

06

Возможность синтеза гексаборида лантана безвакуумным электродуговым методом

© А.А. Свинухова, Ю.В. Ли, Т.Ю. Якич, Д.Е. Стовец, А.Я. Пак, А.В. Сподина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
E-mail: aag109@tpu.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 20 мая 2025 г.

Принято к публикации 27 мая 2025 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по разработке научно-технических основ метода синтеза гексаборида лантана (LaB_6) с использованием атмосферной плазмы дугового разряда постоянного тока. По результатам рентгеновской дифрактометрии определены количественный и качественный состав продукта синтеза. По результатам растровой электронной микроскопии определены морфология и размер частиц полученного порошкового материала на основе гексаборида лантана.

Ключевые слова: гексаборид лантана, дуговой реактор, безвакуумный метод, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.16.60927.20300

Гексаборид лантана — это тугоплавкое соединение, состоящее из редкоземельного элемента (лантана) и неметаллического элемента (бора). Материалы на основе гексаборида лантана характеризуются высокой прочностью, твердостью, высокой электро- и теплопроводностью, низким коэффициентом теплового линейного расширения, а также низкой работой выхода электронов [1]. Соответственно гексаборид лантана достаточно широко используется в аэрокосмической, электронной, медицинской технике; благодаря низкой работе выхода электронов он активно применяется в электронной микроскопии [2]. Совокупность свойств и широкие возможности применения материалов на основе гексаборида лантана вызвали большой интерес научного сообщества к разработке методов его синтеза. В настоящее время существует несколько различных методов получения монокристаллического и поликристаллического LaB_6 , основными из которых являются механохимический синтез и боротермическое восстановление [3–9]. Однако порошки LaB_6 , синтезированные известными методами, характеризуются, как правило, низкой степенью чистоты, относительно большим размером частиц, низкой активностью спекания и, что немало важно, высокой стоимостью, сложностью контроля процесса и значительной длительностью его рабочего цикла. Одним из возможных решений задачи синтеза LaB_6 может быть применение плазменного электродугового синтеза [10–12]. Его важным преимуществом является достижение с высокой скоростью широкого диапазона температур реакционной зоны. Однако методы, основанные на данном принципе, характеризуются рядом известных недостатков, таких как загрязнение продуктов синтеза материалом электродов, необходимостью применения дорогостоящих вакуумных систем, широким распределением частиц по размерам ввиду значительно-

го градиента температур. Известно, что электродуговой метод может быть реализован в открытой воздушной среде благодаря эффекту самоэкранирования реакционной зоны газами CO и CO_2 , образующимися в процессе горения дуги в разрядном промежутке между графитовыми электродами в воздушной среде. Такой подход позволяет существенно упростить методику и оборудование, может быть использован для синтеза некоторых карбидов, боридов и углеродных наноструктур [13,14], но ранее не использовался для синтеза кристаллических фаз в системе с лантаном и бором.

Экспериментальные исследования, направленные на получение гексаборида лантана, проводились на оригинальном плазменном дуговом реакторе [15]. Основными элементами дугового реактора являются источник постоянного тока и графитовые электроды. В качестве анода в типовой комплектации используется графитовый стержень диаметром 8 мм, а в качестве катода — графитовый тигель с внутренним диаметром 30 мм. В полость графитового тигля устанавливается графитовый тигель меньшего размера с графитовой крышкой с внутренним диаметром 10 мм. В полость малого тигля засыпается смесь порошка оксида лантана La_2O_3 (квалификация хч, „Редкий металл“) и аморфного бора (квалификация чда, „Ферус“) в массовом соотношении $\text{La}_2\text{O}_3:\text{B} = 2.153:1$ (выбранном согласно известному уравнению боротермического восстановления оксида лантана, а также предыдущему опыту работы с другими составами шихты). Порошки смешивались в шаровой планетарной мельнице Reatsch PM100 при частоте 400 rpm в течение 30 min. Значимыми и настраиваемыми параметрами дугового реактора являются сила тока разрядного контура и длительность воздействия дугового разряда. Проводились серии экспериментов с изменением силы тока разрядного контура от 50

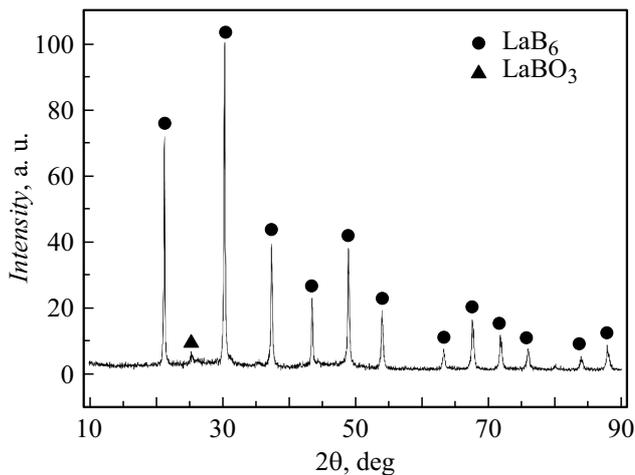


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза на основе гексаборида лантана.

