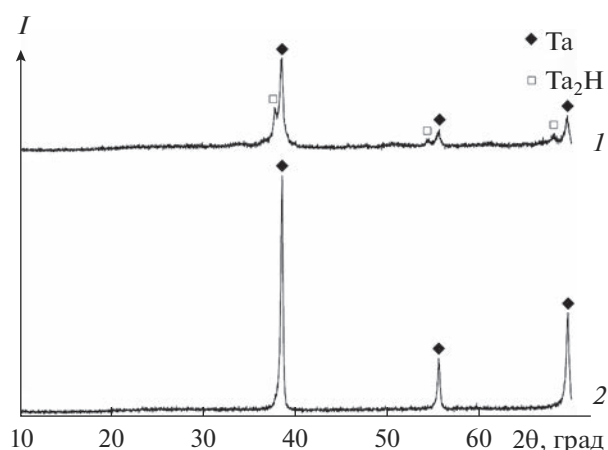
0.1%, что соответствует содержанию гидрида около 30%. В порошках, полученных при 850°C (табл. 1, № 8–10), фаза  $\text{Ta}_2\text{H}$  отсутствовала (рис. 1, дифрактограмма 2).

Полнота восстановления подтверждается и тем, что содержание кислорода в порошках не превышает его количество в естественном поверхностном оксидном слое, которое при его толщине на уровне 2 нм [23] составляет около 3 мг/м<sup>2</sup> поверхности порошка.

Уменьшение удельной поверхности порошков с ростом температуры восстановления может быть обусловлено как ростом давления паров кальция, что вызывает увеличение локальной температуры в зоне реакции, так и ускорением диффузионных процессов. Значимость каждого из факторов можно оценить, сравнив полученные данные с результатами восстановления  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  парами магния в вакууме при 600°C [24]. В этих условиях влияние локальной температуры и диффузионных процессов было сведено к минимуму.

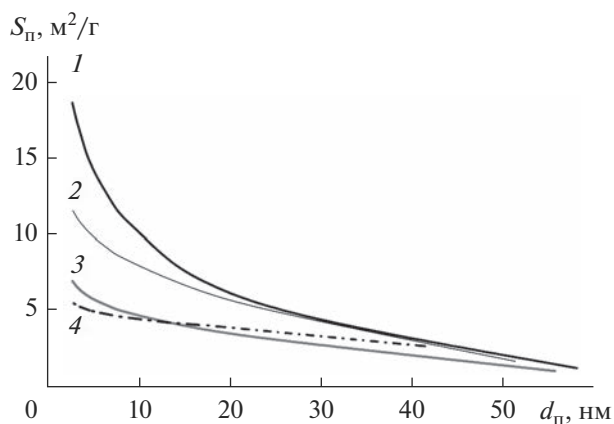
Рассчитанное с использованием зависимостей, приведенных в работе [25], давление паров кальция при температурах 750, 800 и 850°C составляет 47, 116 и 255 Па соответственно; давление паров магния при температуре 600°C – 133 Па. Определенные по убыли массы в условиях экспериментов скорости испарения кальция при 800°C и магния при 600°C примерно 0.03 г/мин, т.е. возможный локальный перегрев на фронте реакции идентичен. В то же время удельная поверхность порошка тантала, полученного восстановлением

пентаоксида парами Mg при температуре 600°C, была в несколько раз больше и достигала 50 м<sup>2</sup>/г. Это дает основание полагать, что при восстановлении парами Ca в интервале 750–850°C огрубление первичной структуры восстановленной частицы оксида происходит в основном за счет диффузионных процессов, обусловленных высокой температурой. Эти процессы ответственны также за уменьшение удельной поверхности, объема пор и увеличение их среднего размера с увеличением продолжительности восстановления.



**Рис. 1.** Рентгенограммы порошков, полученных восстановлением пентаоксида тантала парами кальция с выдержкой 1 ч при 750 (1) и 850°C (2).





**Рис. 2.** Зависимости суммарной поверхности пор ( $S_p$ ) от их среднего диаметра ( $d_p$ ) для порошков, полученных восстановлением парами кальция (1–3) и магния (4); удельная поверхность порошков: 1 – 21, 2 – 14, 3 – 8.2, 4 – 6.2 м<sup>2</sup>/г.

В то же время пористая структура порошка, полученного восстановлением парами магния, скорость испарения которого в условиях эксперимента была выше в 25 раз (0.78 г/мин), во многом определяется и повышенной локальной температурой в зоне реакции. В результате при одинаковой температуре восстановления магнетермический порошок по сравнению с кальциетермическим характеризовался меньшей в 2.5 раза удельной поверхностью, меньшим на 20% объемом и большим в 2 раза средним диаметром пор (табл. 1, № 6 и 11). При этом примерно в 2 раза сократилась доля поверхности пор диаметром менее 10 и менее 5 нм.

Зависимость суммарной поверхности пор от их среднего диаметра у порошков, полученных восстановлением пентаоксида тантала парами кальция и магния, приведена на рис. 2. В обоих случаях общая поверхность порошков практически равна суммарной поверхности пор.

Вид изотерм адсорбции–десорбции кальциетермических порошков, полученных восстановлением Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (рис. 3, кривые 1–3), аналогичен изотермам адсорбции–десорбции магнетермического порошка (рис. 3, кривая 4) и соответствует типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры шелевидной формы [26].

Влияние температуры процесса и времени выдержки на состав и характеристики порошков, полученных восстановлением Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, отражено в табл. 2. Анализ полученных данных показывает, что для полного восстановления порошка танталата с удельной поверхностью 0.5 м<sup>2</sup>/г (размер частиц 2 мкм) была необходима выдержка не менее 4 ч при температуре 800°C. В остальных

порошках присутствовал исходный танталат Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Его содержание оценивали по интенсивности рефлексов на рентгенограммах порошков (рис. 4). Количество оставшегося танталата снижалось с увеличением температуры восстановления и продолжительности выдержки. Неполное восстановление не является следствием недостатка кальция. Для восстановления 2 г Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, согласно стехиометрии реакции (2), необходимо 0.66 г кальция. Экспериментально оцененная скорость испарения Ca при 750°C составила примерно 0.02 г/мин, соответственно, для испарения необходимого количества кальция достаточно 33 мин. Длительность выдержки в течение уже 1 ч обеспечивает получение стехиометрически необходимого количества восстановителя.

Отличие в степени восстановления Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, вероятно, обусловлено разными возможностями проникновения кальция в объем прекурсора, определяемыми его характеристиками. По сравнению с порошком пентаоксида тантала исходный порошок Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> отличался большим размером частиц и меньшей дефектностью их структуры, т.к. синтезирован при высокой температуре (1300°C). Оба фактора затрудняют доступ Ca в глубь частицы танталата. С увеличением температуры возрастает количество Ca, поступающее к прекурсор, обусловленное ростом концентрации кальция в парах. Это вызывает рост локальной температуры в зоне реакции, что способствует образованию дефектов в частицах порошка и ускорению процесса восстановления.

Обращает на себя внимание существенное увеличение удельной поверхности исходного порошка танталата, несмотря на незначительную степень восстановления в течение 1 ч при 750°C (табл. 2, № 1). Наблюдаемый эффект является следствием восстановления поверхностного слоя частиц танталата. Содержание образовавшейся металлической фазы меньше предела обнаружения с помощью рентгенофазового анализа. Аналогичное существенное увеличение удельной поверхности при минимальной степени восстановления наблюдалось при взаимодействии паров магния с крупнокристаллическим порошком ниобата лития [27].

Степень восстановления с изменением продолжительности выдержки с 2 до 4 ч при температуре 750°C увеличилась в 2 раза. Однако, несмотря на увеличение объема пор, удельная поверхность порошка не изменилась (табл. 2, № 2 и 3). Причиной является укрупнение первичных частиц тантала и побочных продуктов реакции — оксидов магния и кальция. Об этом можно судить по росту среднего диаметра пор. При 800°C процесс укрупнения первичных частиц металла и оксида восстановителя ускоряется. С увеличением дли-

**Таблица 2.** Характеристики порошков, полученных восстановлением  $Mg_4Ta_2O_9$ 

№	$t, ^\circ C$	$\tau, ч$	Состав	$C_{Mg_4Ta_2O_9}, \%$	$S, м^2/г$	$V_{п}, см^3/г$	$d_{п}, нм$	$V_{10}$		$V_5$	
								$см^3/г$	$\%$	$см^3/г$	$\%$
Восстановление парами кальция											
1	750	1	$Mg_4Ta_2O_9$	99	25	0.015	3.8	0.004	23	0.009	62
2		2	Ta, $Mg_4Ta_2O_9$	80	42	0.032	4.5	0.009	28	0.016	51
3		4	Ta, $Mg_4Ta_2O_9$	40	42	0.040	5.3	0.015	39	0.016	40
4*		1	Ta	—	27	0.101	15	0.087	86	0.007	7
5	800	1	Ta, $Mg_4Ta_2O_9$	20	89	0.086	5.5	0.036	41	0.033	39
6		2	Ta, $Mg_4Ta_2O_9$	10	41	0.054	6.7	0.028	52	0.016	29
7		4	Ta, $Mg_4Ta_2O_9$	Следы	34	0.047	7.7	0.030	64	0.012	26
8		6	Ta, $Mg_4Ta_2O_9$	Следы	26	0.048	10	0.036	75	0.009	18
9*		1	Ta	—	21	0.084	17	0.074	88	0.005	6
Восстановление парами магния											
10	700	1	Ta	—	59	0.128	9.0	0.083	65	0.019	15
11	800	1	Ta	—	31	0.099	13	0.080	81	0.009	9

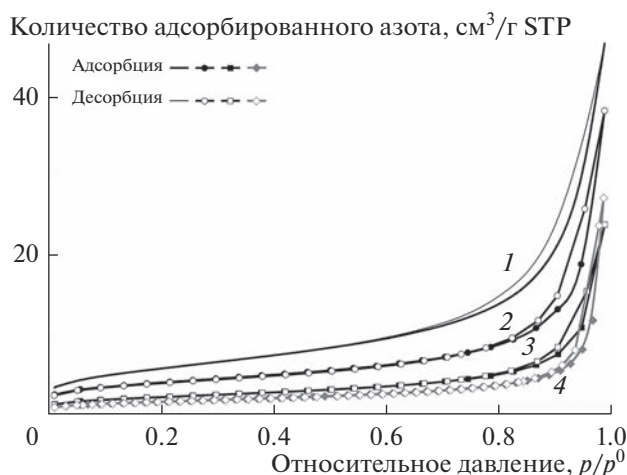
\* $Mg_4Ta_2O_9$  после измельчения, удельная поверхность  $6.7 м^2/г$  (средний размер частиц  $0.15 мкм$ ).

тельности выдержки происходит уменьшение как объема пор, так и удельной поверхности.

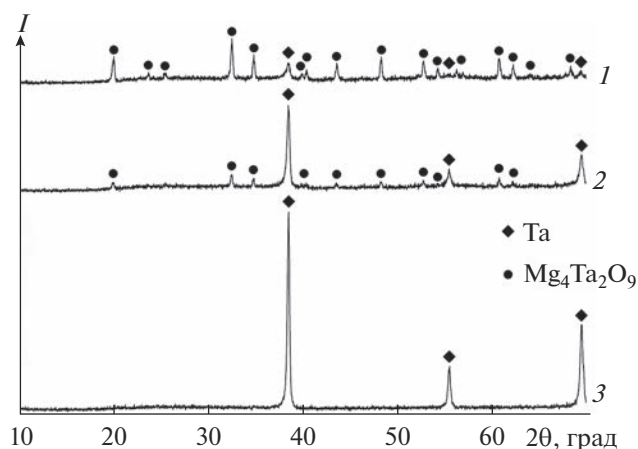
Уменьшение размера частиц танталата с 2 до  $0.15 мкм$  позволило осуществить восстановление  $Mg_4Ta_2O_9$  полностью уже после часовой выдержки при температуре  $750^\circ C$  (рис. 4, дифрактограмма 3). Сравнение характеристик порошков опытов 1, 5 в табл. 1 (прекурсор  $Ta_2O_5$ ) и 4, 9 в табл. 2 (прекурсор  $Mg_4Ta_2O_9$ ), полученных восстановлением в течение 1 ч при  $750$  и  $800^\circ C$ , показывает, что ис-

пользование в качестве прекурсора танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  привело к росту удельной поверхности всего на 30 и 50% соответственно. Рост удельной поверхности произошел за счет увеличения общего объема пор. Доля пор менее 5 нм при восстановлении обоих прекурсоров практически одинакова.

Совсем другая картина наблюдалась ранее при восстановлении этих прекурсоров парами магния [28]. Значение удельной поверхности порошков, полученных восстановлением в течение часа при



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции–десорбции порошков тантала, полученных восстановлением  $Ta_2O_5$  парами кальция (1–3) и магния (4) (STP – стандартные температура и давление); удельная поверхность: 1 – 21, 2 – 14, 3 – 8.2, 4 –  $6.2 м^2/г$ .



**Рис. 4.** Рентгенограммы порошков, полученных восстановлением порошка  $Mg_4Ta_2O_9$  в исходном состоянии (1, 2) и после измельчения (3); температура восстановления: 1 и 3 –  $750^\circ C$ , 2 –  $800^\circ C$ ; продолжительность выдержки: 1 и 2 – 2, 3 – 1 ч.

температуре 800°C с использованием в качестве прекурсора  $Mg_4Ta_2O_9$ , было в 5 раз больше. Произошло это в основном за счет роста числа пор с размерами менее 5 нм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что порошки тантала, полученные восстановлением его оксидных соединений парами кальция, характеризуются мезопористой структурой. Следовательно, в целом процесс восстановления соответствует модели восстановления оксидных соединений тантала парами магния, в соответствии с которой реакция протекает не только на поверхности, но и в объеме частицы оксида.

Отличия в пористой структуре частиц порошка тантала, полученного восстановлением парами кальция, объясняются низкой упругостью паров кальция в интервале 750–850°C. Из-за малой скорости поступления восстановителя в зону реакции снижается роль локального повышения температуры, которое способствует нарушению целостности частиц оксида. Это затрудняет проникновение восстановителя в глубь частицы и требует увеличения длительности и температуры восстановления порошка танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  со средним размером частиц 2 мкм, чего не наблюдалось при восстановлении парами магния. Восстановимость танталата со средним размером частиц 0.15 мкм соответствовала восстановимости пентаоксида со средним размером частиц 0.28 мкм.

Другой особенностью кальциетермических порошков тантала является большая удельная поверхность при использовании в качестве прекурсора  $Ta_2O_5$  и меньшая при восстановлении  $Mg_4Ta_2O_9$  по сравнению с порошками, полученными восстановлением парами магния в аналогичных условиях. При этом увеличение удельной поверхности с использованием в качестве прекурсора танталата  $Mg_4Ta_2O_9$  происходит не за счет роста объема пор с размерами менее 5 нм, как в случае магниетермического восстановления, а за счет увеличения объема крупных пор с размерами более 10 нм.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. *Металлургия редких металлов*. М.: Metallurgy, 1973. 608 с.
2. Зеликман А.Н. *Металлургия тугоплавких редких металлов*. М.: Metallurgy, 1986. 440 с.
3. Bergman R.M., Mosheim Ch.E. Tantalum Powder Process: Pat. 4684399 US, Publ. 08.04.1987.
4. Purushotham Y., Balaji T., Kumar A. et al. Chemical and Physical Properties of Tantalum Powder // *Mod. Phys. Lett. B*. 2001. V. 15. № 20. P. 867–871. <https://doi.org/10.1142/S0217984901002622>
5. Cho S.W., Shim G., Park J.S. et al. Making of Tantalum Powder Using the Hunter Process // *Met. Mater. Int.* 2006. V. 12. № 1. P. 51–56. <https://doi.org/10.1007/BF03027523>
6. Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. Получение высокочистых порошков тантала магниетермическим методом // *Неорг. материалы*. 2012. Т. 48. № 9. С. 1023–1027.
7. Обгольц О.Я., Волынкин В.П., Фролова Л.М., Ангилевко В.Н. Способ получения порошка тантала регулируемой крупности: Пат. 2647971 РФ. Опубл. 23.10.2017. БИ. № 30.
8. Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. Method for Producing Tantalum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: Pat. 6171363 US. Publ. 01.09.2001.
9. Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al. Metalthermic Reduction of Refractory Metal Oxides: Pat. 6849104 US. Publ. 01.02.2005.
10. Haas H. Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // *CARTS Europe 2004: 18th Annual Passive Components Conference (October 18–21)*. 2004. P. 5–8.
11. Nersisyan H.H., Lee J.H., Lee S.I., Won C.W. The Role of the Reaction Medium in the Self-Propagating High Temperature Synthesis of Nanosized Tantalum Powder // *Combust. Flame*. 2003. V. 135. № 4. P. 539–545. <https://doi.org/10.1134/S107042721003002X>
12. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Металлы*. 2010. № 3. С. 18–23.
13. Nersisyan H.H., Ryu H.S., Lee J.H., Suh H., Won H.I. Tantalum Network Nanoparticles from a  $Ta_2O_5 + kMg$  System by Liquid Magnesium Controlled Combustion // *Combust. Flame*. 2020. V. 219. September. P. 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.05.019>
14. Jung-Woo H., Ho-Sang S., Jae-Young J. Tantalum Powder Preparation from  $Ta_2O_5$  by Calciotermic Reduction // *Korean J. Met. Mater.* 2012. V. 50. № 11. P. 823–828. <https://doi.org/10.3365/KJMM.2012.50.11.823>
15. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Calciotermic Reduction in the Molten  $CaCl_2$  // *J. Phys. Chem. Solids*. 2005. V. 66. № 2–4. P. 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
16. Suzuki R.O., Baba M., Ono Y., Yamamoto K. Formation of Broccoli-Like Morphology of Tantalum Powder // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 389. № 1–2. P. 310–316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.016>
17. Baba M., Suzuki R.O. Dielectric Properties of Tantalum Powder with Broccoli-Like Morphology // *J. Alloys Compd.* 2005. V. 392. № 1–2. P. 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.039>
18. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // *Металлы*. 2015. № 4. С. 93–97.
19. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И. Порошки тантала с мезопористой структурой // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т. 52. № 5. С. 500–504. <https://doi.org/10.7868/S0044185616050181>

20. Müller R., Bobeth M., Brumm H., et al. Kinetics of Nanoscale Structure Development during Mg-Vapour Reduction of Tantalum Oxide // *Int. J. Mater. Res.* 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145.  
<https://doi.org/10.3139/146.101567>
21. Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н. Восстановление кислородных соединений металлов V и VI групп парами кальция // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 1. С. 37–43.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20010066>
22. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа, 2005. 608 с.
23. Розенберг Л.А., Штельман С.В. Состояние кислорода в танталовых порошках // *Изв. АН СССР. Металлы.* 1985. № 4. С. 163–164.
24. Орлов В.М., Киселев Е.Н. Восстановление оксидных соединений тантала парами магния в интервале температуры 540–680°C // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 829–835.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22080097>
25. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
26. Sing K.S.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984) // *Pure Appl. Chem.* 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.
27. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Киселев Е.Н. Особенности формирования пористой структуры порошков тантала и ниобия при магнито-термическом восстановлении танталата и ниобата лития // *Неорган. материалы.* 2020. Т. 56. № 9. С. 986–992.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20080114>
28. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т. Магнито-термическое восстановление оксидных соединений тантала // *Докл. Академии Наук.* 2014. Т. 457. № 5. С. 555–558.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565214230157>

УДК 54-31;541.183

## ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ОЗОНА В РЕЖИМЕ ТЕРМОМОДУЛЯЦИИ

© 2023 г. С. В. Рябцев<sup>1</sup>, Н. Ю. Обвинцева<sup>2</sup>, Д. А. А. Гхариб<sup>1</sup>, А. А. К. Аль-Хабиб<sup>1</sup>,  
А. В. Шапошник<sup>3</sup>, С. Ю. Турищев<sup>1</sup>, Э. П. Домашевская<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

<sup>2</sup>Университет науки и технологий МИСИС, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

<sup>3</sup>Воронежский государственный аграрный университет, ул. Мичурина, 1, Воронеж, 394087 Россия

\*e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Поступила в редакцию 25.11.2022 г.

После доработки 14.03.2023 г.

Принята к публикации 15.03.2023 г.

В работе представлены данные по детектированию озона. Целью работы является поиск материалов, обладающих селективностью анализа озона в воздухе, с помощью исследования формы резистивного отклика некоторых тонкопленочных полупроводниковых оксидных сенсоров, работающих в режиме термомодуляции. Для этого тонкие металлические слои Pd, Cd, Zn, W напылялись на тестовые поликоробовые ( $Al_2O_3$ ) структуры с Pt-электродами для измерения электрического сопротивления. Затем металлические слои окислялись при температуре  $550^\circ C$  в атмосфере воздуха. Толщина полученных оксидных пленок PdO, CdO, ZnO,  $WO_3$  составляла  $\sim 30$  нм. Резистивный отклик тонкопленочных оксидных материалов PdO, CdO, ZnO,  $WO_3$  исследовался в озono-воздушной среде в режиме термомодуляции. Температура сенсоров менялась по синусоидальному закону в диапазоне  $50-300^\circ C$ . Концентрация озона в воздухе варьировалась от 25 до 250 ppb. Использование режима термомодуляции позволило выявить различия в форме откликов исследованных сенсоров в средах с различным содержанием озона. Форма резистивных откликов сенсора PdO существенно отличается от других сенсоров. Такое характерное отличие для этого материала дает возможность повысить селективность детектирования озона с участием оксидного сенсора PdO.

**Ключевые слова:** тонкопленочные оксиды для газовых сенсоров, озон, резистивный отклик, режим термомодуляции, оксид палладия, селективный анализ газов

DOI: 10.31857/S0002337X23050159, EDN: KCEMVI

### ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые сенсоры резистивного типа имеют большие перспективы в области газового анализа технологических сред, экологического мониторинга, обеспечения техники безопасности на производствах. Основные преимущества приборов на основе газовых сенсоров заключаются в их малой стоимости, широких возможностях для миниатюризации, низком энергопотреблении, в возможностях многоточечного и непрерывного мониторинга газовой среды.

В настоящей работе представлены данные по детектированию озона, который широко используется для обеззараживания воды и воздуха, очистки стоков, отбеливания бумаги и т.д. Вместе с тем озон является одним из самых токсичных газов. Предельно допустимая концентрация озона в воздухе рабочей зоны составляет  $0.1 \text{ мг/м}^3$  или  $\sim 50$  ppb ( $1 \text{ ppb} = 10^{-7}$  об. %). Поэтому для

обеспечения техники безопасности в местах, где получают и используют озон, необходимо проводить непрерывный и многоточечный контроль его содержания в окружающем воздухе. Проблема анализа озона полупроводниковыми сенсорами заключается в том, что присутствие других газов, таких как  $Cl_2$ ,  $ClO_x$ ,  $SO_2$ , CO,  $NO_x$ , мешают детектированию озона. Для некоторых из них предельно допустимые концентрации в воздухе рабочей зоны превышают аналогичную величину для озона. Например, для хлора такое превышение равно десяти.

В качестве газосенсорных материалов чаще всего используют оксиды  $In_2O_3$ ,  $WO_3$ ,  $SnO_2$ , ZnO, как индивидуальные, так и с различными добавками [1–3]. В настоящей работе был использован новый сенсорный оксидный материал PdO, впервые предложенный для анализа озона ранее [4–8].

В работах, посвященных полупроводниковым сенсорам озона, сообщается, что проблема необ-



ходимой чувствительности к этому газу решена, однако для практического применения сенсоров требуется повышение селективности при его детектировании. Эта задача может быть решена путем модуляции рабочей температуры нескольких сенсоров и сравнительного анализа их резистивного отклика.

Методика термомодуляции сенсоров для селективного анализа индивидуальных заранее неизвестных газов или смесей различных газов предложена довольно давно. Большой вклад в это направление исследований внесла группа Satoshi Nakata [9–12].

Суть метода заключается в том, что при изменении температуры сенсора по синусоидальному закону его резистивный отклик будет иметь некоторые особенности (максимумы, минимумы, гистерезис), которые определяются нелинейным характером преобразования хемосорбционного воздействия в электрический сигнал сенсора. Проводимость сенсоров в условиях хемосорбции и переменной температуры описывается нелинейной зависимостью барьерно-ограниченной проводимости

$$G(T) = G_0 \exp(-eV_s/kT), \quad (1)$$

$$V_s = eQ_s^2/2\varepsilon N_d, \quad (2)$$

где  $V_s$  – высота межкристаллитных барьеров,  $Q_s$  – плотность поверхностного заряда,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость полупроводника,  $N_d$  – концентрация примеси в полупроводнике.

Высота межкристаллитных барьеров  $V_s$  зависит от типа проводимости полупроводника, его стехиометрии, структуры (размеров кристаллитов, их контактов), электроотрицательности и концентрации хемосорбированного газа на поверхности полупроводника. Из этого можно сделать вывод, что особенности резистивного отклика специфичны для каждой пары адсорбат–адсорбент и могут служить идентификаторами того или иного хемосорбированного газа. Подтверждением этого могут служить данные работы [13], в которой показаны существенные различия формы отклика PdO на  $O_3$  и  $NO_2$  в режиме термомодуляции.

Целью настоящей работы является поиск материалов, обладающих селективностью анализа озона в воздухе, путем исследования формы резистивного отклика в тонкопленочных полупроводниковых оксидных сенсорах, работающих в режиме термомодуляции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе проведено сравнение характеристик резистивных откликов как хорошо

известных для анализа озона газосенсорных оксидных материалов ZnO,  $WO_3$  и CdO, так и сравнительно нового газосенсорного материала PdO, исследованного нами ранее в работах [4–8, 13]. Для корректного сравнения характеристик сенсоров должна быть унифицирована их технология изготовления, которая обеспечит одинаковую структуру пленок (размеры кристаллитов, их контакты и т.д.). От структуры зависят механизм переноса зарядов и кинетика адсорбции газов, определяющие форму отклика сенсора. В нашей работе контролируемым параметром сформированной структуры служит толщина пленок исследуемых материалов (30 нм).

Тонкие пленки перечисленных выше оксидов были получены путем напыления соответствующих металлов на тестовые поликоробые ( $Al_2O_3$ ) структуры с Pt-электродами для измерения электрического сопротивления. Затем металлические пленки были окислены при температуре  $550^\circ C$  на воздухе. Толщина оксидных пленок PdO, CdO, ZnO,  $WO_3$  составляла  $\sim 30$  нм. Характеризация наименее изученного сенсорного материала PdO была проведена ранее [4–8]. Установлено, что PdO – полупроводник  $p$ -типа с шириной запрещенной зоны  $E_g = 2.27$  эВ [8]. Состав полученных пленок соответствует тетрагональной фазе PdO. Тонкие пленки PdO склонны к фрагментации при температуре выше  $550^\circ C$ , которая сначала вызывает электрические шумы пленок, а затем приводит и к полной потере их электропроводности [8].

Свойства остальных используемых в настоящей работе оксидов подробно описаны в многочисленных статьях и обзорах по сенсорной тематике.

Исследования газосенсорных свойств оксидных пленок проводились на поликоробых ( $Al_2O_3$ ) тестовых структурах, которые имели встроенные Pt-нагреватели, позволяющие поддерживать заданный температурный режим сенсора с точностью  $1^\circ C$ . Модуляция температуры сенсора проводилась по синусоидальному закону в диапазоне  $50–300–50^\circ C$  с периодом 300 с. Сенсоры тестировались при концентрациях озона в воздухе 25, 55, 90 и 250 ppb, которые создавались генератором озона ГС-024-25. Генератор озона с выходными концентрациями 25–55–90–250 ppb был заказан с индивидуальными техническими характеристиками. Генератор был изготовлен и изначально прокалиброван в АО ОПТЭК (Санкт-Петербург), затем периодически тестировался с помощью приборов ОПТЭК более высокого класса точности, газоанализатора озона 3.02П-А и генератора озона ГС-024-1М.

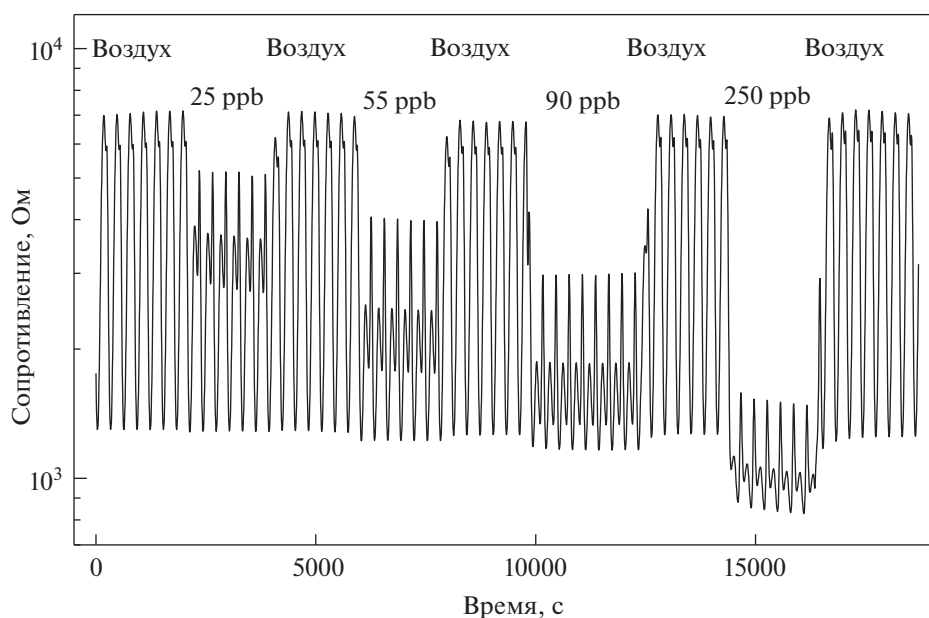


Рис. 1. Резистивный отклик сенсора PdO в режиме термомодуляции.

Все сенсорные эксперименты проводились при контролируемых параметрах влажности и температуры воздуха в лабораторных условиях. Их значения, измеренные термогигрометром “Ива-6Б2” (изготовитель НПК “Микрофор”), находились в интервалах влажности 32–27% и температуры 20–23°C.

Нулевой дрейф (при нулевой концентрации озона) сенсоров в указанном диапазоне влажности был по крайней мере на порядок величины меньше полезного сигнала при концентрациях 25–250 ppb O<sub>3</sub>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Резистивные отклики для оксидных полупроводниковых сенсоров *p*- и *n*-типа в режиме термомодуляции.** На рис. 1 и 2 представлены графики резистивных откликов оксидных полупроводниковых сенсоров *p*- и *n*-типов (PdO и CdO). Это типичные обзорные графики, которые демонстрируют резистивный отклик сенсоров в условиях переменной смены потоков чистого воздуха и озон-воздушных смесей с указанными на графиках концентрациями. На графиках наблюдается результат модуляции температуры сенсоров в виде периодических пиков, амплитуда которых пропорциональна концентрации озона. Обратим внимание, что при увеличении концентрации озона амплитуда пиков сенсора PdO (полупроводник *p*-типа) уменьшается. Напротив, для CdO (полупроводник *n*-типа) амплитуда сигнала увеличивается. Это полностью соответствует ожидаемому пове-

дению полупроводниковых сенсоров *p*- и *n*-типов в среде газа-окислителя.

Для детального рассмотрения графиков из каждой концентрационной области озона были вырезаны два периода и увеличено их изображение. На рис. 3–6 показаны в увеличенном виде графики резистивного отклика сенсоров PdO, CdO, ZnO, WO<sub>3</sub> в чистом воздухе (кривая 1) и при различных концентрациях озона (кривые 2–5).

Качественный анализ графиков на рис. 3–6, без применения математических методов, показывает, что только сенсор PdO имеет явно выраженные особенности в виде минимумов в области 60–80°C. При этом величины минимумов пропорциональны концентрации озона.

Сигналы сенсора CdO (рис. 4) с ростом концентрации озона незначительно искажаются, но без явных особенностей, как у PdO.

Форма сигналов ZnO (рис. 5) с ростом концентрации озона практически не искажается.

Резистивный отклик WO<sub>3</sub> (рис. 6) имеет локальный максимум, указанный стрелкой, который наблюдается только при самой высокой концентрации озона 250 ppb.

В ряду изученных оксидов наибольший резистивный отклик на озон продемонстрировали полупроводниковые сенсоры ZnO и WO<sub>3</sub>.

Следует отметить, что для PdO (рис. 3) минимумы наблюдаются не только на кривых 2–5 (озон-воздух), но и на кривой 1 (воздух), что может свидетельствовать об образовании одной и той же формы хемосорбции на поверхности PdO

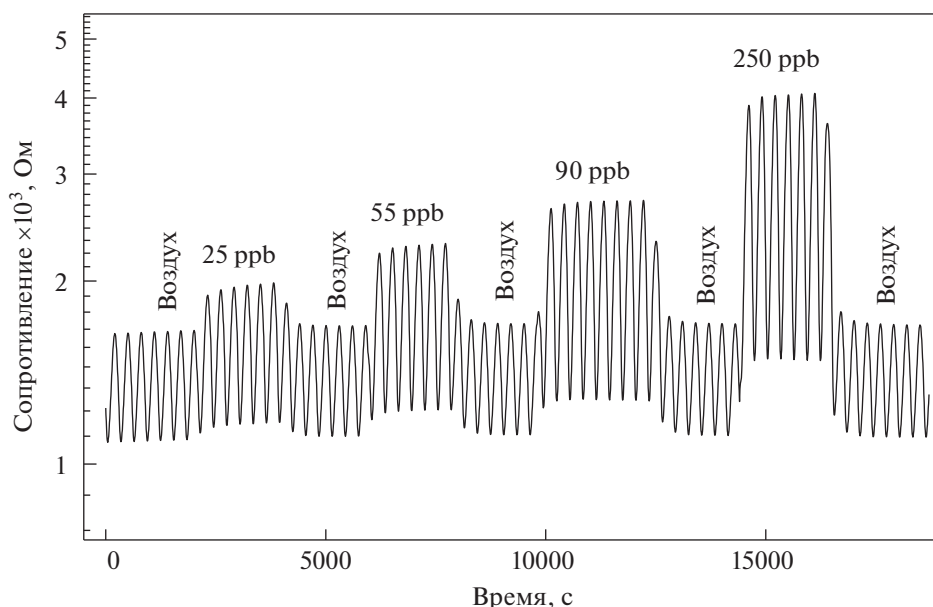


Рис. 2. Резистивный отклик сенсора CdO в режиме термомодуляции.

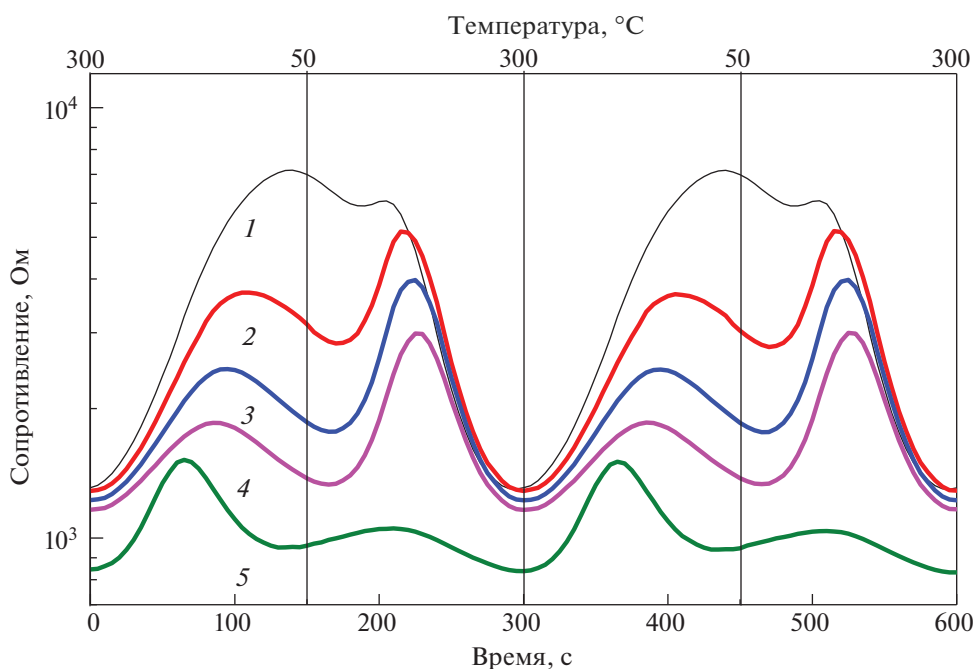
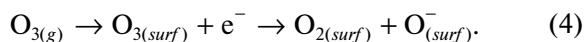
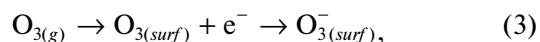


Рис. 3. Резистивный отклик сенсора PdO (полупроводник *p*-типа) в режиме термомодуляции на различные концентрации озона: 1 – чистый воздух, 2 – 25, 3 – 55, 4 – 90, 5 – 250 ppb O<sub>3</sub>.

и в воздушной среде с кислородом, и в среде озон-воздух.

**Механизмы хемосорбции озона и кислорода на поверхности полупроводников.** Рассмотрим хемосорбционные формы озона и кислорода на поверхности полупроводников. Ионизация озона на поверхности происходит по следующей схеме [2]:



Кислород воздуха хемосорбируется в следующих формах [2]:



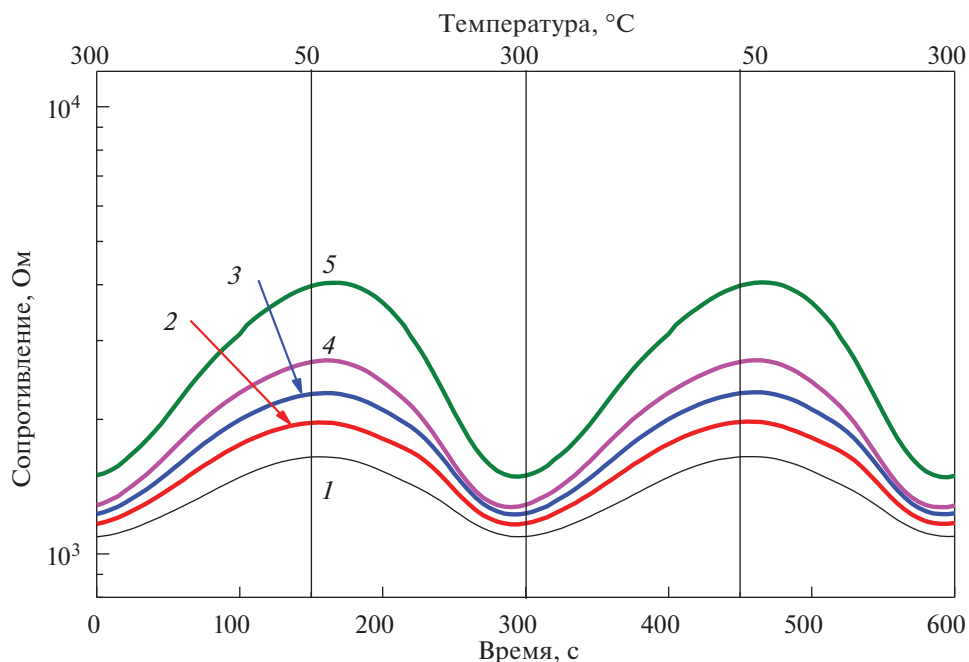


Рис. 4. Резистивный отклик сенсора CdO (полупроводник *n*-типа) в режиме термомодуляции на различные концентрации озона: 1 – чистый воздух; 2 – 25, 3 – 55, 4 – 90, 5 – 250 ppb O<sub>3</sub>.

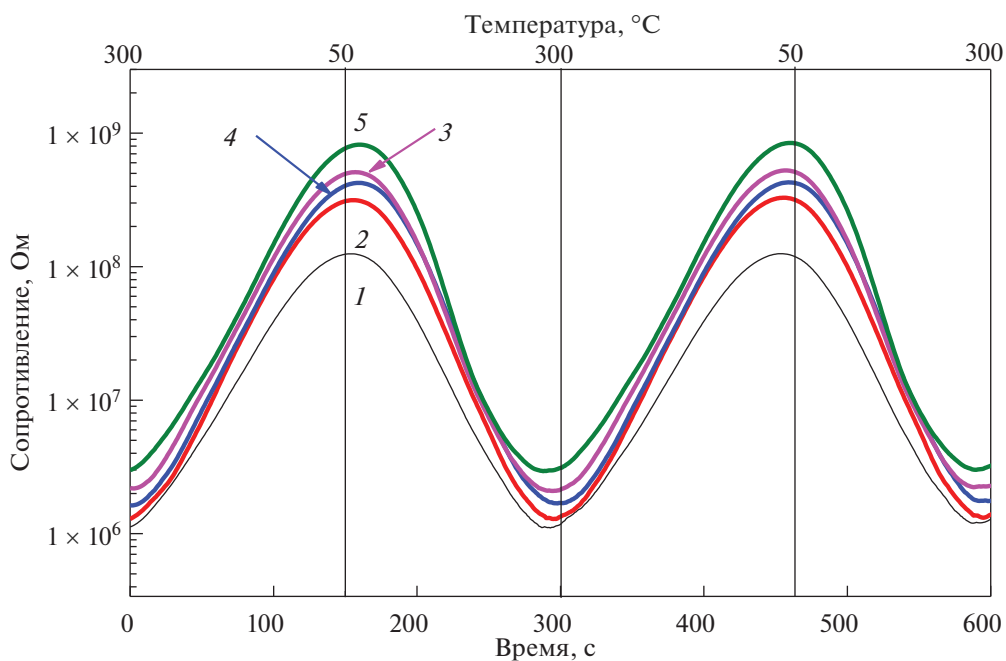
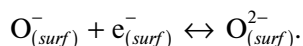
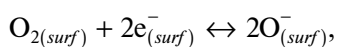
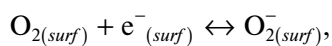
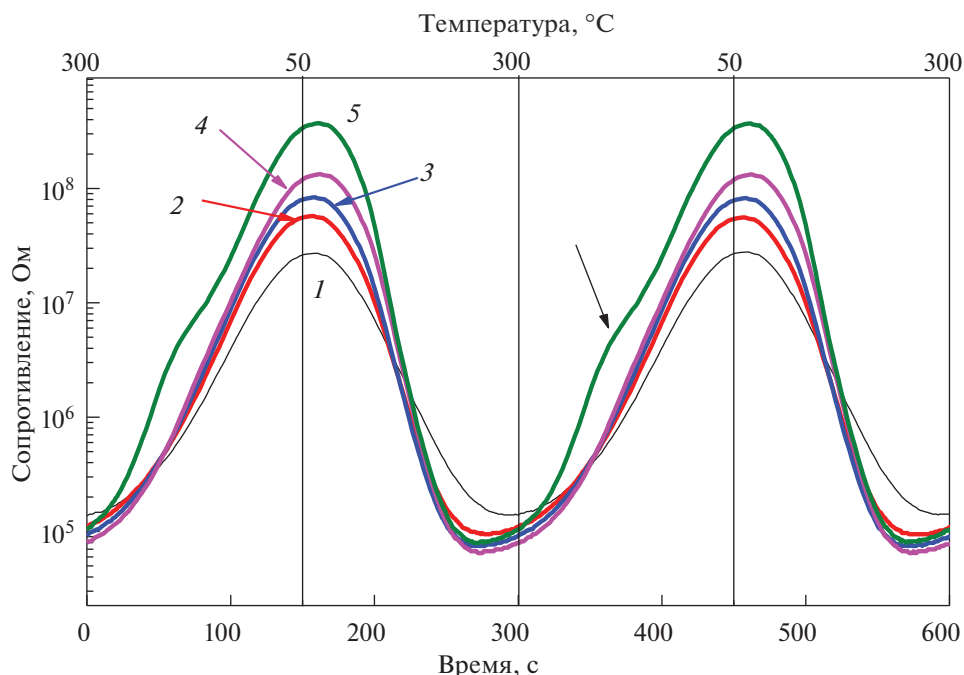


Рис. 5. Резистивный отклик сенсора ZnO (полупроводник *n*-типа) в режиме термомодуляции на различные концентрации озона: 1 – чистый воздух; 2 – 25, 3 – 55, 4 – 90, 5 – 250 ppb O<sub>3</sub>.



- (6) Общей для кислорода и озона является хемосорбционная форма  $\text{O}_{(\text{surf})}^-$ . Предположительно,
- (7) именно эта форма и определяет минимумы на кривых 1–5 (рис. 3). Величина минимумов на кривых 2–5 увеличивается за счет возрастающих
- (8)



**Рис. 6.** Резистивный отклик сенсора  $WO_3$  (полупроводник  $n$ -типа) в режиме термомодуляции на различные концентрации озона: 1 – чистый воздух; 2 – 25, 3 – 55, 4 – 90, 5 – 250 ppb  $O_3$ .

концентраций озона, которые дают добавочное количество  $O_{(surf)}^-$  на поверхности PdO.

Рассмотренные схемы хемосорбции характерны для всех сенсорных материалов, однако в динамическом процессе термомодуляции поверхностные концентрации  $O_{(surf)}^-$  зависят от скорости ионизации кислорода, т.е., в конечном счете, от каталитической активности полупроводника.

PdO является самым активным сенсорным материалом среди изученных в этой работе, поэтому при температурной развертке 300 с и в определенном диапазоне температур успевают сформироваться достаточно высокие поверхностные концентрации  $O_{(surf)}^-$ . На рис. 3 это имеет отражение в виде концентрационно-зависимых минимумов. Для других оксидов при тех же условиях поверхностные концентрации  $O_{(surf)}^-$  недостаточны для проявления аналогичных особенностей на графиках. Исключение составляет сенсор  $WO_3$  (рис. 6), для которого только при самой большой концентрации озона (250 ppb) наблюдается небольшая особенность на графике.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Проведен сравнительный анализ резистивного отклика полупроводниковых газовых сенсоров

PdO, CdO, ZnO,  $WO_3$  на воздухе и в среде, содержащей различные концентрации озона.

Резистивный отклик сенсоров регистрировался в режиме модуляции рабочей температуры от 50 до 300°C по синусоидальному закону. Установлено, что в ряду изученных материалов наибольший резистивный отклик на озон, близкий по форме к синусоидальному, продемонстрировали полупроводниковые сенсоры  $n$ -типа ZnO и  $WO_3$ . При этом форма резистивного отклика сенсора  $WO_3$  имеет небольшую локальную особенность, которая наблюдается только при самой высокой концентрации озона 250 ppb.

