

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МАНГАНИТА ЛАНТАНА

Седых В. Д., Аристова И. М., Абросимова Г. Е., Шехтман, В. Ш.
Дубовицкий А. В., Кулаков В. И.

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Московской обл.
sedvkh@issp.ac.ru

В данной работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновского анализа исследовано влияние типа и условий синтеза, а также фазового перехода при последующей термообработке в контролируемой атмосфере на формирование микроструктуры манганита лантана $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ (форму, размер зерна, распределение частиц по размерам).

Известно, что в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, можно получить, варьируя условия синтеза и термообработки, ряд структурных модификаций, основными из которых являются ромбоэдрическая (пр. гр. $R-3c$) и две орторомбические $Pnma I$ и $Pnma II$ (пр. гр. $Pnma$). Причем, при соответствующих условиях термообработки наблюдается обратимость указанных фазовых переходов [1].

Синтезированы два однофазных образца: образец 1 со структурой орторомбической фазы $Pnma I$ (пр. гр. $Pnma$) методом твердофазного синтеза и образец 2 со структурой ромбоэдрической фазы (пр. гр. $R-3c$) методом золь-гель. Переход в фазу $Pnma II$ (пр. гр. $Pnma$) обоих полученных образцов проводился вакуумным отжигом при 650°C . Получение порошковых образцов манганита лантана методом твердофазного синтеза, а также золь-гель методом подробно описано в работах [2, 3].

Размер частиц в образце, полученном из твердофазного синтеза (образец 1), составляет порядка нескольких микрон. Рентгеновские данные $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ до и после термической обработки показывают, что образцы являются однофазными.

В процессе отжига в вакууме при фазовом переходе из исходной орторомбической структуры $Pnma I$ в орторомбическую структуру $Pnma II$ (рис.1) происходит сильное размельчение частиц до наномасштабного размера (рис.1): минимальный размер частиц – 4 нм, средний размер – 14 нм.

Рентгеновская дифрактометрия порошкообразных образцов выполнена на дифрактометре SIEMENS D-500 ($\text{Cu K}\alpha$ и $\text{Fe K}\alpha$ излучение). Электронно-микроскопические исследования образцов проведены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 100CX.

Нами был синтезирован также однофазный образец $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ методом золь-гель при 850°C (образец 2) с ромбоэдрической структурой (пр. группа $R-3c$). Частицы порошка в образце имеют выраженную огранку (рис.2), и их средний размер составляет 80 нм. Фазовый переход из исходной ромбоэдрической фазы в фазу $Pnma II$ не приводит к размельчению частиц. Предполагается, что при технологии синтеза золь-гель методом перемешивание водного раствора солей нитратов исходных металлов идет на молекулярном уровне. В результате полученные кристаллы имеют равновесное состояние и как следствие выраженную огранку. В такой равновесной системе средний размер частиц при фазовом превращении практически не изменяется.

На рис.3 показано распределение частиц по размерам для фазы $Pnma II$, полученной из образцов 1 и 2. Распределение построено на основании 500 измерений для каждого образца.

Из распределения частиц по размерам следует, что при фазовом переходе из образца 1 в *Pnma II* формируются наночастицы, размер которых намного меньше, чем при фазовом переходе из образца 2.

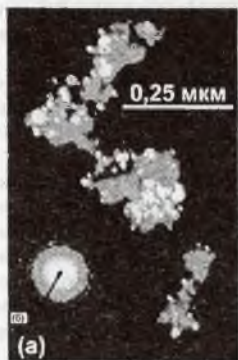


Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение (а) и электронограмма (б) от наночастиц LaMnO_3 (Фаза *Pnma II*). Минимальный размер частиц – 4 нм, средний размер – 14 нм.

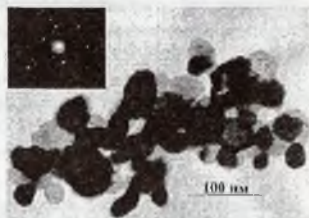


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение и электронограмма частиц $\text{LaMnO}_{3+\delta}$, выращенного методом золь – гель.

Дифрактограммы фазы *Pnma II* для двух образцов (образец 1 и 2) практически одинаковые. В качестве примера на рис.4 приведена дифрактограмма фазы *Pnma II*, полученной из образца 1.



Рис. 3. Распределение по размерам частиц фазы *Pnma II* для двух образцов.

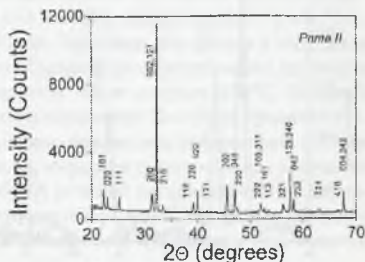


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца 1 после термической обработки ($\text{Cu K}\alpha$ излучение). Фаза *Pnma II*: $a = 5,710\text{\AA}$; $b = 7,712\text{\AA}$; $c = 5,536\text{\AA}$.