до 200 А и продолжительности воздействия от 15 до 75 с. Дуговой разряд поджигался кратковременным касанием анода о графитовую крышку и отведением на разрядный промежуток 0.5–1.0 мм. После горения дугового разряда в течение заданного времени тигли остывали до комнатной температуры, после чего продукт синтеза извлекался, перемалывался в агатовой ступке и передавался на последующий анализ. Полученный порошковый материал был исследован методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000s, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Качественный рентгенофазовый анализ проводился с использованием базы структурных данных PDF4+, количественный — при помощи программного пакета Powder Cell 2.4 согласно общеизвестной методике, основанной на интегральной интенсивности дифракционных максимумов. Методом растровой электронной микроскопии была исследована морфология частиц продукта синтеза. Для реализации данного исследования был использован растровый электронный микроскоп Tescan Vega 3

SBU с приставкой энергодисперсионного анализатора (EDS) Oxford X-Max-50 с Si/Li кристаллическим детектором.

На рис. 1 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии одного из полученных порошковых продуктов синтеза (параметры синтеза: сила тока 200 А, продолжительность поддержания дуги 75 с, массовое соотношение компонентов шихты $\text{La}_2\text{O}_3:\text{B} = 2.153:1$). При таких параметрах дугового реактора одновременно достигаются условия формирования автономной газовой среды с достижением эффекта самоэкранирования и температуры реализации процессов формирования кристаллических фаз гексаборида лантана (до 1600–2000 °С). При меньшей силе тока или меньшей длительности процесса не обеспечиваются условия для доминирования в продукте синтеза искомой фазы гексаборида лантана. При рекомендуемых параметрах энергоёмкость процесса доходит до 300 кДж/г (по шихте).

Согласно проведенному количественному и качественному рентгенофазовому анализу, на типичной дифрактограмме идентифицируются кубическая фаза гексаборида лантана с параметром решетки $d_{100} = 4.16 \pm 0.02 \text{ \AA}$ в количестве 98.3% и орторомбическая фаза бората лантана (LaBO_3) в количестве 1.7%. При повторении эксперимента до 10 раз (в целях оценки повторяемости и наработки материала для будущих экспериментов по спеканию) результат остается неизменным.

На рис. 2 представлены результаты растровой электронной микроскопии полученного продукта синтеза. Идентифицируются частицы, состоящие из отдельных зерен и агломерированных частиц, характеризующихся остроугольными и округлыми очертаниями. В отдельных местах фиксируются кристаллы гексаборида лантана размером $\sim 10 \mu\text{m}$ (рис. 2, а). Основной объем идентифицированных по снимкам с растрового электронного микроскопа частиц характеризуется размером не более $\sim 5\text{--}6 \mu\text{m}$. Распределение частиц по размерам представлено на рис. 2, б.

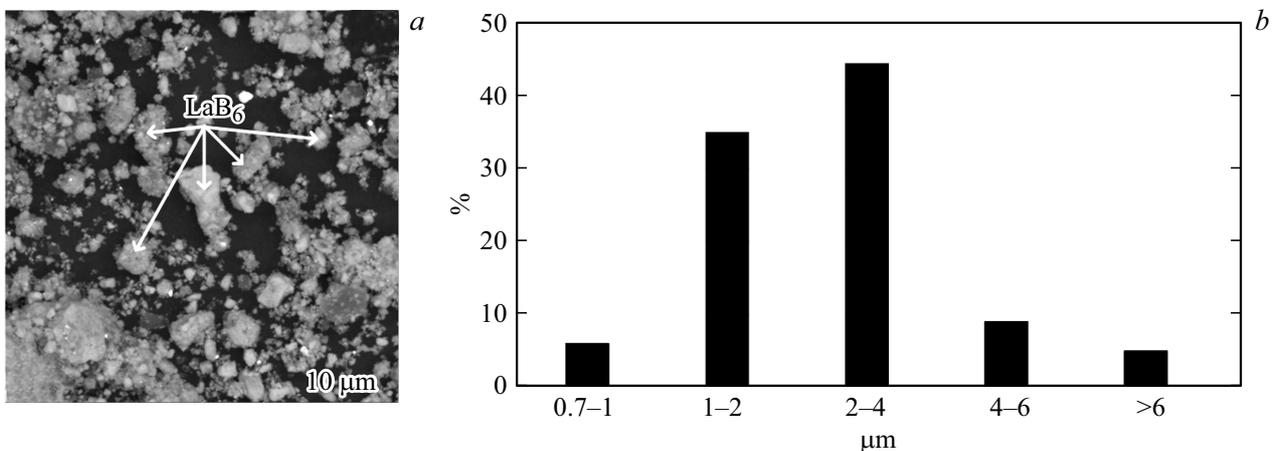


Рис. 2. Типичные результаты растровой электронной микроскопии продуктов синтеза (а) и распределение частиц по размерам (б).