В отличие от других сенсор PdO  $p$ -типа продемонстрировал наиболее сложную форму резистивного отклика в режиме термомодуляции при изменении концентрации озона в воздухе от 25 до 250 ppb.

По нашему мнению, использование этого фактора позволит существенно повысить селективность анализа озона в газовой среде с применением тонкопленочных полупроводниковых сенсоров PdO и  $WO_3$ .

**ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ**

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 20-03-00901 и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания



вузам в сфере научной деятельности на 2020–2022 годы, проект № FZGU-2020-0036.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-15-2021-1351 в части автоматизации электрофизических измерений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K.* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and SnO<sub>2</sub>-Based Ozone Sensors: Design and Characterization // *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2017. V. 43. № 2. P. 83. <https://doi.org/10.1080/10408436.2017.1287661>
2. *Korotcenkov G., Brinzari V., Cho B.K.* In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub>-Based Ozone Sensors: Fundamentals // *J. Sens.* 2016. P. 816094. P. 31. <https://doi.org/10.1155/2016/3816094>
3. *Obvintseva L.A., Sharova T.B., Avetisov A.K., Sukhareva I.P.* Semiconductor Sensors for Studying the Heterogeneous Destruction of Ozone at Low Concentrations // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. № 6. P. 1099–1106. <https://doi.org/10.1134/S0036024418060122>
4. *Ryabtsev S.V., Ievlev V.M., Samoylov A.M., Kushev S.B., Soldatenko S.A.* Microstructure and Electrical Properties of Palladium Oxide Thin Films for Oxidizing Gases Detection // *Thin Solid Films.* 2017. V. 636. P. 751. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.009>
5. *Ryabtsev S.V., Shaposhnik A.V., Samoylov A.M., Sinelnikov A.A., Soldatenko S.A., Kushev S.B., Ievlev V.M.* Thin Films of Palladium Oxide for Gas Sensors // *Dokl. Phys. Chem.* 2016. V. 470. № 2. P. 158–161. <https://doi.org/10.1134/S0012501616100055>
6. *Ievlev V.M., Ryabtsev S.V., Samoylov A.M., Shaposhnik A.V., Kushev S.B., Sinelnikov A.A.* Thin and Ultrathin Films of Palladium Oxide for Oxidizing Gases Detection // *Sens. Actuators, B.* 2018. V. 255. № 2. P. 1335. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.121>
7. *Ryabtsev S.V., Ghareeb D.A.A., Sinelnikov A.A., Turishchev S.Yu., Obvintseva L.A., Shaposhnik A.V.* Ozone Detection by Means of Semiconductor Gas Sensors Based on Palladium(II) Oxide // *Matter Interph.* 2021. V. 23. № 1. P. 56–61. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3303>
8. *Рябцев С.В., Гхариб Д.А.А., Турищев С.Ю., Обвинцева Л.А., Шапошник А.В., Домашевская Э.П.* Структурные и газочувствительные характеристики тонких полупроводниковых пленок PdO различной толщины при детектировании озона // *ФТП.* 2021. Т. 55. № 11. С. 1034–1039. <https://doi.org/10.21883/FTP.2021.11.51557.9684>
9. *Nakata S.* Chemical Analysis Based on Nonlinearity. N. Y.: Nova Science Pub Inc., 2003. ISBN-13: 978-1590337370
10. *Nakata S., Takahara N.* Distinction of Gaseous Mixtures Based on Different Cyclic Temperature Modulations // *Sens. Actuators, B.* 2022. V. 359. P. 131615–13621. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131615>
11. *Nakata S., Hashimoto T., Okunishi H.* Evaluation of the Responses of a Semiconductor Gas Sensor to Gaseous Mixtures under the Application of Temperature Modulation // *Analyst.* 2003. V. 127. P. 1642. <https://doi.org/10.1039/B208295K>
12. *Nakata S., Kashima K.* Distinction between Alcohols and Hydrocarbons with a Semiconductor Gas Sensor Depending on the Range and Frequency of a Cyclic Temperature // *Anal. Methods.* 2012. V. 4. P. 1126. <https://doi.org/10.1039/c2ay05759j>
13. *Рябцев С.В., Обвинцева Л.А., Гхариб Д.А.А., Аль-Хабиб А.А.К., Шапошник А.В., Домашевская Э.П.* Селективный анализ озона полупроводниковыми сенсорами PdO в режиме термомодуляции // Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Т. 21. № 6. С. 888–893. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3835>

УДК 541.123.543.226

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4\text{—CaF}_2\text{—CaCl}_2$

© 2023 г. Я. А. Дибиров<sup>1, \*</sup>, Э. Г. Искендеров<sup>1</sup>, С. И. Исаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал объединенного института высоких температур Российской академии наук, пр. Шамиля, 39а, Махачкала, 367030 Россия

<sup>2</sup>Институт геологии — обособленное подразделение Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук, ул. Ярагского, 75, Махачкала, 367000 Россия

\*e-mail: jakhya@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 12.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Дифференциальным термическим методом физико-химического анализа исследованы фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе, сформированной из молибдата, сульфата, фторида и хлорида кальция. Определены составы, температуры плавления и энтальпии плавления четверной перитектической точки (температура плавления — 650°C; состав: 33.8%  $\text{CaF}_2$ , 45%  $\text{CaCl}_2$ , 16.2%  $\text{CaSO}_4$ , 5%  $\text{CaMoO}_4$ ; энтальпия плавления — 256 ± 5.1 кДж/кг) и четверной эвтектической точки (температура плавления — 586°C; состав: 15.8%  $\text{CaF}_2$ , 73.3%  $\text{CaCl}_2$ , 9.9%  $\text{CaSO}_4$ , 1%  $\text{CaMoO}_4$ ; энтальпия плавления — 485 ± 9.7 кДж/кг) исследуемой системы.

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, эвтектика, перитектика, энтальпия плавления, энтропия плавления

DOI: 10.31857/S0002337X23050020, EDN: ADBJTU

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические материалы и расплавы на основе кальциевых солей неорганических кислот нашли широкое применение при разработке новых многофункциональных материалов в таких отраслях современной техники и высоких технологий, как лазерная физика, акустооптика, микроскопия, квантовая и силовая оптика, спектроскопия, рентгеновская техника, тепловое аккумулялирование, а также в медицине, строительстве, сельском хозяйстве, пищевой и химической промышленности [1–3].

Компонентами выбранной для исследования системы являются доступные природные минералы, обладающие сочетанием в широком диапазоне физических, функциональных и технологических свойств: повеллит ( $\text{CaMoO}_4$ ), ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ), плавиковый шпат ( $\text{CaF}_2$ ) и хлорид кальция с относительно низкой температурой плавления.

В элементы ограничения исследуемого тетраэдра  $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4\text{—CaF}_2\text{—CaCl}_2$  (рис. 1) входят шесть двухкомпонентных систем (мол. %):

1)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4$  [4], эвтектика ( $e_1$ ) при 1260°C содержит 43.0%  $\text{CaMoO}_4$ ;

2)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaF}_2$  [5], эвтектика ( $e_2$ ) при 1120°C содержит 44.0%  $\text{CaMoO}_4$ ;

3)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaCl}_2$  [6], эвтектика ( $e_3$ ) при 720°C содержит 7.5%  $\text{CaMoO}_4$ ;

4)  $\text{CaSO}_4\text{—CaF}_2$  [4], эвтектика ( $e_4$ ) при 974°C содержит 50%  $\text{CaF}_2$ ;

5)  $\text{CaSO}_4\text{—CaCl}_2$  [7], эвтектика ( $e_5$ ) при 708°C содержит 12.5%  $\text{CaSO}_4$ ;

6)  $\text{CaF}_2\text{—CaCl}_2$  [7], эвтектика ( $e_6$ ) при 650°C содержит 19.0%  $\text{CaF}_2$  и перитектика ( $p$ ) при 735°C содержит 42.5%  $\text{CaF}_2$ ;

а также четыре трехкомпонентные системы:

1)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4\text{—CaF}_2$  [4], эвтектика ( $E_1^\Delta$ ) при 943°C содержит 9.6%  $\text{CaMoO}_4$ , 41.4%  $\text{CaSO}_4$  и 49%  $\text{CaF}_2$ ;

2)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4\text{—CaCl}_2$  [8], эвтектика ( $E_2^\Delta$ ) при 673°C содержит 4.0%  $\text{CaMoO}_4$ , 11.0%  $\text{CaSO}_4$  и 85%  $\text{CaCl}_2$ ;

3)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaF}_2\text{—CaCl}_2$  [9], эвтектика ( $E_3^\Delta$ ) при 620°C содержит 2.3%  $\text{CaMoO}_4$ , 18.7%  $\text{CaF}_2$  и 79%  $\text{CaCl}_2$  и перитектика ( $P_1^\Delta$ ) при 692°C содержит 4.0%  $\text{CaMoO}_4$ , 41.0%  $\text{CaF}_2$  и 55.0%  $\text{CaCl}_2$ ;

4)  $\text{CaSO}_4\text{—CaF}_2\text{—CaCl}_2$  [10], эвтектика ( $E_4^\Delta$ ) при 597°C содержит 10.0%  $\text{CaSO}_4$ , 16.0%  $\text{CaF}_2$  и 77.0%

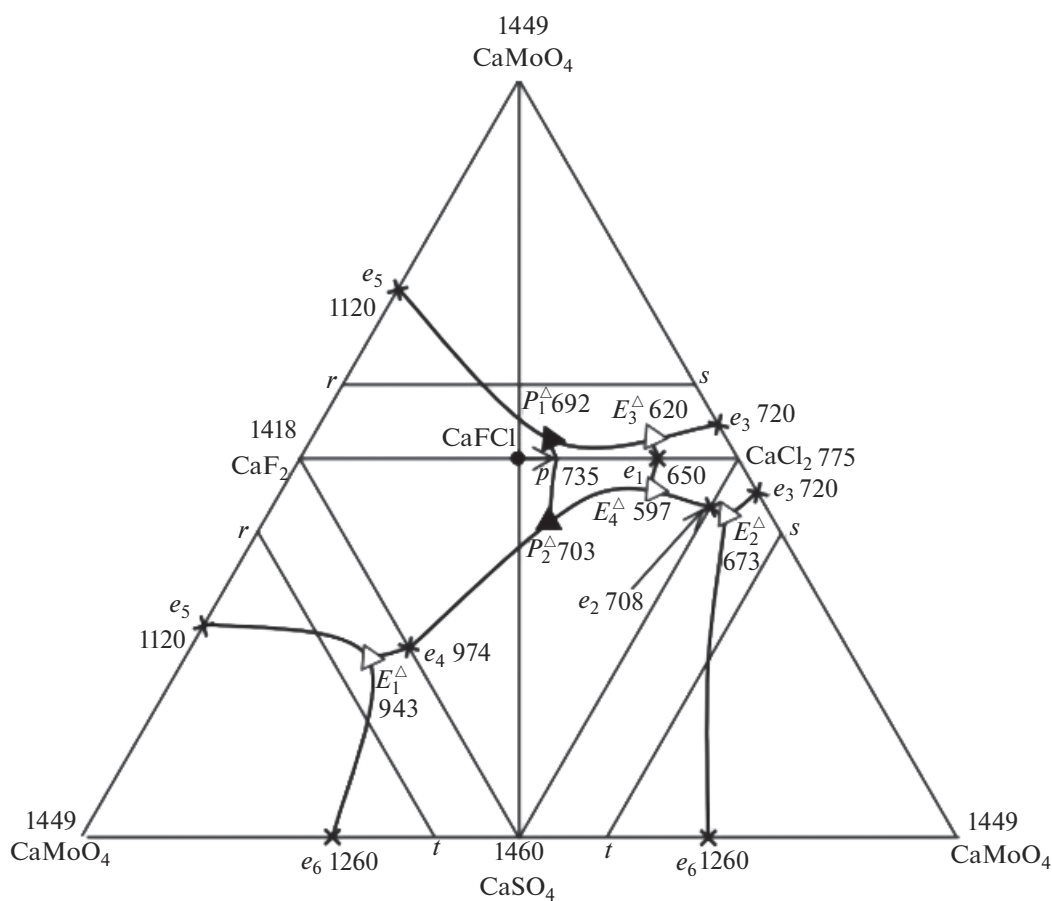


Рис. 1. Развертка граней тетраэдра  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  с указанием расположения сечения  $r\text{--}s\text{--}t$ .

$\text{CaCl}_2$  и перитектика ( $P_2^\Delta$ ) при  $703^\circ\text{C}$  содержит 17.0%  $\text{CaSO}_4$ , 35.6%  $\text{CaF}_2$  и 47.4%  $\text{CaCl}_2$ .

Развертка граней тетраэдра системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  приведена на рис. 1. Две тройные системы ( $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2$  и  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaCl}_2$ ) тетраэдра составов исследуемой системы являются простыми эвтектическими, а на двух других ( $\text{CaMoO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  и  $\text{CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ ) локализуется по одному эвтектическому и перитектическому составу (рис. 1). Анализ граневых элементов тетраэдра системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  позволяет предположить, что и в фазовом комплексе исследуемого тетраэдра реализуются два невариантных состава эвтектического и перитектического типов.

Цель работы – изучение фазовых соотношений системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  и определение составов, температур плавления и энтальпий плавления четверных невариантных составов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования разрезов тетраэдра  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  проводили с применением дифференциального термического анализа [11, 12] с применением платинородий-платиновых термопар. Плавление и охлаждение образцов проводили в инертной среде в стандартных платиновых микротиглях. Масса навесок 0.3 г. Точность измерения температуры  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ .

Для calorиметрических исследований образцов использовали дифференциально-сканирующий calorиметр (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 со скоростью сканирования  $0.5\text{--}20^\circ\text{C}/\text{мин}$  и точностью измерения температуры  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  и теплоты  $\pm 2\%$ .

Исходные реактивы имели квалификации “х. ч.” ( $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$ ), “ч.” ( $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ ) и “ч. д. а” (эталонное вещество – свежeproкаленный оксид алюминия).

Эксперимент распланирован согласно общим правилам проекционно-термографического метода (ПТГМ) [13]. По параметрам расположения двойных и тройных невариантных точек эле-

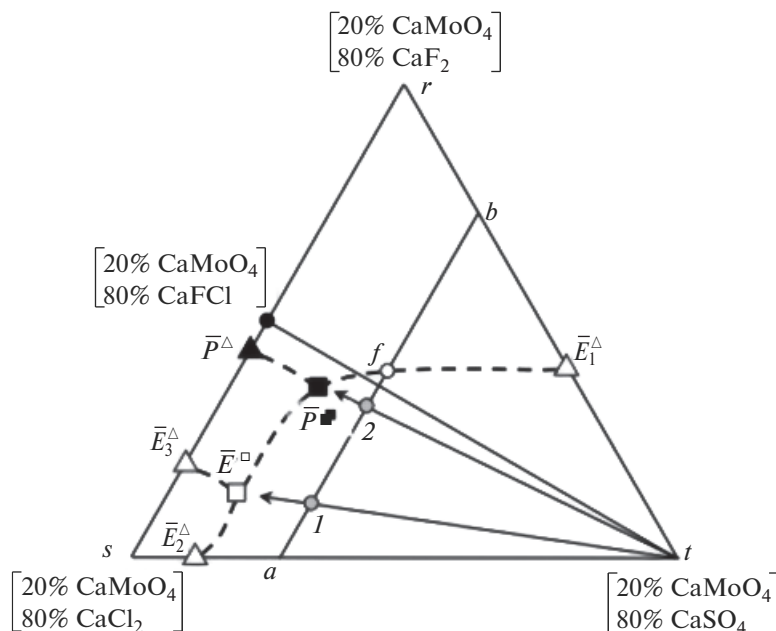


Рис. 2. Двумерное сечение  $r\text{--}s\text{--}t$  и расположение политермического разреза  $a\text{--}b$  системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ .

ментов ограничения в объеме тетраэдра составов  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  выбрано двумерное политермическое сечение  $r\text{--}s\text{--}t$ , параллельное тройной системе ограничения  $\text{CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  (рис. 1, 2), где  $r\text{--}80\% \text{CaF}_2 + 20\% \text{CaMoO}_4$ ,  $s\text{--}80\% \text{CaCl}_2 + 20\% \text{CaMoO}_4$  и  $t\text{--}80\% \text{CaSO}_4 + 20\% \text{CaMoO}_4$ . После получения проекций каждой из тройных эвтектических точек ( $\bar{E}_1^\Delta$ ,  $\bar{E}_2^\Delta$  и  $\bar{E}_3^\Delta$ ) с полюса  $\text{CaMoO}_4$  на соответствующей стороне сечения  $r\text{--}s\text{--}t$  для проведения экспериментальных исследований выбран одномерный политермический разрез  $a\text{--}b$  ( $a\text{--}20\% \text{CaMoO}_4 + 25\% \text{CaSO}_4 + 55\% \text{CaCl}_2$ ,  $b\text{--}20\% \text{CaMoO}_4 + 25\% \text{CaSO}_4 + 55\% \text{CaF}_2$ ), параллельный стороне  $r\text{--}s$  двухмерного сечения  $r\text{--}s\text{--}t$  (рис. 2).

Планирование экспериментов во многих исследованиях последних лет, посвященных определению координат точек невариантных равновесий многокомпонентных систем, проведено на основе ПТГМ, в частности [14–16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

$t\text{--}x$ -диаграмма разреза  $a\text{--}b$  (рис. 3) позволила определять не только направления на проекции обеих четверных невариантных точек на сечении  $r\text{--}s\text{--}t$  с вершины  $t$ , но и температуры плавления каждой из них. Так, пересечением ветвей третичных кристаллизаций  $\text{CaMoO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaCl}_2$  и  $\text{CaMoO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaFCl}$  с линией солидуса, соответствующей горизонтали температуры плавления четверной эвтектики (точка 1 на разрезе  $a\text{--}b$ ),

определено направление с вершины  $t$  на проекцию четверной эвтектической точки ( $\bar{E}^\square$ ) на сечение  $r\text{--}s\text{--}t$ . Точка 2 на  $t\text{--}x$ -диаграмме разреза  $a\text{--}b$ , являющаяся пересечением ветвей  $\text{CaMoO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaFCl}$  и  $\text{CaMoO}_4 + \text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$  с линией, соответствующей горизонтали температуры плавления четверной перитектики, показывает направление на проекцию четверной перитектической точки ( $\bar{P}^\square$ ) с вершины  $t$  сечения  $r\text{--}s\text{--}t$ .

Соотношения компонентов в проекциях четверных эвтектической ( $\bar{E}^\square$ ) и перитектической ( $\bar{P}^\square$ ) точек на двумерное сечение  $r\text{--}s\text{--}t$  получены изучением соответствующих  $t\text{--}x$ -диаграмм лучевых разрезов  $t \rightarrow 1 \rightarrow \bar{E}^\square$  и  $t \rightarrow 2 \rightarrow \bar{P}^\square$ .

Изучением разреза, выходящего из вершины  $\text{CaMoO}_4$  и проходящего через проекцию четверной эвтектической точки ( $\bar{E}^\square$ ) на сечение  $r\text{--}s\text{--}t$  (рис. 4), определено содержание компонентов в четверной эвтектике ( $E^\square$ ): 15.8%  $\text{CaF}_2$ , 73.3%  $\text{CaCl}_2$ , 9.9%  $\text{CaSO}_4$ , 1%  $\text{CaMoO}_4$ .

Содержание компонентов в четверной перитектике ( $P^\square$ ) – 33.8%  $\text{CaF}_2$ , 45%  $\text{CaCl}_2$ , 16.2%  $\text{CaSO}_4$ , 5%  $\text{CaMoO}_4$  – определено при изучении разреза, выходящего из вершины  $\text{CaMoO}_4$  и проходящего через проекцию четверной перитектической точки ( $\bar{P}^\square$ ) на сечение  $r\text{--}s\text{--}t$  (рис. 5).

Энтальпии плавления образцов четверных эвтектического и перитектического составов опреде-

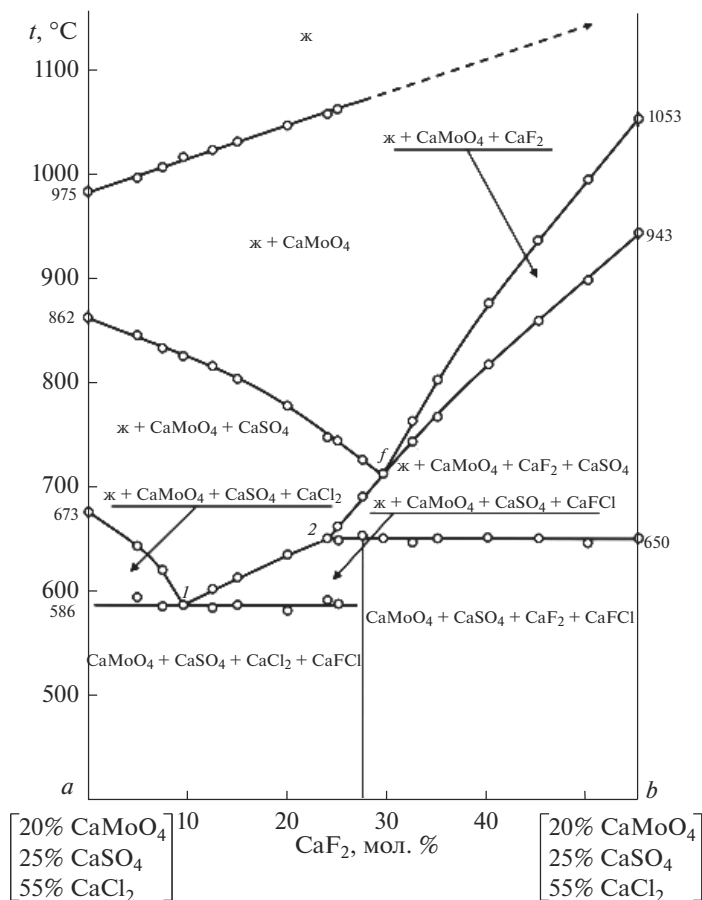


Рис. 3.  $t$ - $x$ -диаграмма разреза  $a$ - $b$  сечения  $r$ - $s$ - $t$  системы  $\text{CaMoO}_4$ - $\text{CaSO}_4$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{CaCl}_2$ .

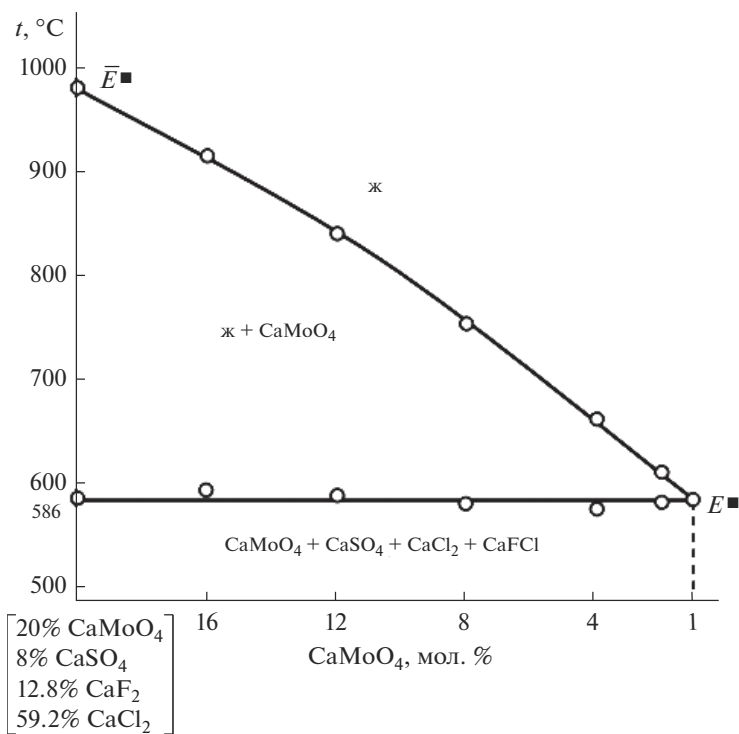


Рис. 4.  $t$ - $x$ -диаграмма разреза  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$  системы  $\text{CaMoO}_4$ - $\text{CaSO}_4$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{CaCl}_2$ .

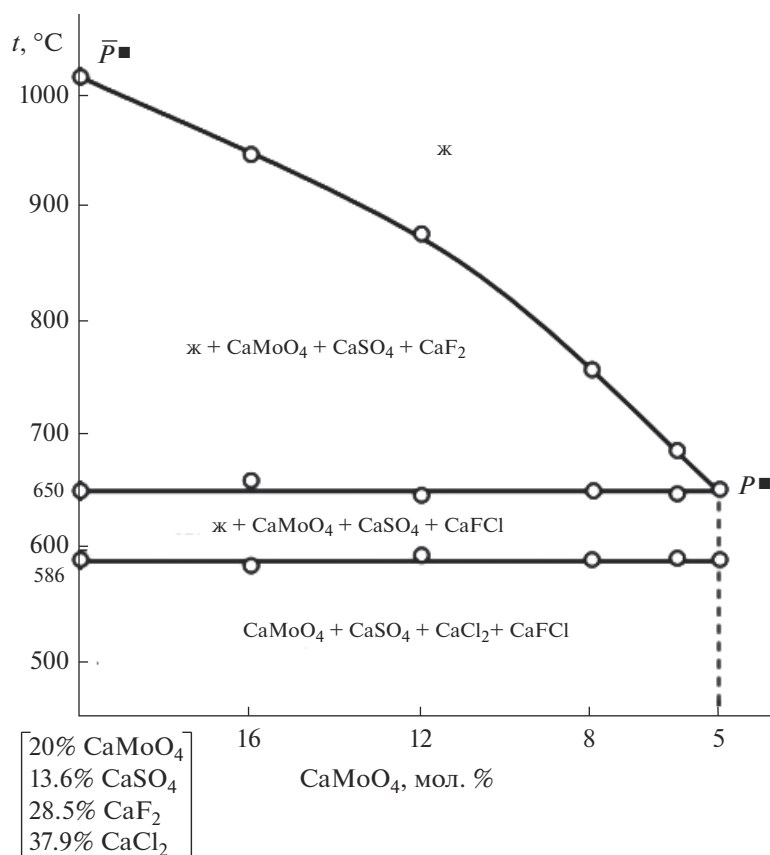


Рис. 5.  $t$ - $x$ -диаграмма разреза  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow \bar{P} \rightarrow P$  системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ .

лены на ДСК NETZSCH DSC 204 F1 и составили для  $E$   $485 \pm 9.7$  кДж/кг, для  $P$   $256 \pm 5.1$  кДж/кг. Энтропии плавления четверных невариантных составов равны соответственно  $565 \pm 11.3$  и  $277 \pm 5.5$  Дж/(кг К).

Четверной эвтектике соответствует невариантный процесс



а четверной перитектике –



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучен фазовый комплекс системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ . Установлено, что в системе реализуются две точки четверных невариантных равновесий – эвтектического и перитектического типов. Определены температуры плавления, составы и энтальпии плавления четверных невариантных составов системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ .

Полученные невариантные составы с достаточно высокими значениями энтальпий плавления могут быть использованы в качестве рабочих

тел в тепловых аккумуляторах и в химических источниках тока как проводники второго рода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия в 5 т. Т. 2 / Под ред. Кнунянца И.Л. и др. М.: Сов. энциклопедия, 1992. 639 с.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
3. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2007. 432 с.
4. Арбуханова П.А., Дибиров Я.А., Вердиев Н.Н., Вайнштейн С.И. Система  $\text{CaF}_2\text{--CaSO}_4\text{--CaMoO}_4$  // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 36–38.
5. Посыпайко В.И., Трунин А.С., Мифтахов Т.Т., Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К. Термический анализ системы  $\text{Na,Ca//F,MoO}_4$  // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42. № 7. С. 687–691.
6. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А., Васиной Н.А. М.: Металлургия, 1977. Ч. III. 208 с.
7. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы / Под общ. ред. Воскресенской Н.К. М.: АН СССР, 1961. 845 с.



8. Дибиров Я.А., Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Вайнштейн С.И. Фазовые равновесия в системе  $\text{CaCl}_2\text{--CaSO}_4\text{--CaMoO}_4$  // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2009. № 1. С. 49–51.
9. Трунин А.С., Хитрова Л.М. Изучение взаимодействия в системе  $\text{K,Ca//F,Cl,MoO}_4$  / (Воронеж. гос. мед. ин-т). – Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы. 23.07.79. № 2997-79.
10. Арбуханова П.А. Вердиев Н.Н., Дибиров Я.А., Амадзиев А.М. Система  $\text{CaF}_2\text{--CaCl}_2\text{--CaSO}_4$  // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 1043–1045.
11. Трунин А.С., Мешалкин А.В. Дифференциальный термический анализ. Самара: Самар. гос. обл. академия Наевой, 2010. 32 с.
12. Егунов В.П. Термический анализ с эталоном или без него // Материалы XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013) 23–28 сентября 2013 г.). Санкт-Петербург: Изд. дом Руда и Металлы, 2013. С. 388–391.
13. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2006. 182 с.
14. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Тарасова Н.С. Фазовые равновесия в тройной обратной системе  $\text{K}^+,\text{Ba}^{2+}\|\text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$  // Неорганические материалы. 2021. Т. 50. № 12. С. 1264–1270. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120046>
15. Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Мусаева П.А., Кондратюк И.М., Амиров А.М. Теплоаккумулирующие смеси из галогенидов, сульфатов лития и натрия // Альтернативная энергетика и экология. 2021. № 7. С. 19–30.
16. Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Яковлев В.М., Новиков В.А. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Li}^+,\text{Rb}^+\|\text{Br}^-, \text{CrO}_2^{4-}$  // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1179–1190. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110082>

УДК 666.3:542.06:546.01'05'41

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $Mg_3(PO_4)_2-Mg_4Na(PO_4)_3$

© 2023 г. И. И. Преображенский<sup>1, \*</sup>, Я. Ю. Филиппов<sup>1, 2</sup>, П. В. Евдокимов<sup>1, 3, 4</sup>, В. И. Путляев<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,  
Ленинские горы, 1, стр. 73, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт механики,  
Мичуринский пр., 1, Москва, 119991 Россия

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

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: preo.ilya@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 28.02.2023 г.

В работе исследована система  $Mg_3(PO_4)_2-Mg_4Na(PO_4)_3$  методами термического анализа, РФА и РСМА. Показано, что в случае обжига компонентов системы при 800°C не происходит фазовых изменений, в то время как при обжиге выше 1000°C образуется однофазный образец, что связано с инконгруэнтным плавлением двойного ортофосфата магния-натрия  $Mg_4Na(PO_4)_3$ . Для соединений системы  $Mg_3(PO_4)_2-Mg_4Na(PO_4)_3$  с различным соотношением компонентов исследована область гомогенности методом РСМА. Микроструктура керамических материалов на основе  $Mg_{3-x}Na_x(PO_4)_2$  характеризуется средним размером зерна менее 10 мкм при спекании при температуре 1000°C. Синтезированные биокерамические материалы могут быть перспективны для дальнейшего их применения в качестве имплантатов при регенерации костной ткани.

**Ключевые слова:** фосфаты магния, фазовая диаграмма, биокерамика, регенеративная медицина

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050147, **EDN:** KCKARG

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что костная ткань характеризуется способностью к физиологическому remodelированию и самовосстановлению, при возникновении обширных костных дефектов, т.н. дефектов критического размера, необходимо внешнее вмешательство для регенерации костной ткани [1]. Для лечения дефектов костной ткани необходим поиск новых материалов с биологическими и физическими свойствами, сопоставимыми с человеческой костной тканью, включая биокерамику [2, 3] и органонеорганические композиты [4–8]. Из-за химического сходства с минеральной фазой костной ткани в основном используют синтетические материалы, включающие фосфаты кальция [9, 10]. В качестве альтернативы возможно применение фосфатов магния. Основными причинами использования фосфатов магния при лечении дефектов костной ткани являются более высокая резорбируемость [11] и смещение равновесия в сторону

образования натуральной костной ткани [12]. Кроме того, дефицит магния в организме приводит к многочисленным проблемам со здоровьем, таким как снижение роста костной ткани, остеопороз и повышенная хрупкость скелета [13]. Ключевая роль магния в процессе остеосинтеза связана с адгезией и ростом остеобластных клеток [14, 15].

В отличие от фосфатов кальция фосфаты магния не получили заслуженного внимания в биомедицинских применениях. Кроме брусита ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) и октакальциевого фосфата ( $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ ), другие фосфаты кальция не содержат кристаллизационной воды, тогда как большинство фосфатов магния гидратируются при низкой температуре [16]. Фосфаты магния являются компонентами минералов, таких как камни в почках и костная ткань. В работе [17] показано, что активность остеобластов на цементах из брусита ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) и струвита ( $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ ) выше, чем на цементах из гидроксиапатита с де-

фицитом кальция ( $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5\text{HPO}_4\text{OH}$ ). Авторы показали, что самая высокая выживаемость и клеточная активность наблюдалась у остеобластов, культивированных на фосфате магния и цементах на основе струвита. Как и фосфаты кальция, фосфаты магния могут включать в свой состав другие катионы, такие как  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , образуя новые материалы с измененными физическими свойствами [18].

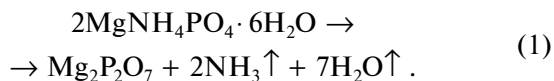
Таким образом, соединения на основе фосфатов магния могут быть рассмотрены в качестве кандидатов для создания новых биоматериалов за счет таких преимуществ, как большая скорость деструкции в среде организма и стимуляция образования натуральной костной ткани.

Ранее [19] нами было проведено исследование условий синтеза и полиморфизма двойных фосфатов магния-натрия, входящих в систему  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ . В данной работе внимание сосредоточено на изучении фазовых отношений смесей  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  и получении керамических материалов на основе рассматриваемых соединений.

Целью данной работы явилось экспериментальное изучение двойной системы  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  методами термического анализа, РФА и РСМА, а также получение на ее основе керамических материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первой стадии получали пирофосфат магния из струвита (гексагидрата двойного фосфата магния-аммония  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), который был получен при осаждении из водных растворов солей [20]. Для синтеза использовали  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  “х. ч.” и  $\text{MgCl}_2$  “х. ч.”. К приготовленному 0.15 М раствору  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  при постоянном перемешивании на магнитной мешалке приливали 0.5 М раствор  $\text{MgCl}_2$ . Полученную суспензию оставляли перемешиваться в течение 2 ч при комнатной температуре. Пирофосфат магния получали термическим разложением струвита при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 6 ч по реакции



Ортофосфат магния  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  (МЗР) получали твердофазным методом из смеси оксида магния  $\text{MgO}$  и пирофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .  $\text{MgO}$  получали при обжиге карбоната магния  $\text{MgCO}_3$  “х. ч.” при  $600^\circ\text{C}$  в течение 3 ч по реакции



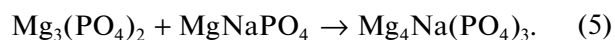
Рассчитанные навески исходных порошков помещали в барабан из стабилизированного диоксида циркония, после чего проводили гомогенизацию и механическую активацию частиц смеси в шаровой мельнице планетарного типа Pulverisette (Fritsch, Германия) в течение 15 мин со скоростью вращения 500 об./мин. Для помола использовали шары из диоксида циркония диаметром 1 мм. Соотношение материал : шары составляло 1 : 10. В качестве жидкой среды использовали ацетон ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , “х. ч.”). Полученный порошок обжигали при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. После обжига продукт дезагрегировали в ступе или в шаровой мельнице планетарного типа и просеивали через полиэфирное сито Saatilene HiTechTM с размером ячеек 220 мкм. Синтез проводили по реакции



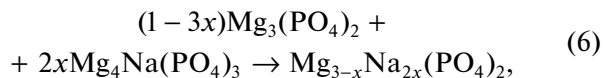
Двойной фосфат магния-натрия  $\text{MgNaPO}_4$  получали согласно [19]. Для этого смесь, состоящую из пирофосфата магния и карбоната натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  “х. ч.”, после механической активации в шаровой мельнице обжигали в две стадии при  $900$  и при  $600^\circ\text{C}$ , длительность обжига в обоих случаях составляла 10 ч. Синтез осуществляли твердофазным методом по реакции



Двойной ортофосфат магния-натрия  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  (М4Na) получали твердофазным методом из двойного фосфата магния-натрия  $\text{MgNaPO}_4$  и ортофосфата магния  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 10 ч [19]. Синтез проводили по реакции



Для исследования фазовых равновесий в системе  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  использовали смеси порошков  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ . Расчет смесей проводили по формуле



где  $x = 0-0.25$ .

Помол компонентов двойной системы осуществляли в шаровой мельнице, которую использовали для получения исходных порошков. После сушки на воздухе порошки прессовали в таблетки диаметром 6 мм и обжигали при  $800^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. Соотношения М4Na к МЗР в зависимости от  $x$  в уравнении (6) представлены в табл. 1.

**Методы исследования.** Качественный рентгенофазовый анализ полученных порошков фосфа-

тов магния проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Max2500 с вращающимся анодом (Япония) с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) ( $2\theta = 2^\circ - 70^\circ$ , шаг по  $2\theta = 0.02^\circ$ ). Для закрепления порошковых образцов использовали растворители (ацетон “х. ч.”) Расшифровку полученных рентгенограмм проводили с помощью программы WinXPow (база данных ICDD PDF-2 [21]).

Микроструктуру керамических материалов на основе фосфатов магния исследовали на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Образцы наклеивали на медную подложку при помощи проводящего углеродного скотча. Для предотвращения зарядки образцов в процессе съемки при облучении электронами проводили напыление слоем хрома 25 нм (напылительная установка Quorum Technologies QT-150T ES, Великобритания). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 21 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при использовании детектора типа SE2.

Для изучения поведения материалов при нагревании и исследования фазовых равновесий в исследуемой системе использовали дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), которую проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Исследования проводили в интервале температур от 25 до 1400°C со скоростью нагрева 5°C/мин на воздухе. Для измерения использовали алундовые тигли. Сначала готовили таблетки из исследуемых смесей и обжигали при 800°C в течение 48 ч, затем образцы перетирали, для анализа брали навески около 150–250 мг.

Рентгеноспектральный анализ использовали для оценки областей гомогенности соединений системы  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  и проводили на микроскопе LEO SUPRA 50VP, оснащенный энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 300 (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 21 кВ. Съемку вели с поверхности образцов, наклеенных с помощью углеродного скотча на подложку.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Рассматриваемая система  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  мало исследована и содержит несогласованности относительно температур фазовых переходов. В литературе отражены попытки построения фазовой диаграммы  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_3\text{PO}_4$  на основе результатов ДТА и высокотемпературной микроскопии [22], но она является недостоверной.

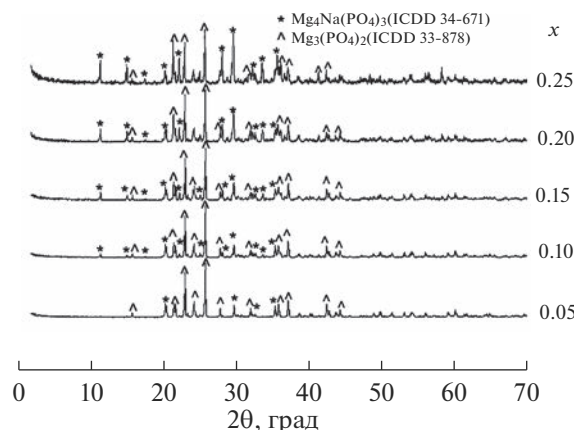
**Таблица 1.** Расчет соотношения компонентов в смеси

x	M4Na : M3P
0.05	15 : 85
0.10	30 : 70
0.15	40 : 60
0.20	50 : 50
0.25	70 : 30

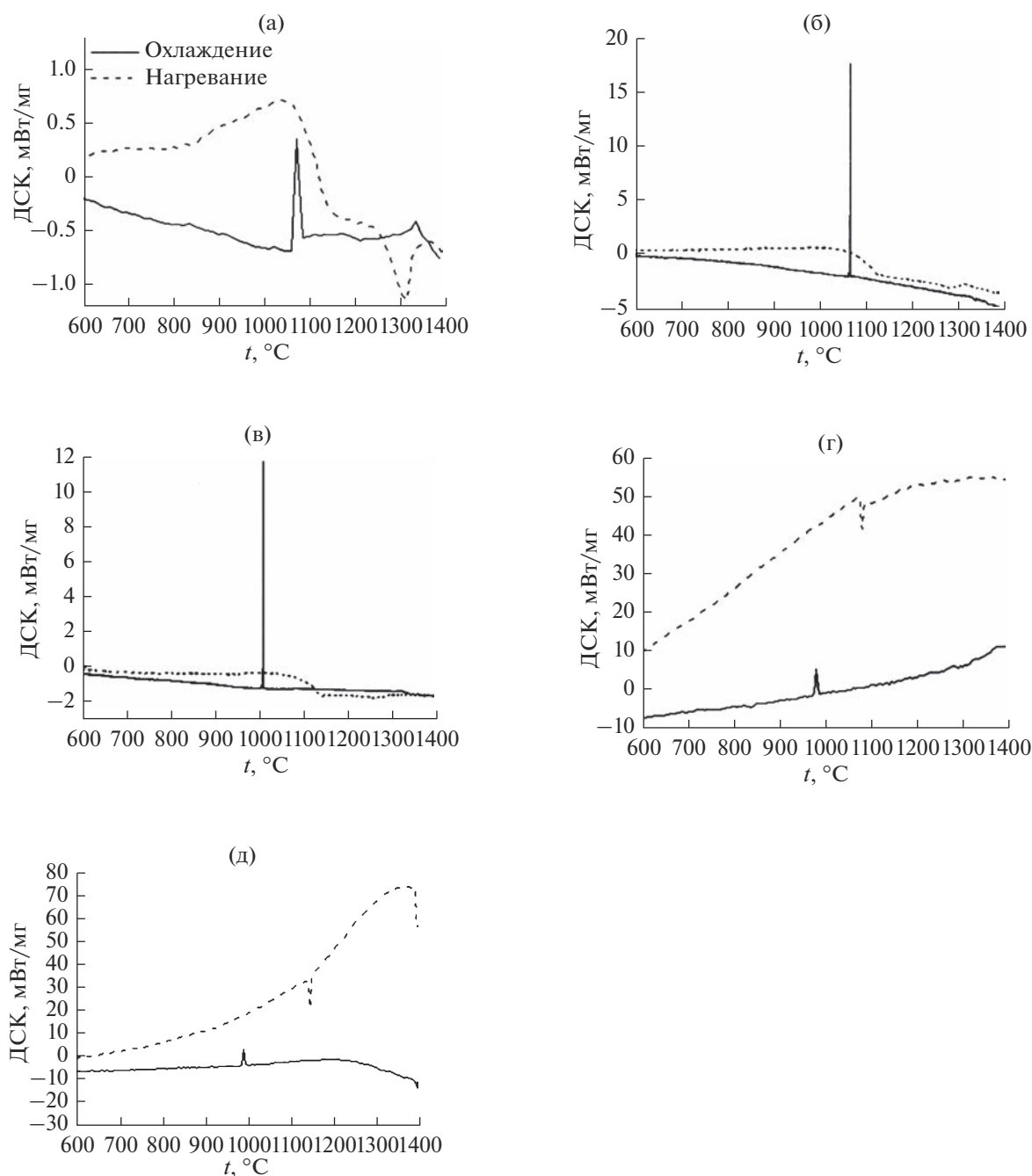
Кроме того существуют разногласия по поводу количества полиморфных модификаций фосфатов магния-натрия. Включение натрия в состав биокерамики позволит варьировать растворимость, кроме того натрий является важным биологическим элементом [23].

Для установления фазовых отношений и границ фазовых полей в двойной системе  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  исследовали смеси на основе M4Na и M3P, отожженные при температуре 800°C в течение 2 дней (рис. 1). Температурный диапазон исследования был выбран от 800 до 1400°C. Смеси на основе  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ , взятые в различных массовых соотношениях (от  $x = 0.05$  до  $x = 0.25$ ) готовили с шагом  $x = 0.05$ .

РФА образцов проводили при их обжиге до заданной температуры и охлаждении до комнатной температуры со скоростью около 3°C/мин. Температуру эффектов определяли по линии нагрева и охлаждения. Согласно данным РФА (рис. 1), при обжиге смесей при 800°C основными фазами являются M4Na и ортофосфат магния, причем



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов на основе смесей  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  после обжига при температуре 800°C в течение 2 дней (см. табл. 1).



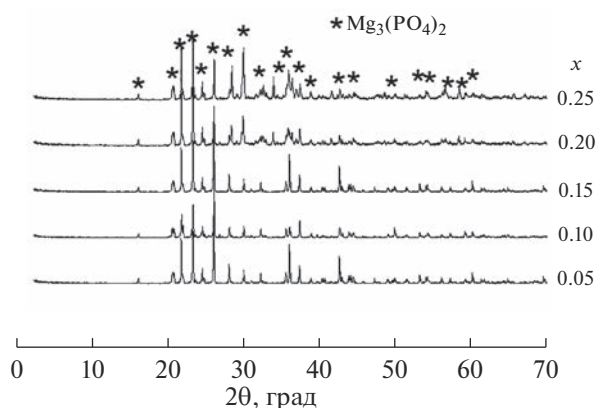
**Рис. 2.** ДСК порошков на основе смесей  $Mg_3(PO_4)_2$  и  $Mg_4Na(PO_4)_3$  при  $x = 0.05$  (а),  $0.10$  (б),  $0.15$  (в),  $0.20$  (г),  $0.25$  (д) (см. табл. 1).

при увеличении  $x$  происходит увеличение содержания фазы  $M_4Na$ , что особенно видно по характерным пикам при  $2\theta = 10^\circ$  и  $16^\circ$ . Таким образом, в случае отжига при  $800^\circ C$  не происходит взаимодействия между компонентами и образования новых фаз.

На ДСК-кривых смесей  $M_4Na + M_3P$  наблюдаются от одного до двух тепловых эффектов (рис. 2). Для всех образцов наблюдается экзо-эф-

фект при охлаждении от  $1072^\circ C$  ( $x = 0.05$  и  $0.10$ ),  $1012^\circ C$  ( $x = 0.15$ ) и  $990^\circ C$  ( $x = 0.20$  и  $0.25$ ). Резкие пики, наблюдающиеся для всех составов при нагревании, позволяют сделать вывод о высокой скорости фазового перехода.

После ДСК проводили обжиг исследуемых образцов при температурах пиков и РФА полученных образцов (рис. 3). При обжиге до температуры пика наблюдается переход в ортофосфат магния.



**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов на основе смесей  $Mg_3(PO_4)_2$  и  $Mg_4Na(PO_4)_3$  с  $x$  от 0.05 до 0.25 (см. табл. 1), отожженных до температуры пика:  $1072^\circ C$  ( $x = 0.05$ , 0.10),  $1012^\circ C$  ( $x = 0.15$ ) и  $990^\circ C$  ( $x = 0.20, 0.25$ ).

После обжига в образцах присутствует только ортофосфат магния, т. к. в данной области стабильным является именно это соединение, что можно объяснить инконгруэнтным плавлением  $Mg_4Na(PO_4)_3$ . Таким образом, установлено, что выше  $1100^\circ C$  в смесях МЗР + М4Na при  $x = 0.05$ – $0.25$  образуется ортофосфат магния. С точки зрения изготовления керамики оптимальные температуры обжига находятся ниже  $1100^\circ C$ , поскольку при повышении температуры образуется однофазный продукт.

Поскольку фосфаты являются стеклующейся фазой, невозможно применять рентгеновские методы для определения области гомогенности и часто прибегают к комбинации различных методов. Для исследования наличия области гомогенности образцы исследовали методом РСМА на соотношение магния к фосфору, значения брали в атомных процентах и переводили в  $x$  (рис. 4).

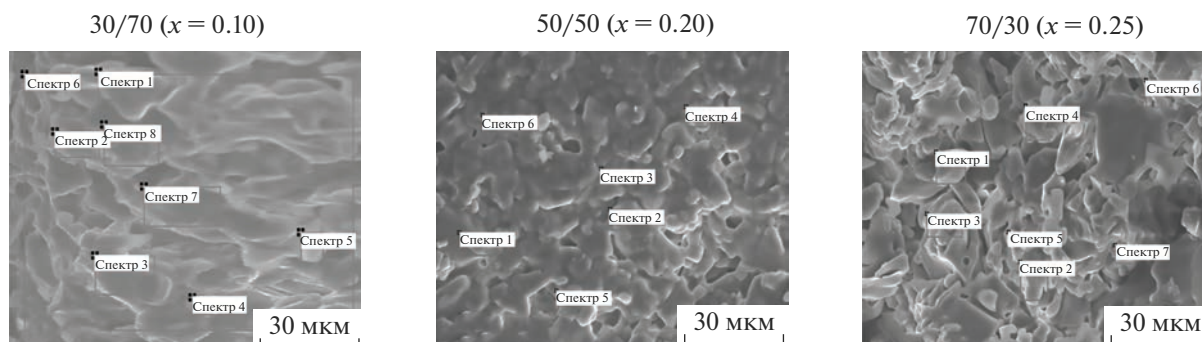
Зонд (пятно электронного луча) был выбран так, чтобы находиться в центре анализируемого зерна.

Расчитанные значения  $Mg/Na$  для соотношений М4Na/МЗР, равных 30/70, 50/50 и 70/30, составляют 11.0, 7.0 и 5.3 соответственно; значения  $Mg/P$ : 1.4, 1.4 и 1.3 соответственно. При увеличении соотношения М4Na/МЗР наблюдается тенденция увеличения соотношения магния к натрию. РСМА подтверждает равномерное распределение элементов  $Mg$ ,  $Na$  и  $P$  в полученном соединении. Области гомогенности для М4Na/МЗР составляют: при 30/70  $x = 0.10$ – $0.12$ , 50/50  $x = 0.16$ – $0.20$ , 70/30  $x = 0.19$ – $0.21$ .

Температуры фазовых переходов, включая полиморфные переходы двойных фосфатов магния-натрия [19], были нанесены на график температура–состав для характеристики фазовых отношений в системе (рис. 5). Полученные значения позволяют сделать оценку границ фазовых полей в исследуемой системе  $Mg_3(PO_4)_2$ – $Mg_4Na(PO_4)_3$ .

РЭМ использовали для изучения микроструктуры синтезированной биокерамики и характеристики процесса спекания. Характеристики поверхности, такие как пористость и морфология имплантатов, помогают регулировать пролиферацию клеток, прикрепление клеток и адсорбцию белка [24]. Микроструктура образцов керамики на основе смесей М4Na/МЗР, спеченных при температуре  $1000^\circ C$ , представлена на рис. 6. Выбор температуры связан с тем, что, согласно литературным данным, не ясно, какие температуры будут оптимальными для получения плотной керамики на основе рассматриваемых составов, а температуры выше  $1000^\circ C$  приведут к образованию однофазного продукта МЗР и расплава, который будет попадать в пористый керамический образец, ускоряя процесс рекристаллизации, что не позволит получить плотную керамику.

Наибольший размер зерен наблюдается в образце с соотношением М4Na : МЗР = 50 : 50. Во



**Рис. 4.** Области для РСМА керамических образцов составов М4Na/МЗР при спекании при  $1000^\circ C$ .



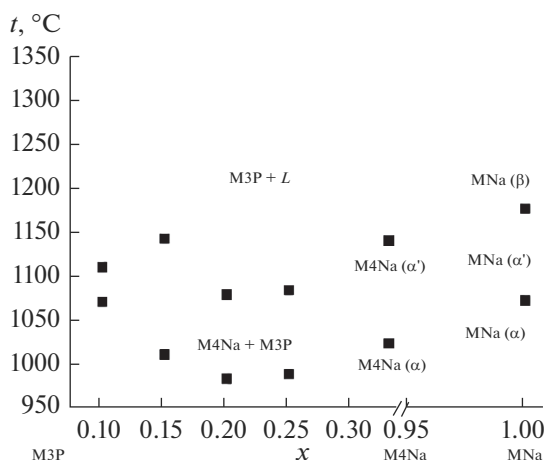


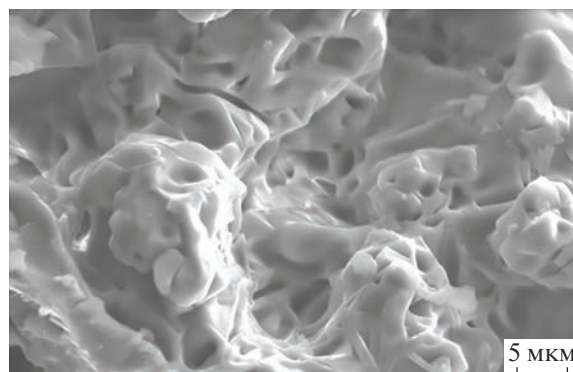
Рис. 5. Температуры фазовых превращений по результатам ДСК.

всех образцах обнаружены плотно упакованные зерна и различные границы зерен, что указывает на хорошее уплотнение. Средний размер зерен составляет от 3 до 6 мкм, что позволяет сделать вывод о получении керамики со средним размером зерна, так как условно принято считать, что зерна керамики, имеющие размер более 10 мкм, являются крупными, а в случае 1–2 мкм – мелкими. Добавление второй фазы также вызывает уменьшение размера зерна, что можно связать с различной кинетикой спекания фаз. Оптимальным составом для спекания является смесь M4Na : M3P с соотношением 50 : 50, которая характеризуется наибольшим размером зерна согласно данным РЭМ. Преимуществом данной керамики является также малое количество пор и то, что они образуются на границах зерен, следовательно, могут быть удалены при дальнейшей оптимизации процесса спекания. Для образцов с соотношением 30 : 70 при температуре спекания 1000°C наблюдается оплавление зерен с образованием застывшего расплава между зернами.

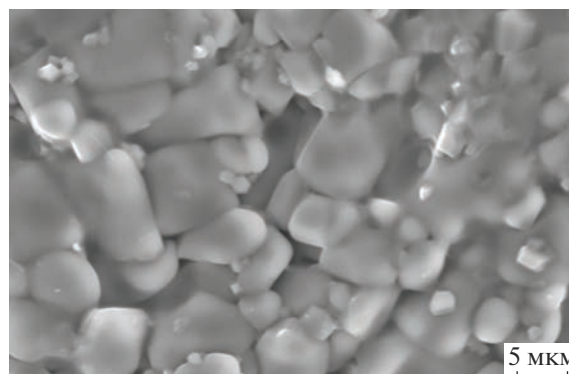
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучены фазовые отношения в системе  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$  по результатам термического анализа и РФА. Для всех образцов при термообработке до температуры эффекта наблюдается переход в ортофосфат магния. При создании биокерамики на основе исследуемой системы следует выбирать температуры ниже 1100°C, что связано с образованием ортофосфата магния из смеси компонентов. Были исследованы области гомогенности для соединений бинарной системы  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ : для соотноше-

M4Na : M3P = 30 : 70



M4Na : M3P = 50 : 50



M4Na : M3P = 70 : 30

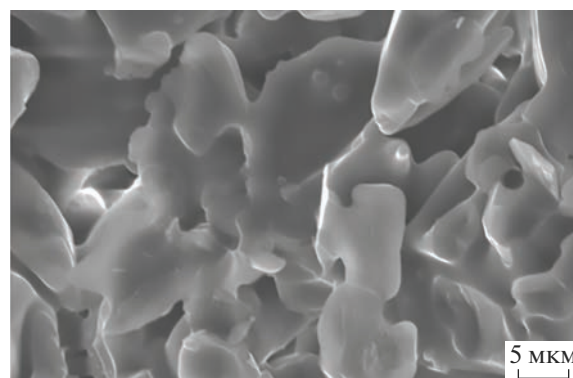


Рис. 6. Микрофотографии керамических образцов на основе смесей  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3 + \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ , обожженных при 1000°C.

ний  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3/\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  30/70, 50/50 и 70/30 области гомогенности составляют  $x = 0.10$ – $0.12$ ,  $x = 0.16$ – $0.20$  и  $x = 0.19$ – $0.21$  соответственно.

Керамика, спеченная при температуре 1000°C, характеризуется размером зерна около 3–6 мкм. Наиболее плотная структура, по данным РЭМ, образуется для соотношения M4Na : M3P 50 : 50. Полученные порошки могут быть перспективны

для изготовления биокерамики для регенерации поврежденных участков костной ткани.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 22-19-00219.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафронова Т.В. Неорганические материалы для регенеративной медицины // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 5. С. 467–499. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21050067>
2. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. Синтез и свойства марганецсодержащих кальцийфосфатных материалов // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 7. С. 738–745. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20070052>
3. Wang X., Zhai D., Yao X., Wang Y., Ma H., Yu X., Du L., Lin H., Wu C. 3D Printing of Pink Bioceramic Scaffolds for Bone Tumor Tissue Therapy // Appl. Mater. Today. 2022. V. 27. P. 101443. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101443>
4. Голованова О.А. Формирование гранул фосфаты кальция/хитозан // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 999–1007. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21090098>
5. Preobrazhenskiy I.I., Tikhonov A.A., Evdokimov P.V., Shibaev A.V., Putlyaev V.I. DLP Printing of Hydrogel/Calcium Phosphate Composites for the Treatment of Bone Defects // Open Ceram. 2021. V. 6. P. 100115. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2021.100115>
6. Солоненко А.П., Блесман А.И., Полонянкин Д.А., Горбунов В.А. Синтез композитов на основе фосфатов и силикатов кальция // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 953–960. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18080214>
7. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брусшитом и октакальциевым фосфатом // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 8. С. 1601–1603. <https://elibrary.ru/item.asp?id=43862779>
8. Преображенский И.И., Путляев В.И. Трехмерная печать биосовместимых материалов на основе гидрогелей // Журн. прикл. химии. 2022. Т. 95. № 6. С. 685–699. <https://doi.org/10.31857/S0044461822060020>
9. Sun H., Zhang C., Zhang B., Song P., Xu X., Gui X., Chen X., Lu G., Li X., Liang J., Sun J., Jiang Q., Zhou C., Fan Y., Zhou X., Zhang X. 3D Printed Calcium Phosphate Scaffolds with Controlled Release of Osteogenic Drugs for Bone Regeneration // Chem. Eng. J. 2022. V. 427. P. 130961. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130961>
10. Fadeeva I.V., Goldberg M.A., Preobrazhenskiy I.I., Mamin G.V., Davidova G.A., Agafonova N.V., Fosca M., Russo F., Barinov S.M., Cavalu S., Rau J.V. Improved Cytocompatibility and Antibacterial Properties of Zinc-Substituted Brushite Bone Cement Based on  $\beta$ -Tricalcium Phosphate // J. Mater. Sci.: Mater. Med. 2021. V. 32. № 9. P. 1–12. <https://doi.org/10.1007/s10856-021-06575-x>
11. Zhang S., Zhang X., Zhao C., Li J., Song Y., Xie C., Tao H., Zhang Y., He Y., Jiang Y., Bian Y. Research on an Mg–Zn Alloy as a Degradable Biomaterial // Acta Biomater. 2010. V. 6. № 2. P. 626–640. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.028>
12. Salimi M.H., Heughebaert J.C., Nancollas G.H. Crystal Growth of Calcium Phosphates in the Presence of Magnesium Ions // Langmuir. 1985. V. 1. № 1. P. 119–122. <https://doi.org/10.1021/la00061a019>
13. Liu M., Liu H., Feng F., Xie A., Kang G.J., Zhao Y., Hou C.R., Zhou X., Dudley Jr S.C. Magnesium Deficiency Causes a Reversible, Metabolic, Diastolic Cardiomyopathy // J. Am. Heart Assoc. 2021. P. e020205. <https://doi.org/10.1161/JAHA.120.020205>
14. Gronowicz G., McCarthy M.B. Response of Human Osteoblasts to Implant Materials: Integrin-Mediated Adhesion // J. Orthop. Res. 1996. V. 14. № 6. P. 878–887. <https://doi.org/10.1002/jor.1100140606>
15. Zhao X., Yang Z., Liu Q., Yang P., Wang P., Wei S., Liu A., Zhao Z. Potential Load-Bearing Bone Substitution Material: Carbon-Fiber-Reinforced Magnesium-Doped Hydroxyapatite Composites with Excellent Mechanical Performance and Tailored Biological Properties // ACS Biomater. Eng. 2022. <https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.1c01247>
16. Chau C., Qiao F., Li Z. Potentiometric Study of the Formation of Magnesium Potassium Phosphate Hexahydrate // J. Mater. Civil Eng. 2012. V. 24. № 5. P. 586–591. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0000410](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000410)
17. Ewald A., Helmschrott K., Knebl G., Mehrban N., Grover L.M., Gbureck U. Effect of Cold-Setting Calcium- and Magnesium Phosphate Matrices on Protein Expression in Osteoblastic Cells // J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. 2011. V. 96. № 2. P. 326–332. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31771>
18. Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Ашмарин А.А., Тутов Д.Д., Шевцов С.В., Пенкина Т.Н., Кувшинова Е.А., Баринов С.М., Коллев В.С., Сергеева Н.С. Получение и исследование свойств порошков и керамики медьзамещенного гидроксипатита // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1123–1129. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19100117>
19. Преображенский И.И., Путляев В.И. Синтез и фазовые превращения соединений системы  $Mg_4Na(PO_4)_3-Mg_3(PO_4)_2$  в качестве перспективных фаз для изготовления биокерамики // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 367–373. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030125>
20. Abbona F., Madsen H.L., Boistelle R. Crystallization of Two Magnesium Phosphates, Struvite and Newberyite: Effect of pH and Concentration // J. Cryst. Growth.

1982. V. 57. № 1. P. 6–14.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(82\)90242-1](https://doi.org/10.1016/0022-0248(82)90242-1)
21. PDF-4+ 2010 (Database). Newtown Square: International Centre for Diffraction Data, 2010.  
<http://www.icdd.com/products/pdf2.htm>
22. *Majling J., Hanic F.* Phase Coexistence in the System  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{--Na}_3\text{PO}_4$  // *Chem. Zv.* 1976. V. 30. № 2. P. 145–152.
23. *Kushkevych I., Abdulina D., Dordević D., Rozehnalová M., Vítězová M., Černý M., Svoboda P., Rittmann M.R.* Basic Bioelement Contents in Anaerobic Intestinal Sulfate-Reducing Bacteria // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. № 3. P. 1152.  
<https://doi.org/10.3390/app11031152>
24. *Martínez-Moreno D., Jiménez G., Chocarro-Wrona C., Carrillo E., Montañez E., Galocha-León C., Clares-Naveros B., Gálvez-Martín P., Rus G., de Vicente J., Marchal J.A.* Pore Geometry Influences Growth and Cell Adhesion of Infrapatellar Mesenchymal Stem Cells in Biofabricated 3D Thermoplastic Scaffolds Useful for Cartilage Tissue Engineering // *Mater. Sci. Eng., C.* 2021. V. 122. P. 111933.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.111933>

УДК 546.161+536.21

## ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—BaF}_2\text{—YbF}_3$

© 2023 г. П. А. Попов<sup>1</sup>, А. А. Круговых<sup>1</sup>, В. А. Конюшкин<sup>2</sup>, А. Н. Накладов<sup>2, 3</sup>, С. Н. Ушаков<sup>2, 3</sup>, М. А. Усламина<sup>3</sup>, К. Н. Нищев<sup>3</sup>, С. В. Кузнецов<sup>2</sup>, П. П. Федоров<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского,  
ул. Бежицкая, 14, Брянск, 241036 Россия

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup>Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,  
ул. Большевикская, 68, Саранск, Республика Мордовия, 430005 Россия

\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

Методом Бриджмена выращены монокристаллические образцы твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_z\text{F}_2$  ( $x = 0.31\text{—}0.4045$ ,  $y = 0.31\text{—}0.50$ ,  $z = 0.10\text{—}0.38$ ) и  $\text{Ca}_x\text{Sr}_y\text{Ba}_z\text{Yb}_{0.005}\text{F}_{2.005}$  ( $x = 0.295\text{—}0.495$ ,  $y = 0.30\text{—}0.50$ ,  $z = 0.10\text{—}0.40$ ) с флюоритовой структурой. Абсолютным стационарным методом продольного теплового потока в интервале 50–300 К исследована их теплопроводность. При комнатной температуре значения коэффициента теплопроводности всех исследованных образцов ниже 2.5 Вт/(м К). Теплопроводность убывает с увеличением содержания тяжелых компонентов в данных твердых растворах. Этот же фактор снижает негативное влияние на теплопроводность добавки гетероэвалентной примеси  $\text{YbF}_3$ .

**Ключевые слова:** твердый раствор, фторид кальция, фторид стронция, фторид бария, фторид иттербия, выращивание монокристаллов, теплопроводность

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050135, **EDN:** KHBVIAO

### ВВЕДЕНИЕ

Фториды кальция, стронция и бария кристаллизуются в структуре типа флюорита, причем параметры кристаллической решетки (5.463, 5.800 и 6.200 Å соответственно) меняются монотонно, а температуры плавления – нет (1418, 1464, 1354°C соответственно) [1, 2]. Монокристаллы фторидов щелочноземельных металлов, как чистых, так и легированных ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), широко применяются в качестве материалов фотоники [3–11]. Они прозрачны в широком спектральном диапазоне, от вакуумного ультрафиолета до среднего ИК-диапазона, а также в терагерцовой области спектра [12]. Фторид бария является быстродействующим плотным (4.8 г/см<sup>3</sup>) и радиационно-стойким сцинтиллятором [13, 14]. Однако имеются ограничения при использовании чистых фторидов  $\text{MF}_2$  при разработке оптических систем вследствие ограниченного набора характеристик этих материалов [15, 16]. Использование изоморфных замещений катионов позволяет варьировать характеристики матриц в широких пределах. Близость размеров элементар-

ных ячеек приводит к образованию непрерывных твердых растворов в системах  $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2$  [17] и  $\text{SrF}_2\text{—BaF}_2$  [18], в то время как в системе  $\text{CaF}_2\text{—BaF}_2$  области твердых растворов ограничены [19]. При этом широкая область тройного твердого раствора образуется в системе  $\text{CaF}_2\text{—SrF}_2\text{—BaF}_2$  [12, 20]. При образовании изовалентных твердых растворов существенно (по сравнению с компонентами) меняются физические свойства кристаллов [21–24]. Механические характеристики твердых растворов в целом улучшаются, теплопроводность падает, электропроводность возрастает. Кластерное строение легирующих ионов РЗЭ меняется немонотонно. Соответствующие твердые растворы представляют интерес в качестве оптических материалов фотоники [25–29], причем, не только в виде монокристаллов, но и оптической керамики [30–35].

Теплопроводность является фундаментальной характеристикой, определяющей эксплуатационные свойства материала [36, 37]. Ранее нами была исследована теплопроводность кристаллов  $\text{CaF}_2$

**Таблица 1.** Теплопроводность твердых растворов системы  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2\text{--YbF}_3$ 

Состав, мол. %	$\kappa$ , Вт/(м К)					
	50 К	100 К	150 К	200 К	250 К	300 К
40–50–10	10.5	4.69	3.46	2.94	2.64	2.47
40–40–20	4.02	2.52	2.15	1.99	1.88	1.80
31–38–31	3.59	2.29	1.90	1.76	1.69	1.66
33–33–33	3.03	2.03	1.74	1.64	1.59	1.57
35–33–32	2.95	2.01	1.75	1.66	1.61	1.58
31–31–38	2.90	2.02	1.75	1.65	1.60	1.57
40.45–33.64–25.91	3.07	2.04	1.76	1.66	1.61	1.58
39.5–50–10–0.5	8.27	4.00	3.06	2.65	2.41	2.27
49.5–40–10–0.5	6.67	3.50	2.82	2.50	2.30	2.17
39.5–40–20–0.5	4.04	2.54	2.13	1.95	1.84	1.78
29.5–30–40–0.5	2.72	1.95	1.71	1.63	1.58	1.56

[38],  $\text{SrF}_2$  [39],  $\text{BaF}_2$  [40] и двойных твердых растворов  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$  [41],  $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2$  [42],  $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$  [43].

Целью данной работы является исследование теплопроводности монокристаллов тройных твердых растворов  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--BaF}_2$  с различным соотношением компонентов, в т. ч. легированных трифторидом иттербия (0.5 мол. %  $\text{YbF}_3$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для роста были использованы реактивы  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  квалификации “ос. ч.”, предварительно проплавленные во фторирующей атмосфере  $\text{SF}_4$ . Выращивание монокристаллов проводилось методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена–Стокбаргера) в вакуумированной камере в графитовых тиглях с графитовыми тепловыми экранами [44]. Использовалась активная фторирующая атмосфера [45, 46]. При достижении температуры процесса проводили фторирование расплава газообразным  $\text{SF}_4$  и выдержку в течение 1 ч для его очистки от кислородсодержащихся примесей шихты, гомогенизации и для предотвращения высокотемпературного пиролизного гидролиза. Скорость опускания тигля составляла 6.0 или 7.5 мм/ч. После окончания перемещения тигля из горячей зоны в холодную проводили двухступенчатое охлаждение со скоростью 5°C/мин до 500°C, а затем со скоростью 1.5°C/мин до комнатной температуры.

Теплопроводность в интервале температур 50–300 К измерялась абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Экспериментальная аппаратура и методика измерений описаны в [47]. Погрешность определения величины теплопроводности была в пределах  $\pm 5\%$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений теплопроводности в виде графиков температурной зависимости  $\kappa(T)$  представлены на рис. 1. В численном виде значения теплопроводности исследованных образцов приведены в табл. 1. Для сравнения на рис. 1 приведены ранее полученные экспериментальные данные для следующих составов:  $\text{CaF}_2$  с 0.5 мол. %  $\text{Yb}$  [48] (99.5–0–0–0.5),  $\text{CaF}_2$  с 1 мол. %  $\text{Yb}$  [48] (99–0–0–1),  $\text{SrF}_2$  с 1 мол. %  $\text{Yb}$  [39] (0–99–0–1),  $\text{BaF}_2$  с 1 мол. %  $\text{Yb}$  [40] (0–0–99–1), а также и полученные интерполяцией из данных по теплопроводности подробно исследованного ряда  $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_2$  [41] значения  $\kappa(T)$  для состава  $y = 0.40$  (40–60–0).

Видно, что полученное семейство кривых  $\kappa(T)$  имеет вид, характерный для твердых растворов с доминирующим изовалентным типом ионного замещения [37]. Убывающая температурная зависимость  $\kappa(T)$  многокомпонентных твердых растворов ослабевает со снижением абсолютной величины коэффициента теплопроводности. В области комнатной температуры теплопроводность всех исследованных образцов ниже 2.5 Вт/(м К). Различие масс и радиусов конкурирующих ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  является причиной фонон-дефектного рассеяния [36] и соответствующего снижения теплопроводности относительно исходных кристаллических матриц  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ .

Гетеровалентное ионное замещение при добавлении ионов  $\text{Yb}^{3+}$  во флюоритовую структуру вызывает образование крупных кластеров дефектов [37, 49], являющихся высокоэффективными центрами фононного рассеяния [37]. Влияние данного фактора, очевидно, ограничивается малым количеством внесенных в исследованные кристаллы примесей. Как видно на рис. 1, нали-

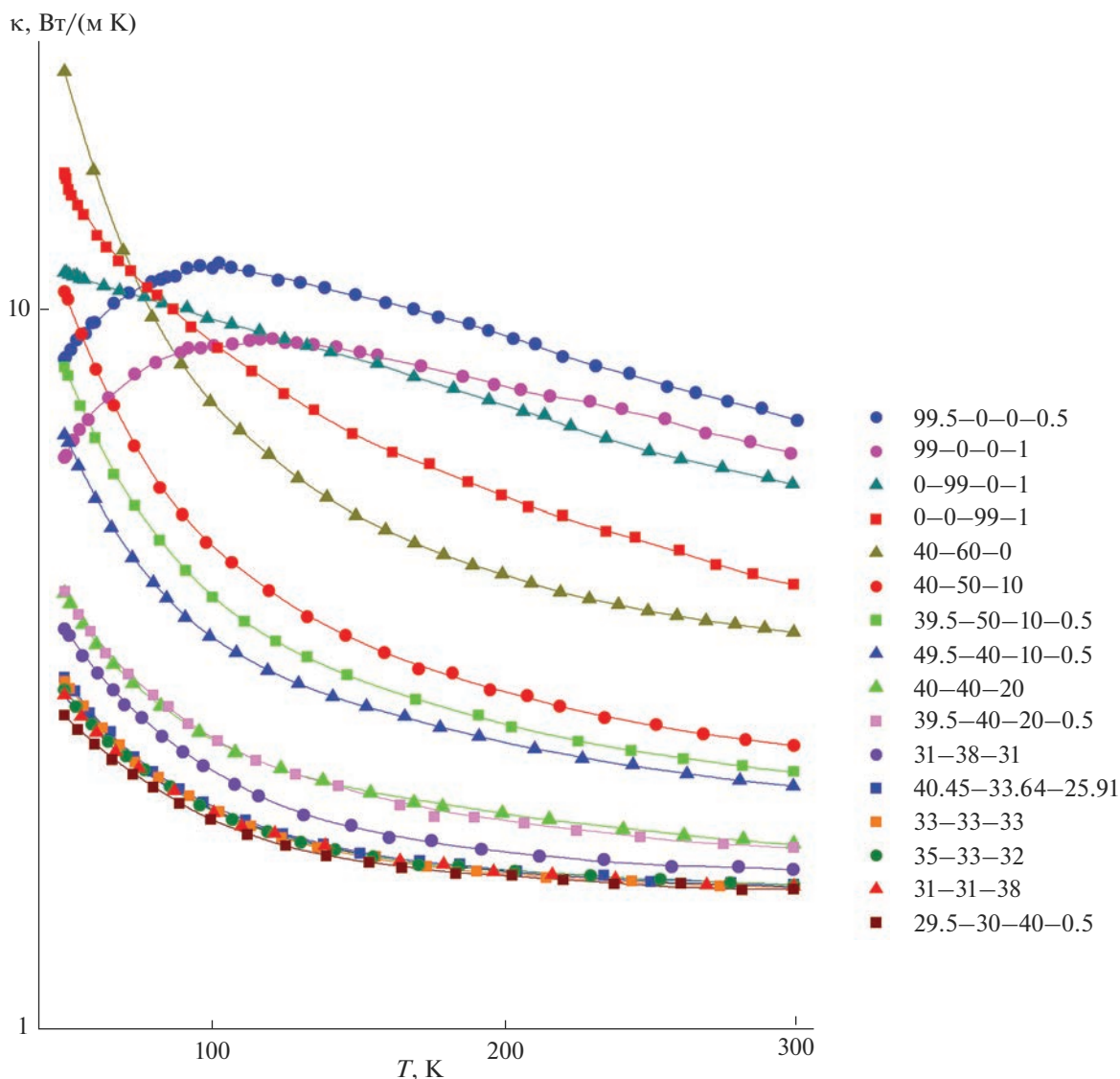


Рис. 1. Температурные зависимости теплопроводности твердых растворов системы  $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-BaF}_2\text{-YbF}_3$  (составы указаны в мол. %).

чие ионов иттербия меняет характер поведения зависимости  $\kappa(T)$  (сдвигает характерный для монокристаллов низкотемпературный максимум  $\kappa(T)$  в область исследованных нами температур) лишь гетеровалентных твердых растворов  $\text{CaF}_2$  с 0.5 мол. % Yb и  $\text{CaF}_2$  с 1 мол. % Yb. В случае этих составов проявляется максимальное различие масс замещающих ( $\text{Yb}^{3+}$ ) и замещаемых ( $\text{Ca}^{2+}$ ) катионов.

Добавка  $\text{Yb}^{3+}$  снизила теплопроводность кристалла  $\text{Ca}_{0.40}\text{Sr}_{0.50}\text{Ba}_{0.10}\text{F}_2$  на 1/3 при  $T = 50$  К и на 8% при  $T = 300$  К (см. графики для составов 40–50–10 и 39.5–50–10–0.5 на рис. 1 и табл. 1). В случае же кристалла  $\text{Ca}_{0.40}\text{Sr}_{0.40}\text{Ba}_{0.20}\text{F}_2$  с существенно более низкой теплопроводностью такая же добавка на зависимости  $\kappa(T)$  не сказалась:

кривые 40–40–20 и 39.5–40–20–0.5 практически не различаются. По-видимому, интенсивное фон-дефектное рассеяние, связанное с изовалентным ионным замещением, маскирует проявление дополнительного рассеяния, вносимого гетеровалентной примесью.

Можно заметить следующие закономерности, касающиеся изовалентного ионного замещения.

Добавление третьего компонента при переходе между составами 40–60–0 и 40–50–10 и частичное замещение ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на более тяжелые ионы  $\text{Ba}^{2+}$  (40–50–10  $\rightarrow$  40–40–20) приводит к существенному снижению теплопроводности. Это, очевидно, связано как с увеличением плотности кристалла (соответствующим снижением скорости



распространения фононов), так и с повышением интенсивности фонон-дефектного рассеяния.

Теплопроводность составов с близким соотношением изовалентных компонентов (близких к 33–33–33) является наиболее низкой и менее подверженной малым вариациям состава. Однако и здесь можно видеть, что частичная замена  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{Ba}^{2+}$  (31–38–31 → 31–31–38) сопровождается снижением теплопроводности.

В случае образцов с Yb также с увеличением содержания  $\text{Ba}^{2+}$  за счет уменьшения содержания  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  (49.5–40–10–0.5 → 39.5–40–20–0.5 → 29.5–30–40–0.5) теплопроводность снижается. Менее тяжелые по сравнению с  $\text{Ba}^{2+}$  ионы  $\text{Sr}^{2+}$  на фоне интенсивного фононного рассеяния оказывают менее существенное и даже неоднозначное воздействие на теплопроводность сложных твердых растворов (см. результаты для образцов 39.5–50–10–0.5 и 49.5–40–10–0.5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом вертикальной направленной кристаллизации выращены монокристаллы тройных твердых растворов флюоритовой структуры в системе из фторидов кальция, стронция и бария, в т. ч. легированные ионами иттербия. Установлено, что тройные твердые растворы по теплопроводности уступают двойным  $\text{CaF}_2$ – $\text{SrF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ – $\text{BaF}_2$  и  $\text{CaF}_2$ – $\text{BaF}_2$ . С другой стороны, их низкая теплопроводность малочувствительна к присутствию лазерных допантов  $\text{Yb}^{3+}$  и к изменениям температуры. Основным фактором, определяющим снижение теплопроводности подобного рода кристаллов, является увеличение доли тяжелых компонентов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Crystals with the Fluorite Structure. Electronic, Vibrational, and Defect Properties / Ed. Hayes W. Oxford: Clarendon Press, 1974. 448 p.
- Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. P. 1. The High-Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona, 2000.
- Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А.* Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
- Зверев В. А., Кривопустова Е. В., Точилина Т. В.* Оптические материалы. Ч. 2. Учебное пособие для конструкторов оптических систем и приборов. С.-Петербург: ИТМО, 2013. 248 с.
- Kaminskii A.A.* Laser Crystals Their Physics and Properties. Springer, 1990.
- Moncorge R., Braud A., Camy P., Doualan J.L.* Fluoride Laser Crystals // Handbook on Solid-State Lasers: Materials, Systems and Applications / Eds. Denker B., Shklovsky E. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Oxford Woodhead, 2013. P. 82–109.
- Siebold M., Bock S., Schramm U., Xu B., Doualan J.L., Camy P., Moncorge R.* Yb:CaF<sub>2</sub> – a New Old Laser Crystal // Appl. Phys. B. 2009. V. 97. P. 327–338.
- Druon F., Ricaud S., Papadopoulos D.N., Pellegrina A., Camy P., Doualan J.L., Moncorge R., Courjaud A., Motay E., Georges P.* On Yb:CaF<sub>2</sub> and Yb:SrF<sub>2</sub>: Review of Spectroscopic and Thermal Properties and Their Impact on Femtosecond and High Power Laser Performance // Opt. Mater. Express. 2011. V. 1. P. 489–502.
- Basiev T.T., Orlovskii Yu.V., Polyachenkova M.V., Fedorov P.P., Kouznetsov S.V., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Alimov O.K., Dergachev A.Yu.* Continuous Tunable CW Lasing Near 2.75 μm in Diode-Pumped Er<sup>3+</sup>:SrF<sub>2</sub> and Er<sup>3+</sup>:CaF<sub>2</sub> Crystals // Quant. Electron. 2006. V. 36. № 7. P. 591–594. <https://doi.org/10.1070/QE2006v036n07ABEH013178>
- Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V.* Investigation of Nd<sup>3+</sup> Ions Spectroscopic and Laser Properties in SrF<sub>2</sub> Fluoride Single Crystal // Opt. Mater. 2012. V. 34. № 5. P. 799–802. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.010>
- Saleta Reig D., Grauel B., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Resch-Genger U., Kuznetsov S.V., Turshatov A., Würtha C.* Upconversion Properties of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 4093–4101. <https://doi.org/10.1039/c9tc06591a>
- Komandin G.A., Spector I.E., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Ushakov S.N., Uslamina M.A., Nishchev K.N., Garibin E.A.* Long-Wavelength Optical Properties of the Ca<sub>0.33</sub>Sr<sub>0.33</sub>Ba<sub>0.33</sub>F<sub>2</sub> Solid Solution Single Crystals // Optic. Mater. 2022. P. 112267. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112267>
- Woody C.L., Anderson D.F.* Calorimetry Using Size BaF<sub>2</sub> with Photosensitive Wire Chamber Readout // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sect. A. 1988. V. 265. P. 291–300.
- Kamada K., Nawata T., Inui Y., Yanagi H., Sato H., Yoshikawa A., Nikl M., Fukuda T.* Czochraalski Growth of 8 Inch Size BaF<sub>2</sub> Single Crystal for a Fast Scintillator // Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res., Sect. A. 2005. V. 537. P. 159–162.
- Snetkov I.L., Yakovlev A.I., Palashov O.V.* CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub> Crystals' Optical Anisotropy Parameters // Laser Phys. Lett. 2015. V. 12. P. 095001 (6 p.).
- Burnett J.H., Livene Z.H., Shirley E.L.* Intrinsic Birefringence in Calcium Fluoride and Barium Fluoride // Phys. Rev. 2007. V. 64. P. 241102(R).
- Klimm D., Rabe M., Bertram R., Uecker R., Parthier L.* Phase Diagram Analysis and Crystal Growth of Solid Solutions Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>F<sub>2</sub> // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 1. P. 152–155.
- Nafziger R.H.* High-Temperature Phase Relations in the System BaF<sub>2</sub>–SrF<sub>2</sub> // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. P. 467.
- Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А., Коновалова В.В., Лаврищев С.В., Соболев Б.П.* Фазовая диаграмма системы CaF<sub>2</sub>–BaF<sub>2</sub> // Докл. РАН. 2005. Т. 401. № 5. С. 652–654.
- Ushakov S.N., Uslamina M.A., Pynenkov A.A., Mishkin V.P., Nishchev K.N., Kuznetsov S.V., Chernova E.V., Fedorov P.P.* Growth and Physical Properties of CaSrBaF<sub>6</sub> Single Crystals // Condens. Matter Interph. 2021. V. 23. № 1. P. 93–100. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3310>

21. *Chang R.K., Lachina B., Pershan P.S.* Raman Scattering from Mixed Crystals // *Phys. Rev. Lett.* 1966. V. 17. № 14. P. 15–18.
22. *Lachina B., Pershan P.S.* Phonon Optical Properties of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. № 4. P. 1765–1786.
23. *Elliot R.J., Kramhansl J.A., Leath P.L.* The Theory and Properties of Randomly Disordered Crystals and Related Physical Systems // *Rev. Mod. Phys.* 1974. V. 46. P. 465.  
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.46.465>
24. *Лившиц А.И., Иомин Л.М., Иванов Ю.Н.* Исследование флюоритоподобных твердых растворов системы  $\text{BaF}_2\text{--SrF}_2$  методом ЯМР  $^{19}\text{F}$  // *Журн. неорганической химии.* 1997. Т. 42. № 2. С. 298–301.
25. *Кузнецов С.В., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Чернова Е.В., Попов П.А., Пыntenков А.А., Ницев К.Н., Федоров П.П.* Исследование теплофизических характеристик монокристаллов твердых растворов  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--RF}_3$  ( $\text{R} = \text{Ho}, \text{Pr}$ ) с флюоритовой структурой // *Неорганические материалы.* 2020. Т. 56. № 9. С. 1027–1033.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20090110>
26. *Черневская Э.Г.* Смешанные двухкомпонентные монокристаллы типа фтористый кальций-фтористый стронций и их оптические свойства // *Оптомех. пром-ть.* 1960. № 5. С. 28–32.
27. *Черневская Э.Г.* Твердость смешанных монокристаллов типа  $\text{CaF}_2$  // *Оптомех. пром-ть.* 1966. № 7. С. 51–52.
28. *Черневская Э.Г., Ананьева Г.В.* О структуре смешанных кристаллов на основе  $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$  // *Физика твердого тела.* 1966. Т. 8. № 1. С. 216–219.
29. *Pastor R.C., Pastor A.C.* Solid Solutions of Metal Halides under a Reactive Atmosphere // *Mater. Res. Bull.* 1976. № 8. P. 1043–1050.
30. *Basiev T.T., Vasil'ev S.V., Doroshenko M.E., Konyushkin V.A., Kouznetsov S.V., Osiko V.V., Fedorov P.P.* Efficient Lasing in Diode-Pumping  $\text{Yb}^{3+}:\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$  Solid Solution Single Crystals // *Quant. Electron.* 2007. V. 37. № 10. P. 934–937.  
<https://doi.org/10.1070/QE2007v037n10ABEH013662>
31. *Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П.* Фторидная оптическая нанокерамика // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 5. С. 583–607.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060075>
32. *Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Akchurin M.Sh.* Efficient Laser Based on  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--YbF}_3$  Nanoceramics // *Opt. Lett.* 2008. V. 33. № 5. P. 521–523.  
<https://doi.org/10.1364/OL.33.000521>
33. *Zhu C., Song J., Mei B., Li W., Liu Z.* Fabrication and Optical Characterizations of  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--NdF}_3$  Transparent Ceramics // *Mater. Lett.* 2016. V. 167. P. 115–117.
34. *Zhou Z., Mei B., Song J., Li W., Yang Y., Yi G.* Effects of  $\text{Sr}^{2+}$  Content on Microstructure and Spectroscopic Properties of  $\text{Nd}^{3+}$  Doped  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  Transparent Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 811. P. 152046.
35. *Chen X., Wu Y.* High-Entropy Transparent Fluoride Laser Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. V. 103. № 2. P. 750–756.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16842>
36. *Берман Р.* Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 286 с.
37. *Попов П.А., Федоров П.П.* Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: Группа компаний “Десяточка”, 2012. 210 с. ISBN 978-5-91877-093-1
38. *Popov P.A., Dykel'skii K.V., Mironov I.A., Demidenko V.A., Smirnov A.N., Smolyanskii P.L., Fedorov P.P., Osiko V.V., Basiev T.T.* Thermal Conductivity of  $\text{CaF}_2$  Optical Ceramics // *Dokl. Phys.* 2007. V. 52. № 1. P. 7–9.  
<https://doi.org/10.1134/S1028335807010028>
39. *Popov P.A., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Kuznetsov S.V., Osiko V.V., Basiev T.T.* Thermal Conductivity of Single Crystals of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  Solid Solution // *Dokl. Phys.* 2008. V. 53. № 8. P. 413–415.  
<https://doi.org/10.1134/S1028335808080016>
40. *Popov P.A., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Basiev T.T.* Thermal Conductivity of Single Crystals of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  // *Dokl. Phys.* 2008. V. 53. № 7. P. 353–355.  
<https://doi.org/10.1134/S1028335808070045>
41. *Popov P.A., Moiseev N.V., Karimov D.N., Sorokin N.I., Sulyanova E.A., Sobolev B.P., Konyushkin V.A., Fedorov P.P.* Thermophysical Characteristics of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$  Solid-Solution Crystals ( $0 \leq x \leq 1$ ) // *Crystallogr. Rep.* 2015. V. 60. № 1. P. 116–122.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774515010186>
42. *Попов П.А., Круговых А.А., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П.* Теплопроводность монокристаллов  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  // *Неорганические материалы.* 2021. Т. 57. № 6. С. 658–662.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060087>
43. *Попов П.А., Круговых А.А., Зенцова А.А., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П.* Теплопроводность монокристаллов твердых растворов системы  $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$  // *Неорганические материалы.* 2022. Т. 58. № 4. С. 414–420.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040133>
44. *Fedorov P.P., Osiko V.V.* Crystal Growth of Fluorides // *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials* / Ed. Capper P. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications. N. Y. Wiley, 2005. P. 339–356.
45. *Воронько Ю.К., Осико В.В., Удовенчик В.Т., Фурсиков М.М.* Оптические свойства кристаллов  $\text{CaF}_2\text{--Dy}^{3+}$  // *ФТТ.* 1965. Т. 7. С. 267–273.
46. *Pastor R.C.* Crystal Growth of Metal Fluorides for  $\text{CO}_2$  Laser Operation II. Optimization of the Reactive Atmosphere Process (RAP) Choice // *J. Cryst. Growth.* 1999. V. 203. P. 421–424.
47. *Popov P.A., Sidorov A.A., Kul'chenkov E.A., Anishchenko A.M., Avetissov I.C., Sorokin N.I., Fedorov P.P.* Thermal Conductivity and Expansion of  $\text{PbF}_2$  Single Crystals // *Ionic.* 2017. V. 23. № 1. P. 233–239.  
<https://doi.org/10.1007/s11581-016-1802-2>
48. *Popov P.A., Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Osiko V.V., Basiev T.T.* Thermal Conductivity of Single Crystals of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  Solid Solutions // *Dokl. Phys.* 2008. V. 53. № 4. P. 198–200.  
<https://doi.org/10.1134/S102833580804006X>
49. *Kazanskii S.A., Ryskin A.I., Nikiforov A.E., Zaharov A.Y., Ougrumov M.Y., Shakurov G.S.* EPR Spectra and Crystal Field of Hexamer Rare-Earth Clusters in Fluorites // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. № 1. P. 014127.

УДК 546.23:543.544:543.423.1

## МОЛЕКУЛЯРНЫЙ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРИМЕСЕЙ В ОСОБО ЧИСТОМ СЕЛЕНЕ

© 2023 г. А. Ю. Созин<sup>1</sup>, \*, И. В. Скрипачев<sup>1</sup>, Г. Е. Снопатин<sup>1</sup>, И. И. Евдокимов<sup>1</sup>, М. Ф. Чурбанов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,  
ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, ГСП-75, 603950 Россия

\*e-mail: Sozin@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 28.12.2022 г.

Расширены сведения о молекулярной форме примесей углерода, водорода и кислорода в особо чистом селене. Методом хромато-масс-спектрометрии в селене впервые установлено присутствие и содержание примесей углеводов, их галогенпроизводных, серо- и селенсодержащих веществ. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определено содержание примесей 46 элементов в селене. Данные о молекулярной форме примесей углерода, кислорода и водорода в коммерческом особо чистом селене облегчат выбор и оптимизацию методов его дальнейшей глубокой очистки.

**Ключевые слова:** селен особой чистоты, дистилляция, примеси, хромато-масс-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050172, **EDN:** KCDWXA

### ВВЕДЕНИЕ

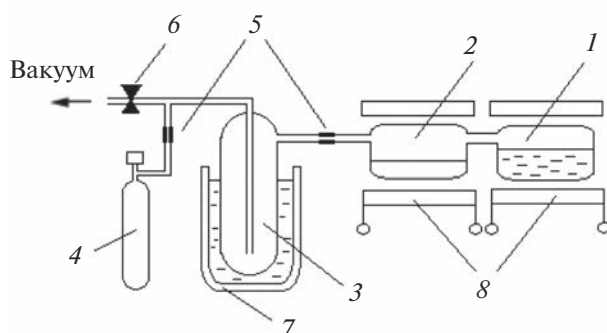
Селен с низким содержанием примесей востребован при изготовлении особо чистых материалов для микроэлектроники, оптоэлектроники и волоконной оптики [1–5]. Он применяется в качестве исходного компонента при синтезе кристаллических и стеклообразных соединений типа  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$ ,  $A^{IV}B^{VI}$  и твердых растворов на их основе. Примеси в селене негативно влияют на функциональные свойства получаемых на его основе материалов. Эта проблема особенно актуальна при изготовлении материалов для волоконной оптики среднего ИК-диапазона. Оптические свойства и лазерная прочность селенсодержащих халькогенидных стекол чувствительны к присутствию примесных групп (O–H, S–H, Se–H), молекул (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), гетерофазных включений, поглощающих в среднем ИК-диапазоне [6]. Содержание примесей O, H, C в лучших образцах халькогенидных стекол составляет  $n \times 10^{-5}$  ат. % [7]. Это на 1.5–2 порядка превышает уровень, при котором оптические потери будут близки к потерям “беспримесного” стекла [8]. Снижение содержания водорода, кислорода, углерода в особо чистом селене до уровня  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  ат. % является актуальной задачей. Ее решение во многом сдерживается ограниченностью информации о моле-

кулярной форме нахождения газообразующих примесей в промышленных образцах особо чистого селена. Вопрос актуален также и в связи с использованием в последние десятилетия как исходного материала технического селена из нетрадиционных источников.