На основании представленных результатов впервые продемонстрирована возможность получения порошка гексаборида лантана безвакуумным электродуговым методом. Согласно рентгенофазовому анализу, разработанный метод позволяет получать порошок с доминированием фазы LaB_6 с микронным размером частиц и чистотой 98.3% при энергоёмкости процесса до 300 кДж/г (по шихте). Дальнейшие исследования планируются в области уточнения массового и энергетического балансов, повышения чистоты продукта, увеличения массы шихты, обрабатываемой за один рабочий цикл реактора, а также оценки свойств полученного материала в сравнении с другими методиками.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 25-29-00222), <https://rscf.ru/project/25-29-00222/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Li, Y. Ou, P. La, Y. Shi, J. Rare Earths, **36**, 623 (2018). DOI: 10.1016/j.jre.2018.01.003
- [2] J.M.D. Kowalczyk, M.R. Hadmack, E.B. Szarmes, J.M.J. Madey, Int. J. Thermophys., **35**, 1538 (2014). DOI: 10.1007/s10765-014-1712-3
- [3] B. Lihong, Wurentuya, W. Wei, O. Tegus, Mater. Charact., **97**, 69 (2014). DOI: 10.1016/j.matchar.2014.08.011
- [4] Е.Н. Каблов, Н.Е. Щеголева, Ю.Е. Лебедева, П.Л. Журавлева, М.Л. Ваганова, Стекло и керамика, **96** (2), 27 (2023). DOI: 10.14489/glc.2023.02.pp.027-041
- [5] Л.В. Разумова, *Анализ особенностей синтеза и разработка практических рекомендаций получения и использования наноразмерного порошка гексаборида лантана*, канд. дис. (СПбПУ, СПб., 2021).
- [6] Д.О. Чухванцев, Е.С. Филатов, Н.И. Шуров, Д.А. Рожнецев, Неорган. материалы, **57** (1), 16 (2021). DOI: 10.1134/S0020168521010039 [D.O. Chukhvantsev, E.S. Filatov, N.I. Shurov, D.A. Rozhentsev, Inorg. Mater., **57** (1), 14 (2021). DOI: 10.1134/S0020168521010039].
- [7] M. Zhang, L. Yuan, X. Wang, H. Fan, X. Wang, X. Wu, H. Wang, Y. Qian, J. Solid State Chem., **181**, 294 (2008). DOI: 10.1016/j.jssc.2007.12.011
- [8] L. Xiao, Y. Su, X. Zhou, H. Chen, J. Tan, T. Hu, J. Yan, P. Peng, Appl. Phys. Lett., **101**, 041913 (2012). DOI: 10.1063/1.4733386
- [9] X. Xu, H. Xiao, W. Guo, P. Gao, S.H. Peng, J. Inorg. Mater., **26**, 417 (2011). DOI: 10.3724/SP.J.1077.2011.00417
- [10] D.J. Late, S. Karmakar, M.A. More, S.V. Bhoraskar, D.S. Joag, J. Nanopart. Res., **12**, 2393 (2010). DOI: 10.1007/s11051-009-9798-4
- [11] S.A. Kamble, D.M. Phase, S. Ghorui, D. Bhattacharjee, S.V. Bhoraskar, V.L. Mathe, Physica B, **626**, 413289 (2022). DOI: 10.1016/j.physb.2021.413289
- [12] S. Zhou, J. Zhang, D. Liu, Z. Lin, Q. Huang, L. Bao, R. Ma, Y. Wei, Acta Mater., **58**, 4978 (2010). DOI: 10.1016/j.actamat.2010.05.031
- [13] A.A. Svinukhova, A.Y. Pak, P.V. Povalyaev, D.S. Nikitin, A. Nassyrbayev, Mater. Chem. Phys., **328**, 129973 (2024). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2024.129973
- [14] A.Ya. Pak, D.V. Rybkovskiy, Yu.Z. Vassilyeva, E.N. Kolobova, A.V. Filimonenko, A.G. Kvashnin, Inorg. Chem., **61**, 6773 (2022). DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03880
- [15] А.А. Гумовская, А.Я. Пак, П.В. Поваляев, *Способ получения порошка диборида титана*, патент RU 2805065 C1 (опубл. 11.10.2023).