В настоящее время коммерчески доступным является селен марки ОСЧ 17-3 [9], получаемый ректификацией технического селена. Данные о молекулярном составе примесей в селене ОСЧ 17-3 в литературе отсутствуют. Примесный состав может отличаться от найденного в [10] из-за различия в методах получения образцов.

Заметное влияние на свойства селенидных стекол могут оказывать примеси металлов. В растворенной форме они поглощают излучение в коротковолновом, до 2.5 мкм, спектральном интервале [11]. В форме гетерофазных включений они являются заметным источником оптических потерь на рассеяние [12]. Поэтому их определение также является актуальной задачей.

Согласно нормативным документам, элементный примесный состав селена ОСЧ 17-3 ограничивается лишь 17 веществами [9]. Представляют интерес полные и точные сведения о содержании примесей металлов в селене.



**Рис. 1.** Схема установки для вакуумной экстракции летучих примесей из селена: 1 – емкость для испарения расплава селена, 2 – емкость для конденсации селена, 3 – охлаждаемая емкость для вымораживания летучих компонентов, 4 – ампула для отбора сконцентрированных примесей, 5 – места отпайки ампул, 6 – вакуумный кран, 7 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 8 – нагреватели.

Целью данной работы является более полное установление молекулярного и элементного состава примесей в особо чистом селене марки ОСЧ 17-3 как прекурсора при получении особо чистых селенидно-мышьяковых стекол для волоконной оптики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Определение газообразующих примесей в особо чистом селене.** Определение газообразующих примесей включает их извлечение из образца селена, качественный и количественный анализ полученного концентрата методом хромато-масс-спектрометрии. Методика извлечения представляет собой вакуумную перегонку с полным испарением и конденсацией образца селена, вымораживание летучих примесей из зоны конденсации селена с последующим их переводом в отдельную емкость (рис. 1). Температура в зоне испарения и конденсации составляла 350 и 70°C соответственно.

Извлечение примесей вели из образцов селена массой 100–700 г. В процессе перегонки летучие вещества концентрировали в ловушке 3, охлаждаемой жидким азотом. После полного испарения селена из емкости 1 емкости 1 и 2 отпайвали от системы, а ловушку 3 нагревали до комнатной температуры. Ее содержимое переконденсировали в ампулу 4 объемом 200 мл, охлаждаемую жидким азотом. Далее ампулу 4 отделяли от установки и вводили в нее высокочистый гелий марки 7.0 (ТУ 0271-001-45905715-2016) до давления 1 атм.

Анализ полученного концентрата выполняли методом хромато-масс-спектрометрии с исполь-

зованием прибора Agilent 6890/MSD 5973N. Анализируемую пробу вводили из стеклянной ампулы в хромато-масс-спектрометр с помощью вакуумной системы, выполненной из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Детали условий анализа приведены в работе [10].

Хроматографическое разделение легколетучих примесей проводили на капиллярной колонке GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с силикагелем в качестве сорбента (производитель Agilent Technologies, Inc.) и на колонке 25 м × 0.26 мм × 0.25 мкм с сорбентом политриметилсилилпропином (ПТМСП) [13]. Идентификацию примесей осуществляли сравнением их масс-спектров с масс-спектрами базы данных NIST, входящей в состав программного обеспечения прибора. Концентрации примесей определяли с использованием аттестованных поверочных газовых смесей и данных о зависимости чувствительностей детектирования от величин полных сечений ионизации примесных соединений [14, 15]. Расчет концентраций установленных веществ в образце селена проводили исходя из его массы, объема ампул для сбора примесей и их концентраций в газовой фазе.

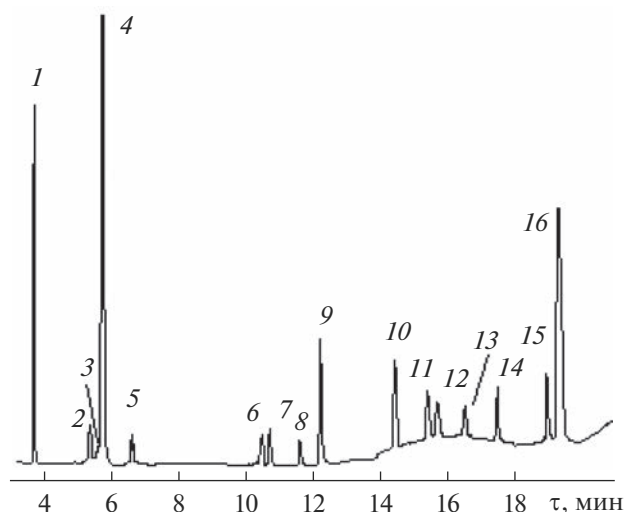
### Определение содержания примесей элементов.

При определении примесей металлов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) пробоподготовку образцов селена проводили растворением их в азотной кислоте. Подготовка химической посуды, реактивов и необходимые аналитические операции подробно описаны в [16]. Поверхность анализируемого селена массой  $1.00 \pm 0.01$  г предварительно травили в разбавленной водой (1 : 1)  $\text{HNO}_3$  при 80°C для очистки от поверхностных загрязнений. Затем образцы промывали  $\text{H}_2\text{O}$  и растворяли в дистиллированной без кипения  $\text{HNO}_3$  при 80°C в виалах из фторопласта на 25 мл:

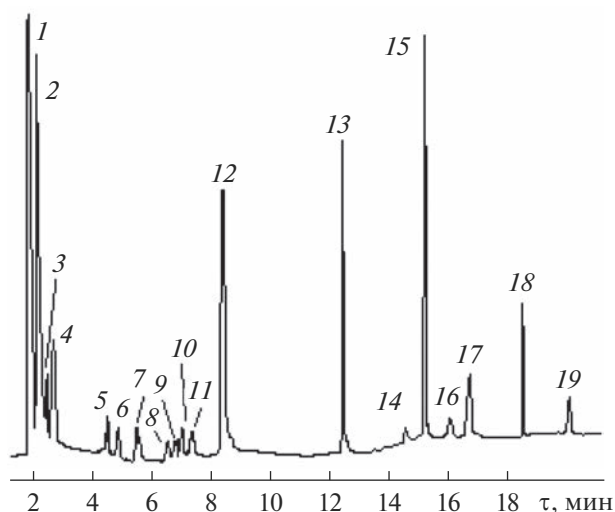


Аналитическую навеску растворяли в 8 мл  $\text{HNO}_3$ . Полученный раствор упаривали при 120–130°C в течение 2 ч до появления твердого диоксида селена, который затем растворяли в  $\text{HNO}_3$  (1 : 100) до конечного объема раствора 10 мл.

Анализ полученных проб проводили с помощью спектрометра iCAP6300 Duo (Thermo Electron Corporation, Великобритания). Градуировочные растворы готовили на основе  $\text{HNO}_3$  (1 : 100) и стандартных растворов солей определяемых элементов: МЭС-1, МЭС-2, МЭС-3 и МЭС-4 (ООО НПП “Скат”, Россия). Спектральную информацию обрабатывали с помощью программного обеспечения спектрометра iTEVA.



**Рис. 2.** Хроматограмма сконцентрированных из Se примесей, полученная при использовании колонки GS-GasPro: 1 – N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, 2 – C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 3 – N<sub>2</sub>O, 4 – CO<sub>2</sub>, 5 – C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 6 – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 7 – COS, 8 – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 9 – H<sub>2</sub>S, 10 – COSe, 11 – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 12 – *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 13 – *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 14 – CH<sub>3</sub>Cl, 15 – C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, 16 – CS<sub>2</sub>.



**Рис. 3.** Хроматограмма сконцентрированных из Se примесей, полученная при использовании колонки с ПТМСП: 1 – N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, 2 – CH<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, COS, 3 – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 4 – C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, COSe, 5 – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, 6 – 1,3-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, 7 – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 1-пропен-2-метил, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 8 – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 1-бутен, 9 – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 2-бутен, 10 – C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O фуран, 11 – *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 12 – CS<sub>2</sub>, 13 – CSSe, 14 – *n*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, 15 – C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CSe<sub>2</sub>, 16 – C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl, 17 – C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Se, 18 – C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> толуол, 19 – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены хроматограммы выделенных из селена примесей. Видно, что в селене присутствуют газы, входящие в состав атмосферы, углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>7</sub>, некоторые хлор- и фторсодержащие вещества, соединения серы и селена. Хроматографические пики 1 и 5 на рис. 2, а также 1, 2, 4, 7 и 15 на рис. 3 являются составными. Индивидуальное определение образующих их веществ, имеющих низкое разделение, проводили по характеристическим ионам.

Из полученных данных видно, что селен ОСЧ 17-3 содержит большое число молекулярных примесей. Их состав частично совпадает с составом примесей в селене, полученном из продуктов переработки селенида цинка [10]. Идентифицированы ранее не определяемые примеси: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 1-бутен, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 2-бутен, H<sub>2</sub>S и C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>S 2,5-диметилтиофен.

В табл. 1 приведены концентрации веществ, выделенных в газовую фазу, и рассчитанные по ним содержания в исследованном образце селена. Концентрации обнаруженных примесей достаточно велики и лежат в интервале 10<sup>-3</sup>–10<sup>-7</sup> мас. %

В результате АЭС-ИСП-анализа в селене было проконтролировано содержание 46 элементов. Из них количественно определено 10 (табл. 2). Как видно, их концентрации составляют 10<sup>-5</sup>–10<sup>-7</sup> мас. %. Содержание остальных примесей не превышает пределов их определения: Hf, In, Sb,

As, S, Te, Rb, Si, Bi, Hg, P (1–5) × 10<sup>-5</sup> мас. %, Ag, V, Be, Mo, Zr Co, Cu, Nb, Ga, Ge, Re, V, Pb, Ni, La, Ta, Au, W, Sn (1–5) × 10<sup>-6</sup> мас. % и Cd, Li, Cr, Ti, Y, Sc (2–6) × 10<sup>-7</sup> мас. %.

Из полученных данных следует, что концентрации нормируемых примесей не превышают границы их допустимого содержания согласно ТУ 6-09-2521-77 [9]. Концентрация примесей Au, V, Ba, Be, Ca, Cr, Ge, Hf, Hg, In, K, Li, La, Mo, Na, Nb, Rb, Re, Sb, Sc, Si, Sr, Ta, Ti, V, W, Y, Zn, Zr не регламентируется в селене ОСЧ 17-3. Она ниже предела определения использованной методики анализа, но может представлять интерес в технологии изготовления новых селенсодержащих материалов.

Из табл. 1 и 2 следует, что в особо чистом селене в заметном количестве присутствуют примеси водорода, углерода и кислорода. Молекулярная форма их присутствия разнообразна и обусловлена происхождением исходного технического селена и технологией его дальнейшей очистки. Для применения высокочистого селена в качестве исходного компонента при синтезе селенидных стекол для волоконной оптики представляет интерес суммарное содержание примесей водорода и углерода. В связи с этим была проведена оценка их суммарного содержания (табл. 3).

Таблица 1. Состав и содержание летучих примесей в селене ОСЧ 17-3

Примесь	Концентрация примесей	
	в газовой фазе, об. %	в селене, мас. %
N <sub>2</sub>	4 ± 1	(1.1 ± 0.3) × 10 <sup>-3</sup>
O <sub>2</sub>	(9 ± 2) × 10 <sup>-1</sup>	(2.8 ± 0.7) × 10 <sup>-4</sup>
Ar	(3.2 ± 0.6) × 10 <sup>-2</sup>	(1.2 ± 0.3) × 10 <sup>-5</sup>
CO <sub>2</sub>	9 ± 2	(3.8 ± 0.9) × 10 <sup>-3</sup>
N <sub>2</sub> O	(1.2 ± 0.3) × 10 <sup>-2</sup>	(5 ± 1) × 10 <sup>-6</sup>
CH <sub>3</sub> Cl	(3 ± 1) × 10 <sup>-3</sup>	(1.5 ± 0.5) × 10 <sup>-6</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	(2.1 ± 0.6) × 10 <sup>-4</sup>	(1.3 ± 0.4) × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	(6 ± 2) × 10 <sup>-4</sup>	(5 ± 2) × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	(1.9 ± 0.5) × 10 <sup>-4</sup>	(2.1 ± 0.5) × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	(1.0 ± 0.2) × 10 <sup>-3</sup>	(9 ± 2) × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	(8 ± 2) × 10 <sup>-3</sup>	(2.1 ± 0.5) × 10 <sup>-6</sup>
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	(1.8 ± 0.4) × 10 <sup>-3</sup>	(5 ± 1) × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	(2.2 ± 0.5) × 10 <sup>-2</sup>	(9 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	(6 ± 1) × 10 <sup>-3</sup>	(2.5 ± 0.4) × 10 <sup>-6</sup>
1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	(1.3 ± 0.3) × 10 <sup>-3</sup>	(6 ± 2) × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1-пропен-2-метил	(2.0 ± 0.6) × 10 <sup>-2</sup>	(1.1 ± 0.3) × 10 <sup>-5</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 1-бутен	(3 ± 1) × 10 <sup>-3</sup>	(1.6 ± 0.6) × 10 <sup>-6</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> 2-бутен	(1.5 ± 0.4) × 10 <sup>-3</sup>	(8 ± 2) × 10 <sup>-7</sup>
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(2.0 ± 0.5) × 10 <sup>-3</sup>	(1.1 ± 0.3) × 10 <sup>-6</sup>
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	(2.8 ± 0.6) × 10 <sup>-3</sup>	(1.5 ± 0.3) × 10 <sup>-6</sup>
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	(9 ± 2) × 10 <sup>-4</sup>	(6 ± 2) × 10 <sup>-7</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	(1.7 ± 0.4) × 10 <sup>-1</sup>	(1.3 ± 0.3) × 10 <sup>-4</sup>
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> толуол	(2.4 ± 0.5) × 10 <sup>-2</sup>	(2.1 ± 0.4) × 10 <sup>-5</sup>
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	(2.4 ± 0.6) × 10 <sup>-3</sup>	(1.2 ± 0.3) × 10 <sup>-6</sup>
COSe	(4 ± 1) × 10 <sup>-2</sup>	(4 ± 1) × 10 <sup>-5</sup>
CSSe	(2.1 ± 0.6) × 10 <sup>-1</sup>	(2.5 ± 0.6) × 10 <sup>-4</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> Se	(5 ± 2) × 10 <sup>-3</sup>	(6 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>
CSe <sub>2</sub>	(5 ± 1) × 10 <sup>-2</sup>	(8 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>
COS	(1.4 ± 0.4) × 10 <sup>-1</sup>	(8 ± 2) × 10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub> S	1.5 ± 0.3	(5 ± 1) × 10 <sup>-4</sup>
CS <sub>2</sub>	(1.4 ± 0.3) × 10 <sup>-1</sup>	(1.0 ± 0.2) × 10 <sup>-4</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> S 2,5-диметилтиофен	(1.6 ± 0.5) × 10 <sup>-3</sup>	(1.7 ± 0.5) × 10 <sup>-6</sup>
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O фуран	(9 ± 3) × 10 <sup>-3</sup>	(6 ± 2) × 10 <sup>-6</sup>



**Таблица 2.** Содержание примесей в Se ОСЧ 17-3 по данным АЭС-ИСП-анализа

Примесь	Концентрация, мас. %
Al	$(8 \pm 4) \times 10^{-6}$
Ba	$(2.2 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
Ca	$(2.7 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
Fe	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$
K	$(2.8 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
Mg	$(3.9 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
Mn	$(4.4 \pm 0.9) \times 10^{-7}$
Na	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$
Sr	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-6}$
Zn	$(6 \pm 4) \times 10^{-6}$

**Таблица 3.** Оценка суммарного содержания углерода и водорода в особо чистом селене ОСЧ 17-3

С	Н
$2.2 \times 10^{-4}$ мас. %	$2.6 \times 10^{-6}$ мас. %
$1.5 \times 10^{-3}$ ат. %	$2.1 \times 10^{-4}$ ат. %

Эти значения содержаний углерод- и водородсодержащих примесей являются недопустимо высокими в материалах для волоконной оптики среднего ИК-диапазона. Из литературы известно, что минимальные оптические потери в световоде, полученном с использованием неочищенного селена [17], более чем на два порядка выше по сравнению с потерями в световоде [18], полученном с использованием очищенного селена ОСЧ 17-3 (13000 и 67 дБ/км соответственно).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ селена марки ОСЧ 17-3 позволил расширить и получить наиболее полную из имеющейся в настоящее время информацию о его молекулярном и элементном примесном составе. В селене данной марки впервые установлено присутствие 34 молекулярных примесей. Их концентрации составляют от  $10^{-7}$  до  $10^{-3}$  мас. %. Методами АЭС-ИСП проконтролировано содержание 46 примесей элементов. Их концентрации не превышают  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  мас. %. Установление химического состава углеродсодержащих и эле-

ментных примесей является важным при выборе и обосновании дополнительных методов глубокой очистки коммерческого особо чистого селена для целей волоконной ИК-оптики.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда РФ № 22-13-00226, <https://rscf.ru/project/22-13-00226/>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чурбанов М.Ф., Скрипачев И.В. Получение высокочистого селена // Высокочистые вещества. 1988. № 5. С. 20–31.
2. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений  $A_2B_6$ . Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. 311 с.
3. Savage J.A. Optical Properties of Chalcogenide Glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1982. V. 47. № 1. P. 101–115. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90349-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90349-0)
4. Гавришук Е.М. Поликристаллический селенид цинка для инфракрасной оптики // Неорганические материалы. 2003. Т. 9. № 9. С. 1031–1049.
5. Карась В.Р. Перспективные материалы для окон  $CO_2$ -лазеров. Обзорная информация. Серия: Монокристаллы. М.: НИИТЭХИМ и ВНИИ Монокристаллов, 1978. 53 с.
6. Кеткова Л.А., Курилин А.В., Чурбанов М.Ф. Определение гетерофазных включений в стеклах, не прозрачных в видимом диапазоне // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 878–882.
7. Churbanov M.F., Skripachev I.V., Snopatin G.E., Ketkova L.A., Plotnichenko V.G. The Problems of Optical Loss Reduction in Arsenic Sulfide Glass IR Fibers // Opt. Mater. 2020. V. 102. P. 109812. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109812>
8. Дианов Е.М., Петров М.Ю., Плотниченко В.Г., Сысоев В.Г. Оценка минимальных оптических потерь в халькогенидных стеклах // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 4. С. 798–800.
9. Селен элементарный марки осч 22-4, осч 17-46 осч 17-3. Технические условия ТУ 6-09-2521-77. Срок введения с 01.01.78.
10. Созин А.Ю., Чурбанов М.Ф., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Снопатин Н.Е., Скрипачев И.В., Лесина Ю.А. Идентификация примесей в селене особой чистоты с использованием метода хромато-масс-спектрометрии // Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 1. С. 96–102. <https://doi.org/10.15826/analitika.2019.23.1.007>
11. Wood D.L., Tauc J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 3. P. 3144–3155. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>
12. Ketkova L.A., Churbanov M.F. Heterophase Inclusions as a Source of Non-Selective Optical Losses in Highpurity Chalcogenide and Tellurite Glasses for Fiber Optics // J. Non-Cryst. Solids. 2018. V. 480. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.018>

13. *Березкин В.Г., Королев А.А., Хотимский В.С.* Политриметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Докл. АН. 2000. Т. 370. № 2. С. 200–204.
14. *Крылов В.А., Созин А.Ю., Зорин В.А., Березкин В.Г., Крылов А.В.* Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащенном силане высокой чистоты // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 5. № 4. С. 225–233.
15. *Fitch W.L., Sauter A.D.* Calculation of Relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules // Anal. Chem. 1983. V. 55. P. 832–835. <https://doi.org/10.1021/ac00257a006>
16. *Евдокимов И.И., Пименов В.Г., Фадеева Д.А.* АЭС-ИСП анализ высокочистого мышьяка // Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 1. С. 13–20. <https://doi.org/10.15826/analitika.2015.19.1.006>
17. *Вечканов Н.Н., Гурьянов А.Н., Девятых Г.Г., Дианов Е.М., Плотниченко В.Г., Скрипачев И.В., Сысоев В.К., Чурбанов М.Ф.* Инфракрасные волоконные световоды из халькогенидных стекол // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 2. С. 438–440.
18. *Shiryayev V.S., Churbanov M.F., Snopatin G.E., Chenard F.* Preparation of Low-Loss Core–Clad As–Se Glass Fibers // Opt. Mater. 2015. V. 48 P. 222–225. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.08.004>

УДК [546.244-31+546.47-31+546.776+546.873]:666.247.2

## ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ИОНАМИ МЕДИ(II) В ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕМ ТЕЛЛУРИТНО-ЦИНКАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2023 г. М. В. Краснов<sup>1</sup>, О. А. Замятин<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия*

*\*e-mail: xef7@mail.ru*

Поступила в редакцию 09.11.2022 г.

После доработки 22.12.2022 г.

Принята к публикации 25.12.2022 г.

Оптическое пропускание многокомпонентных стекол системы  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Vi}_2\text{O}_3$ , легированных ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , исследовано методом УФ-спектроскопии. Показано, что в диапазоне длин волн от 350 до 2700 нм присутствует интенсивная полоса с максимумом при  $\sim 810$  нм. По серии образцов стекол с заданным содержанием  $\text{Cu}^{2+}$  в рассматриваемом интервале длин волн был рассчитан удельный коэффициент поглощения, равный в максимуме полосы  $5200 \pm 220$  дБ/(км ppm), а также установлена его спектральная зависимость.

**Ключевые слова:** теллуритное стекло, примесное поглощение, ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , удельный коэффициент поглощения

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050093, **EDN:** QBDCSS

### ВВЕДЕНИЕ

Теллуритные стекла обладают высокой прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной области спектра, высокими значениями показателя преломления по сравнению с силикатными, широким диапазоном составов, склонных к стеклообразованию, низкими температурами синтеза образцов и улучшенными нелинейными оптическими характеристиками [1, 2]. Такие материалы представляют особый интерес для фотоники и волоконной оптики при изготовлении лазеров, рамановских усилителей, фильтров на эффекте Фарадея, а также нелинейных оптических устройств [3–5].

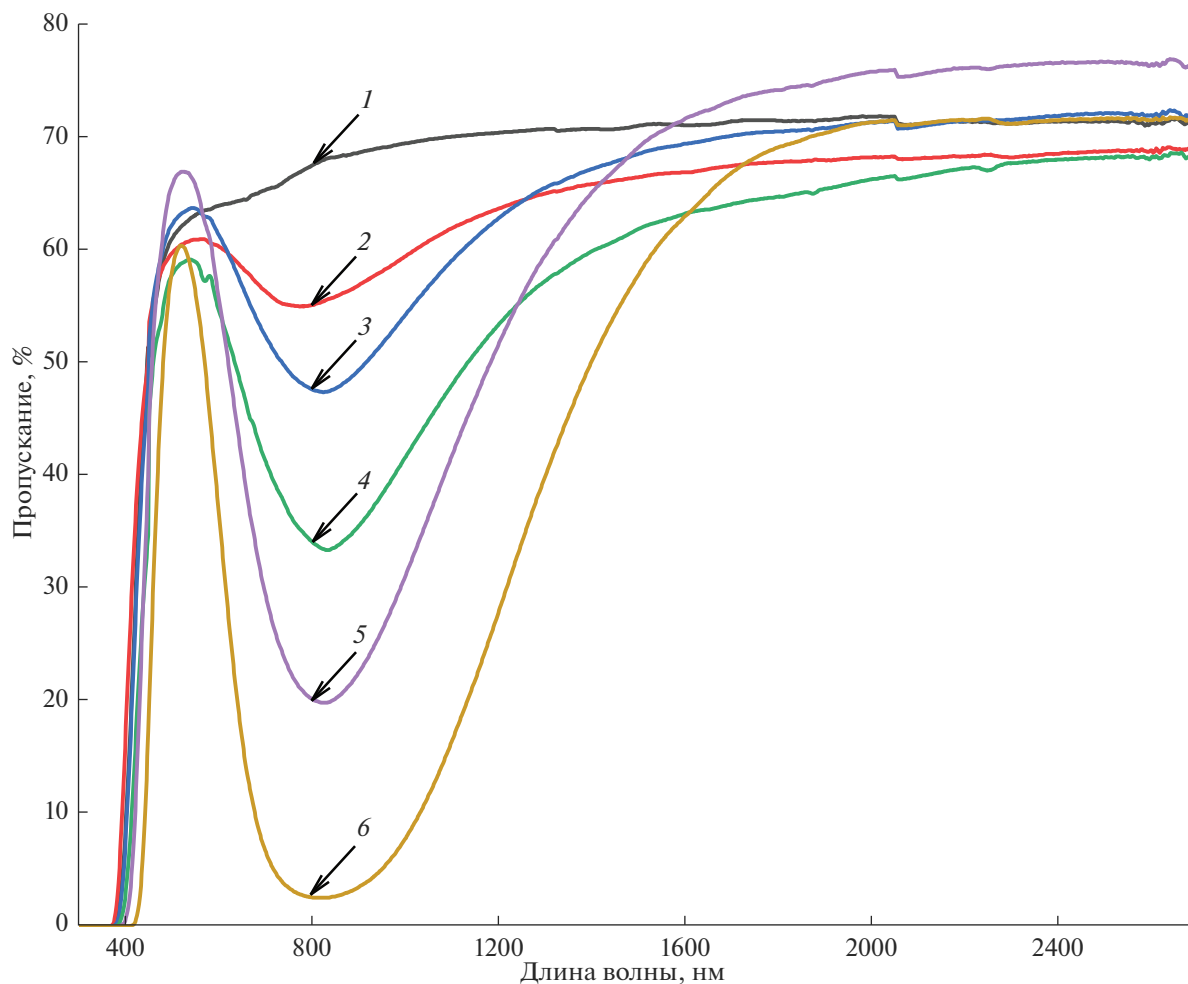
Однако, несмотря на все эти достоинства, широкому применению данных стекол препятствует высокий уровень оптических потерь, и в настоящее время прилагаются большие усилия для разработки способов получения особо чистых теллуритных стекол, свободных от примесей переходных элементов и гидроксогрупп [6, 7]. Присутствие в стеклообразной матрице ионов  $3d$ -элементов существенно снижает интенсивность электромагнитного излучения в видимой и ближней ИК-области спектра, что делает данные материалы непригодными для изготовления оптических устройств и волокон. Поэтому исследования, направленные на изучение примесного поглощения, являются актуальными.

Наиболее значимой примесью, обладающей сильным поглощением и вызывающей значительное снижение пропускающей способности стекла, являются ионы  $\text{Cu}^{2+}$  [8, 9].

В данном исследовании поведение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  изучено в стеклах трехкомпонентной системы  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Vi}_2\text{O}_3$ . Эта матрица привлекательна для оптоэлектроники ввиду особых свойств [10], в частности, ионы  $\text{Vi}^{3+}$  влияют на поляризующую способность  $\text{Te}^{4+}$ , что приводит к существенному изменению линейного показателя преломления стекла [11] и повышению излучательной способности ионов редкоземельных элементов в области 2 мкм [12–14].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ для синтеза стекол использовали теллурическую ортокислоту  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , пентагидрат нитрата висмута  $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (квалификации “ч. д. а.”, ГОСТ 4110-75) и нитрат цинка  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , полученный растворением оксида цинка (квалификации “ос.ч.”, ТУ 6-09-2175-72) в азотной кислоте (квалификации “х.ч.”, ГОСТ 4661-77). Указанные соединения смешивали в заданном соотношении, к ним приливали рассчитанный объем раствора, содержащего 30.84 ммоль/л ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , далее смесь выпаривалась при темпе-



**Рис. 1.** Спектры пропускания стекол  $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$  толщиной 1.5 мм, нелегированных (1), легированных 80 (2), 150 (3), 300 (4), 600 (5), 1200 ppm  $\text{Cu}^{2+}$  (6).

ратуре 150°C, сухой остаток прокаливали при 500°C, полученный твердый продукт перетирали в фарфоровой ступке и плавил в кварцевом тигле в муфельной печи при температуре 750°C в течение 15 мин. Стеклообразующий расплав разливали в подогретую графитовую форму и отжигали на воздухе в течение 1 ч при температуре 310°C.

Образцы стекол полировали с использованием алмазного порошка, а спектры пропускания регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн от 350 до 2700 нм с шагом сканирования 2 нм. Толщину образцов измеряли при помощи электронного микрометра.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

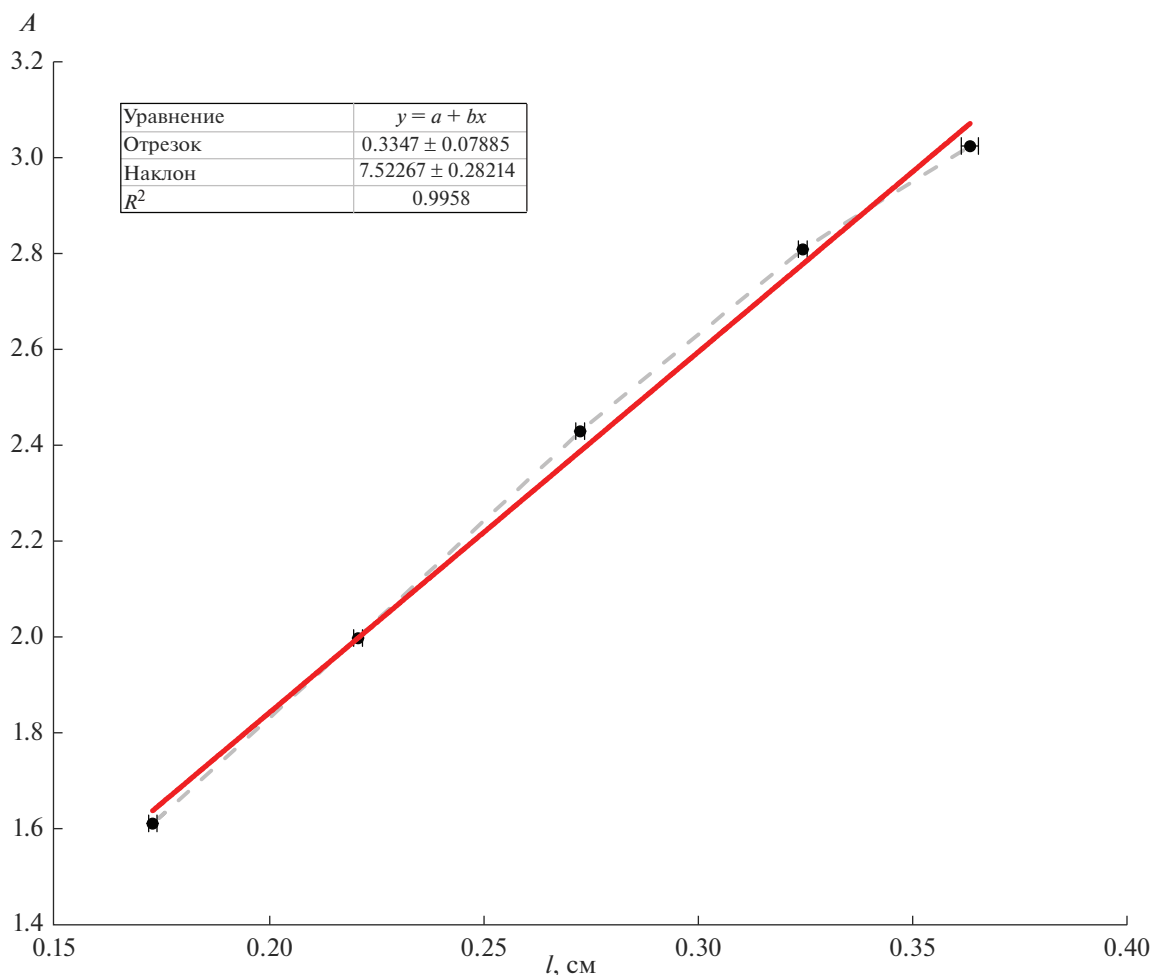
На рис. 1 изображены спектры пропускания синтезированных многокомпонентных теллуридных стекол толщиной  $\approx 1.5$  мм. Для всех образцов, легированных ионами  $\text{Cu}^{2+}$ , наблюдается широ-

кая полоса поглощения с максимумом при  $\sim 810$  нм, интенсивность которой увеличивается пропорционально концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ .

На основании закона светопоглощения Бугера–Ламберта–Берра по экспериментальным значениям пропускания ( $T$ ) во всем диапазоне прозрачности стекол была рассчитана абсорбционность ( $A$ ):

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

Ее зависимость от толщины образца стекла, содержащего 0.08 мас. %  $\text{Cu}^{2+}$ , представлена на рис. 2 для длины волны 810 нм. Экспериментальные точки аппроксимированы линейной функцией методом наименьших квадратов и вычислен угловой коэффициент прямой, который характеризует объемное поглощение ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Расчеты выполнены для всех образцов, полученная зависимость указывает на достаточно равномерное



**Рис. 2.** Зависимость абсорбционности от толщины стекла на длине волны 810 нм в образце, содержащем 600 ppm ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

распределение примесных атомов меди по всему объему образца стекла.

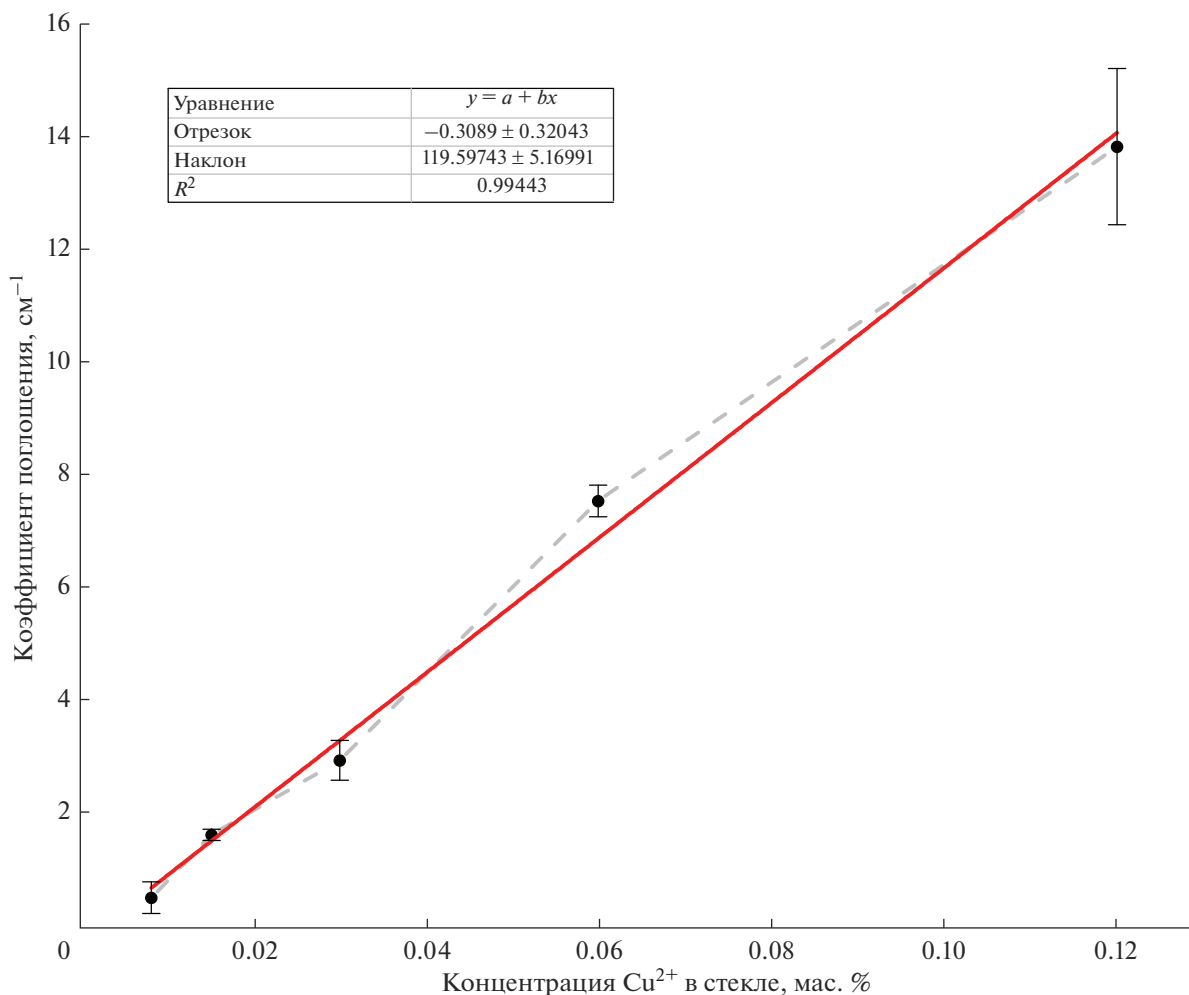
Поглощающая способность ионов  $\text{Cu}^{2+}$  количественно охарактеризована в виде удельного коэффициента поглощения, рассчитанного как тангенс угла наклона прямой в координатах коэффициент поглощения – концентрация  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 3). На рис. 4 отражена спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения во всем диапазоне прозрачности стекла. Обращает на себя внимание достаточно резкое увеличение данного коэффициента при длине волны меньше 500 нм.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из электронного строения атомы меди могут находиться в стеклообразной матрице в различных состояниях окисления. Для данной системы неустойчивость соединений, содержа-

щих  $\text{Cu}^{3+}$  и выше, связана с достаточно жесткими условиями синтеза, приводящими к их распаду до состояния  $2+$ . В эту же степень окисления приходят низшие производные меди благодаря наличию окислительных реагентов шихты: в частности, на начальных этапах синтеза происходит выделение диоксидов азота и кислорода вследствие разложения нитрата цинка [15, 16] и нитрата меди [17, 18], а при повышенной температуре разлагается теллуровая ортокислота [19–22]. Кроме того, эти вещества способны взаимодействовать между собой с образованием достаточно устойчивых теллуридов меди(2+) –  $\text{Cu}_3\text{TeO}_6$  и  $\text{CuTeO}_4$  [23–25].

Для всех легированных ионами  $\text{Cu}^{2+}$  образцов стекол в спектре пропускания наблюдалась одна полоса поглощения с максимумом при 810 нм. Ее наличие обусловлено суперпозицией трех электронных переходов –  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$  [26–38],  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$  [29–31, 33–38] и  ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$  [29, 30, 33–38] – иона меди(II), находящегося в октаэдрическом окру-



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  от их концентрации в стекле  $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$  на длине волны 810 нм.

жении с тетрагональным искажением из-за эффекта Яна–Теллера.

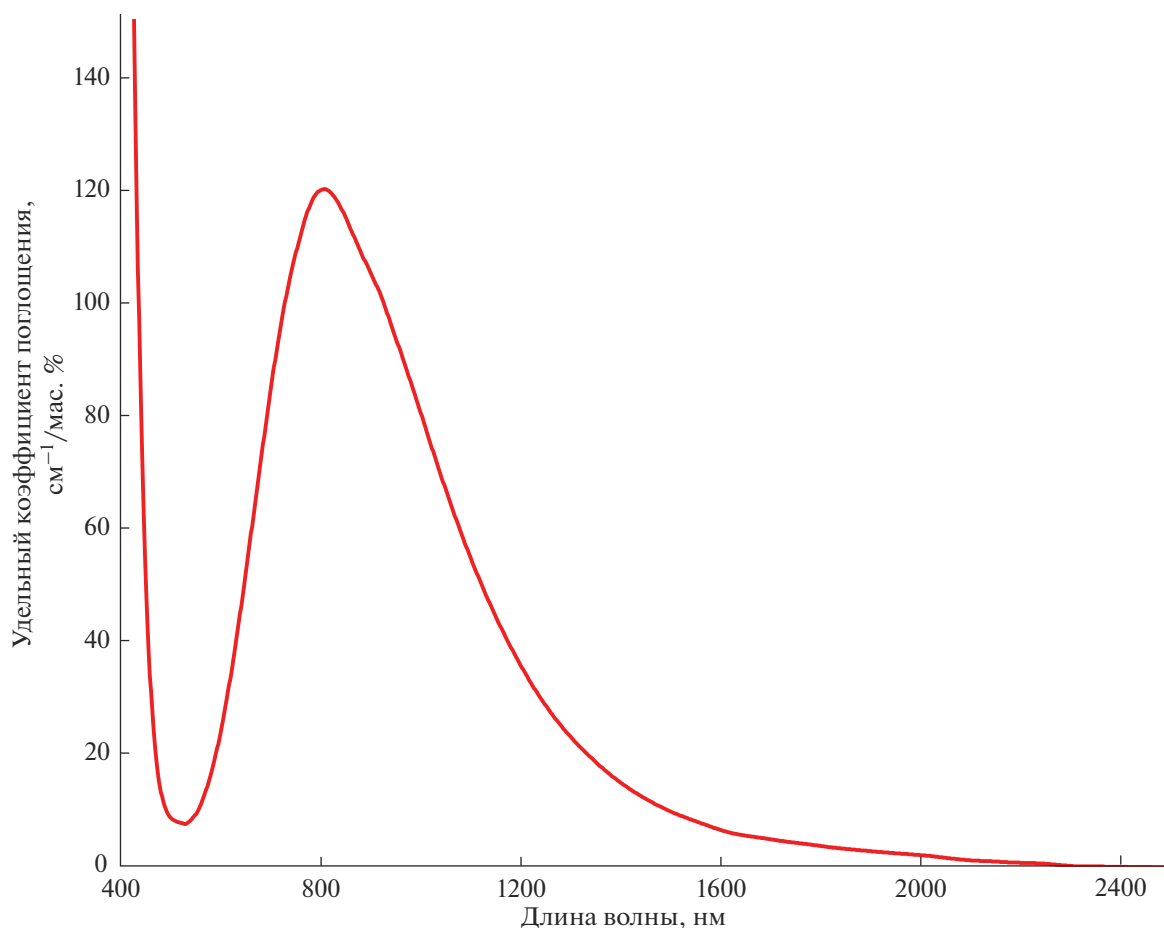
Установлено, что интенсивность данной полосы поглощения увеличивается с повышением содержания  $\text{Cu}^{2+}$  без существенного изменения формы и положения, что свидетельствует об одинаковом координационном окружении ионов меди(II) в матрице стекла для всех изученных составов. Относительно оксидных стекол других систем (кварцевых или силикатных) максимум полосы смещен в сторону больших длин волн из-за присутствия атомов тяжелых элементов, таких как цинк и висмут (табл. 1). Эти атомы обладают достаточно сильным поляризационным воздействием на ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и способны деформировать их электронную оболочку. Это вызывает изменение энергетических уровней и смещение полосы поглощения. Близкие значения положения мак-

симула зафиксированы в теллуритных системах, приведенных в работах [9, 26].

На рис. 4 приведена спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения, рассчитанная во всем диапазоне прозрачности стекла. В коротковолновой области наблюдается резкое увеличение данного коэффициента, что может быть связано с полосой переноса заряда  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$  [29], располагающейся вне области прозрачности данного стекла.

Обращает на себя внимание достаточно широкий разброс значений удельного коэффициента поглощения для стекол различного состава при заданной длине волны (табл. 2). В то же время для составов, макрокомпоненты которых содержат атомы тяжелых элементов, значения удельных коэффициентов хорошо согласуются между собой, что также можно объяснить сильным поляризационным влиянием макрокомпонентов стекла.





**Рис. 4.** Зависимость удельного коэффициента поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в стекле  $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$  от длины волны.

**Таблица 1.** Сравнение положений максимумов полос поглощения иона  $\text{Cu}^{2+}$  в стеклах различных систем

Стекло	Положение максимума интенсивной полосы поглощения, нм	Источник
$\text{SiO}_2$	$\approx 500$	[39]
$(\text{Na}_2\text{O})_{0.22}(\text{CaO})_{0.03}(\text{SiO}_2)_{0.75}$	800	[40]
$(\text{GeO}_2)_{0.29}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{SiO}_2)_{0.44}$ $(\text{Na}_2\text{O})_{0.14}(\text{CaO})_{0.1}(\text{K}_2\text{O})_{0.01}$	780	[41]
$\text{TeO}_2\text{--GeO}_2\text{--WO}_3$	806–839	[42]
$\text{TeO}_2\text{--Ag}_2\text{O--WO}_3$	794–808	[29]
$\text{ZrF}_4\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--AlF}_3\text{--NaF--PbF}_2$	1000	[43]
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$	830	[9]
$(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$	820	[8]
$(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$	819	[44]
$(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$	810	Настоящая работа

**Таблица 2.** Сравнение значений удельного коэффициента поглощения  $\text{Cu}^{2+}$  в окрестности максимума полосы поглощения при  $\sim 819$  нм в стеклах различных систем

Стекло	Удельный коэффициент поглощения, дБ/(км ppm)	Источник
$\text{SiO}_2$	0.01	[39]
$(\text{Na}_2\text{O})_{0.22}(\text{CaO})_{0.03}(\text{SiO}_2)_{0.75}$	$\approx 640$	[40]
$(\text{GeO}_2)_{0.29}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{SiO}_2)_{0.44}$ $(\text{Na}_2\text{O})_{0.14}(\text{CaO})_{0.1}(\text{K}_2\text{O})_{0.01}$	$\approx 200$	[41]
$\text{TeO}_2\text{--GeO}_2\text{--WO}_3$	–	[42]
$\text{TeO}_2\text{--Ag}_2\text{O--WO}_3$	–	[29]
$\text{ZrF}_4\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--AlF}_3\text{--NaF--PbF}_2$	$\approx 250$	[43]
$(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$	$(4700 \pm 30)$	[9]
$(\text{TeO}_2)_{0.70}(\text{ZnO})_{0.30}$	$(4460 \pm 40)$	[8]
$(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{MoO}_3)_{0.10}$	$(4070 \pm 83)$	[44]
$(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$	$(5200 \pm 220)$	Настоящая работа

Полученная зависимость удельного коэффициента поглощения позволяет оценить минимальную концентрацию ионов меди(II) в стекле при контролируемом уровне примесных оптических потерь в 100 дБ/км. Для диапазона длин волн от 350 до 2700 нм содержание  $\text{Cu}^{2+}$  в образцах не должно превышать  $\sim 20$  ppbwt. Исходя из полученного значения атомы  $\text{Cu}^{2+}$  следует считать сильно поглощающей примесью, содержание которой необходимо тщательно контролировать.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В спектрах пропускания теллуридных стекол  $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$ , легированных ионами меди(II) и приготовленных из теллурической ортокислоты, нитратов висмута и цинка, в диапазоне длин волн от 350 до 2700 нм установлено наличие интенсивной полосы поглощения с максимумом при  $\sim 810$  нм.

Удельный коэффициент поглощения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  был рассчитан во всем диапазоне прозрачности стекла в виде спектральной зависимости, найдено, что в максимуме при  $\sim 810$  нм он равен  $5200 \pm 220$  дБ/(км ppm).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты исследований, связанные с разработкой способа получения стекол и сложных оксидов, получены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10099).

Исследования, связанные с изучением оптического поглощения ионов меди, выполнены при финансовой

поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0729-2020-0039) в рамках базовой части государственного задания.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rivera V.A.G., Manzani D.* Technological Advances in Tellurite Glasses. Cham: Springer, 2017.
2. *El-Mallawany R.A.H.* Tellurite Glasses Handbook. Boca Raton Taylor & Francis, 2011.
3. *Jose R., Arai Y., Ohishi Y.* Raman Scattering Characteristics of the TBSN-Based Tellurite Glass System as a New Raman Gain Medium // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 2007. V. 24. № 7. P. 1517. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.24.001517.xe>
4. *Qin G., Jose R., Ohishi Y.* Design of Ultimate Gain-Flattened O-, E-, and S + C + L Ultrabroadband Fiber Amplifiers Using a New Fiber Raman Gain Medium // J. Lightwave Technol. 2007. V. 25. № 9. P. 2727–2738. <https://doi.org/10.1109/JLT.2007.902767>
5. *Stegeman R., Jankovic L., Kim H., Rivero C., Stegeman G., Richardson K., Delfyett P., Guo Y., Schulte A., Cardinal T.* Tellurite Glasses with Peak Absolute Raman Gain Coefficients up to 30 Times that of Fused Silica // Opt. Lett. 2003. V. 28. № 13. P. 1126–1128. <https://doi.org/10.1364/OL.28.001126>
6. *Denker B.I., Dorofeev V.V., Galagan B.I., Koltashev V.V., Motorin S.E., Plotnichenko V.G., Sverchkov S.E.* 2.3  $\mu\text{m}$  Laser Action in  $\text{Tm}^{3+}$ -Doped Tellurite Glass Fiber // Laser. Phys. Lett. 2019. V. 16. № 1. P. 15101. <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aaeda4>
7. *Dorofeev V.V., Moiseev A.N., Churbanov M.F., Plotnichenko V.G., Kosolapov A.F., Dianov E.M.* Characterization of High-Purity Tellurite Glasses for Fiber Optics // Specialty Optical Fibers: Advanced Photonics. Washington: OSA. SOMC4.

8. Zamyatin O.A., Plotnichenko V.G., Churbanov M.F., Zamyatina E.V., Karzanov V.V. Optical Properties of Zinc Tellurite Glasses Doped with  $\text{Cu}^{2+}$  Ions // *J. Non-Cryst. Solids*. 2018. V. 480. P. 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.025>
9. Замятин О.А., Чурбанов М.Ф., Плотниченко В.Г., Сибиркин А.А., Федотова И.Г., Гаврин С.А. Удельный коэффициент поглощения меди в стекле  $(\text{TeO}_2)_{0.80}(\text{MoO}_3)_{0.20}$  // *Неорган. материалы*. 2015. Т. 51. № 12. С. 1380–1384. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15110160>
10. Marzuki A., Ega F.D., Saraswati A. Effect of  $\text{B}_2\text{O}_3$  Addition on Thermal and Optical Properties of  $\text{TeO}_2$ – $\text{ZnO}$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$  Glasses // *Mater. Res. Express*. 2022. V. 9. № 2. P. 25203. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac55c5>
11. Wang Y., Dai S., Chen F., Xu T., Nie Q. Physical Properties and Optical Band Gap of New Tellurite Glasses within the  $\text{TeO}_2$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$  System // *Mater. Chem. Phys*. 2009. V. 113. № 1. P. 407–411. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.117>
12. Kundu R.S., Dhankhar S., Punia R., Nanda K., Kishore N. Bismuth Modified Physical, Structural and Optical Properties of mid-IR Transparent Zinc Boro-Tellurite Glasses // *J. Alloys Compd*. 2014. V. 587. № 1. P. 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.141>
13. Lin S.-B., Wang P.-F., She J.-B., Guo H.-T., Xu S.-N., Zhao P.-F., Yu C.-L., Liu C.-X., Peng B. Spectroscopic and Thermal Properties of  $\text{Yb}^{3+}$  Doped  $\text{TeO}_2$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Based Tellurite Glasses // *J. Lumin*. 2014. V. 153. P. 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.031>
14. Gao G., Hu L., Fan H., Wang G., Li K., Feng S., Fan S., Chen H., Pan J., Zhang J. Investigation of  $2.0\mu\text{m}$  Emission in  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Ho}^{3+}$  co-Doped  $\text{TeO}_2$ – $\text{ZnO}$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Glasses // *Opt. Mater*. 2009. V. 32. № 2. P. 402–405. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.07.003>
15. Kozak A.J., Wiczorek-Ciurowa K., Kozak A. The Thermal Transformations in  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  (1 : 6) System // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2003. V. 74. № 2. P. 497–502. <https://doi.org/10.1023/B:JTAN.0000005186.15474.be>
16. Małeckı A., Gajerski R., Łabuś S., Prochowska-Klich B., Wojciechowski K.T. Mechanism of Thermal Decomposition of d-Metals Nitrates Hydrates // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2000. V. 60. № 1. P. 17–23. <https://doi.org/10.1023/A:1010155931266>
17. Živković Ž.D., Živković D.T., Grujičić D.B. Kinetics and Mechanism of the Thermal Decomposition of  $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) // *J. Therm. Anal. Calorim*. 1998. V. 53. № 2. P. 617–623. <https://doi.org/10.1023/A:1010170231923>
18. Nikolic R., Zec S., Maksimovic V., Mentus S. Physico-Chemical Characterization of Thermal Decomposition Course in Zinc Nitrate-Copper Nitrate Hexahydrates // *J. Therm. Anal. Calorim*. 2006. V. 86. № 2. P. 423–428. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7237-z>
19. Ahmed M.A.K., Fjellvåg H., Kjekshus A. Synthesis, Structure and Thermal Stability of Tellurium Oxides and Oxide Sulfate Formed from Reactions in Refluxing Sulfuric Acid // *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. 2000. № 24. P. 4542–4549. <https://doi.org/10.1039/B005688J>
20. Rosick J., Loub J., Pavel J. ber die Thermische Zersetzung der Orthotellursure und die Verbindung  $\text{Te}_2\text{O}_5$  // *Z. Anorg. Allg. Chem*. 1965. V. 334. № 5–6. P. 312–320. <https://doi.org/10.1002/zaac.19653340512>
21. Bart J.C.J., Bossi A., Perissinoto P., Castellan A., Giordano N. Some Observations on the Thermochemistry of Telluric Acid // *J. Therm. Anal*. 1975. V. 8. № 2. P. 313–327. <https://doi.org/10.1007/BF01904009>
22. Bayer G. On the Polymorphism of Orthotelluric Acid,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  // *J. Less-Common Met*. 1968. V. 16. № 3. P. 215–222. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(68\)90017-9](https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90017-9)
23. Missen O.P., Mills S.J., Canossa S., Hadermann J., Néner G., Weil M., Libowitzky E., Housley R.M., Artnier W., Kampf A.R., Rumsey M.S., Spratt J., Momma K., Dunstan M.A. Polytypism in Mcalpineite: a Study of Natural and Synthetic  $\text{Cu}_3\text{TeO}_6$  // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*. 2022. V. 78. № Pt 1. P. 20–32. <https://doi.org/10.1107/S2052520621013032>
24. Falck L., Lindqvist O., Mark W., Philippot E., Moret J. The Crystal Structure of  $\text{CuTeO}_4$  // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci*. 1978. V. 34. № 5. P. 1450–1453. <https://doi.org/10.1107/S0567740878005889>
25. Zhu X., Wang Z., Su X., Vilarinho P.M. New  $\text{Cu}_3\text{TeO}_6$  Ceramics: Phase Formation and Dielectric Properties // *ACS Appl. Mater Interfaces*. 2014. V. 6. № 14. P. 11326–11332. <https://doi.org/10.1021/am501742z>
26. Kamalaker V., Upender G., Prasad M., Mouli V.C. Infrared, ESR and Optical Absorption Studies of  $\text{Cu}^{2+}$  Ions Doped in  $\text{TeO}_2$ – $\text{ZnO}$ – $\text{NaF}$  Glass System // *Indian J. Pure Appl. Phys*. 2010. V. 48. № 10. P. 709–715.
27. Gayathri Pavani P., Vijaya Kumar R., Chandra Mouli V. Characterization of ZnO Based Boro Tellurite Glass System // *Phys. Chem. Glasses*. 2016. V. 57. № 2. P. 104–110. <https://doi.org/10.13036/17533562.57.2.013>
28. Hosono H., Kawazoe H., Kanazawa T. ESR and Optical Absorption of  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1979. V. 33. № 1. P. 103–115. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(79\)90099-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90099-1)
29. Upender G., Devi C.S., Kamalaker V., Mouli V.C. The Structural and Spectroscopic Investigations of Ternary Tellurite Glasses, Doped with Copper // *J. Alloys Compd*. 2011. V. 509. № 19. P. 5887–5892. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.001>
30. Ramadevudu G., Shareefuddin M., Sunitha Bai N., Lakshminpathi Rao M., Narasimha Chary M. Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies of  $\text{Cu}^{2+}$  Spin Probe in  $\text{MgO}$ – $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  Ternary Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. V. 278. № 1–3. P. 205–212. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00255-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00255-6)
31. Sreedhar B., Rao J.L., Lakshman S.V.J. Electron Spin Resonance and Optical Absorption Spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  Ions in Alkali Zinc Borosulphate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 1990. V. 124. № 2–3. P. 216–220. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90265-N](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90265-N)
32. Narendra G.L., Sreedhar B., Rao J.L., Lakshman S.V.J. Electron Spin Resonance and Optical Absorption Spectra of  $\text{Cu}^{2+}$  Ions in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – $\text{ZnSO}_4$  Glasses // *J.*

- Mater. Sci. 1991. V. 26. № 19. P. 5342–5346.  
<https://doi.org/10.1007/BF01143231>
33. *Bae B.-S., Weinberg M.C.* Optical Absorption of Copper Phosphate Glasses in the Visible Spectrum // *J. Non-Cryst. Solids*. 1994. V. 168. № 3. P. 223–231.  
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90333-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90333-6)
  34. *Chakradhar R.P.S., Ramesh K.P., Rao J.L., Ramakrishna J.* Mixed Alkali Effect in Borate Glasses – Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies in  $\text{Cu}^{2+}$  Doped  $x\text{Na}_2\text{O}-(30-x)\text{K}_2\text{O}-70\text{B}_2\text{O}_3$  Glasses // *J. Mater. Sci.* 2003. V. 15. № 9. P. 1469–1486.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/9/311>
  35. *Rao L.S., Reddy M.S., Rao D.K., Veeraiah N.* Influence of Eedox Behavior of Copper Ions on Dielectric and Spectroscopic Properties of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ :  $\text{CuO}$  Glass System // *Solid State Sci.* 2009. V. 11. № 2. P. 578–587.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.06.022>
  36. *Rayan D.A., Elbashar Y.H., Rashad M.M., El-Korashy A.* Optical Spectroscopic Analysis of Cupric Oxide Doped Barium Phosphate Glass for Bandpass Absorption Filter // *J. Non-Cryst. Solids*. 2013. V. 382. P. 52–56.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.002>
  37. *Stefan R., Culea E., Pascuta P.* The Effect of Copper Ions Addition on Structural and Optical Properties of Zinc Borate Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2012. V. 358. № 4. P. 839–846.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.12.079>
  38. *Takebe H., Nishimoto S., Kuwabara M.* Thermal and Optical Properties of  $\text{CuO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  Glasses // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. № 13–15. P. 1354–1357.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.09.044>
  39. *Schultz P.C.* Optical Absorption of the Transition Elements in Vitreous Silica // *J. Am. Ceram. Soc.* 1974. V. 57. № 7. P. 309–313.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1974.tb10908.x>
  40. *Newns G.R., Pantelis P., Wilson J.L., Uffen R.W.J., Worthington R.* Absorption Losses in Glasses and Glass Fibre Waveguides // *Opto-electronics*. 1973. V. 5. № 4. P. 289–296.  
<https://doi.org/10.1007/BF02057128>
  41. *Spierings G.A.C.M.* Optical Absorption of Transition Metals in Alkali Lime Germanosilicate Glasses // *J. Mater. Sci.* 1979. V. 14. № 10. P. 2519–2521.  
<https://doi.org/10.1007/BF00737045>
  42. *Upender G., Prasad M., Mouli V.C.* Vibrational, EPR and Optical Spectroscopy of the  $\text{Cu}^{2+}$  Doped Glasses with  $(90-x)\text{TeO}_2-10\text{GeO}_2-x\text{WO}_3$  ( $7.5 \leq x \leq 30$ ) Composition // *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. V. 357. № 3. P. 903–909.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.001>
  43. *France P.W., Carter S.W., Williams J.R.* Effects of Atmosphere Control on the Oxidation States of 3d Transition Metals in  $\text{ZrF}_4$  Based Glasses // *Mater. Sci. Forum*. 1985. V. 5–6. P. 353–359.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.5-6.353>
  44. *Замятин О.А., Лексаков Д.А., Носов З.К.* Примесное поглощение ионами меди(II) в молибденсо-держателем теллурично-цинкатном стекле // *Неорг. материалы*. 2021. Т. 57. № 11. С. 1246–1252.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21110142>

УДК 666: 546: 548.75

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КЕРАМИКЕ $MgAl_2O_4$ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

© 2023 г. А. А. Дунаев<sup>1</sup>, С. Б. Еронько<sup>1</sup>, Б. А. Игнатенков<sup>1</sup>, А. И. Маркова<sup>2</sup>, М. В. Нарыкова<sup>3</sup>, П. М. Пахомов<sup>2</sup>, С. Д. Хижняк<sup>2</sup>, А. Е. Чмель<sup>3</sup>, \*

<sup>1</sup>Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,  
ул. Бабушкина, 36, Санкт-Петербург, 172171 Россия

<sup>2</sup>Тверской государственной университет, Садовый пер., 35, Тверь, 170002 Россия

<sup>3</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

\*e-mail: [chmel@mail.ioffe.ru](mailto:chmel@mail.ioffe.ru)

Поступила в редакцию 30.11.2022 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 13.04.2023 г.

Керамика из алюмомагниевого шпинели  $MgAl_2O_4$  подвергалась высокотемпературному изостатическому прессованию. Процедура привела к увеличению плотности керамики на 0.28% по сравнению с образцами, полученными первичным горячим прессованием. Методом ИК-спектроскопии оценены структурные изменения в уплотненном материале. В ИК-спектре отражения, записанном в области  $40\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , увеличение плотности проявилось в уменьшении интенсивности ряда полос изолированных колебаний, локализованных в тетраэдрах  $MgO_4$  и  $AlO_4$ . Эффект отнесен смещению колебаний в тетраэдрических структурных единицах в уплотненной керамике. Этот результат показал, что консолидация материала происходит с увеличением внутренней связности кристаллитов. В то же время валентные колебания групп  $Al\text{--}O$  в октаэдрах  $AlO_6$  сохранили частоту и интенсивность после изостатического прессования, что свидетельствует об отсутствии наведенных термообработкой стехиометрических искажений.

**Ключевые слова:** керамика, алюмомагниевого шпинель, высокотемпературное изостатическое прессование, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X23050032, EDN: QGHJJD

### ВВЕДЕНИЕ

Керамика из алюмомагниевого шпинели (АМШ) обладает химической стойкостью, оптической прозрачностью в широком спектральном диапазоне ( $0.5\text{--}5.5\text{ мкм}$ ), высокой механической прочностью [1] и радиационной стойкостью [2, 3]. В оптических деталях из АМШ отсутствует двулучепреломление света благодаря ее кубической структуре [4]. Характерной чертой АМШ является экологическая безопасность.

Сырьем для АМШ служит порошок  $MgAl_2O_4$ , синтезируемый по различным химическим технологиям. Консолидированный материал получается путем горячего вакуумного одноосного прессования (*hot pressing*, НР) порошка. Однако такая обработка не устраняет в керамике мелкие поры, существенно снижающие прозрачность. Для улучшения оптического качества АМШ проводится финишная обработка изделий посредством их высокотемпературного изостатического прессования (*hot isostatic pressing*, НИР) [5]. Техно-

логия НИР приводит к подавлению межзеренных границ, в результате чего плотность АМШ может достигать более 99.9% от ее теоретической величины [6].

Изменения оптических и физико-механических свойств АМШ, подвергнутой изостатическому прессованию, достаточно хорошо изучены [7, 8], однако мы не нашли в литературе описаний изменения строения кристаллитов керамики в результате применения НИР.

Цель настоящей работы – оценка изостатического воздействия на строение АМШ с использованием методов ИК-отражения в спектральном диапазоне от  $40$  до  $1000\text{ см}^{-1}$  (область структурных полос) и пропускания в окне  $1500\text{--}7500\text{ см}^{-1}$  (область полос поглощения свободной и связанной воды), т.е. во всем спектре колебательной активности керамики  $MgAl_2O_4$ .

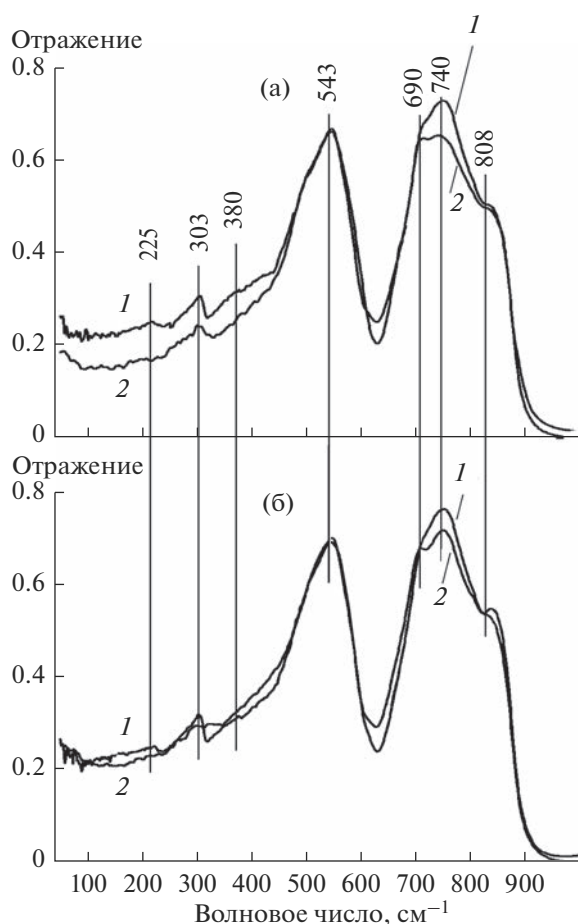
**Таблица 1.** Плотность керамики  $MgAl_2O_4$  до и после применения НР

Образец	Плотность*, г/см <sup>3</sup>	
	до обработки НР	после обработки НР
1	3.550	3.559
2	3.552	3.560

\* Точность измерений  $\pm 0.002$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исходных порошков АМШ были использованы две технологии: образец 1 – метод Печини (вариант золь–гель-синтеза) с последующей термообработкой в расплаве хлорида калия для уменьшения агломерации [9]; образец 2 – синтез из двойного изопропилата, при котором металлы Mg и Al растворяются в изопропиловом спирте в присутствии хлоридов олова и аммония. Образованная в результате гидролиза смесь гидроксидов алюминия и магния прокаливается до образования сложного оксида.

**Рис. 1.** ИК-спектры отражения образцов 1 (а) и 2 (б) до (1) и после (2) изостатического прессования.

Горячее вакуумное одноосное прессование порошков проводилось в графитовой пресс-форме под давлением 150 МПа и при температуре 1250°C в течение 30 мин. Высокотемпературный изостатический нагрев осуществлялся в атмосфере аргона под давлением также 150 МПа и при температуре 1275°C в течение 100 мин. В указанной последовательности обработки НР эффективно увеличивает плотность керамики, а НР удаляет примеси и повышает прозрачность АМШ [7].

Прецизионное измерение плотности образцов проводилось методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Shimadzu AUW 120D с использованием приставки SMK-301; результаты приведены в табл. 1.

ИК-спектры отражения и пропускания записаны на Фурье-спектрометре Bruker Vertex-70 в неполяризованном свете.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Спектры отражения.** ИК-спектры отражения керамики  $MgAl_2O_4$  в области 40–1000  $cm^{-1}$  показаны на рис. 1. В них проявились полосы 225, 303, 380 (только в спектре образца 1), 495, 543, 690, 740 и 808  $cm^{-1}$ . Рассмотрим их отнесение к структурным элементам керамики.

В спектрах исходных образцов присутствуют слабые полосы 225 и 385  $cm^{-1}$ . Пик 225  $cm^{-1}$ , лежащий в инструментально труднодоступной области спектра, в литературе не упоминается. Пик 385  $cm^{-1}$  наблюдался в спектре  $\alpha-Al_2O_3$  [10, 11], что указывает на наличие изолированных колебаний тетраэдров  $AlO_4$  в АМШ. Однако в результате применения НР оба пика исчезают.

Снижение интенсивности после изостатической термообработки наблюдалось также для полосы 303  $cm^{-1}$ , которая отсутствует в спектре  $\alpha-Al_2O_3$ , что позволяет предположить, что она принадлежит колебательно-изолированным структурам  $MgO_4$  [12].

Объяснением эффекта снижения интенсивности трех названных полос может быть тот факт, что ввиду близости кристаллического строения тетраэдрических ячеек  $MgO_4$  и  $AlO_4$  в них всегда имеется смешение колебаний [13]. Повышение плотности керамики почти до плотности монокристалла уменьшает эффективность изоляции колебаний в тетраэдрах двух типов.

Полоса 543  $cm^{-1}$  относится к валентным колебаниям групп Al–O в октаэдрах  $AlO_6$  [14–17]. Ее положение и интенсивность практически совпадают в спектрах образцов различного происхождения и не изменяются после проведения процедуры уплотнения НР, что свидетельствует об исключительной стабильности этих структурных единиц. При синтезе АМШ появление пика 543  $cm^{-1}$  (в особенности в сочетании с выражен-



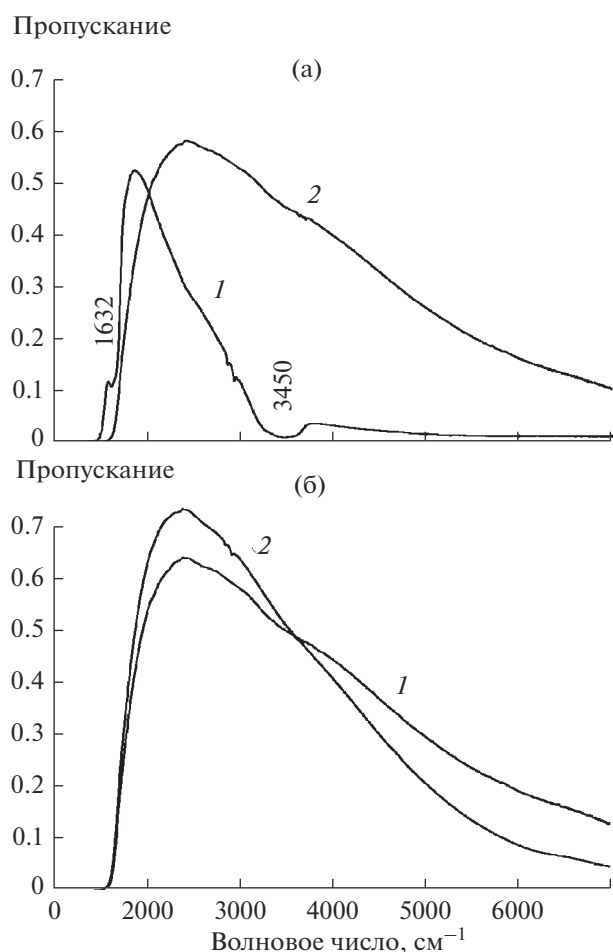


Рис. 2. ИК-спектры пропускания образцов 1 (а) и 2 (б) до (1) и после (2) изостатического прессования.

ным плечом в области  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$  [1]) рассматривается как свидетельство формирования кристаллической структуры  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [15, 18].

Также к валентным колебаниям групп Al–O относится полоса  $690 \text{ см}^{-1}$  [1], которая в спектре отражения образцов, не подвергнутых НР, перекрывается с полосой  $740 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащей валентным колебаниям Mg–O [19]. Интенсивность последней уменьшается после изостатического отжига, что улучшает разрешение соседних полос –  $690$  и  $808 \text{ см}^{-1}$ . Снижение интенсивности пика  $740 \text{ см}^{-1}$  в обоих образцах согласуется с указанным выше уменьшением интенсивности полосы  $303 \text{ см}^{-1}$  изолированных колебаний в тетраэдрах  $\text{MgO}_4$ , что подтверждает увеличение смещения колебаний элементов  $\text{MgO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  в результате уплотнения керамики.

Полоса  $808 \text{ см}^{-1}$  ранее наблюдалась в спектре  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , подвергнутого абразивной обработке, и, соответственно, была отнесена к серии запрещенных полос в спектре искаженной структуры

кристалла [11]. По-видимому, это отнесение можно также применить к локальным нарушениям стехиометрического строения АМШ.

**Спектры пропускания.** ИК-спектры пропускания в области  $1000\text{--}7500 \text{ см}^{-1}$  показаны на рис. 2. Спектр образца 1 имеет слабую полосу  $1632 \text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний мостиков Н–О–Н в молекулах воды и интенсивную полосу  $3450 \text{ см}^{-1}$  валентных колебаний групп –ОН [1]. В спектре пропускания образца 2 проявилась только очень слабая полоса  $3450 \text{ см}^{-1}$ .

Высокое содержание гидроксильных групп в образце 1, синтезированном методом Печини, можно объяснить применением выдержки порошка шпинели в расплаве KCl для уменьшения слипания частиц в процессе НР. Хлорид калия после первичного (одноосного) прессования удаляют из продуктов синтеза обычным промыванием в воде, что сохраняет в конечном продукте остаточные гидроксильные группы. После изостатической обработки полосы, связанные с водой, исчезают в обоих образцах, т.е. процедура НР эффективно осушает насыщенную водой АМШ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ИК-спектроскопии отражения оценена эффективность высокотемпературного изостатического прессования керамической алюмомагниевого шпинели для повышения структурной однородности кристаллитов. Исследование показало, что указанная высокотемпературная обработка привела к уменьшению интенсивности характеристических полос изолированных колебаний в тетраэдрах  $\text{MgO}_4$  и  $\text{AlO}_4$ . Колебания приобрели более смешанный характер без локализации в индивидуальных тетраэдрах, т.е. увеличилась внутренняя связность кристаллитов. В то же время параметры колебаний групп Al–O, локализованных в октаэдрах  $\text{AlO}_6$ , не изменились после изостатического прессования, что свидетельствует о динамической (колебательной) изоляции этих структурных единиц.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ganesh I. A Review On Magnesium Aluminate ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) Spinel: Synthesis, Processing and Applications // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 58. № 2. P. 63–112. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000001>
2. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С., Курило Ю.П., Старолат М.П., Андриевская Н.Ф., Миронова А.Г., Дедовская Е.Г., Дитвиненко Л.М., Белкин Ф.В. Фазовые превращения при низкотемпературном синтезе  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. № 4. С. 462–470.
3. Garner F.A., Hollenberg G.W., Hoops F.D., Ryan J.L., Li Z., Black C.A., Bradt R.C. Dimension Stability, Ор-

- tical and Elastic Properties of  $MgAl_2O_4$  Spinel Irradiated in FFTF to Very High Exposures // *J. Nucl. Mater.* 1994. V. 212–215. P. 1087–1090.  
[https://doi.org/0.1016/0022-3115\(94\)91000-6](https://doi.org/0.1016/0022-3115(94)91000-6)
4. *Sokol M., Ratzker B., Kalabukhov S., Dariel M.P., Galun E., Frage N.* Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel Fabricated By Spark Plasma Sintering // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. P. 1706283.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201706283>
  5. *Gajdowski K., Böhmler J., Lorgouilloux Y., Lemonnier S., d'Astorg S., Barraud E., Leriche A.* Influence of Post-HIP Temperature on Microstructural and Optical Properties of Pure  $MgAl_2O_4$  Spinel: From Opaque to Transparent Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 5347–5351.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.031>
  6. *Tsai D.S., Wang C.T., Yang S.J.* Hot Isostatic Pressing of  $MgAl_2O_4$  Spinel Infrared Windows // *Mater. Manuf. Processes.* 1994. V. 9. P. 709–719.  
<https://doi.org/10.1080/10426919408934941>
  7. *Shi Zh., Zhao Q., Guo B., Ji T., Wang H.* A Review on Processing Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel ( $MgAl_2O_4$ ): Sintering Techniques, Material Properties and Machinability // *Mater. Design.* 2020. V. 193. P. 10858.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108858>
  8. *Gilde G., Patel P., Patterson P., Blodgett D., Duncan D., Hahn D.* Valuation of Hot Pressing and Hot Isostatic Pressing Parameters on The Optical Properties of Spinel // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. P. 2747–2751.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00527.x>
  9. *Толстикова Д.В., Михайлов М.Д., Смирнов В.М.* Особенности синтеза наночастиц алюмомагние-вой шпинели в расплаве хлорида калия // *Журн. общ. химии.* 2014. Т. 84. № 10. С. 1744–1745.
  10. *Chmel A., Eronko S.B., Kondyrev A.M., Nazarova V.Ya.* Optical Resistance of Sapphire // *J. Mater. Sci.* 1993. V. 28. P. 4673–4680.  
<https://doi.org/10.1007/BF00414257>
  11. *Barker A.S.* Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in Corundum // *Phys. Rev.* 1963. V. 132. P. 1474–1481.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.1474>
  12. *Петрук В.И.* Броневые оптические материалы. Шпинель. Иркутск: Областная типография № 1. 2011. С. 335.
  13. *Slotznick S.P., Shim S.-H.* In Situ Raman Spectroscopy Measurements of  $MgAl_2O_4$  Spinel Up to 1400°C // *Am. Mineral.* 2008. V. 93. P. 470–476.  
<https://doi.org/10.2138/am.2008.2687>
  14. *Fu P., Lu W., Lei W., Wu K., Xu Y., Wu J.* Thermal Stability and Microstructure Characterization of  $MgAl_2O_4$  Nanoparticles Synthesized by Reverse Microemulsion Method // *Mater. Res.* 2013. V. 16. P. 844–849.  
<https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000062>
  15. *Ahmad S.M., Hussain T., Ahmad R., Siddiqui J., Ali D.* Synthesis and Characterization of Magnesium Aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) Spinel (MAS) Thin Films // *Mater. Res. Express.* 2018. V. 5. P. 016415.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa828>
  16. *Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Kasatsky N.G., Kitler V.D.* Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel in the  $MgO-Al_2O_3-Al$  System Using the SHS Method // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1214. P. 012019.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1214/1/012019>
  17. *Radishevskaya N., Lepakova O., Karakchieva N., Nazarova A., Afanasiev N., Godymchuk A., Gusev A.* Self-Propagating High Temperature Synthesis of  $TiB_2-MgAl_2O_4$  // *Comp. Met.* 2017. № 295. P. 1–7.  
<https://doi.org/10.3390/met7080295>
  18. *Pei L.Zh., Yin W.Y., Wang J.F., Chen J., Fan Ch.G., Zhang Q.F.* Low Temperature Synthesis of Magnesium Oxide and Spinel Powders by a Sol-Gel Process // *Mater. Res.* 2010. V. 13. P. 339–343.  
<https://doi.org/10.1590/S1516-4392010000300010>
  19. *Nassar M.Y., Ahmed I.S., Samir I.* A Novel Synthetic Route for Magnesium Aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) Nanoparticles Using Sol-Gel Auto Combustion Method and Their Photocatalytic Properties // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2014. V. 131. P. 329–334.  
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.040>

УДК 546.62'63'64'657-31

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ ИАГ:Nd, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДОМ СКАНДИЯ

© 2023 г. Т. Ю. Коломиец<sup>1</sup>, \*, Г. Б. Тельнова<sup>1</sup>, А. А. Ашмарин<sup>1</sup>, К. А. Солнцев<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: imet@ultra.imet.ac.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 03.02.2023 г.

В работе изучено влияние модифицирующей добавки  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  на формирование однофазных слабоагломерированных нанопорошков активированного иттрий-алюминиевого граната лазерного состава  $\text{Y}_{2.97}\text{Nd}_{0.03}\text{ScAl}_4\text{O}_{12}$  (ИСАГ:Nd), а также на закономерности спекания из модифицированных порошков прозрачной керамики, ее микроструктуру и свойства. Карбонатные порошки-прекурсоры с удельной поверхностью  $285 \text{ м}^2/\text{г}$ , синтезированные методом количественного совместного химического осаждения катионов металлов из водного раствора солей соляной кислоты в присутствии высокомолекулярных поверхностно-активных соединений, изучены методами высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии. Впервые показано, что структура ИСАГ:Nd в процессе термического разложения карбонатного прекурсора формируется в интервале  $850\text{--}1000^\circ\text{C}$  в виде метастабильного нестехиометрического кубического алюмината  $(\text{Y,Nd})\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$  с гранатоподобной структурой, который при  $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$  после взаимодействия со сформировавшимся в результате разложения прекурсора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  превращается в ИСАГ:Nd. Из синтезированных слабоагломерированных нано- и субмикронных порошков сферической формы с контролируемым устойчивым размером частиц в диапазоне  $100\text{--}200 \text{ нм}$  вакуумным спеканием получена прозрачная керамика со средним размером зерна  $3 \text{ мкм}$  и высоким светопропусканием (до 78%) в видимой области спектра.

**Ключевые слова:** ИАГ, лазерная керамика, нано- и субмикронные частицы, оптические свойства**DOI:** 10.31857/S0002337X2305007X, **EDN:** ZDWHNTI

### ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ), легированного редкоземельными элементами, является перспективным материалом для использования в качестве рабочих элементов твердотельных лазеров, что подтверждается большим интересом среди исследователей в последние годы [1, 2]. По сравнению с другими методами синтеза ИАГ, совместное осаждение карбонатных или гидрокарбонатных прекурсоров, используемое в данной работе, имеет ряд преимуществ. В процессе термолиза карбонатных прекурсоров, полученных данным методом, образуются слабоагломерированные, легко спекающиеся наночастицы ИАГ, что является преимуществом предлагаемого подхода по сравнению с другими известными методами химического осаждения [3–6]. Варьируя параметры осаждения, можно контролировать состав, морфологию и размерные характеристики порошков ИАГ, что расширяет возможности получения вы-

сокачественной лазерной керамики [7]. Наряду с неоспоримыми преимуществами метод химического осаждения прекурсора из водных растворов солей имеет и существенные недостатки. Прежде всего, эти недостатки связаны с различной скоростью осаждения катионов металлов и возможным отклонением от стехиометрического состава ИАГ:Ln [4, 6, 8]. Проблема синтеза высокопрозрачной однофазной керамики на основе ИАГ также связана с существованием широкой области гомогенности в интервале составов  $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3$  от 1 : 1 ( $\text{YAlO}_3$ ) до 3 : 5 ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ). Нарушение стехиометрического состава может привести к кристаллизации побочных соединений и появлению в керамическом материале дополнительных центров рассеяния, которые снижают оптические свойства прозрачной керамики.

Введение в лазерную керамику ИАГ модифицирующей добавки  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  приводит к улучшению ее термомеханических, оптических и генерационных характеристик [9–14]. Это достигается за

счет замены в кристаллической решетке ИАГ:Nd ионов  $Al^{3+}$  на ионы  $Sc^{3+}$  с существенно большим радиусом. Коэффициент распределения ионов  $Nd^{3+}$  в кристаллах иттрий-скандий-алюминиевого граната (ИСАГ) примерно в два раза больше, чем в ИАГ:Nd. Таким образом, благодаря более низкому сечению индуцированного излучения (менее 40% от сечения ИАГ:Nd) ИСАГ:Nd считается подходящим для получения микрочипового лазера с высокой эффективностью [15].

Однако введение в систему в процессе совместного осаждения дополнительных катионов  $Sc^{3+}$  может привести к усугублению проблемы достижения количественного характера химического процесса и тем самым привести к нарушению заложенной стехиометрии и появлению дополнительных центров рассеяния, что пагубно скажется на оптико-спектроскопических свойствах полученных керамических образцов.

Целью представленной работы является исследование влияния введения ионов  $Sc^{3+}$  в систему на основные закономерности фазообразования, фазовых превращений алюминатов иттрия и морфологические особенности формирования гранатовых фаз в процессе синтеза и спекания нано- и субмикронных частиц ИСАГ:Nd из карбонатных прекурсоров, синтезированных химическим совместным осаждением из водных растворов неорганических солей, а также на микроструктуру и оптико-спектроскопические свойства полученного из этих порошков керамического прозрачного материала.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модифицированные нанопорошки ИСАГ:Nd были получены разработанным ранее методом обратного совместного осаждения карбонатных соединений из водных растворов солей неорганических кислот в присутствии поверхностно-активных высокомолекулярных соединений [4–6].

Для приготовления маточного раствора в качестве исходных компонентов были использованы растворы коммерческих оксидных порошков  $Y_2O_3$  (99.999% чистоты),  $Nd_2O_3$  (99.99%) и  $Sc_2O_3$  (99.99%) в соляной кислоте (квалификация “о. с. ч.”), водный раствор  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  (“о. с. ч.”) выступал в качестве источника катионов алюминия, а водный раствор гидрокарбоната аммония – в качестве осадителя. Полученные осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и спиртом и сушили на воздухе. Для изучения фазовых превращений при термоллизе полученных прекурсоров высушенные осадки прокаливали в

интервале температур от 1000 до 1400°C на воздухе. Синтезированные однофазные нанопорошки ИСАГ:Nd были спрессованы в виде дисков диаметром 12 и толщиной 2 мм. Спекание образцов проводили в вакууме при 1700–1720°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 5–8 ч.

Анализ фазового состава и рентгеновские дифракционные исследования проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 в  $CuK_{\alpha}$ -излучении с подключением приставки HA-1001 для проведения высокотемпературных рентгеновских кристаллографических исследований в диапазоне температур до 1000°C. Области когерентного рассеяния (ОКР) определяли по формуле Селякова–Шеррера:  $D_{hkl} = \lambda / (\beta \cos \theta)$ , где  $D_{hkl}$  – размер ОКР,  $\lambda$  – длина волны  $CuK_{\alpha}$ -излучения,  $\beta$  – полуширина пика (рад),  $\theta$  – местоположение пика (град). Морфологию карбонатного прекурсора и синтезированных оксидных порошков исследовали на приборе Cross Beam 1540 EsB фирмы Carl Zeiss, а также в проходящем свете на поляризационных микроскопах. Термический анализ выполняли на приборе STA 409 Luxx, совмещенном капиллярным подключением с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403Aeolos, в интервале температур 20–1300°C при скорости нагрева образцов 10°C/мин. Микроструктуру полученных образцов прозрачной керамики ИСАГ:Nd исследовали на оптическом микроскопе Olympus GX51 в отраженном свете.

Светопропускание полированных образцов ИСАГ:Nd керамики определяли на спектрофотометре Hitachi Instruments 300 в диапазоне длин волн от 300 до 850 нм. Толщина образцов для исследований составляла 1 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Продуктами совместного химического осаждения являлись слабозакристаллизованные гидроксокарбонатные осадки – ИСАГ:Nd-прекурсоры – с удельной поверхностью 285 м<sup>2</sup>/г. Единственной идентифицированной методом рентгеновской дифракции кристаллической фазой был алюминийсодержащий основной карбонат  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  (JCPDS #29-0106), т.н. аммониевый даусонит, с размером частиц, оцененным по ОКР, приблизительно 10 нм. Большая часть осадка имела рентгеноаморфную структуру. После прокаливания прекурсоров при температуре 1250°C был получен однофазный нанопорошок модифицированного граната (рис. 1).

При пиролизе карбонатного прекурсора в высокотемпературной камере рентгеновского ди-

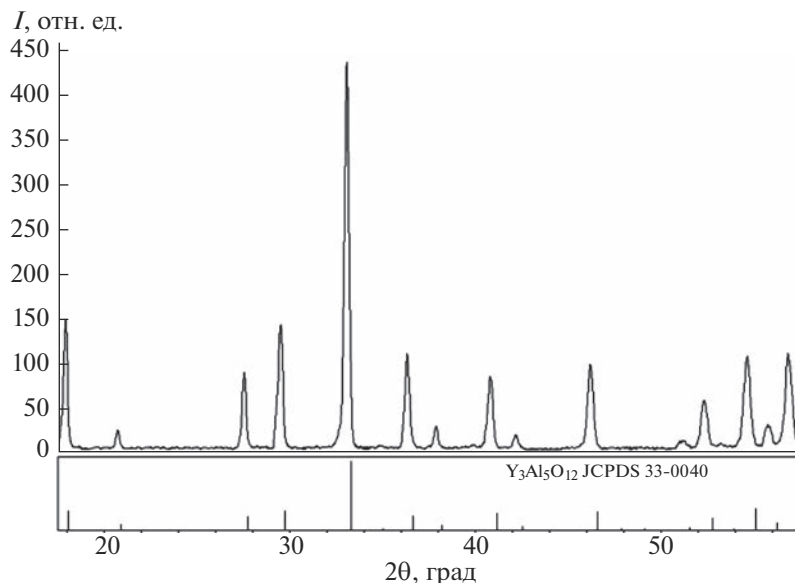


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы порошка ИСАГ:Nd, синтезированного при 1250°C.

фрактметра он сначала полностью переходил в аморфное состояние, после чего начинали идентифицироваться промежуточные фазы. В связи с этим были проведены рентгеновские исследования при том же режиме нагрева образца того же состава, предварительно прокаленного при температуре 1200°C, для которого на дифрактограммах все еще регистрируется фаза кубического оксида иттрия. Это было сделано для исключения влияния теплового расширения на параметр кристаллической решетки исследуемых образцов в камере высокотемпературного рентгеновского дифрактометра при анализе процессов фазообразования и фазовых превращений, протекающих с

изменением параметров кристаллической решетки кристаллизующихся промежуточных и конечных продуктов синтеза. Кривые, приведенные на рис. 2 и 3, характеризуют зависимость изменения параметра кубической элементарной ячейки для  $Y_2O_3$  и гранатовой фазы в сравнении с изменением тех же характеристик в порошке того же состава, ранее синтезированном при температуре 1200°C.

По данным высокотемпературного РФА, при 650°C кристаллизация началась с формирования кубического  $Y_2O_3$  (JCPDS #86-1107), значение параметра элементарной кубической ячейки

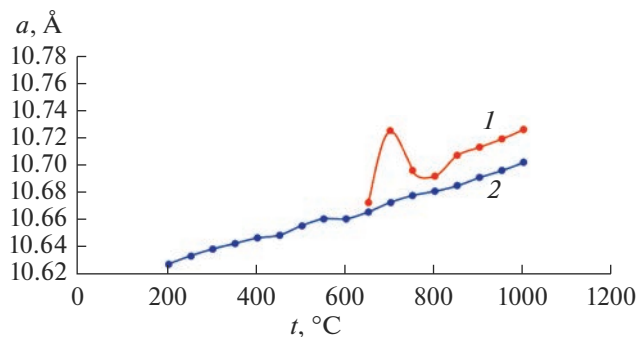


Рис. 2. Температурные зависимости параметра элементарной ячейки  $Y_2O_3$  в продуктах термолитиза гранатового прекурсора в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра: 1 – при нагревании карбонатного прекурсора; 2 – при нагревании порошка, предварительно синтезированного при 1200°C.

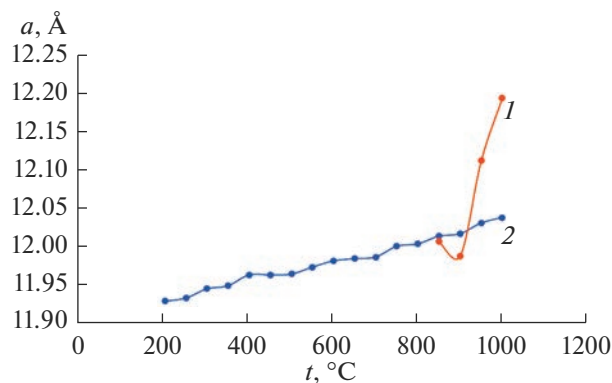


Рис. 3. Температурные зависимости параметра элементарной ячейки гранатовой фазы в продуктах термолитиза гранатового прекурсора в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра: 1 – при нагревании карбонатного прекурсора; 2 – при нагревании порошка, предварительно синтезированного при 1200°C.

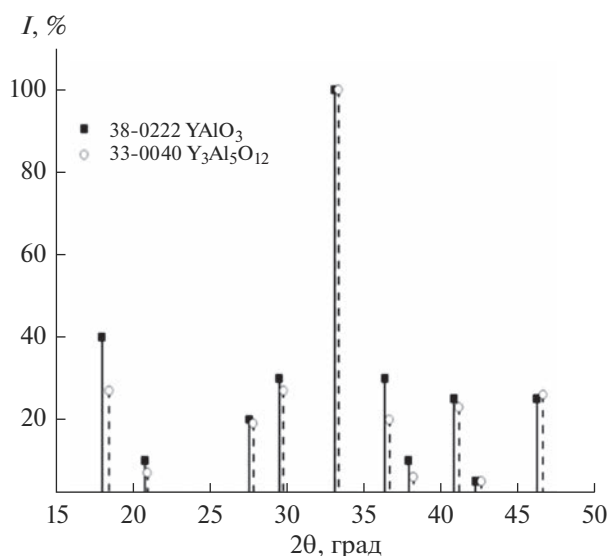


Рис. 4. Сравнение штриховых рентгенограмм кубических фаз  $YAlO_3$  (JCPDS, карточка № 38-0222) и  $Y_3Al_5O_{12}$  (JCPDS, карточка № 33-0040).

которого при данной температуре составляло 1.067 нм и было близко к значению параметра 1.0665 нм для  $Y_2O_3$  в предварительно прокаленном порошке, что может свидетельствовать об отсутствии или незначительном количестве скандия в структуре. При дальнейшем повышении температуры до 700°C параметр ячейки резко увеличился на 0.5% (рис. 2), что, по-видимому, связано с включением скандия в структуру оксида иттрия, с последующим уменьшением при упорядочении структуры кубического твердого раствора. В то же время на дифрактограмме анализируемого образца появлялись слабые линии кубического алюмината иттрия  $YAlO_3$  с гранатоподобной структурой (JCPDS 38-0222). Формирование этой структуры начиналось при взаимодействии оксида иттрия с глиноземом и продолжалось при температуре выше 900°C. В процессе термолитиза карбонатного прекурсора продукты его распада образовывали различные фазы алюминатов иттрия с последующей их кристаллизацией при охлаждении, как было показано нами ранее [4].

Дифрактограмма кубического алюмината  $YAlO_3$  (JCPDS 38-0222) похожа на дифрактограмму ИАГ  $Y_3Al_5O_{12}$  (JCPDS 33-0040) кубической сингонии с пр. гр.  $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$  (рис. 4), поскольку их кристаллические структуры однотипны, а бинарная система  $Y_2O_3-Al_2O_3$  характеризуется существованием широкой области гомогенности в диапазоне составов  $Y_2O_3 : Al_2O_3$  от 1 : 1 ( $YAlO_3$ ) до 3 : 5

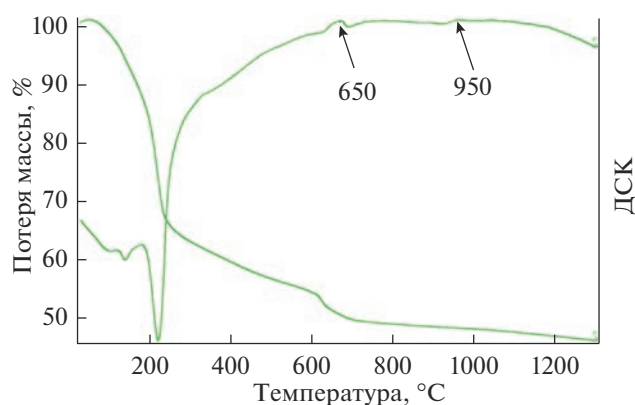


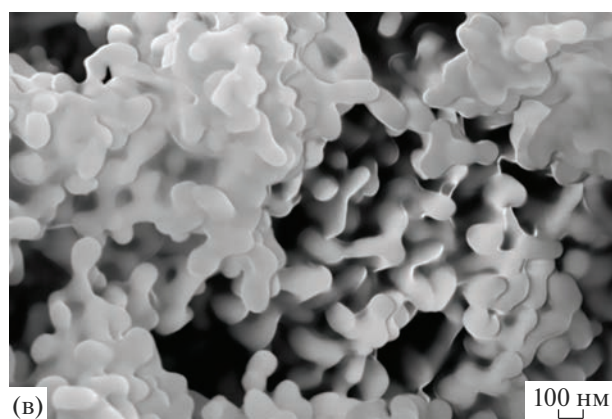
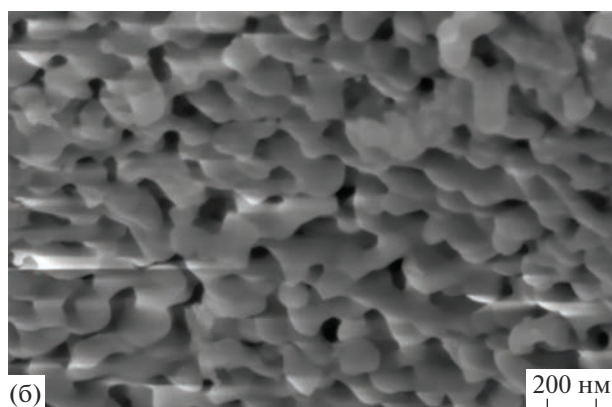
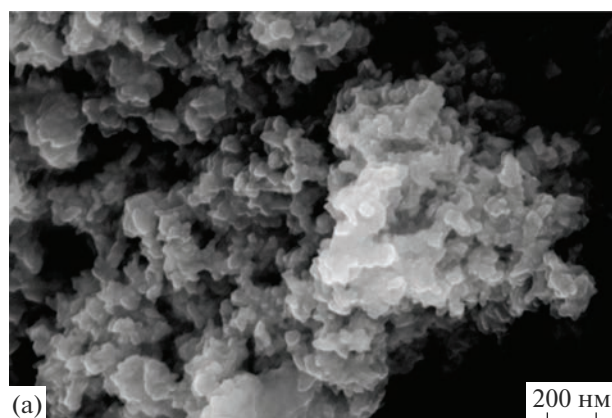
Рис. 5. Результаты термического анализа разложения карбонатного прекурсора.

( $Y_3Al_5O_{12}$ ) [16]. По мере увеличения концентрации атомов алюминия в структуре рефлексы смещаются в сторону больших углов, а параметр кубической элементарной ячейки при комнатной температуре уменьшается до 1.20089 нм. Кубический алюминат иттрия  $YAlO_3$  имеет структуру, подобную гранату  $Y_3Al_5O_{12}$ , но с большим параметром элементарной ячейки. Соответственно, коэффициент теплового линейного расширения такого соединения будет больше, чем у стехиометрического граната. Это объясняет разницу в углах наклона зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры фаз граната, легированного скандием, в высокотемпературной камере дифрактометра (рис. 3).

Механизмы фазовых превращений подтверждаются данными термического анализа (рис. 5). Наряду с эндотермическим пиком в диапазоне температур около 100°C, связанным с высвобождением адсорбированного водяного пара, кривая ДСК характеризуется глубоким эндотермическим эффектом в диапазоне температур 180–220°C. Этот пик соответствует разложению даунсонита  $NH_4Al(OH)_2CO_3$  с последовательным удалением гидроксильной, карбонатной и аммонийной групп. Экзотермические эффекты при 650–700°C соответствуют кристаллизации кубического изовалентно замещенного твердого раствора в системе  $Y_2O_3-Nd_2O_3-Sc_2O_3$  на основе  $Y_2O_3$ . Экзотермические эффекты при температурах 900–950°C соответствуют образованию кубического алюмината  $(Y,Nd)Sc_xAl_{1-x}O_3$  с гранатоподобной структурой.

При температуре 1250°C был получен однофазный нанопорошок ИСАГ  $Y_{2.97}Nd_{0.03}ScAl_4O_{12}$  (рентгеновская дифрактограмма приведена на рис. 1) с параметром элементарной ячейки 1.2191 нм. Эта

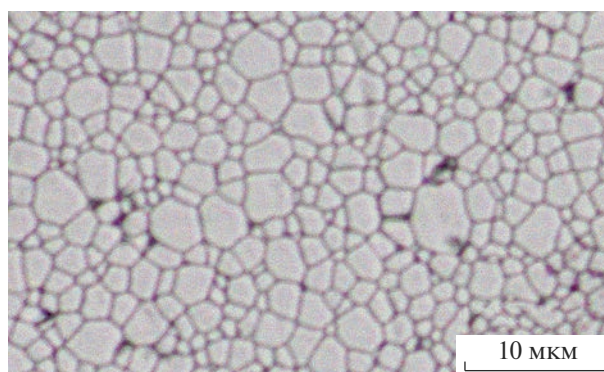




**Рис. 6.** РЭМ-изображения карбонатного прекурсора (а), порошка ИСАГ (б) и, для сравнения, ИАГ без добавления оксида скандия состава  $Y_{2.97}Nd_{0.03}Al_5O_{12}$  (в), синтезированного при  $1200^\circ C$ .

величина хорошо коррелирует с данными, приведенными в [10] для параметра ячейки образца  $Y_3ScAl_4O_{12}$ .

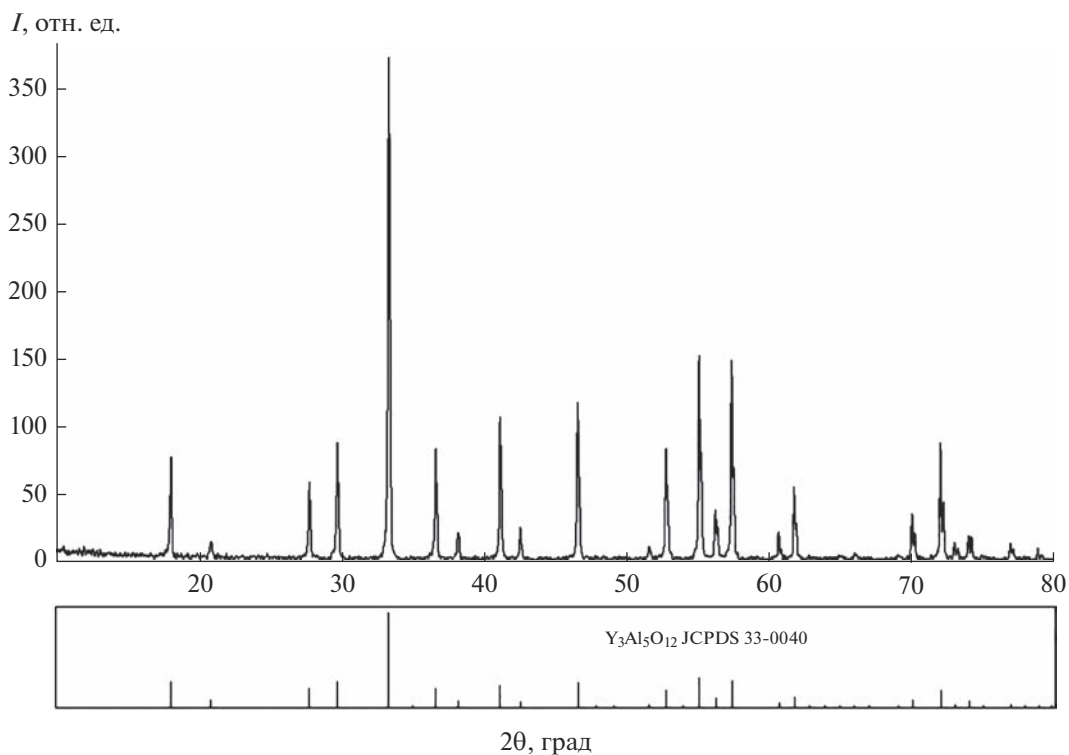
Методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) была изучена морфология синтезированных порошков. На РЭМ-изображениях (рис. 6) представлены агломераты частиц карбонатного прекурсора (а), порошка ИСАГ:Nd (б) и, для



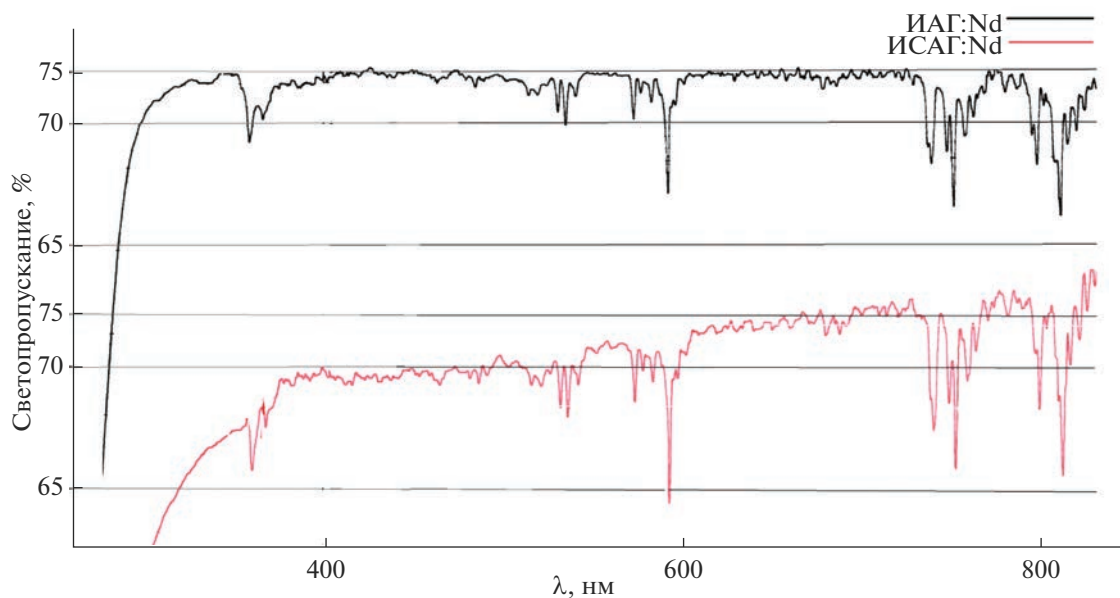
**Рис. 7.** Микроструктура прозрачной керамики состава  $Y_{2.97}Nd_{0.03}ScAl_4O_{12}$ .

сравнения, ИАГ без добавления оксида скандия состава  $Y_{2.97}Nd_{0.03}Al_5O_{12}$  (в), синтезированного при  $1200^\circ C$ . Агломераты частиц, наблюдаемые на изображениях, в основном округлой и овальной форм со средним размером от 100 до 200 нм состоят из 2–3 частиц округлой формы и образуются в результате процессов их предварительного припекания. В отличие от ИАГ:Nd, порошки ИСАГ:Nd характеризуются упорядоченным расположением частиц модифицированного оксидом скандия граната друг относительно друга, наблюдаемым на рис. 6б.

Высоко прозрачная однофазная керамика ИСАГ:Nd, полученная спеканием в вакууме при температуре  $1700^\circ C$ , характеризуется мелкокристаллической структурой с размерами кристаллов от 1 до 5 мкм (рис. 7). Параметр элементарной ячейки модифицированного граната состава  $Y_{2.97}Nd_{0.03}ScAl_4O_{12}$  составляет 1.21823 нм (рис. 8). Эта величина хорошо коррелирует с данными [10] для порошков с той же концентрацией Sc в кристаллической решетке  $Y_3ScAl_4O_{12}$ . С учетом близости полученных данных можно сделать вывод о количественном характере совместного осаждения катионов металлов в химической реакции синтеза слабо закристаллизованного карбонатного прекурсора и о соответствии химического состава синтезированного граната заданному. Образцы прозрачной керамики  $Y_{2.97}Nd_{0.03}ScAl_4O_{12}$  с относительной плотностью 99.99–100% и средним размером кристаллов 3 мкм характеризуются высоким светопропусканием в видимой области спектра: 75% на длине волны 650 нм и 78% на длине волны 800 нм (рис. 9). Полосы поглощения в спектрах пропускания прозрачных образцов активированной керамики ИСАГ:Nd соответствуют  $f-f$ -переходам в электронной оболочке атома неодима.



**Рис. 8.** Рентгенограмма поверхности аншлифа прозрачной ИСАГ:Nd-керамики, спеченной из порошка граната, синтезированной при 1250°C.



**Рис. 9.** Спектры светопропускания прозрачной керамики на основе активированного ИСАГ состава  $Y_{2.97}Nd_{0.03}ScAl_4O_{12}$  и, для сравнения, ИАГ состава  $Y_{2.97}Nd_{0.03}Al_5O_{12}$ .

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Разработана методика получения высокопрозрачного керамического материала лазерного состава  $Y_{2.97}Nd_{0.03}ScAl_4O_{12}$  на основе слабоагло-

мерированных нано- и субмикронных активированных оксидных порошков с частицами контролируемых размеров в диапазоне 100–200 нм. Порошок получен из карбонатных прекурсоров

с удельной площадью поверхности до 285 м<sup>2</sup>/г, синтезированных модифицированным методом химического количественного совместного осаждения катионов металлов из водного раствора солей соляной кислоты в присутствии поверхностно-активных высокомолекулярных соединений.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактографии показано, что ИСАГ:Nd при термическом разложении слабокристаллизованного карбонатного прекурсора формируется в интервале температур 850–1000 °С в виде метастабильного нестехиометрического кубического алюмината (Y,Nd)Sc<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> с гранатоподобной структурой, который при 1100–1150 °С взаимодействует с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием ИСАГ:Nd.

Образцы прозрачной керамики Y<sub>2,97</sub>Nd<sub>0,03</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> с относительной плотностью 100% и средним размером кристаллов 3 мкм характеризуются высоким светопропусканием в видимой области спектра: 75% при длине волны 650 нм и 78% при длине волны 800 нм.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xiao Z., Yu S., Li Y., Ruan S., Kong L.B., Huang Q., Huang Z., Zhou K., Su H., Yao Z., Que W., Liu Y., Zhang T., Wang J., Liu P., Shen D., Allix M., Zhang J., Tang D. Materials Development and Potential Applications of Transparent Ceramics: A Review // Mater. Sci. Eng., R. 2020. V. 139. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518>
- Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Transparent Ceramics: Processing, Materials and Applications // Prog. Solid State Chem. 2013. V. 41. № 1. P. 20–54. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>
- Li J.-G., Ikegami T., Lee J.-H., Mori T., Yajima Y. Co-Precipitation Synthesis and Sintering of Yttrium Aluminum Garnet (YAG) Powders: the Effect of Precipitant // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 14. P. 2395–2405. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00116-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00116-3)
- Тельнова Г.Б., Коломиец Т.Ю., Коновалов А.А., Ашмарин А.А., Дуденков И.В., Солнцев К.А. Фазовые превращения при синтезе Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Nd // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 2. С. 163–163
- Тельнова Г.Б., Коломиец Т.Ю., Ситников А.И., Солнцев К.А. Влияние условий синтеза карбонатных прекурсоров на процесс формирования монодисперсных нанопорошков ИАГ: Nd<sup>3+</sup> // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 184–192. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15020165>
- Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Ашмарин А.А., Челпанов В.И., Солнцев К.А. Синтез и спекание субмикронных частиц ИАГ:Nd, полученных из карбонатных прекурсоров // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 8. С. 890–899. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17080152>
- Li J.-G., Ikegami T., Lee J.-H., Mori T. Well-Sinterable Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Powder from Carbonate Precursor // J. Mater. Res. 2000. V. 15. № 7. P. 1514–1523. <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0217>
- Gandhi A.S., Levi C.G. Phase Selection in Precursor-Derived Yttrium Aluminum Garnet and Related Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compositions // J. Mater. Res. 2005. V. 20. № 4. P. 1017–1025. <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0133>
- Allik T.H., Morrison C.A., Gruber J.B., Kokta M.R. Crystallography, Spectroscopic Analysis, and Lasing Properties of Nd<sup>3+</sup>:Y<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1990. V. 41. № 1. P. 21–30. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.21>
- Feng T., Shi J., Chen J., Jiang D. Fluorescence Emission Enhancement of Transparent Nd:YSAG Ceramics by Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doping // Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 2005. V. 22. № 10. P. 2134–2137. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.22.002134>
- Liu Y., Hu S., Zhang Y., Wang Z., Zhou G., Wang S. Crystal Structure Evolution and Luminescence Property of Ce<sup>3+</sup>-Doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 3. P. 840–846. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.022>
- Feng Y., Toci G., Patrizi B., Pirri A., Hu Z., Chen X., Wei J., Pan H., Li X., Zhang X., Su S., Vannini M., Li J. Fabrication, Microstructure, and Optical Properties of Tm:Y<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Laser Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 3. P. 1819–1830. <https://doi.org/10.1111/jace.16873>
- Tarala V.A., Shama M.S., Chikulina I.S., Kuznetsov S.V., Malyavin F.F., Vakalov D.S., Kravtsov A.A., Pankov M.A. Estimation of Sc<sup>3+</sup> Solubility in Dodecahedral and Octahedral Sites in YSAG:Yb // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 8. P. 4862–4873. <https://doi.org/10.1111/jace.16294>
- Feng Y., Toci G., Pirri A., Patrizi B., Hu Z., Wei J., Pan H., Zhang X., Li X., Su S., Vannini M., Li J. Fabrication, Microstructure, and Optical Properties of Yb:Y<sub>3</sub>ScAl<sub>4</sub>O<sub>12</sub> Transparent Ceramics with Different Doping Levels // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 1. P. 224–234. <https://doi.org/10.1111/jace.16691>
- Shoji I., Kurimura S., Sato Y., Taira T., Ikesue A., Yoshida K. Optical Properties and Laser Characteristics of Highly Nd<sup>3+</sup>-Doped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Ceramics // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 7. P. 939–941. <https://doi.org/10.1063/1.1289039>
- Yamaguchi O., Takeoka K., Hirota K., Takano H., Hayashida A. Formation of Alkoxy-Derived Yttrium Aluminum Oxides // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. № 5. P. 1261–1264. <https://doi.org/10.1007/BF01142034>

УДК 669.0.539.2/6.621.7

## ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ WC–ZrO<sub>2</sub>

© 2023 г. Е. А. Ланцев<sup>1</sup>, \*, А. В. Нохрин<sup>1</sup>, М. С. Болдин<sup>1</sup>, К. Е. Сметанина<sup>1</sup>,  
Ю. В. Благовещенский<sup>2</sup>, Н. В. Исаева<sup>2</sup>, А. А. Мурашов<sup>1</sup>, В. Н. Чувильдеев<sup>1</sup>,  
А. В. Терентьев<sup>2</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>3,4</sup>

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

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,  
Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

<sup>4</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: elancev@nifti.unn.ru

Поступила в редакцию 05.10.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 18.11.2022 г.

Методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) образцы получены образцы керамики WC–(1, 3, 5)% ZrO<sub>2</sub>. Порошковые смеси WC–ZrO<sub>2</sub> получали путем ультразвуковой гомогенизации и перемешивания нанопорошков WC и субмикронных порошков *t*-ZrO<sub>2</sub>. Показано, что интенсивность спекания образцов WC–ZrO<sub>2</sub> лимитируется процессом зернограничной диффузии. Увеличение содержания ZrO<sub>2</sub> приводит к незначительному повышению оптимальной температуры ЭИПС, увеличению количества частиц W<sub>2</sub>C, а также сопровождается снижением твердости.

**Ключевые слова:** карбид вольфрама, оксид циркония, нанопорошки, спекание, плотность

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050111, **EDN:** QEJQCM

### ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе карбида вольфрама является перспективным материалом для общего и специального машиностроения, особый интерес представляет ее применение в качестве режущего инструмента [1]. Карбид вольфрама имеет высокую твердость (до 34 ГПа), что позволяет его применять для обработки высокопрочных конструкционных материалов. Недостатком карбида вольфрама является невысокая трещиностойкость (не более 6 МПа м<sup>1/2</sup> при твердости 26–28 ГПа [2]), что затрудняет применение керамики для изготовления инструмента, работающего в условиях биений или существенных динамических нагрузок.

Особенностью оксида циркония с тетрагональной кристаллической решеткой (*t*-ZrO<sub>2</sub>) является эффект трансформационного упрочнения, заключающийся в формировании сжимающих внутренних напряжений при деформационно-стимулированной перестройке тетрагональной кристаллической решетки в моноклинную [3]. Формирование сжимающих внутренних напря-

жений обеспечивает повышенную трещиностойкость оксида циркония (более 10 МПа м<sup>1/2</sup>) и керамики с добавками частиц *t*-ZrO<sub>2</sub> [3, 4]. Введение частиц *t*-ZrO<sub>2</sub> в карбид вольфрама позволит обеспечить его повышенную трещиностойкость при сохранении высокой твердости (не менее 26 ГПа), превышающей твердость режущей керамики на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для изготовления керамики WC–ZrO<sub>2</sub> наиболее часто используют микронные или субмикронные порошки WC, в которые добавляют нанопорошок *t*-ZrO<sub>2</sub>, и на этом пути достигнуты определенные успехи [4, 5]. Применение нанопорошков карбида вольфрама позволит, по нашему мнению, обеспечить дополнительное повышение механических свойств керамики.

Целью работы является разработка и исследование керамики WC–ZrO<sub>2</sub> на основе наночастиц карбида вольфрама. Для получения керамики использована технология электроимпульсного спекания (ЭИПС), представляющая собой новый способ высокоскоростного горячего прессования [6]. Эффективность технологии ЭИПС для полу-

чения карбида вольфрама с высокой плотностью, ультрамелкозернистой (УМЗ) микроструктурой и рекордной твердостью продемонстрирована в работах [2, 7, 8].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выступали нанопорошки  $\alpha$ -WC со средним размером частиц  $R_0 = 95$  нм и субмикронные порошки  $t$ -ZrO<sub>2</sub>-3% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (изготовитель Nanoe, Франция), с  $R_0 = 200$  нм. Нанопорошки  $\alpha$ -WC получены плазмохимическим методом [9].

Средний размер частиц ( $R_{БЭТ}$ ) рассчитывался из данных по площади удельной поверхности ( $S_{уд}$ ), измеренной методом БЭТ:  $R_{БЭТ} = 6/(\rho_{теор} S_{уд})$ , где  $\rho_{теор}$  – теоретическая плотность карбида вольфрама. Величина  $S_{уд}$  порошков измерялась с помощью анализатора TriStar 3000 (Micrometrics).

В нанопорошок WC добавлялось 1, 3, 5 мас. %  $t$ -ZrO<sub>2</sub>, что соответствовало 2.7, 7.9 и 12.7 об. % ZrO<sub>2</sub>. Перед перемешиванием порошки WC и ZrO<sub>2</sub> проходили стадию ультразвуковой обработки (УЗО) в изопропиловом спирте для уменьшения степени их агломерированности. В спирт добавлялось необходимое количество (1, 3, 5%) ZrO<sub>2</sub>, после чего суспензия подвергалась УЗО в течение 5 мин. Далее в суспензию добавляли необходимое количество порошка WC и дополнительный объем спирта, после чего осуществляли УЗО в течение 10 мин. Полученная суспензия перемешивалась в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 со скоростью 150 об./мин в течение 16 ч с перерывом 1 мин/ч для предотвращения избыточного нагрева и изменением направления вращения. Для уменьшения намола размольный стакан и мельничные шары диаметром 1.6 мм массой 100 г были изготовлены из твердого сплава. Сушка порошков WC-ZrO<sub>2</sub> проводилась в вакуумном шкафу при  $t = 50^\circ\text{C}$ .

Образцы диаметром 12 и высотой 5 мм спекали при помощи установки Dr. Sinter model SPS-625 в режиме непрерывного нагрева со скоростью  $v_h = 50^\circ\text{C}/\text{мин}$  до температуры спекания  $t_s$  с последующим охлаждением в свободном режиме (вместе с установкой). Выдержка при  $t_s$  отсутствовала. Спекание проводилось в графитовых пресс-формах при приложении одноосного напряжения 70 МПа. Температура определялась пирометром CHINO IR-АН, сфокусированным на поверхности пресс-формы. Точность определения температуры составляла  $\pm 20^\circ\text{C}$ . С использованием дилатометра, входящего в состав установки Dr. Sinter model SPS-625, фиксировалась величина эффективной усадки порошков  $L_{eff}$ . Истинная величина усадки ( $L$ ) определялась путем вычитания теплового расширения пресс-формы из экспери-

ментально измеренной величины  $L_{eff}(t, \tau)$  [10]. Образцы керамики подвергались механической шлифовке и полировке для устранения науглероженного слоя толщиной  $\sim 300$ – $350$  мкм.

Исследования микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490 и просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100F. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , шаг сканирования  $0.04^\circ$ , время экспозиции в точке 2 с). Качественный фазовый анализ проводился в программе Diffrac.EVA. Параметры фаз взяты из банка неорганических соединений ICSD и банка порошковой дифракции PDF-2. Количественный анализ проводился методом Ритвелда. Точность определения содержания частиц  $\alpha$ -WC и W<sub>2</sub>C составляла  $\pm 0.5$  мас. %.

Твердость образцов керамики измеряли с помощью микротвердомера Qness A60+. Величина нагрузки составляла 100 Н, время нагружения – 15 с. Минимальный коэффициент трещиностойкости ( $K_{Ic}$ ) рассчитывался по модели Палмквиста по длине наибольшей радиальной трещины.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии порошков WC (а, б),  $t$ -ZrO<sub>2</sub> (в) и WC-ZrO<sub>2</sub> (г). Средний размер порошков WC составляет  $\sim 100$  нм и близок к размеру частиц, определенному методом БЭТ (95 нм). Порошки WC однородные, на их поверхности присутствует тонкий слой аморфного оксида вольфрама (рис. 1б), наличие которого является, вероятно, причиной повышенной агломерированности (рис. 1а). Порошковые композиты WC-ZrO<sub>2</sub> однородные: белые области на рис. 1г являются частицами WC, серые –  $t$ -ZrO<sub>2</sub>.

После УЗО полученные суспензии имеют однородный цвет, что косвенно свидетельствует об однородности распределения частиц ZrO<sub>2</sub> и WC. После перемешивания в планетарной мельнице наблюдается эффект расслоения порошков WC-ZrO<sub>2</sub>, который характеризуется быстрым, после остановки перемешивания, разделением более тяжелых частиц WC от частиц ZrO<sub>2</sub>. Частицы ZrO<sub>2</sub> всплывали, агломерируясь на поверхности суспензии, в то время как WC оседали на дне размольного стакана. Изменение вязкости суспензий за счет варьирования объема спирта в составе не позволяет полностью избежать эффекта расслоения.

Из рис. 2 видно, что в порошках WC-1% ZrO<sub>2</sub> и WC-3% ZrO<sub>2</sub> методом РФА обнаружена только фаза  $\alpha$ -WC, в порошках WC-5% ZrO<sub>2</sub> присутствует 97.8%  $\alpha$ -WC и 2.2%  $t$ -ZrO<sub>2</sub>. Пониженное количество  $t$ -ZrO<sub>2</sub> по сравнению с расчетным (5%)



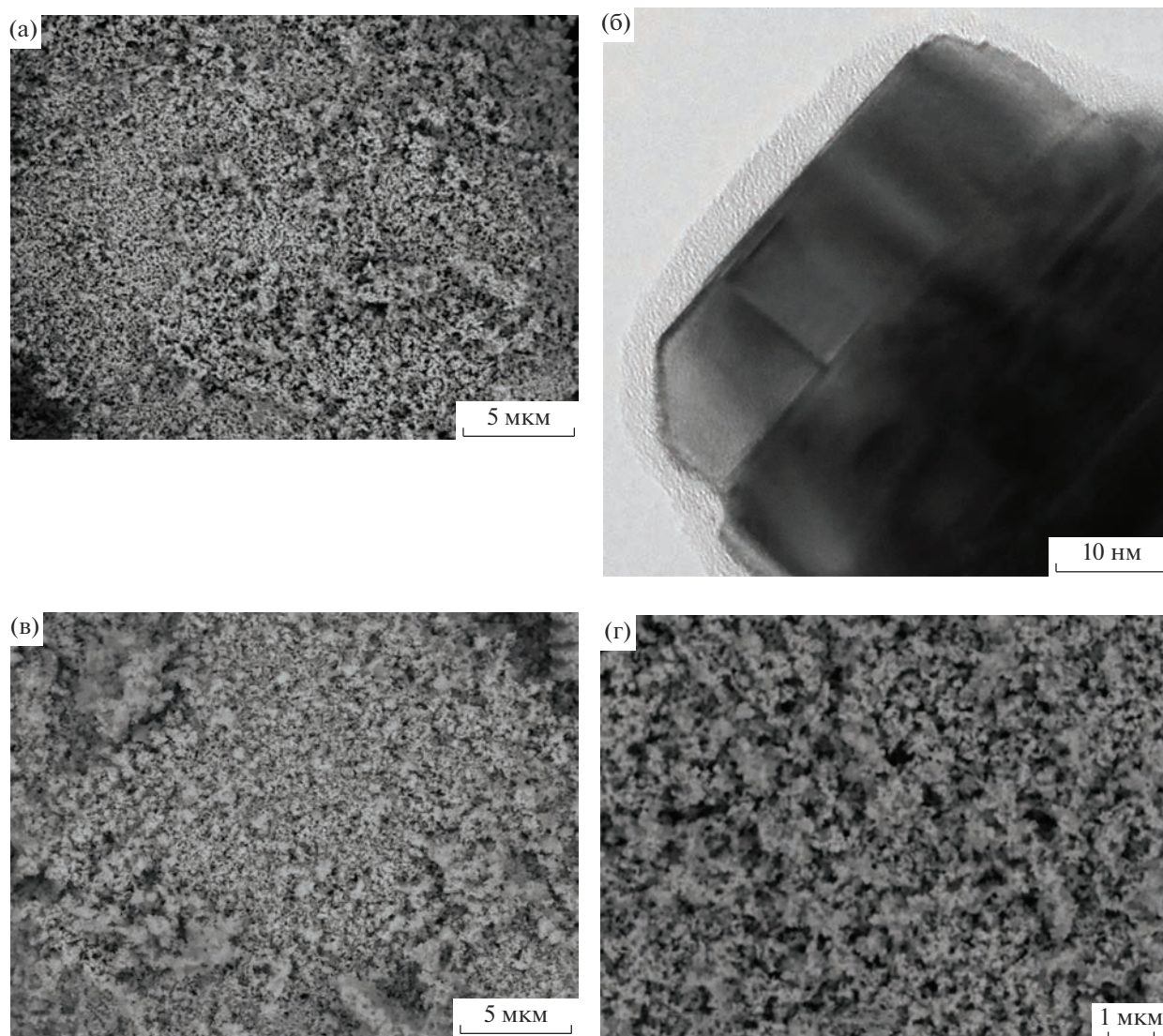


Рис. 1. Микроструктура порошков WC (а, б),  $t$ -ZrO<sub>2</sub> (в), WC–3% ZrO<sub>2</sub> (г).

обусловлено, по нашему мнению, эффектом расслоения, который не позволил зафиксировать в порошках WC–ZrO<sub>2</sub> реальное содержание  $t$ -ZrO<sub>2</sub>.

На рис. 3 представлены зависимости усадки  $L(t)$  и скорости усадки  $S(t)$  порошков WC–ZrO<sub>2</sub>. Характеристики керамики представлены в табл. 1. Стоит отметить, что добавка ZrO<sub>2</sub> не оказывает существенного влияния на кинетику ЭИПС порошков WC. Оптимальная температура спекания порошков WC–ZrO<sub>2</sub> составила 1450°C, в то время как интенсивная усадка нанопорошка WC завершалась при 1400°C. Из рис. 3 видно, что зависимости  $L(t)$  имеют трехстадийный характер: незначительное уплотнение при  $t = 600–1000^\circ\text{C}$  (стадия I), интенсивная усадка в области 1000–1350°C (стадия II). В интервале температур от 1400°C до  $t_s$

(стадия III) интенсивность усадки порошков вновь уменьшается.

Относительная плотность керамики WC–ZrO<sub>2</sub> достаточно высока (98.98–99.99%) и практически не зависит от содержания ZrO<sub>2</sub>.

Керамика WC–ZrO<sub>2</sub> характеризуется равномерным распределением субмикронных частиц ZrO<sub>2</sub> темного цвета (рис. 4а–4в). Объемная доля темных участков незначительно увеличивается с увеличением содержания ZrO<sub>2</sub> в составе композитов WC–ZrO<sub>2</sub>. В керамике WC–5% ZrO<sub>2</sub> частицы ZrO<sub>2</sub> агломерируются и образуют участки, обогащенные  $t$ -ZrO<sub>2</sub> (рис. 4г). Стоит отметить, что средний размер зерен WC не зависит от количества частиц ZrO<sub>2</sub> и составляет ~100 нм для всех образцов (рис. 4а–4в).



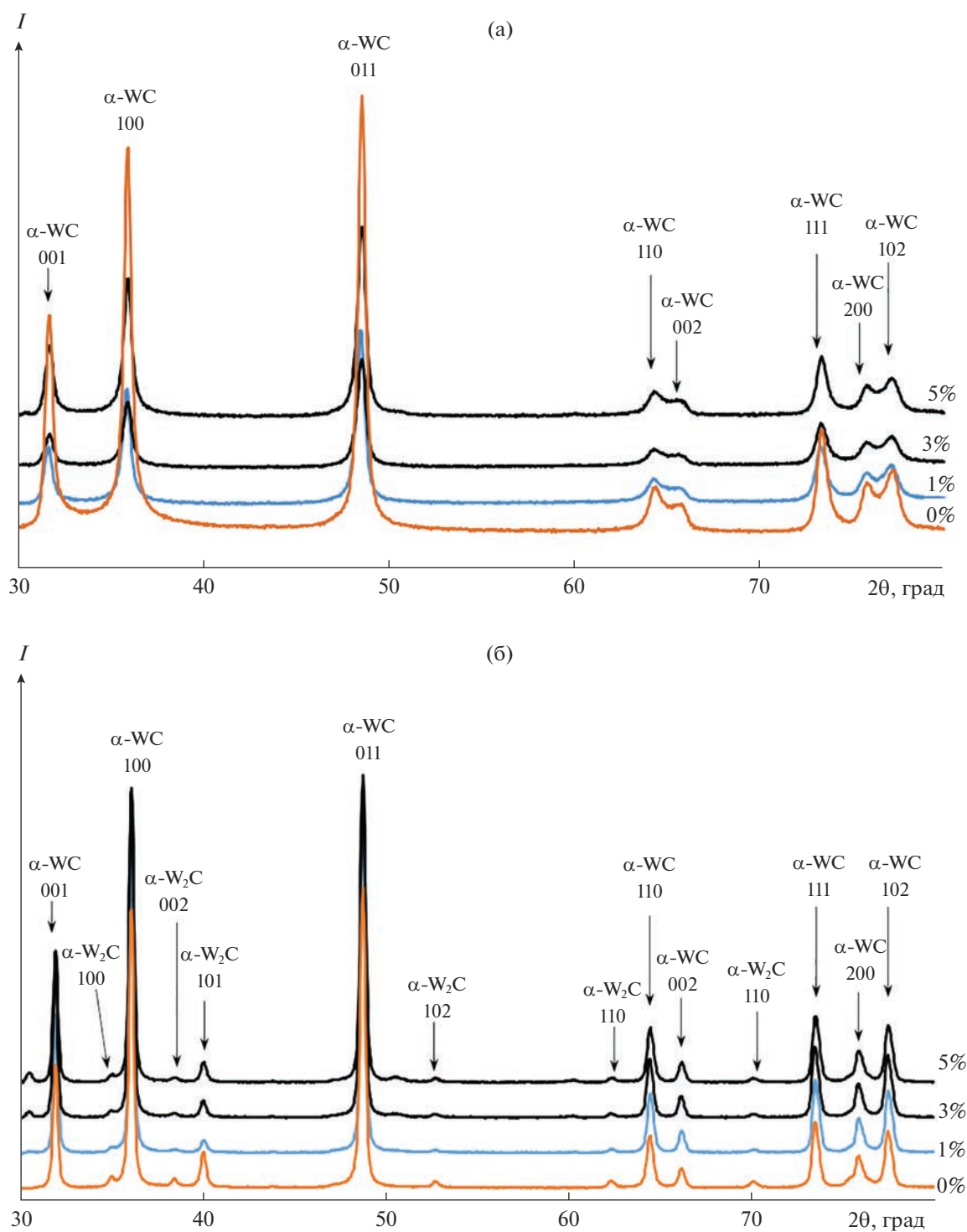


Рис. 2. Результаты РФА порошков (а) и керамики (б) WC–ZrO<sub>2</sub>.

Анализ результатов РФА показывает, что во всех образцах WC–ZrO<sub>2</sub> обнаружены фазы α-WC, W<sub>2</sub>C и *t*-ZrO<sub>2</sub> (рис. 5, табл. 1). С увеличением содержания ZrO<sub>2</sub> от 1 до 5% наблюдается увеличение количества W<sub>2</sub>C от 2.8 до 4.5%. В чистом карбиде вольфрама количество фазы W<sub>2</sub>C составило

8.2%. Повышенное содержание W<sub>2</sub>C в керамических образцах обусловлено большой концентрацией кислорода в плазмохимических нанопорошках (табл. 1). Как показано в [11, 12], адсорбированный на поверхности наночастиц WC кислород при нагреве вступает в реакцию с угле-

родом в кристаллической решетке. Это приводит к образованию газообразного  $\text{CO}_x$ , уменьшению концентрации углерода в поверхностном слое наночастиц карбида вольфрама и, как следствие, к образованию фазы  $\text{W}_2\text{C}$  [1, 11].

Анализ механических свойств показал, что карбид вольфрама имеет твердость  $H_V = 26.5$  ГПа и минимальный коэффициент трещиностойкости  $K_{Ic} = 4.8$  МПа  $\text{м}^{1/2}$ . Повышение содержания  $t\text{-ZrO}_2$  от 1 до 5% приводит к снижению твердости образцов от 28.5 до 25.6 ГПа (табл. 1). Коэффициент трещиностойкости при этом не изменяется (4.4–4.9 МПа  $\text{м}^{1/2}$ ). Отметим, что керамика  $\text{WC-ZrO}_2$  имеет более низкие значения твердости и трещиностойкости, чем представленные в [7] результаты для чистого карбида вольфрама, полученного методом ЭИПС. Пониженные значения твердости и трещиностойкости образцов  $\text{WC-ZrO}_2$  связаны, вероятно, с повышенной объемной долей частиц  $\text{W}_2\text{C}$ .

Введение частиц  $t\text{-ZrO}_2$  не привело к повышению трещиностойкости карбида вольфрама. Отсутствие положительного влияния частиц  $t\text{-ZrO}_2$  на  $K_{Ic}$  карбида вольфрама может быть связано с неравномерностью распределения частиц  $\text{ZrO}_2$  по объему образца. Вторым фактором, способствующим снижению  $K_{Ic}$  керамики  $\text{WC-ZrO}_2$ , может быть различие в коэффициентах теплового расширения (КТР) карбида вольфрама ( $3.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) и  $t\text{-ZrO}_2$  ( $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Более высокие значения КТР оксида циркония приводят к тому, что при спекании частицы  $t\text{-ZrO}_2$  будут уменьшаться быстрее, чем частицы  $\text{WC}$ . При охлаждении керамики после ЭИПС разница в КТР  $\text{WC}$  и  $t\text{-ZrO}_2$  может приводить к возникновению растягивающих полей внутренних напряжений, что облегчит зарождение и распространение микротрещин в керамике.

Определим механизмы диффузии, контролирующие процесс уплотнения нанопорошков  $\text{WC-ZrO}_2$  на каждой из стадий ЭИПС.

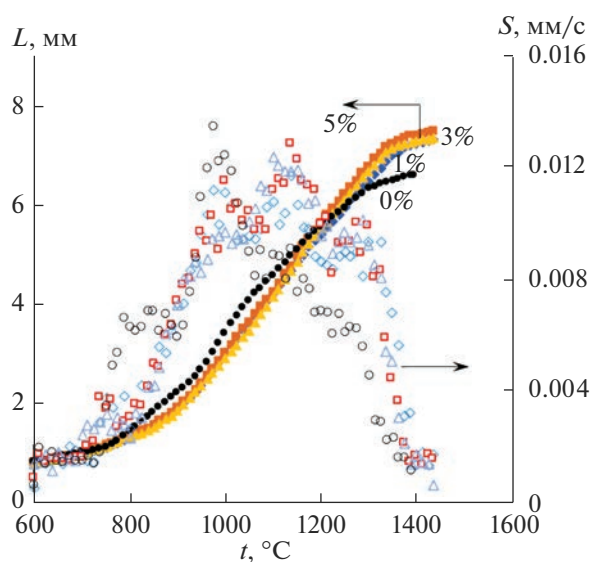


Рис. 3. Зависимости усадки  $L(t)$  и скорости усадки  $S(t)$  для порошков  $\text{WC-ZrO}_2$ .

В соответствии с моделью Янга–Катлера [13], угол наклона температурной зависимости относительной усадки ( $\epsilon$ ) в координатах  $\ln(Td\epsilon/dT) - T_m/T$  соответствует эффективной энергии активации процесса неизотермического спекания  $mQ_{sII}$ , где  $m$  – численный коэффициент, зависящий от механизма диффузии ( $m = 1/3$  для случая зернограничной диффузии,  $m = 1/2$  для случая объемной диффузии,  $m = 1$  для ползучести [13]),  $T_m = 3143 \text{ K}$  – температура плавления карбида вольфрама.

Анализ представленных на рис. 5а графиков  $\ln(Td\epsilon/dT) - T_m/T$  показывает, что значение эффективной энергии активации спекания  $mQ_{sII}$  составляет  $\sim 2.8\text{--}3.1 kT_m$ . Для ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама  $m = 1/3$  [8]. Из табл. 1 и рис. 5а видно, что при увеличении содержания  $\text{ZrO}_2$  энергия активации ЭИПС незначительно уменьшается от 9.3 до 8.4  $kT_m$  (от 236 до 213 кДж/моль).

Таблица 1. Характеристики спеченных образцов керамики  $\text{WC-ZrO}_2$

$\text{ZrO}_2$ , мас. %	$t_s$ , °C	$\rho/\rho_{\text{теор}}$ , %	$d$ , мкм	$\text{W}_2\text{C}$ , мас. %	$H_V$ , ГПа	$K_{Ic}$ , МПа $\text{м}^{1/2}$	Энергия активации ЭИПС, $kT_m^*$ (кДж/моль)	
							$Q_{sII}$	$Q_{sIII}$
0	1400	99.35	0.2	8.2	27.5	4.8	9.0 (228)	8.0 (203)
1	1450	98.98	0.2–0.3	2.8	28.5	4.7	9.3 (236)	8.5 (216)
3		3.4		26.7	4.9	8.4 (213)	8.8 (223)	
5		4.5		25.6	4.4	8.4 (213)	8.3 (211)	

\*Точность определения энергии активации ЭИПС составляет  $\pm 0.3kT_m$ .

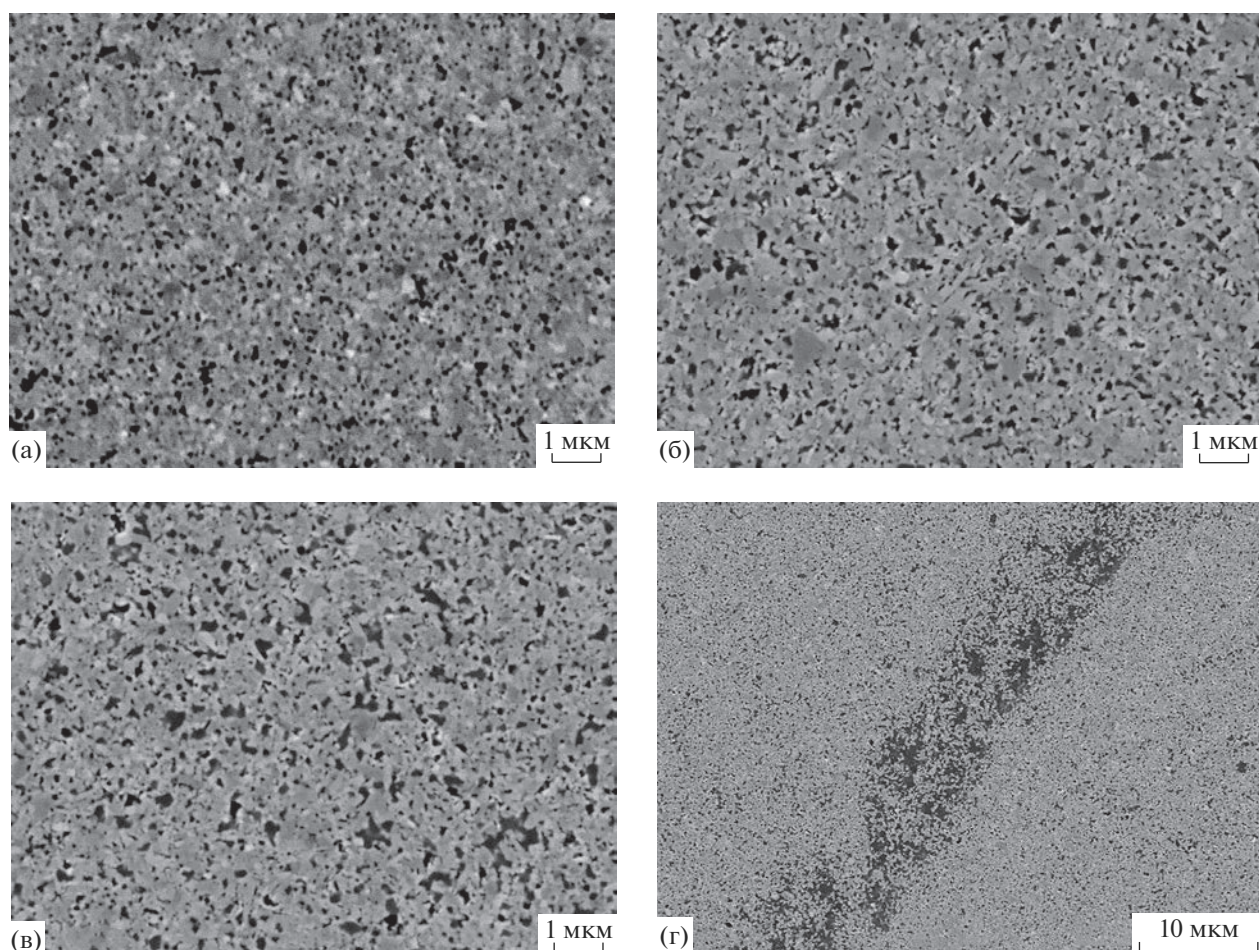


Рис. 4. Микроструктура образцов керамики с добавкой 0 (а), 3 (б) и 5%  $ZrO_2$  (в, г).

Указанные значения  $Q_{sII}$  близки к энергии активации зернограничной диффузии углерода  $^{14}C$  в карбиде вольфрама –  $\sim 9.1 kT_m$  (240 кДж/моль [14]). Это позволяет сделать вывод, что доминирующим механизмом, определяющим интенсивность уплотнения нанопорошков  $WC-ZrO_2$  на второй стадии ЭИПС, является зернограничная диффузия.

Из рис. 5а видно, что в области высоких температур нагрева после небольшой “переходной стадии”, на которой интенсивность изменения величины  $\ln(Td\varepsilon/\partial T)$  очень мала, угол наклона зависимости  $\ln(Td\varepsilon/\partial T) - T_m/T$  становится отрицательным. Это означает, что для оценки энергии активации ЭИПС на стадии III необходимо использовать другие подходы.

В соответствии с моделью диффузионного растворения пор вблизи границ зерен УМЗ-материалов [10] энергия активации спекания  $Q_{sIII}$  может быть определена по углу наклона температурной зависимости уплотнения  $\rho(T)/\rho_{теор}$  в координатах  $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{теор}/(\rho/\rho_{теор} - 1))) - T_m/T$ , где  $\alpha =$

$= 0.33$  – коэффициент уплотнения прессовки (рис. 5б). Из рис. 5б видно, что зависимость  $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{теор}/(\rho/\rho_{теор} - 1))) - T_m/T$  на стадии III может быть с хорошей точностью интерполирована одной прямой линией. Как видно из табл. 1, энергия активации ЭИПС керамики  $WC-ZrO_2$  составляет  $8.3-8.8 kT_m$  (211–223 кДж/моль). Эти значения  $Q_{sIII}$  близки к известным данным о зернограничной диффузии  $^{14}C$  в  $WC$  [14], и, следовательно, можно предположить, что на заключительной стадии ЭИПС порошков  $WC-ZrO_2$  также контролируется механизмом зернограничной диффузии. Влияние частиц  $ZrO_2$  проявляется в замедлении процесса спекания порошков карбида вольфрама: из рис. 5б видно, что введение в состав  $WC$  частиц  $t-ZrO_2$  приводит к смещению зависимостей  $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{теор}/(\rho/\rho_{теор} - 1))) - T_m/T$  в сторону больших температур нагрева, однако угол наклона этой зависимости не изменяется с увеличением содержания частиц  $t-ZrO_2$ .

Таким образом, происходящий при ЭИПС фазовый переход или полиморфное превращение,



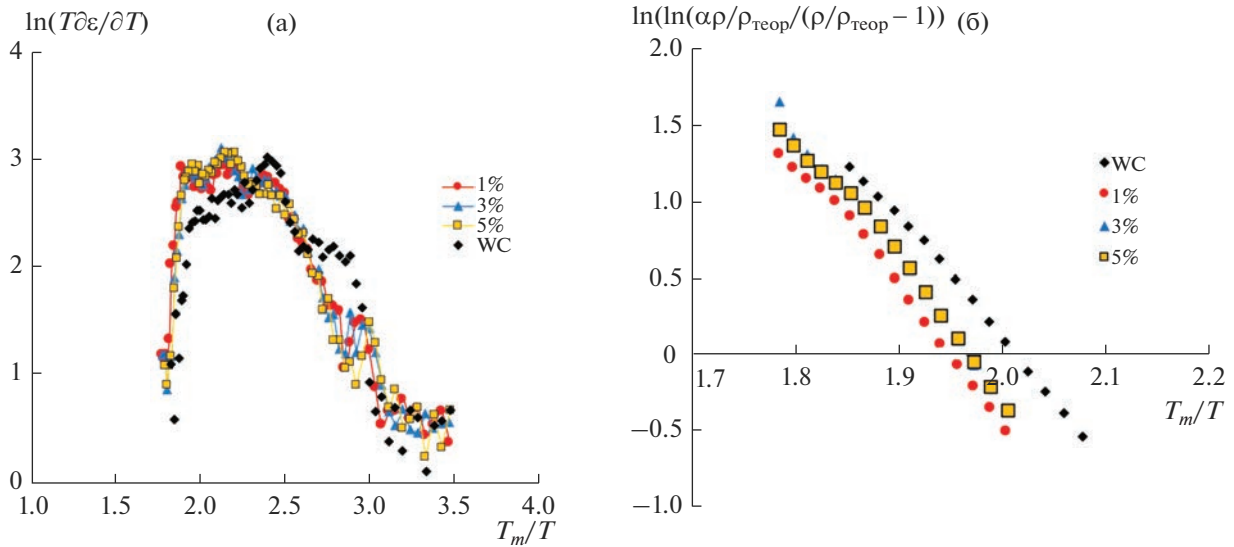


Рис. 5. Температурные зависимости усадки в координатах  $\ln(T\partial\epsilon/\partial T) - T_m/T$  (а) и  $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{\text{теор}}/(\rho/\rho_{\text{теор}} - 1))) - T_m/T$  (б); расчет энергии активации ЭИПС для стадий II (а) и III (б).

сопровождающиеся увеличением объема, должны приводить к появлению на зависимости  $L(t)$  стадии постоянной усадки ( $L = \text{const}$ ), температурный интервал которой соответствует температуре превращения (см. [15]). Как видно из рис. 3, зависимости  $L(t)$  для УМЗ-керамики WC-(1, 3, 5)% ZrO<sub>2</sub> имеют классический трехстадийный характер. Полученный результат, по нашему мнению, также косвенно свидетельствует о том, что содержание *t*-ZrO<sub>2</sub> в спеченных образцах меньше расчетного, а интенсивность трансформации тетрагональной в моноклинную фазу ZrO<sub>2</sub> достаточно мала. Это обстоятельство также может быть одной из причин слабого влияния частиц *t*-ZrO<sub>2</sub> на трещиностойкость керамики WC-ZrO<sub>2</sub>, спеченной из плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ЭИПС изготовлены образцы керамики WC-ZrO<sub>2</sub> с УМЗ-микроструктурой (средний размер зерна ~ 0.1–0.15 мкм) и высокой относительной плотностью (98.98–99.99%). Добавление субмикронных частиц *t*-ZrO<sub>2</sub> приводит к увеличению содержания частиц W<sub>2</sub>C в керамике WC-ZrO<sub>2</sub> и не позволяет повысить коэффициент трещиностойкости.

С использованием модели Янга–Катлера и модели диффузионного рассасывания пор по границам зерен УМЗ-материалов показано, что доминирующим механизмом диффузии, определяющим интенсивность уплотнения порошков WC-ZrO<sub>2</sub> при ЭИПС, является зернограницная диффузия. Показано, что увеличение содержания

*t*-ZrO<sub>2</sub> приводит к незначительному уменьшению энергии активации ЭИПС на стадии интенсивного уплотнения (стадия II), но не оказывает влияния на кинетику усадки порошков WC-ZrO<sub>2</sub> на финальной стадии нагрева (стадия III).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-33-90214. Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии выполнено на оборудовании ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ “МИСИС” (проект Минобрнауки России № 075-15-2021-696).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курлов А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2013. 272 с.
2. Sun J., Zhao J., Huang Z., Yan K., Shen X., Xing J., Gao Y., Jian Y., Yang H., Li B. A Review on Binderless Tungsten Carbide: Development and Application // Nano-Micro Lett. 2020. V. 12. № 1. P. 13. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0346-1>
3. Шевченко В.Я., Баринев С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 192 с.
4. Basu B., Lee J.-H., Kim D.-Y. Development of WC-ZrO<sub>2</sub> Nanocomposites by Spark Plasma Sintering // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. № 2. P. 317–319. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00317.x>
5. Venkateswaran T., Sarkar D., Basu B. WC-ZrO<sub>2</sub> Composites: Processing and Unlubricated Tribological Properties // Wear. 2006. V. 260. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.11.005>
6. Tokita M. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industri-

- alization // *Ceramics*. 2021. V. 4. № 2. P. 160–198. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020014>
7. Чувильдеев В.Н., Благовещенский Ю.В., Сахаров Н.В., Болдин М.С., Нохрин А.В., Исаева Н.В., Шотин С.В., Лопатин Ю.Г., Смирнова Е.С. Получение и исследование ультрамелкозернистого карбида вольфрама с высокой твердостью и трещиностойкостью // *ДАН*. 2015. Т. 463. № 3. С. 281–285.
  8. Ланцев Е.А., Малехонова Н.В., Цветков Ю.В., Благовещенский Ю.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Болдин М.С., Андреев П.В., Сметанина К.Е., Исаева Н.В. Исследование особенностей высокоскоростного спекания плазмохимических нанопорошков карбида вольфрама с повышенным содержанием кислорода // *ФХОМ*. 2020. № 6. С. 23–39.
  9. Исаева Н.В., Благовещенский Ю.В., Благовещенская Н.В., Мельник Ю.И., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Астахов А.Г. Получение нанопорошков карбидов и твердосплавных смесей с применением низкотемпературной плазмы // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. № 3. С. 7–14.
  10. Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г., Румянцев В.И., Орданьян С.С. Сравнительное исследование горячего прессования и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$  // *Журн. неорганической химии*. 2015. Т. 60. № 8. С. 1088–1094.
  11. Курлов А.С., Гусев А.И. Вакуумный отжиг нанокристаллических порошков WC // *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48. № 7. С. 781–791.
  12. Красовский П.В., Благовещенский Ю.В., Григорович К.В. Определение содержания кислорода в нанопорошках системы WC–Co // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44. № 9. С. 1074–1079.
  13. Nanda A.K., Watabe M., Kurokawa K. The Sintering Kinetics of Ultrafine Tungsten Carbide Powders // *Ceram. Int.* 2011. V. 37. № 7. P. 2643–2654. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.011>
  14. Buhsmer C.P., Crayton P.H. Carbon Self-Diffusion in Tungsten Carbide // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. № 7. P. 981–988. <https://doi.org/10.1007/BF00549949>
  15. Болдин М.С., Попов А.А., Мурашов А.А., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Сметанина К.Е., Табачкова Н.Ю. Высокоскоростное электроимпульсное плазменное спекание мелкозернистых керамик  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiC}$ . Исследование микроструктуры и механических свойств // *ЖТФ*. 2022. Т. 92. № 10. С. 1571–1581.

УДК 539.2:(535.34+535.37)

## ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЕ Nd<sup>3+</sup>-ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ОБЛУЧЕНИИ

© 2023 г. М. Х. Ашуров<sup>1</sup>, И. Нуриддинов<sup>1</sup>, \*, З. У. Эсанов<sup>1</sup>, Х. М. Мажидов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт ядерной физики Академии наук Узбекистана,  
ул. Хуросон, 1, пос. Улугбек, Ташкент, 100214 Узбекистан

\*e-mail: izzatilloh@yahoo.com

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 13.02.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2023 г.

Исследованы спектры поглощения облученных гамма-лучами и термообработанных в восстановительных условиях кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd. Установлено, что при облучении или термической обработке кристаллов создание кислородных вакансий в окрестности семикоординированных по кислороду ионов Nd<sup>3+</sup> (Nd1-центров) приводит к изменению их координации по кислороду до шести (Nd2-центры), т.е. к преобразованию центров Nd1 в Nd2.

**Ключевые слова:** облучение, гамма-лучи, термообработка в восстановительных условиях, поглощение, вакансии кислорода

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050019, **EDN:** QGENTV

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия широкое развитие получили различные твердотельные лазеры, в которых в качестве источников накачки используются диодные лазеры. Развитие технологии выращивания лазерных материалов позволяет разрабатывать лазерные усиливающие среды. К таким средам относятся и кристаллы оксиортосиликата иттрия Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (YSO), активированные редкоземельными элементами [1], обладающие высокой квантовой эффективностью и отличными люминесцентными свойствами [2]. Кроме того, эти материалы используются в качестве сцинтилляторов благодаря высокой плотности, короткому времени затухания и высокому световыходу [3–5].

Кристаллы Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> имеют моноклинную структуру, ионы Y<sup>3+</sup> занимают два кристаллографически независимых положения с координационными числами по кислороду 6 и 7 [6, 7]. Так как ионы Nd<sup>3+</sup> в кристалле YSO:Nd<sup>3+</sup> замещают Y<sup>3+</sup>, они также занимают эти два кристаллографических положения. Спектры поглощения, люминесценции и возбуждения люминесценции в основном обусловлены этими двумя типами активаторных центров Nd<sup>3+</sup> (т.н. Nd1 и Nd2). В работе [8] обсуждаются спектральные характеристики некоторых групп линий ионов Nd<sup>3+</sup>, расположенных в различных кристаллографических положениях, на-

ходящихся в инфракрасной области спектра (табл. 1). Однако спектральные характеристики центров Nd1 и Nd2 в УФ- и видимой областях изучены слабо.

Целью настоящей работы было исследование спектральных характеристик двух центров Nd<sup>3+</sup> в кристаллах Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> в области 190–1100 нм путем изменения соотношения Nd1/Nd2 под действием восстановительной термообработки и облучения  $\gamma$ -лучами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd<sup>3+</sup> были выращены методом Чохральского с индукционным нагревом, с использованием иридиевых тиглей в инертной атмосфере. Исходными материалами для роста кристаллов служили оксиды Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и SiO<sub>2</sub> чистотой не хуже 99.99%, взятые в стехиометрическом соотношении. Концентрация неодима в кристаллах составляла примерно 3 мол. %. Для исследования были использованы полированные до оптического качества образцы с размерами 10 × 10 × 0.5 мм.

Кристаллы отжигались в восстановительной среде с использованием порошкообразного графита при 700 и 800°C в течение 1–10 ч. Образцы облучались гамма-лучами до дозы 10<sup>8</sup> рад.

**Таблица 1.** Штарковское расщепление термов  $\text{Nd}^{3+}$  в кристаллах  $(\text{Sc}, \text{Lu}, \text{Y})_2\text{SiO}_5$  [8]

Терм	$\nu, \text{cm}^{-1}$	
	тип 1	тип 2
${}^4F_{3/2}$	11 500	11 500
	11 325	11 311
${}^4I_{11/2}$	2288	2274
	2190	2176
	2162	2148
	2051	2055
	1988	2001
	1949	1951
${}^4I_{9/2}$	472	472
	357	354
	229	216
	88	66
	0	0

Спектроскопические характеристики образцов изучали абсорбционным методом. Спектры оптического поглощения (ОП) измеряли на спектрофотометре “Лямбда 35” фирмы Перкин Элмер в диапазоне от 190 до 1100 нм. Все измерения проводились при температуре 300 К.

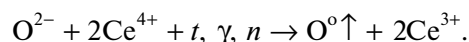
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а приведены спектры поглощения исходного и  $\gamma$ -облученного дозами  $10^6$  и  $10^8$  рад кристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Nd}^{3+}$ . После облучения кристаллов гамма-лучами в спектрах ОП происходят некоторые изменения. В начале облучения, примерно до дозы  $\sim 10^6$  рад, происходит рост интенсивностей всех групп полос поглощения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  (рис. 1а, кривая 2). При дальнейшем повышении дозы  $\gamma$ -облучения происходит перераспределение интенсивностей линий поглощения внутри определенных групп линий (рис. 1а, кривая 3). Эти перераспределения отчетливо видны на разностных спектрах поглощения кристаллов, облученных различными дозами  $\gamma$ -квантов (рис. 1б). С увеличением дозы облучения наблюдаемый эффект усиливается. Аналогичное явление

наблюдается и в спектрах термообработанных в восстановительных условиях образцов (рис. 2).

Известно, что при высокотемпературном отжиге в оксидных кристаллах в восстановительных условиях ионы кислорода могут диффундировать на поверхность кристалла, образуя в его объеме анионные вакансии [9]. Для кислорода выгодно оставлять свои электроны в этих вакансиях, при этом образуются  $F^-$  или  $F^+$ -центры. Кроме того, в легированных активаторами переменной валентности образцах электроны могут также захватываться на активаторах, уменьшая их валентность [10, 11].

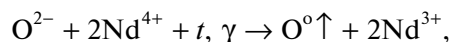
Ранее было показано [12, 13], что в процессах восстановительной термообработки (при температурах выше  $600^\circ\text{C}$ ), облучении нейтронами и гамма-лучами в кристаллах  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  (LSO: $\text{Ce}^{3+}$ ) сначала происходят образование анионных вакансий в кремний-кислородных тетраэдрах и превращение ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{Ce}^{3+}$ :



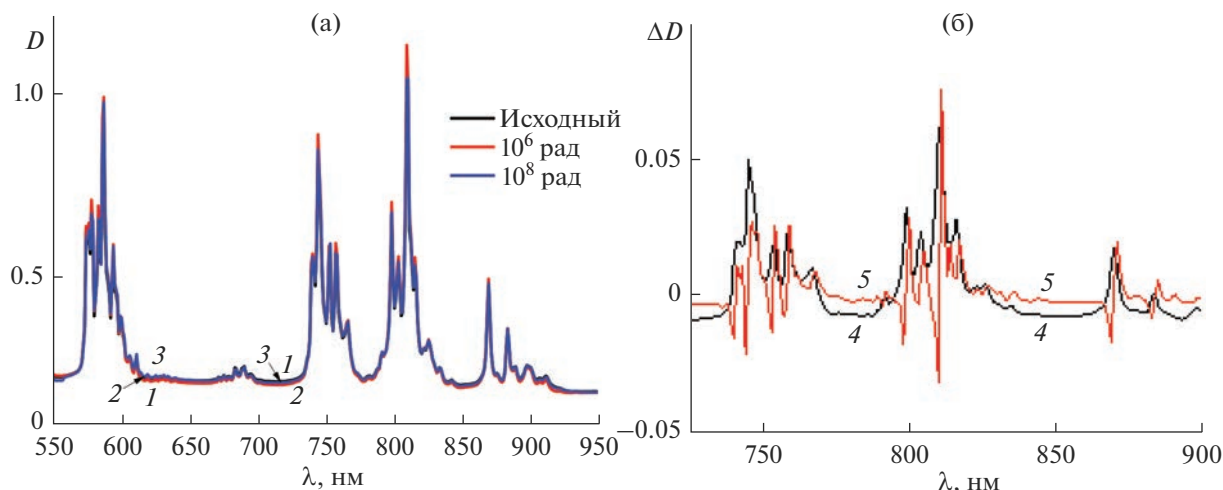
Повышение температуры обработки, а также дозы облучения приводит к переходу ионов  $\text{Ce}^{3+}$  из 7-координированного состояния в 6-координированное, что обуславливает изменение координационного окружения части ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , уменьшение количества Ce1-центров и увеличение Ce2-центров. Это показало, что в условиях выращивания исследованных образцов YSO: $\text{Ce}^{3+}$  и LSO: $\text{Ce}^{3+}$  часть активаторов церия находилась в состоянии  $\text{Ce}^{4+}$  [12, 13].

Авторы [14] теоретически вычислили энергию образования изолированных точечных дефектов: пяти различных кислородных вакансий, обозначенных как  $\text{O}_1, \text{O}_2, \text{O}_3, \text{O}_4$  и  $\text{O}_5$ , расположенных в различных кристаллографических положениях в кристаллах  $\text{R}_2\text{SiO}_5$  (R – атомы Y или других редкоземельных элементов). Расчеты показали, что для образования вакансий кислорода, находящихся в кристаллографическом положении  $\text{O}_3$  в тетраэдрах  $[\text{SiO}_4]$ , требуется наименьшая энергия. Поэтому вакансии кислорода  $\text{O}_3$  являются наиболее стабильными в структуре кристаллов оксиортосиликатов  $\text{R}_2\text{SiO}_5$ , в т.ч. и  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ , что согласуется с выводами работ [12, 13].

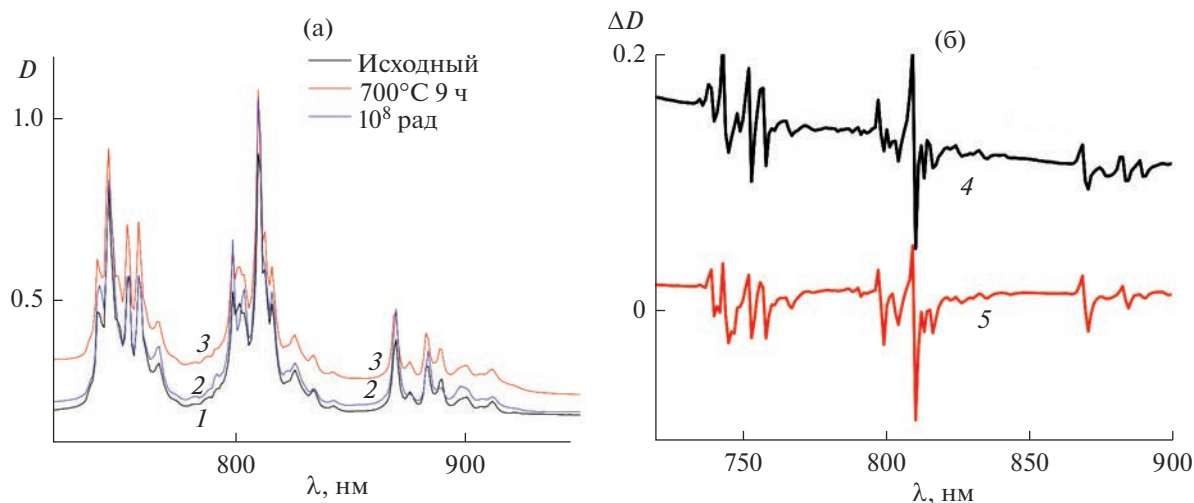
Можно предполагать, что аналогичные условия выполняются и для кристаллов  $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Nd}$ . Увеличение интенсивности поглощения ионов  $\text{Nd}^{3+}$  при низких дозах  $\gamma$ -облучения или при низких температурах обработки можно объяснить следующей реакцией:







**Рис. 1.** Спектры поглощения кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd – исходного (1) и гамма-облученного дозами 10<sup>6</sup> (2) и 10<sup>8</sup> рад (3) (а); разностные спектры поглощения гамма-облученного дозой 10<sup>6</sup> рад и исходного образцов (4), гамма-облученного дозой 10<sup>8</sup> рад и исходного (5) (б).



**Рис. 2.** Спектры поглощения кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd – исходного (1), термообработанного при температуре 700°C 9 ч (2), гамма-облученного дозой 10<sup>8</sup> рад (3) (а); разностные спектры термообработанного при температуре 700°C 9 ч и исходного образцов (4), гамма-облученного дозой 10<sup>8</sup> рад и исходного (5) (б).

т.к. при соответствующих условиях выращивания образцов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Nd часть активаторов неодима может находиться в состоянии Nd<sup>4+</sup> [15]. При облучении кристаллов большими дозами, а также при увеличении времени или температуры обработки происходит координационный переход Nd1 → Nd2.

Исходя из того, что при термообработке и γ-облучении уменьшается количество семикоординированных ионов неодима (Nd1-центров) и

увеличивается число шестикоординированных (Nd2-центров), линии, интенсивности которых уменьшаются на рис. 2б, отнесены к Nd2-центрам, а линии с увеличивающимися интенсивностями – к Nd1 (табл. 2). Следует отметить, что определенные нами значения длин волн линий поглощения Nd1-центров, расположенных при 883 нм (11325 см<sup>-1</sup>) и 869.57 нм (11500 см<sup>-1</sup>), а также Nd2 центров при 884.5 нм (11311 см<sup>-1</sup>), обусловленных переходами на термы <sup>4</sup>F<sub>3/2</sub>, хорошо согла-

**Таблица 2.** Штарковское расщепление термов  $Nd^{3+}$  в кристаллах  $Y_2SiO_5$ 

Термы	$\nu, \text{см}^{-1}$		Термы	$\nu, \text{см}^{-1}$	
	тип 1	тип 2		тип 1	тип 2
${}^2P_{1/2} + {}^2D_{5/2}$	23149.75	23093.62	${}^4F_{9/2}$	14816.35	14773.23
	23037.75	22987.44		14748.82	—
	22932.62	—		14727.32	—
${}^2G_{11/2} + {}^2G_{9/2} + {}^7D_{3/2} + {}^2K_{15/2}$	21140.75	21097.04		14618.38	14597.47
	21053.51	—		14576.4	14558.58
	21009.72	20966.55	14534.88	14513.99	
	20917.43	20874.64	14493.38	14469.68	
	20795.2	20746.88	${}^4F_{7/2} + {}^2S_{3/2}$	13586.03	13567.96
	20709.07	—		13531.98	—
${}^4G_{7/2} + {}^2G_{9/2} + {}^2K_{13/2}$	—	19380.22		13513.87	13493.27
	19343.48	19301.66		13439.77	13403.92
	19233.72	—		13351.13	13333.51
	18977.13	18941.54		13281.44	13261.54
	18901.44	18866.14	13212.3	—	
	18831.32	18762.07	13192.61	13175.4	
	18727.29	—	13057.89	13021.17	
	18692.63	18653.58	${}^4F_{5/2} + {}^2H_{9/2}$	12530.38	12502.65
	18585.28	—		12484.08	12467.58
	18556.31	18517.48		—	12421.89
${}^4G_{5/2} + {}^2G_{7/2} + {}^2H_{11/2}$	17388.58	17334.32		12346.44	12331.52
	17273.84	17240.19	12301.63	12286.82	
	17180.35	17153.83	12269.03	—	
	17120.64	17094.3	12254.15	12239.3	
	17035.48	17002.75	${}^4F_{3/2}$	11499.93	11493.32
	—	16976.77		11428.57	—
	16918.75	16893.03		11325.02	11311.57
	16835.58	16803.61		11247.58	11234.06
	16752.94	16721.56		—	—
	16690.03	—		—	—
	16609.08	16584.29	—	—	

суются значениями длин волн для этих переходов, определенными в работе [8] (см. табл. 1 и 2).

ваны линии поглощения, относящиеся к Nd1- и Nd2-центрам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что при низких дозах (до  $\sim 10^6$  рад) гамма-облучения, а также при малых временах восстановительной термической обработки (1 ч при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$ ) кристаллов  $Y_2SiO_5:Nd$  происходит увеличение числа ионов  $Nd^{3+}$ , обусловленное переходом  $Nd^{4+} \rightarrow Nd^{3+}$ , а при высоких дозах  $\gamma$ -облучения, а также при высокотемпературной обработке в восстановительной среде реализуется координационное превращение Nd1  $\rightarrow$  Nd2. Идентифициро-

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багдасаров Х.С., Каминский А.А., Кеворков А.М., Прохоров А.М., Саркисов С.Э., Тевосян Т.А. Лазерные свойства кристалла  $Y_2SiO_5-Nd^{3+}$  при излучении на переходах  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$  and  ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$  // Докл. Академии наук. 1973. Т. 212. № 6. С. 1326–1327.
2. Arsenev P.A., Raiskaya L.N., Sviridovaya R.K. Spectral Properties of Neodymium Ions in the Lattice of  $Y_2SiO_5$  Crystals // Phys. Status Solidi A. 1972. V. 13. № 1. P. K45–K47.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210130147>
3. Suzuki H., Tombrello T.A., Melcher C.L., Schweitzer J.S. UV and Gamma-ray Excited Luminescence of Cerium-Doped Rare-Earth Oxyorthosilicates // Nucl. In-

- strum. Methods Phys. Res., Sect. A. 1992. V. 320. № 1–2. P. 263–272.  
[https://doi.org/10.1016/0168-9002\(92\)90784-2](https://doi.org/10.1016/0168-9002(92)90784-2)
4. Нуритдинов И., Сайдахмедов К.Х., Эсанов З.У. Влияние термической обработки и облучения  $\gamma$ -лучами на оптические свойства кристаллов силиката гадолиния (GSO) // Узб. физ. журн. 2014. Т. 16. № 3. С. 225–230.
  5. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Влияние ионизирующего излучения на локальное окружение цериевых центров свечения в кристаллах Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 10. С. 1102–1106.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21100092>
  6. Felsche J. The Crystal Chemistry of the Rare-Earth Silicates // Struct. Bonding. 1973. V. 13. P. 99–197.  
[https://doi.org/10.1007/3-540-06125-8\\_3](https://doi.org/10.1007/3-540-06125-8_3)
  7. Brandle C.D., Valentino A.J., Berkstresser G.W. Czochralski Growth of Rare-Earth Orthosilicates (Ln<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) // J. Cryst. Growth. 1986. V. 79. № 1–3. P. 308–315.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(86\)90454-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90454-9)
  8. Ткачук А.М., Пржевуцкий А.К., Морозова Л.Т. и др. Оптические центры Nd в кристаллах силикатов лютеция, иттрия и скандия, их спонтанное и вынужденное излучение // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. № 2. С. 288–296.
  9. Pang H., Zhao G., Su L., Jie M., He X., Hu J. Effect of Annealing and Gamma Irradiation on Undoped and Eu<sup>3+</sup>-Doped Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Single Crystals // J. Cryst. Growth. 2006. V. 286. № 1. P. 126–130.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.09.049>
  10. Vakhidov Sh.A., Nuritdinov I., Ikramov G.I. Radiation Effects in Multiphase Heterogeneous Dielectrics. Tashkent: Fan, 1988. P. 250.
  11. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Исламов А.Х. Структурные дефекты кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, наведенные нейтронным облучением // Узб. физ. журн. 2016. Т. 18. № 4. С. 264–268.
  12. Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. О структуре люминесцирующих центров в кристаллах Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce // Ядерная физика и инжиниринг. 2017. Т. 8. № 5. С. 419–424.  
<https://doi.org/10.1134/S2079562917050116>
  13. Ашуров М.Х., Нуритдинов И., Эсанов З.У., Саидахмедов К.Х. Влияние восстановительной термообработки на спектрально-люминесцентные свойства кристаллов Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>:Ce // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 8. С. 865–869.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19080025>
  14. Fan Y. et al. Theoretical Investigation of Formation and Diffusion Mechanisms for Point Defects in Ytterbium and Lutetium Silicates // J. Am. Ceram. Soc. 2022. V. 105. № 1. P. 653–667.  
<https://doi.org/10.1111/jace.18069>
  15. Хромушин И.В., Аксенова Т.И., Байков Ю.М. Особенности термодесорбции кислорода и воды из церата бария, допированного неодимом, самарием и гадолинием // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 6. С. 727–730.  
<https://doi.org/10.7868/S0424857017060123>

УДК 546.776

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНОФОРА $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ШЕЕЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2023 г. Н. М. Кожевникова\*

Байкальский институт природопользования СО Российской академии наук,  
ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

\*e-mail: nicas@binm.ru

Поступила в редакцию 03.10.2022 г.

После доработки 18.01.2023 г.

Принята к публикации 25.01.2023 г.

Изучены фазовые отношения в субсолидусной области системы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  по разрезам методами рентгенографического и дифференциального термического анализов, проведена триангуляция системы. Синтезирован тройной молибдат  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , который кристаллизуется в моноклинной шеелитоподобной структуре (пр.гр.  $P2_1/n$ ). Легированием ионами  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$   $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  получен ап-конверсионный люминофор, обладающий антистоксовой люминесценцией в области 400–700 нм при возбуждении ИК-излучением ( $\lambda_{\text{возб}} = 977$  нм). Синтезированный люминофор исследован методами рентгенографии, дифференциального термического анализа и колебательной спектроскопии, изучены его спектрально-люминесцентные характеристики.

**Ключевые слова:** система, фазовые равновесия, тройной молибдат, люминофор  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ , ап-конверсионная люминесценция ионы эрбия и иттербия

DOI: 10.31857/S0002337X23050081, EDN: ANSLBA

### ВВЕДЕНИЕ

Молибдаты и вольфраматы, содержащие щелочноземельные и редкоземельные элементы, структуры которых производны от шеелита, обладая низким коэффициентом термического расширения, высокой химической и термической устойчивостью, находят широкое применение в таких областях, как квантовая электроника, волоконная оптика, люминофоры, лазерные устройства, ап-конверсионные материалы, преобразующие излучение с низкой энергией в излучение с более высокой энергией [1–3].

Поиск перспективных соединений и создание на их основе полифункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ- и антистоксовой люминесценцией при ИК-возбуждении, являются актуальной задачей для материаловедения. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является легирование их ионами  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [4–19].

Обширность поля кристаллизации индивидуальных соединений и твердых растворов с шеелитоподобной структурой определяется возможностью изо- и гетеровалентных замещений щелоч-

ноземельных элементов катионами различной природы и размеров, которые заселяют кристаллографические позиции каркаса структуры и ее полости. Широкий изоморфизм катионов различной природы приводит к дисбалансу зарядов в структуре шеелита вследствие геометрических особенностей расположения ближайших полиэдров, возникновению локальных и кооперативных искажений и позволяет регулировать оптические свойства фаз. Такие особенности строения шеелитоподобных молибдатов определяют перспективы их использования в качестве люминесцентных и лазерных материалов, химических сенсоров, ап-конверсионных материалов, что определяет интенсивные теоретические и экспериментальные исследования этой группы неорганических соединений [1–3, 9, 16, 17].

Среди тройных молибдатов, содержащих щелочноземельные и редкоземельные элементы, известны ряды кальциевых, стронциевых соединений  $\text{M}(\text{Ca})\text{SrLn}(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Y}, \text{Lu}$ ) [8, 16]. Возможность других комбинаций катионов металлов не была проанализирована.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в субсолидусной области системы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--BaMoO}_4\text{--Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , синтез ап-конверсионного люминофора на основе тройного

молибдата  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  с шеелито-подобной структурой и изучение его люминесцентных и физико-химических свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными компонентами для изучения фазообразования в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{—BaMoO}_4\text{—Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  служили предварительно полученные твердофазным способом  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{BaMoO}_4$ ,  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  из карбонатов  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , триоксида молибдена  $\text{MoO}_3$  квалификации “ч. д. а.”, оксидов гадолия и эрбия (с содержанием основного компонента не менее 99.99%). Соединения  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  прокаливали в течение 10 ч при  $400^\circ\text{C}$ , оксиды редкоземельных элементов — в интервале температур  $400\text{—}700^\circ\text{C}$ . Синтез  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  проводили из реакционной смеси молибдатов цезия, бария и гадолия  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4 + 2\text{BaMoO}_4 + \text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ , которую прокаливали в интервале температур  $500\text{—}850^\circ\text{C}$  с многократной промежуточной гомогенизацией через каждые 20–30 ч. Время прокаливания при каждой температуре составляло 80–120 ч. После обжига образцы медленно охлаждали вместе с печью. Неравновесные образцы отжигали дополнительно, равновесие считали достигнутым, если фазовый состав образцов оставался неизменным при двух последовательных отжигах. Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Дифрактограммы рассчитывали с использованием программ “Рентген”.

ИК- и КР-спектры поликристаллических образцов  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  зарегистрированы на спектрометрах Bruker FT-IR и Specord M-80 с использованием для возбуждения лазера с излучением в ближней ИК-области 1.06 мкм (геометрия обратного рассеяния, разрешение  $3\text{—}5\text{ см}^{-1}$ ). Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле на полиэтиленовой подложке и таблеток с KBr. Для приготовления изотопозамещенных по молибдену образцов использовали оксиды  $^{92}\text{MoO}_3$  и  $^{100}\text{MoO}_3$  с содержанием основного изотопа не менее 95%.

Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе ОД-103 фирмы МОМ (Венгрия), скорость подъема температуры  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ , навеска 0.3–0.4 г.

Для введения различных концентраций ионов активаторов оксид гадолия в  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  эквимольно заменяли на оксиды эрбия и иттербия. Таким способом были получены образцы люминофора, содержащие 1–6 мол. %  $\text{Er}_2\text{O}_3$  и 1–9 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Спектры люминесценции образцов люминофора с различной концентрацией ионов эрбия и иттербия —  $\text{CsBaGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$ ,

$\text{CsBaGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$  — измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs-лазерный диод с  $\lambda_{\text{возб}} = 977\text{ нм}$  ( $0.5\text{ Вт}/\text{см}^2$ ). Схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $\text{Yb}^{3+}\text{—Er}^{3+}$  представлена в работе [20]. Энергетический выход ап-конверсионной люминесценции измерен в видимом диапазоне спектра с помощью интегрирующей сферы. Возбуждающее излучение вводилось внутрь сферы и фокусировалось на образце (размер пятна  $1\text{ см}^2$ ). Приемником излучения являлся кремниевый фотодатчик TSL237 с диапазоном чувствительности 300–1100 нм. Интенсивность возбуждающего пучка измерялась с помощью как сферы, так и термпарного измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2М. Интенсивность ап-конверсии измеряли через фильтр СЗС25, отсекающий инфракрасное излучение лазера 977 нм. Преобразование показаний TSL237 в мощность осуществлялось с помощью лазера 536 нм через ослабляющий фильтр НС13 с измеренной мощностью. Энергетический выход люминофора определялся как отношение излученной мощности к поглощенной ( $P_{\text{em}}/P_{\text{abs}}$ ). Поглощенную мощность рассчитывали как разницу между рассеянием от стандартного образца, не содержащего легирующих ионов, и от исследуемого образца. Время жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  определяли в люминофоре с максимальным значением  $B_{\text{en}} = 0.39\%$  при переходах между уровнями  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  и  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (зеленая область спектра) и  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (красная область спектра) с использованием интегрирующей сферы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{—BaMoO}_4\text{—Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  изучали методом перекрещивающихся разрезов в области  $500\text{—}850^\circ\text{C}$ . Исследование системы проводили в две стадии. Первоначально изучали фазовый состав точек пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, образующихся в ограничивающихся двойных системах. В ограничивающихся двойных системах  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{—Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{—BaMoO}_4$  и  $\text{BaMoO}_4\text{—Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  в исследуемом интервале температур образуются соединения состава 1 : 1. Двойные молибдаты  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  и  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$  характеризуются наличием узкой области гомогенности (не более 2 мол. %), для  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  область гомогенности составляет ~ 10 мол. %. Двойной молибдат  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ , изоструктурный  $\text{CsPr}(\text{MoO}_4)_2$  и кристаллизующийся в ромбической сингонии, плавится инконгруэнтно при температуре  $1100^\circ\text{C}$ .

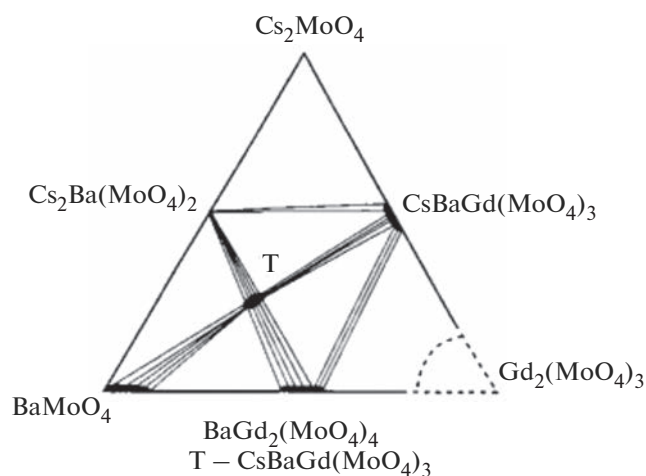


Рис. 1. Фазовые отношения в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{BaMoO}_4$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  при  $800^\circ\text{C}$ .

В системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{BaMoO}_4$  получено соединение  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$  со структурой пальмиерита (структурный тип  $\text{K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ ), температура плавления которого  $910^\circ\text{C}$ .  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  кристаллизуется в моноклинной сингонии и плавится конгруэнтно при  $1020^\circ\text{C}$  [1, 9].

Анализ фазового состава образцов, соответствующих точкам пересечения разрезов, исходящих из средних и двойных молибдатов, показал, что в интервале температур  $650$ – $700^\circ\text{C}$  появляются малоинтенсивные рефлексы новой фазы – тройного молибдата  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ . С увеличением температуры до  $750$ – $800^\circ\text{C}$  скорость взаимодействия возрастает, при  $850^\circ\text{C}$   $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  получен в однофазном состоянии (время прокаливания 120 ч). На основании данных РФА и ДТА отожженных и закаленных образцов установлено, что фазовые соотношения в системе  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{BaMoO}_4$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  при  $850^\circ\text{C}$  характеризуются шестью разрезами:  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{BaMoO}_4$ – $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ – $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  (рис. 1). Дальнейшее повышение температуры выше  $900^\circ\text{C}$  нецелесообразно, т.к. при  $910^\circ\text{C}$   $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$  начинает распадаться по перитектической реакции [1, 9].

Рентгенографическое исследование  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  показало, что тройной молибдат  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  имеет шеелитоподобную структуру с моноклинным искажением (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 9$ ) и проявляет большое сходство в расположении наиболее интенсивных линий на рентгенограмме с  $\alpha$ - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ , что свидетельствует об общности структурных мотивов тройного и двойного молибдатов. Для сравнения на рис. 2

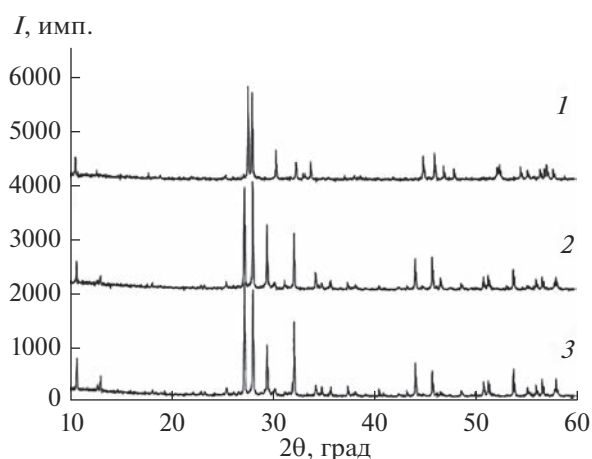


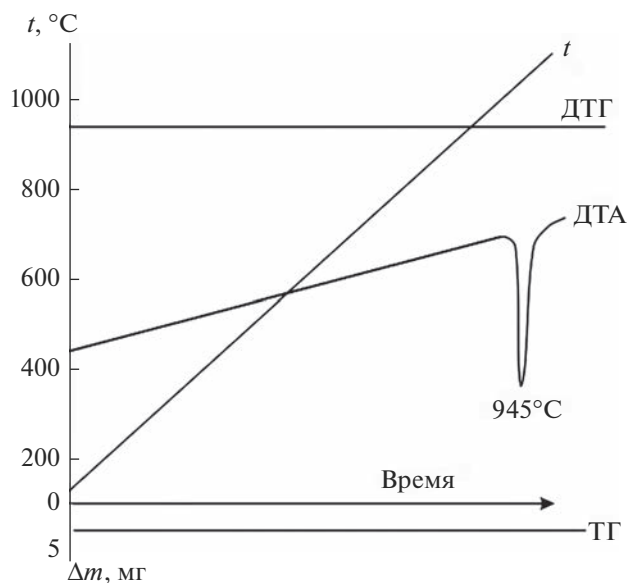
Рис. 2. Рентгенограммы  $\alpha$ - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  (1),  $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$  (2),  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  (3).

приведены рентгенограммы  $\alpha$ - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$ ,  $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ . Рентгенограммы  $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$  и  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  проиндексированы в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 9$ ). Соединения изоструктурны между собой, а также двойному молибдату  $\alpha$ - $\text{KSm}(\text{MoO}_4)_2$  и принадлежат к структурному типу моноклинно искаженного шеелита. Рентгенограмма  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  проиндексирована с параметрами элементарной ячейки  $a = 11.076(4)$ ,  $b = 11.873(3)$ ,  $c = 15.911(2)$  Å,  $\beta = 86.71^\circ$ . Структура  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  может рассматриваться как продукт гетероэвалентного замещения щелочноземельного элемента в структуре шеелита по схеме:  $2\text{Ba} = \text{Cs}^+ + \text{Gd}^{3+}$ .

Тройной молибдат  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  плавится инконгруэнтно при  $945^\circ\text{C}$  не претерпевая полиморфных превращений (рис. 3).

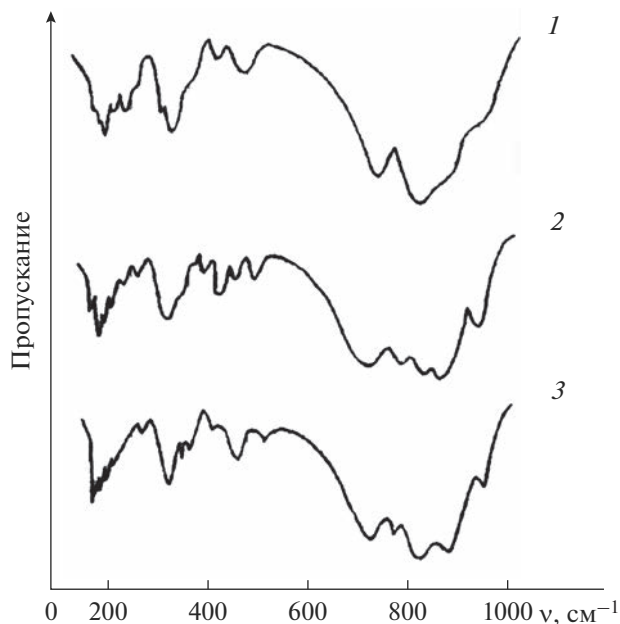
На разрезе  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ – $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  фиксируется незначительная область гомогенности на основе  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$ , растворимость  $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$  в  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  при  $800^\circ\text{C}$  не превышает 3 мол. %. На разрезах с участием тройного молибдата  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  растворимость составляет 6–8 мол. %. В молибдате бария растворятся до 11 мол. %  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , со стороны двойного молибдата  $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$  область гомогенности фиксируется в пределах 12–13 мол. %, в  $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$  растворяется 3–4 мол. %  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ .

ИК- и КР-спектры  $\text{MBaLn}(\text{MoO}_4)_3$  ( $M = \text{Cs}, \text{Rb}$ ;  $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Sm}$ )  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}$  приведены на рис. 4 и в табл. 1. Здесь же даны частоты колебаний  $\text{BaMoO}_4$  и их отнесение к внутренним колебаниям групп  $\text{MoO}_4$  и колебаниям кристаллической решетки (либрационным колебаниям групп  $\text{MoO}_4$ , R и трансляционным колебаниям различных подрешеток кристалла T).


 Рис. 3. Результаты термического анализа  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ .

Представленные данные свидетельствуют о близости колебательных спектров  $\text{BaMoO}_4$  и  $\text{M}(\text{BaLn}(\text{MoO}_4)_3)$ , позволяющей дать удовлетворительную интерпретацию. Имеющиеся различия объяснимы изменениями в межатомных расстояниях и, как следствие, в энергиях связей  $\text{Mo}-\text{O}$  при гетеровалентном изоморфном замещении в катионных позициях. Число измеренных в этой области частот втрое больше, чем в спектре  $\text{BaMoO}_4$ . Увеличение числа полос связано с понижением симметрии групп  $\text{MoO}_4$ , полным снятием вырождения трижды вырожденных колебаний и проявлением резонансного взаимодействия колебаний трансляционно-неэквивалентных групп  $\text{MoO}_4$  [9, 16, 21].

В измеренных спектрах увеличивается число либрационных колебаний  $\text{MoO}_4$ -групп, активных в ИК-спектрах. Их частоты не чувствительны к изотопозамещению по молибдену, практически не меняются по ряду исследованных соединений и близки соответствующим частотам  $\text{BaMoO}_4$ . Число наблюдаемых полос трансляционных колебаний отвечает предполагаемому теории. Соответствующие частоты в ряде случаев испытывают изотопический эффект и претерпевают закономерные изменения в ходе замещения катионов. Полученные данные свидетельствуют о том, что в трансляционных колебаниях  $\text{M}(\text{BaGd}(\text{MoO}_4)_3)$  в равной степени участвуют все катионы. Имеющее место понижение симметрии кристаллической решетки при гетеровалентном замещении катионов в структуре шеелита определяется искажениями молибден-кислородных тетраэдров.


 Рис. 4. ИК-спектры  $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$  (1),  $\text{CsBaSm}(\text{MoO}_4)_3$  (2),  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$  (3).

Образцы люминофора составов  $\text{CsBaGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{CsBaGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$  обладают способностью преобразовывать возбуждающее излучение в видимый свет (рис. 5). Ап-конверсионной люминесценцией принято называть люминесценцию, которая приводит к образованию кванта света с большей энергией, чем энергия кванта возбуждения [14]. Ап-конверсионная люминесценция в редкоземельных ионах возникает как в результате процессов, протекающих внутри одного иона, так и благодаря кооперативным межионным взаимодействиям с суммированием энергии.

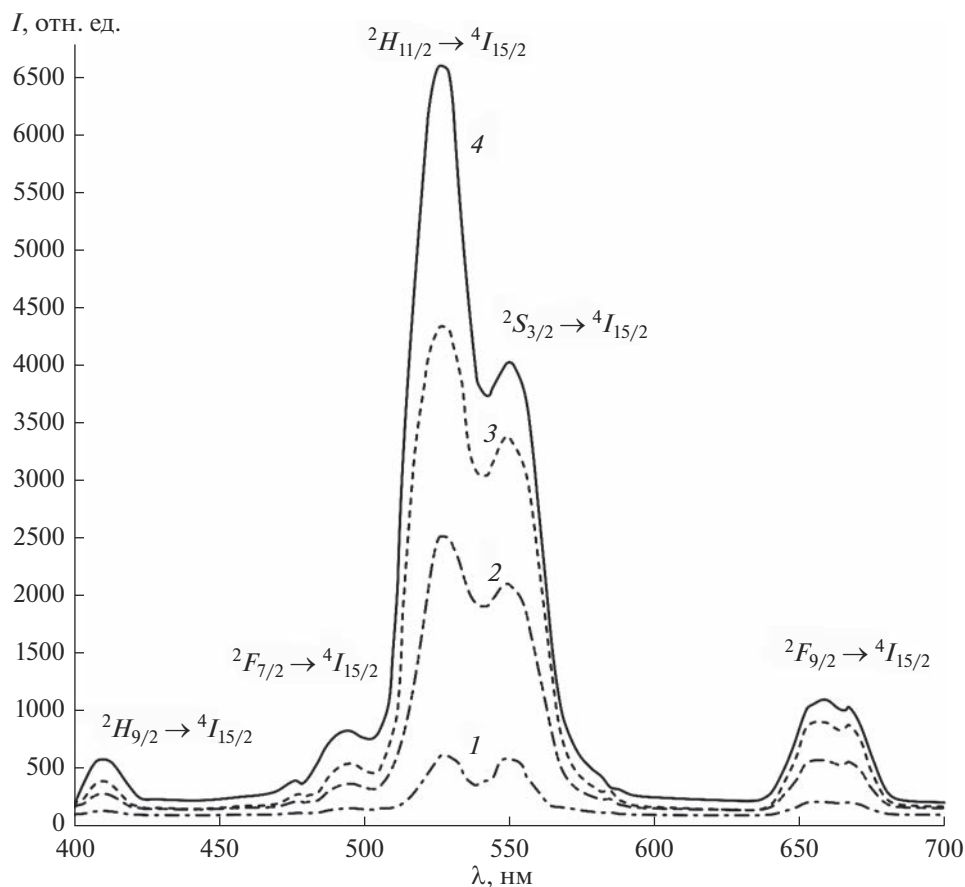
Ионы иттербия-донора обладают высоким эффективным сечением поглощения в ИК-области. Энергетические состояния ионов эрбия акцептора обладают длительным временем жизни, поэтому ион-донор может безызлучательно передать на долгоживущее состояние акцептора сразу несколько поглощенных фотонов, что приведет к увеличению энергии возбужденного метастабильного состояния и, соответственно, уменьшению длины волны люминесценции  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  [9–14, 17, 18].

Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ( $\lambda_{\text{возб}} = 977 \text{ нм}$ ) в спектрах ап-конверсионной люминесценции может быть объяснено следующим образом. После двухстадийного последовательного возбуждения ионов  $\text{Er}^{3+}$  до уровня  $^4F_{7/2}$  в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных уровней



**Таблица 1.** Частоты колебаний в КР- и ИК-спектрах CsBaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, RbBaSm(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CsBaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>, BaMoO<sub>4</sub>

ν, см <sup>-1</sup>										Отнесение
CsBaGd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>				RbBaSm(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>		CsBaGd(MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> : Er <sup>3+</sup> /Yb <sup>3+</sup>		BaMoO <sub>4</sub>		
КР		ИК		КР	ИК	КР	ИК	КР	ИК	
<sup>92</sup> Mo	<sup>100</sup> Mo	<sup>92</sup> Mo	<sup>100</sup> Mo							
946	944			935		935	933	891		ν <sub>1</sub>
929	927	926	924	919	918	915				
886	885			896		895				
869	869			868			854			
840	836	845	840	837	843	842		838	830	ν <sub>3</sub>
823	817			816		813				
804	796			804	801	803		792		
782	768			774	760	771				
756	748			749		748				ν <sub>2</sub>
				736		737	738			
706	705	703	698			705				
					682		686			
					456		474			ν <sub>4</sub>
		427	426		418		430		371	
384	384			385	386	383				
		375	374	366	354	365	372	360		
								346		ν <sub>2</sub>
332	331	329	325		327			325	324	
323	320			322	300	321	320			
		309	305				309	292		
		284	284	286	286	285	285			ν <sub>4</sub>
		262	262							
				229		228	224			
	202				210					
		187	187		189			189		R
										T
203	177			170		170	168			R
	155	157	157	144	146	145	149	143	154	
		138	138		140	139	137	136		
175		132	—	128		129	131			
155		125	125		127	126				R
										R
101	101			105		103		107		
					78	77		79		
										T



**Рис. 5.** Спектры люминесценции образцов люминофора CsBaGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> с разной концентрацией ионов активаторов: CsBaGd<sub>0.97</sub>Er<sub>0.01</sub>Yb<sub>0.02</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (1), CsBaGd<sub>0.95</sub>Er<sub>0.01</sub>Yb<sub>0.04</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (2), CsBaGd<sub>0.90</sub>Er<sub>0.01</sub>Yb<sub>0.09</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3), CsBaGd<sub>0.91</sub>Er<sub>0.01</sub>Yb<sub>0.08</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (4) ( $\lambda_{\text{возб}} = 977$  нм).

${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$ ,  ${}^4I_{9/2}$ , что приводит к ап-конверсионной люминесценции в области 400–700 нм [9–14]. Спектр люминесценции обладает сильной полосой излучения на 525 нм, полосой средней интенсивности на 550 нм в зеленой области и двумя слабыми полосами излучения на 655 нм в красной области спектра. Полосы излучения на 525 и 550 нм в зеленой области спектра соответствуют переходам  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  в ионах Er<sup>3+</sup>, а излучение на 655 нм в красной области спектра связано с переходом  ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Полоса на 490 нм соответствует переходу  ${}^4F_{7/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Полоса излучения на 410 нм обусловлена переходом  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ . Ионы-активаторы Er<sup>3+</sup> являются центрами люминесценции люминофора, а сенсибилизирующее действие ионов Yb<sup>3+</sup> увеличивает интенсивность ап-конверсионной люминесценции благодаря эффективной передаче энергии от Yb<sup>3+</sup> к Er<sup>3+</sup> и из-за более высокого коэффициента поглощения иттербия по сравнению с эрбием. Механизмом возбуждения уровня  ${}^2H_{9/2}$  может быть перенос энергии от возбужденного состоя-

ния Yb<sup>3+</sup> на уровень  ${}^4F_{9/2}$  иона Er<sup>3+</sup>, поскольку разность энергий между уровнями  ${}^4F_{9/2}$  и  ${}^2H_{9/2}$  близка к энергии возбужденного иона иттербия [9–11]. Вследствие низкой населенности уровня  ${}^4F_{9/2}$  наиболее вероятным каналом возбуждения является заселение вышележащих уровней из более заселенного  ${}^4S_{3/2}$ -уровня через перенос энергии от иона Yb<sup>3+</sup> с последующим распадом этих высоко лежащих уровней в  ${}^2H_{9/2}$  [9–14]. При переходе с высоко лежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Более высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов Yb<sup>3+</sup>: Er<sup>3+</sup>, равным 8 : 1 (рис. 5, спектр 3), другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия являются неоптимальными. Высокое содержание ионов иттербия и низкое содержание ионов эрбия способствует повышению интенсивности ап-конверсионной люминесценции, что обусловлено эффективным переносом энергии от иона иттербия к иону эрбия. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на штарковскую структуру основного и возбужденного уровней

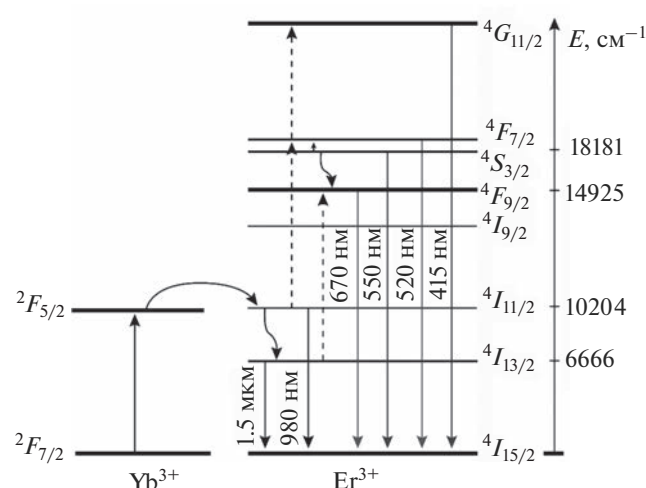


Рис. 6. Схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$  по данным [20].

ионов-активаторов. На рис. 6 представлена схема реализации ап-конверсии в системе ионов  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Er}^{3+}$  по данным [20].

Экспериментальные значения для энергетического выхода ( $B_{en}$ ) составляют: для  $\text{CsBaGd}_{0.97}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.02}(\text{MoO}_4)_3$  – 16%,  $\text{CsBaGd}_{0.95}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.04}(\text{MoO}_4)_3$  – 18%,  $\text{CsBaGd}_{0.91}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.08}(\text{MoO}_4)_3$  – 39%,  $\text{CsBaGd}_{0.90}\text{Er}_{0.01}\text{Yb}_{0.09}(\text{MoO}_4)_3$  – 22%. Времена жизни ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в люминофоре с максимальным значением  $B_{en} = 0.39\%$  при переходах  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  и  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (зеленая область спектра) и  ${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  (красная область спектра) составили  $49 \pm 5$  и  $20 \pm 3$  мкс соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фазовые равновесия в субсолидусной области системы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ – $\text{BaMoO}_4$ – $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  по разрезам в интервале температур 450–800°C. Синтезирован тройной молибдат  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3$ , кристаллизующийся в моноклинной сингонии (пр.гр.  $P2_1/n$ ,  $Z = 9$ ). Проведена триангуляция системы при 800°C. Получен ап-конверсионный люминофор на основе тройного молибдата, активированного ионами эрбия и иттербия  $\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  при различном соотношении концентраций ионов-активаторов. Оптимизировано соотношение концентраций ионов эрбия и иттербия: высокая интенсивность обусловлена отношением концентраций ионов  $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ , равным 8 : 1, другие отношения концентраций ионов иттербия и эрбия являются неоптимальными. Изучены его люминесцентные и физико-химические свойства. Люминофор

$\text{CsBaGd}(\text{MoO}_4)_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  может найти применение в лазерах, в преобразователях ИК-излучения в видимое, в цветных дисплеях, в биомедицинской диагностике, в оптической связи.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0008).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН и ЦКП БНЦ СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трунов В.К., Ефремов В.А., Великодный Ю.А. Кристаллохимия и свойства двойных молибдатов и вольфраматов. Л.: Наука, 1986. 173 с.
2. Morozov V., Arakcheeva A., Redkin V., Sinitsyn V.V., Khasanov S., Kudrenko E., Raskina M., Lebedev O., Van Tendeloo G.  $\text{Na}_{2/7}\text{Gd}_{4/7}\text{MoO}_4$ : A Modulated Scheelite-Type Structure and Conductivity Properties // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 9. P. 5313–5324. <https://doi.org/10.1021/ic300221m>
3. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991. 267 с.
4. Saleta Reig D., Grauel B., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Busko D., Howard Ian A., Richards Bryce S., Resch-Genger U., Kuznetsov S., Turshatov A.A., Würth C. Upconversion Properties of  $\text{SrF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 4093–4101.
5. Madirov E., Konyushkin V., Nakladov A.N., Fedorov P., Bergfeldt T., Busko D., Howard I., Richards B., Kuznetsov S., Turshatov A. An Up-Conversion Lumiphore with High Quantum Yield and Brightness Based on  $\text{BaF}_2:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  Single Crystals // J. Mater. Chem. C. 2021. V. 9. P. 3493–3503.
6. Kaiser M., Würth C., Kraft M., Hyppänen I., Soukka T., Resch-Genger U. Power-Dependent Quantum Yield of  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  Nano- and Micrometer-Sized Particles – Measurements and Simulations // Nanoscale. 2017. V. 9. № 28. P. 10051–10058.
7. Etchart I., Hernandez I., Huignard A., Berard M., Gillin W.P., Curry R.J., Cheetham A.K. Efficient Oxide Phosphors for Light Upconversion; Green Emission from  $\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  CO-DOPED  $\text{Ln}_2\text{BaZnO}_5$  ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Gd}$ ) // J. Mater. Chem. C. 2010. V. 29. P. 3989–3994.
8. Pokhrel M., Kumar G.A., Sardar D.K. Highly Efficient Nir to Nir and Vis Upconversion In  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  Doped In  $\text{M}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Gd}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Y}$ ) // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. № 38. P. 11595–11606.
9. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
10. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. Состояние и перспективы разработок антистоксовых люминофоров для визуализации ИК-излучения

- ний в области 0.8–1.3 мкм // Неорган. материалы. 1993. Т. 29. № 10. С. 1322–1325.
11. *Овсянкин В.В., Феофилов П.П.* Кооперативная сенсibilизация люминесценции в кристаллах, активированных редкоземельными ионами // Письма в ЖЭТФ. 1966. Т. 4. Вып. 11. С. 471–474.
  12. *Kuznetsov S., Ermakova Y., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I., Richards B., Turshatov A.* Up-Conversion Quantum Yields of SrF<sub>2</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> Sub-Micron Particles Prepared by Precipitation in Water Solution // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598–604.
  13. *Озель Ф.Е.* Материалы и устройства, использующие антистоксовое люминофоры с переносом энергии // ТИИЭР. 1973. Т. 61. № 6. С. 87–120.
  14. *Auzel F.* Upconversion and Anti-Stokes Processes with F and D Ions in Solids // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 1. P. 139–173.
  15. *Lyapin A., Ermakov A., Kuznetsov S., Gushchin S., Ryabochkina P., Konyushkin V., Nakladov A., Fedorov P.* Upconversion Luminescence of CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub>-ErF<sub>3</sub> Single Crystals Upon 1.5 μm Laser Excitation // J. Phys.: Conf. Ser. 2019. V. 1410. P. 012086. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012086>
  16. *Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В.* Антистоксовое преобразование излучения в люминофорах с редкоземельными ионами // Тр. ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4–65.
  17. *Kozhevnikova N.M., Korsun V.P., Mursakhanova I.I., Mokhosoev M.V.* Luminescence Materials Based on Re Molybdates // J. Rare Earth. 1991. V. 2. P. 845–849.
  18. *Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Бартту К., Беналлул П.* Инфракрасная люминесценция соединений Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 8. С. 963–968.
  19. *Грузинцев А.Н.* Антистоксовая люминесценция Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 64–69. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14010084>
  20. *Кузнецова Ю.О.* Передача электронного возбуждения в ап-конверсионных наночастицах, содержащих редкоземельные ионы // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2013. Т. 15. № 4. С. 112–115.
  21. *Петров К.И., Полозникова М.Э., Шарипов Х.Т., Фомичёв В.В.* Колебательные спектры молибдатов и вольфраматов. Ташкент: ФАН, 1990. 135 с.

УДК 54-145.2

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ ЭМИССИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2023 г. Д. М. Кузнецов<sup>1, 2</sup>, В. Л. Гапонов<sup>1</sup>, Н. П. Шабельская<sup>2</sup> \*

<sup>1</sup>Донской государственный технический университет,  
пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону, Ростовская обл., 344000 Россия

<sup>2</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,  
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская обл., 346428 Россия

\*e-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 06.02.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

В работе рассмотрена возможность использования метода акустической эмиссии (АЭ) для изучения процессов сольватации, проходящих в водной среде. В частности, показано, что в процессе растворения различных солей параметры акустической эмиссии определяются химическим составом соли. Полученные данные позволяют спрогнозировать сферу применения метода АЭ для изучения процесса растворения солей.

**Ключевые слова:** акустическая эмиссия, растворение неорганических солей, методы исследования процесса растворения, кристаллические соли, кристаллогидраты

**DOI:** 10.31857/S0002337X2305010X, **EDN:** QVKHMK

### ВВЕДЕНИЕ

Явление сольватации представляет собой сложный процесс, включающий, с одной стороны, взаимодействие растворенного вещества с растворителем, а с другой – процесс взаимодействия молекул растворителя друг с другом. В качестве наиболее значимых проявлений эффектов сольватации необходимо отметить варьирование термодинамических свойств всех компонентов системы, происходящее при изменении фазового состояния (переходе растворяемых веществ в раствор). В то же время описание термодинамических свойств высококонцентрированных растворов электролитов является одной из наиболее сложных проблем современной химии. Именно этим можно объяснить сложившуюся к настоящему времени ситуацию, когда, несмотря на многолетние теоретические и экспериментальные исследования, отсутствует единая картина структурных и термодинамических свойств водных растворов электролитов, а результаты, полученные различными методами, часто противоречат друг другу. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что задача исследования термодинамических и структурных свойств растворов продолжает оставаться актуальной и на сегодняшний день [1–3].

В этой связи достаточно актуальными с теоретической точки зрения оказываются работы, по-

священные экспериментальному определению процессов растворения ионных соединений. В отличие от статистических моделей сольватации в реальном процессе всегда необходимо учитывать динамику растворения. Создание модели сольватации крайне затруднено вследствие отсутствия комплексных экспериментальных методов, адекватно и всеобъемлюще отражающих физико-химические процессы, имеющие место при разрушении кристаллической структуры вещества, образовании сольватной оболочки, диффузии сольватов в объеме растворителя и т.д. Появление таких экспериментальных методов, позволяющих количественно описать все эти процессы, во многом определило бы также развитие теоретических представлений о механизме и кинетике сольватации.

Большой интерес представляют термодинамические методы, например метод сканирующей калориметрии [4]. Также перспективен для исследования структуры растворов метод магнитного резонанса [5]. Особенно хорошо разработана методика протонного магнитного резонанса, который в первую очередь применяют для исследования состояния водных и электролитных растворов. Для изучения структуры растворителей успешно применяют метод спинного эха [6]. Он отличается от обычного способа наблюдения сигналов ЯМР тем, что радиочастотное электромаг-

**Таблица 1.** Характеристики растворимости и термодинамические параметры некоторых солей и их кристаллогидратов

Соль	$\Delta S_{298}^0$ , Дж/(моль К)	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	$\Delta G_{298}^0$ , кДж/моль
BaCl <sub>2</sub>	126	−844	−796
ZnSO <sub>4</sub>	110.5	−983	−872
MgSO <sub>4</sub>	91.6	−1287	−1173
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	203.3	−1446	−1283
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	388.7	−3078.5	−2563.9
MgSO <sub>4</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	348	−3090	−2635

Примечание.  $\Delta S_{298}^0$  – стандартная мольная энтропия,  $\Delta H_{298}^0$  – стандартная энтальпия,  $\Delta G_{298}^0$  – стандартная мольная энергия Гиббса.

нитное поле воздействует на объект не непрерывно, а импульсами. Достоинством этого метода является то, что он позволяет относительно легко измерить абсолютное значение времен релаксации и изучать самодиффузию в воде и других жидкостях. Результаты изучения структуры растворителей методом магнитного резонанса хорошо согласуются с результатами других методов исследования. Однако ни один из существующих методов исследования не дает полной информации о структуре растворов. Достаточно определенно этот вопрос может быть решен лишь при сочетании результатов различных методов исследования и разработке инструментов, позволяющих получать принципиально новую информацию о состоянии растворов.

В течение ряда лет [7, 8] авторы настоящей работы продвигают идею использования нового метода контроля физико-химических процессов, протекающих в жидких средах, основанного на явлении генерации волн разряжения–уплотнения в ультразвуковом диапазоне частот. Эти волны, воспринимаемые в области частот от 30 до 400 кГц, можно интерпретировать как волны акустической эмиссии (АЭ), сопровождающие процесс сольватации. Строго говоря, АЭ – это излучение упругих волн, возникающее в процессе изменения внутренней структуры материала [9]. Обнаружено это явление в твердых и жидких средах. И если в случае твердых тел АЭ является достаточно изученным явлением, то, в системе жидкость–жидкость изучение акустических эффектов носит спорадический характер. Также не приходится говорить о систематическом исследовании явления АЭ в системе твердое тело–жидкость.

Информативность самого метода АЭ очень высока [10, 11]. Объективность и достоверность

наблюдаемого явления АЭ подтверждена многократными наблюдениями акустических параметров динамики растворения монокристаллов электролитов, а также других физико-химических процессов в жидких средах [9, 12, 13]. В то же время ранее не проводились работы, направленные на получение количественной связи между изменениями экстенсивных термодинамических свойств системы (прежде всего – энергии Гиббса, энтропии и энтальпии) и акустическим откликом системы в ультразвуковом диапазоне частот.

В связи с вышеизложенным основной целью исследования являлось установление корреляции термодинамических параметров (свободной энергии Гиббса, стандартной энтальпии образования, энтропии) с величиной акустического отклика на примере реакций растворения в воде ряда неорганических солей.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подробно методика измерения сигналов АЭ была опубликована в ряде работ [7, 8]. Изучение индуцируемых сигналов АЭ в процессе растворения солей и их кристаллогидратов проводили с применением акустико-эмиссионного комплекса A-Line 32D. Частотный диапазон используемых пьезодатчиков составлял 30–400 кГц. Схема эксперимента представлена на рис. 1.

В табл. 1 представлены характеристики растворимости и термодинамические параметры [14] выбранных солей и их кристаллогидратов.

Взвешенный с точностью до  $\pm 0.0001$  г образец безводной соли или кристаллогидрата в количестве  $1 \times 10^{-3}$  моль помещали в сосуд конической формы с дистиллированной водой. Температура воды составляла  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ . Сосуд был выполнен из материала с низким коэффициентом затухания звука, в данном случае – кварцевого стекла. Сосуд был закреплен в штативе и установлен на пьезодатчик. Коническая форма сосуда необходима для усиления индуцируемого акустического сигнала. Температуру раствора контролировали дистанционно с помощью оптического пирометра марки Raytek.

Основные регистрируемые параметры АЭ: суммарный счет АЭ (total emission)  $N_\Sigma$  (имп.) – число зарегистрированных превышений импульсами АЭ установленного уровня дискриминации (ограничения);

активность АЭ (acoustic emission count rate)  $N$  (имп./с) – отношение суммарного счета АЭ к интервалу времени наблюдения, диапазон изменения 0–1015 имп./с.

Помимо вышеперечисленных параметров АЭ, используемая аппаратура позволяла регистрировать и дополнительные характеристики индуцируемых сигналов, не представленные в списке

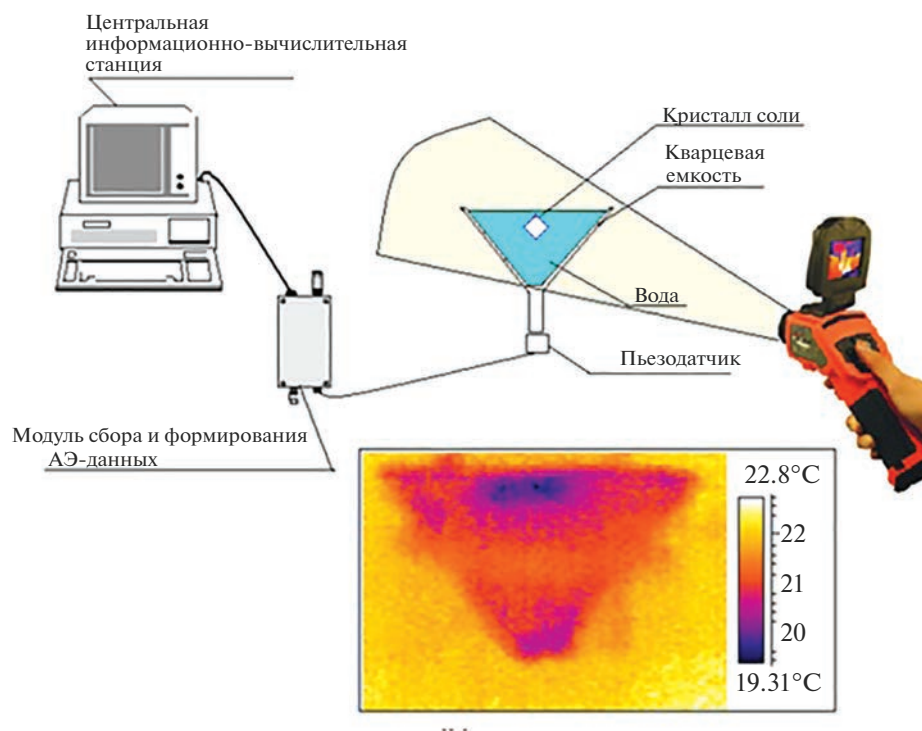


Рис. 1. Общая схема эксперимента по изучению процессов растворения неорганических соединений в воде.

стандартов АЭ по ГОСТ 27655-88. Однако эти понятия и параметры широко используются в специальной научной литературе отечественных и зарубежных авторов. К таковым относятся:

длительность электрического сигнала АЭ (с) – время нахождения огибающей электрического импульса АЭ над порогом ограничения, диапазон изменения  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  с;

энергия электрического сигнала АЭ (MARSE, Measured area of the rectified signal envelope)  $E_c$  (Дж) – измеренная площадь под огибающей электрического сигнала АЭ, диапазон изменения  $10^{-19}$ – $10^{-5}$  Дж.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид полученных результатов измерения параметров АЭ (на примере растворения безводной соли  $\text{BaCl}_2$ ) представлен на рис. 2.

Следует отметить, что чувствительность метода АЭ позволяет идентифицировать процессы растворения кристаллов массой до  $2 \times 10^{-4}$  г. В двух последовательно проведенных экспериментах разница в величине суммарного счета АЭ  $N$  не превышала 1%.

Поскольку при сольватации получается большое количество разнообразных числовых данных, представляло интерес сопоставление различных параметров АЭ и известных термодинамических характеристик избранных солей.

Несмотря на то что растворимости всех солей примерно одинаковы (все выбранные соли относились к классу высоко растворимых веществ, образующих кристаллогидраты), их термодинамические характеристики процесса сольватации существенно различаются. Соответственно, различаются и акустико-эмиссионные параметры процесса растворения (табл. 2).

Так, установлено, что изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta_f G_{298.15}^\circ$  достаточно хорошо коррелирует с суммарным количеством импульсов АЭ в течение всего процесса сольватации. Для исследованных безводных солей величина достоверности этой экспериментально полученной зависимости составляет 0.96:

Таблица 2. Связь суммарного количества импульсов АЭ ( $N_\Sigma$ ) при растворении с энтальпией образования безводной соли ( $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ )

Растворяемое вещество	$N_\Sigma$ , имп.	$\Delta_f H_{298.15}^\circ$ , кДж/моль
$\text{BaCl}_2$	33000	–860.1
$\text{ZnSO}_4$	26000	–981.4
$\text{MgSO}_4$	6400	–1301.4



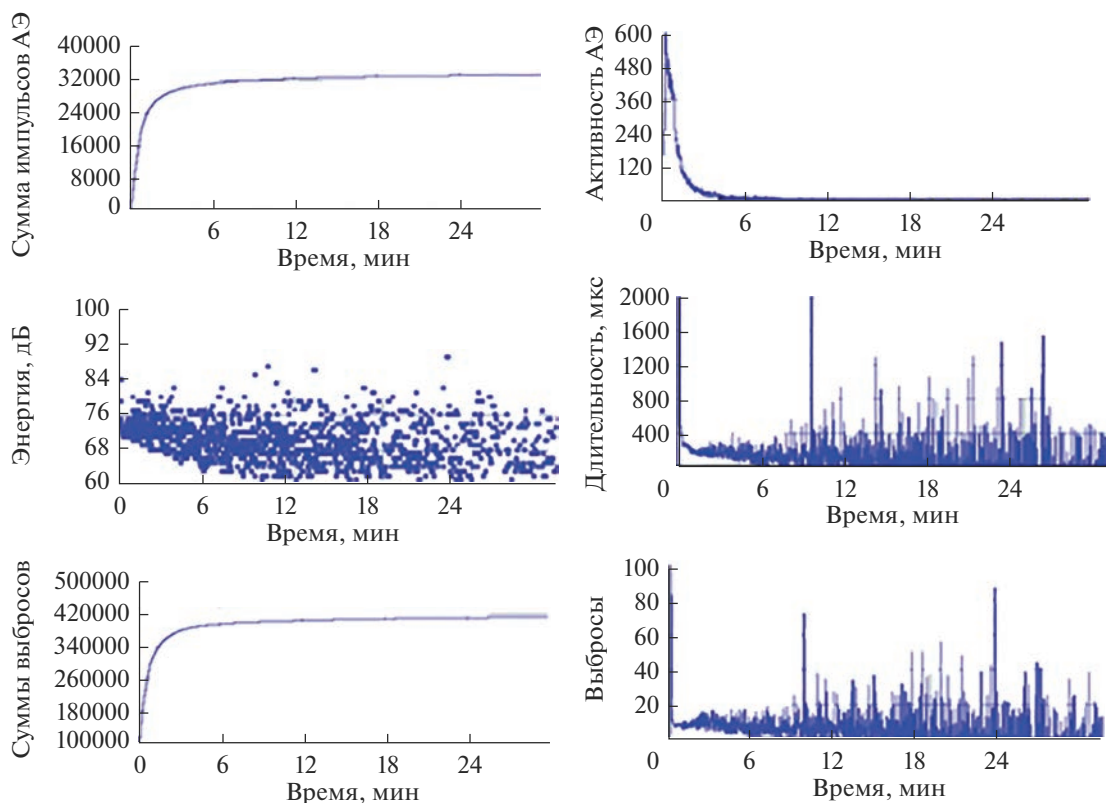


Рис. 2. Общий вид полученных результатов измерения параметров АЭ: суммы импульсов, активность, энергия, длительность, сумма выбросов, выбросы (на примере растворения безводной соли BaCl<sub>2</sub>).

$$\Delta_f G_{298.15}^\circ = 0.0134 N_\Sigma - 1239.4, \quad (1)$$

где  $\Delta_f G_{298.15}^\circ$  – изменение свободной энергии Гиббса, кДж/моль,  $N_\Sigma$  – суммарное количество

импульсов АЭ за весь наблюдаемый период растворения.

Поскольку изменение свободной энергии Гиббса учитывает изменение стандартной энтальпии образования  $H_f^\circ$  и изменение энтропии реакционной системы  $S_{298.15}^\circ$ , следует ожидать и взаимосвязи регистрируемого суммарного количества импульсов АЭ в течение всего процесса сольватации с этими параметрами. Действительно, установлена практически функциональная связь между  $N_\Sigma$  и энтальпией  $H_f^\circ$  (рис. 3 и табл. 2).

Следует предположить, что причина высокой достоверности аппроксимации между параметрами  $N_\Sigma$  и энтальпией образования безводной соли  $H_f^\circ$  связана с самим определением энтальпии образования – это количество теплоты, которое поглощается или выделяется при образовании сложного вещества из простых веществ. При растворении разрушается кристаллическая решетка, на это нужна энергия, следовательно, в системе имеют место локальные участки снижения температуры, что приводит к флуктуациям плотности, а это, в свою очередь, вызывает колебания среды, имеющие гигагерцевые частоты и ничтожную амплитуду, недоступную современным

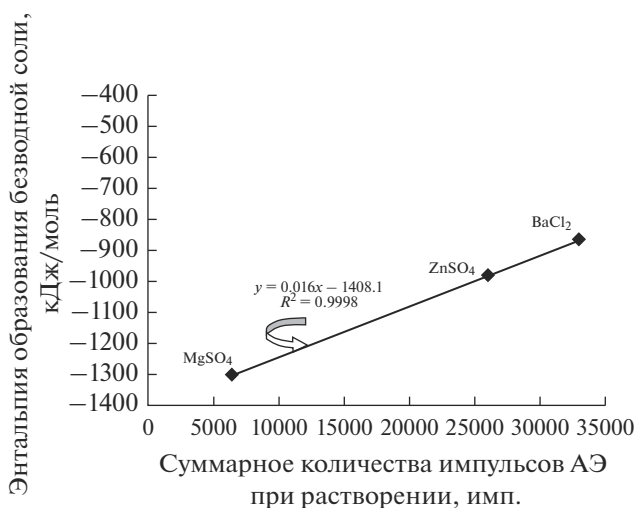


Рис. 3. Связь суммарного количества импульсов АЭ при растворении с энтальпией образования безводной соли.

регистрирующим приборам. Но, в результате наложения волн близкой частоты, суммирующиеся колебания генерируют волны биения уже ультразвукового спектра с амплитудой и энергией, которые способны надежно идентифицировать приборы акустического контроля.

Полученные данные отражают различную природу растворения безводных солей и их кристаллогидратов. При растворении безводных солей ионных электролитов идет разрушение кристаллической решетки, что сопровождается затратой энергии. При растворении кристаллогидратов солей уже нет необходимости затраты энергии на разрушение кристаллической решетки, поэтому их растворение носит экзотермический характер. Соответственно, наблюдается и резкое снижение количества индуцируемых импульсов АЭ (табл. 3). В табл. 3 представлены общепринятые значения стандартной энтальпии растворения для некоторых видов ионных кристаллов и их кристаллогидратов. Здесь же указано зарегистрированное количество сигналов АЭ, сопровождающих процесс сольватации.

Аналогичные изменения отмечены и в ряде других параметров акустического отклика процесса сольватации: максимальная активность АЭ также снижается в несколько раз (табл. 3). Приведенные данные наглядно свидетельствуют о том, что различия параметров АЭ при сольватации ионных соединений и их кристаллогидратов очень велики и метод АЭ с высокой степенью достоверности идентифицирует отличия в термодинамике растворения выбранных солей и их кристаллогидратов.

Одним из наиболее часто используемых параметров АЭ является активность АЭ, характеризующая количество импульсов АЭ в единицу времени (в качестве единицы времени выбрана 1 с). Так, при растворении безводной соли  $\text{BaCl}_2$  активность АЭ меняется с 600 имп/с до единичных значений (рис. 2). При изучении динамики изменения активности АЭ видно, что в интервале от 0 до 6 мин характер кривой резко меняется. Этот интервал соответствует визуально полному растворению образца.

Проведенные эксперименты с кристаллами различных солей одинаковой величины показали, что для каждой соли имеется свой индивидуальный “акустический паспорт” процесса растворения, причем различия наблюдаются не только в величине, продолжительности и числе импульсов, но и в их частотном диапазоне. Эти данные свидетельствуют об индивидуальности каждого из процессов, причем анализ показывает меньшую энергетику процесса растворения кристаллогидратов. Полученные результаты позволяют предположить, что энергетические затраты на ис-

**Таблица 3.** Связь энтальпии растворения ( $\Delta_f H_{298.15}^\circ$ ) и характеристик АЭ (суммарного количества импульсов  $N_\Sigma$ , максимальной активности  $N$ ) при растворении ионных соединений и их кристаллогидратов

Растворяемое вещество	$\Delta_f H_{298.15}^\circ$ , кДж/моль	$N_\Sigma$ , имп.	$N$ , имп./с
$\text{BaCl}_2$	-8.66	33000	600
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	+18.49	4300	81
$\text{MgSO}_4$	-84.94	6400	200
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+16.11	1800	40
$\text{ZnSO}_4$	-77.57	26000	600
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	+17.70	6800	60

пускание акустических сигналов при растворении различных материалов отличаются, что позволяет причислить явление АЭ к перспективным методам исследования химических и физико-химических процессов в жидких средах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе изучения параметров акустического отклика на примере реакций растворения ряда неорганических солей установлено следующее:

параметры акустической эмиссии объективно отражают процессы сольватации реагентов, часть выделяющейся при этом энергии преобразуется в механическую работу сдвига частиц растворителя, что проявляется в образовании акустических сигналов ультразвукового диапазона;

АЭ может быть предложена для использования в качестве высокоинформативного метода исследования химических взаимодействий в жидкой среде.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li Y., Li C., Gao X., Lv H.* Nitazoxanide in Aqueous Co-Solvent Solutions of Isopropanol/DMF/NMP: Solubility, Solvation Thermodynamics and Intermolecular Interactions // *J. Chem. Thermodyn.* 2023. V. 176. № 106928. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106928>
2. *Tayade N.T., Shende A.T., Tirpude M.P.* Zwitterion to Normal Formation of L-Alanine in Water Solvation as an Ultrasonic Impact from Their Gibbs Energy Barrier: Experiment with Different Molarities and DFT Simulation for Few Basis Sets // *Ultrasonics.* 2023. V. 127. № 106847. <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2022.106847>
3. *Плехович А.Д., Ростоккина Е.Е., Комишина М.Е., Балужева К.В., Игнатова К.Ф., Кутыин А.М.* Калорические и волюметрические свойства стеклообразующей системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$  для оптических применений // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58.

- № 7. С. 763–770.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22060094>
4. Денисова Л.Т., Молокеев М.С., Каргин Ю.Ф., Галиахметова Н.А., Белецкий В.В., Денисов В.М. Высоко-температурная теплоемкость и термодинамические свойства германатов  $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$  и  $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$  // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 432–436.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22040030>
  5. Xueting D., Xiaodong Z., Yanjun C., Mei W., Wubiao C., Wenhua H. Application of Compressed Sensing Technology in Two-Dimensional Magnetic Resonance Imaging of the Ankle Joint // Chin. J. Tissue Eng. Res. 2023. V. 27. № 9. P. 1396–1402.
  6. Hooghof J.T., de Vries A.J., Meys T.W.G.M., Dening J., Brouwer R.W., van Raay J.J.A.M. MRI Signal Intensity of anterior Cruciate Ligament Graft after Transtibial Versus Anteromedial Portal Technique (TRANSIG): A Randomised Controlled Clinical Trial // Knee. 2022. V. 39. P. 143–152.  
<https://doi.org/10.1016/j.knee.2022.08.002>
  7. Kuznetsov D.M., Smirnov A.N., Syroeshkin A.V. Acoustic Emission on Phase Transformations in Aqueous Medium // Russ. J. Gener. Chem. 2008. V. 78. № 11. P. 2273–2281.  
<https://doi.org/10.1134/S1070363208110492>
  8. Буйло С.И., Кузнецов Д.М., Гапонов В.Л. Акустико-эмиссионный мониторинг неравновесной стадии процесса электролиза // Дефектоскопия. 2019. № 11. С. 16–20.  
<https://doi.org/10.1134/S0130308219110022>
  9. Мазур М.М., Павлюк А.А., Рябинин А.В. Акустические и оптические свойства кристалла  $\text{LiBi}(\text{MoO}_4)_2$  // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 4. С. 393–397.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21040096>
  10. Wang X., Xie H., Tong Y., Hu H. Three-Point Bending Properties of 3D\_C/C\_TiC\_Cu Composites Based on Acoustic Emission Technology // Mech. Syst. Signal Proceses. 2023. V. 1841 № 109693.  
<https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2022.109693>
  11. Piotrowski L., Sertucha J. An Adaptive Approach to Non-Destructive Evaluation (NDE) of Cast Irons Containing Precipitated Graphite Particles with the Help of Magnetoacoustic Emission // NDT E Int. 2023. V. 133. P. 102739.  
<https://doi.org/10.1016/j.ndteint.2022.102739>
  12. Клемин В.А., Гурбатов С.Н., Демин И.Ю., Клемина А.В., Стародумова А.И., Горшкова Т.Н. Применение высокочастотного термостатируемого акустического интерферометра для исследования изменений структуры белков сыворотки крови человека // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 5. С. 607–612.  
<https://doi.org/10.7868/S0367676518050174>
  13. Мельников В.И., Иванов В.В., Тепляшин И.А. Методика и прибор для идентификации жидкости на основе измерения акустического импеданса // Датчики и системы. 2017. № 3 (212). С. 44–49.
  14. Термодинамические характеристики веществ (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, теплоемкости) (справочная таблица) (chemhelp.ru).

## ПОПРАВКА

**DOI:** 10.31857/S0002337X23050184, **EDN:** SGFTGF

К статье *А.П. Солоненко, А.Е. Шевченко, Д.А. Полонякин* “Исследование динамики резорбции в трис-буфере гранул на основе гидроксиапатита, волластонита и желатина”, опубликованной в № 3, 2023, Т. 59, С. 341–348.

doi: 10.31857/S0002337X23030144

На с. 344 на рис. 2г на оси ординат вместо “ммоль/л” должно быть “мкмоль/л”.