Поскольку размеры частиц фазы *Pnma II* для двух образцов существенно отличаются, то ширина дифракционных отражений на рентгенограммах этих образцов также должна заметно отличаться. Однако полученные данные совершенно не совпали с результатами электронной микроскопии.

На рис.5а представлен фрагмент рентгенограммы фазы *Pnma II*, полученной из образца 2: экспериментальная кривая (сплошная), рассчитанные дифракционные отражения для пиков (202), (040), (212) и (230) (пунктирные), штрих-пунктирная кривая – суммарная расчетная кривая для этого участка дифрактограммы.

Следует отметить хорошее совпадение экспериментальной и расчетной суммарной кривой, что указывает на хорошее разложение и возможность использования полученных данных для расчетов среднего размера зерна исследуемого образца.

Средний размера частиц, вычисленный для этой кривой по формуле Селякова–Шеррера [4], составляет 65–100 нм. Таким образом, значение среднего размера кристаллов, определенное по дифракционным отражениям, близко к данным, полученным методом ПЭМ.

На рис.5б показан фрагмент рентгенограммы фазы *Pnma* II, полученной из образца 1: экспериментальная кривая (сплошная), рассчитанные дифракционные отражения для пиков (102), (010) и (111) (пунктирные), штрих-пунктирная кривая – суммарная расчетная кривая для этого участка дифрактограммы.

В отличие от разложения, представленного на рис.5а, корректное описание дифракционного спектра возможно только при введении дополнительных пиков, отвечающих тем же угловым положениям, но имеющих другую полуширину. Из полученных данных следует, что структура этого образца является полидисперсной и имеет заметное распределение по размерам, что полностью согласуется с данными распределения частиц по размерам. Действительно, в этом образце электронно-микроскопические данные показывают, что на фоне мелких частиц иногда наблюдаются частицы, размер которых превышает 300 нм. Был оценен объемный вклад 500 мелких частиц в образце 1 по отношению к одной крупной частице (320 и 500 нм), который составил 5% и 1.3%, соответственно. Это означает, что рентгеновский метод в данном случае отслеживает только крупные частицы.

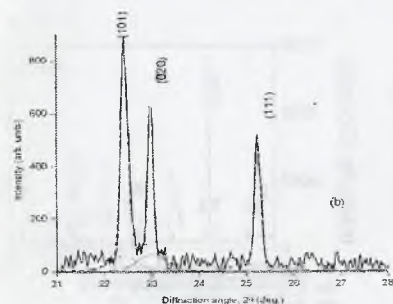


Рис. 5а. Фрагмент рентгенограммы фазы *Pnma* II, полученной из образца 2

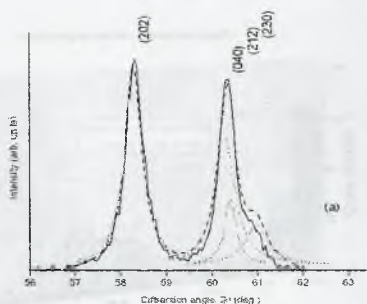


Рис. 5б. Фрагмент рентгенограммы фазы *Pnma* II, полученной из образца 1.

Таким образом, (1) при фазовом переходе в $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ можно получать частицы наномасштаба, размер которых намного меньше, чем при синтезе методом золь-гель; (2) при анализе и оценке размера наночастиц необходимо учитывать не только их долю в образце, но и объемный вклад, для чего следует привлекать кроме рентгеновского метода электронно-микроскопические исследования.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 06-02-16535, и Программы РАН «Квантовая макрофизика».

Список литературы

1. V. Sedykh, V.Sh. Shekhtman, I.I. Zverkova, A.V. Dubovitskii, V.I. Kulakov. Physica C 433 (2006) 189-194.
2. В.Д. Седых, И.С. Смирнова, Б.П. Багаутдинов, В.Ш. Шехтман, А.В. Дубовицкий, В.И. Кулаков. Поверхность, №12 (2002) 9-15.
3. И.М. Аристова, В.Д. Седых, Г.Е. Абросимова, И.И. Зверькова, А.В. Дубовицкий, В.Ш. Шехтман, В.И. Кулаков. Поверхность №12 (2006) 1-5.
4. Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ, ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПАЯНОГО КОМПОЗИТА, 08X14АН4МДБ – ЛАТУННЫЙ ПРИПОЙ – СТ3.

Блинов В. М., Капуткин Д. Е., Краснощеков М. В.

*Московский государственный институт стали и сплавов
(Технологический университет), Москва,
maxkrut2000@mail.ru*

Исследованы влияние скорости охлаждения при закалке и режимов отпуска на фазовый состав, структуру и твердость стали 08X14АН4МДБ, содержащей 0,14 мас.% N. После закалки структура – мартенситно-аустенитная. Показано, что отпуск в интервале 250 – 400°С приводит к старению и уменьшению объемной доли остаточного аустенита (максимальная твердость HV=5240 МПа наблюдается после отпуска 300°С, 30 мин.), при более высоких температурах наблюдается перестаривание. Холодная прокатка стали 08X14АН4МДБ приводит к наклепу и образованию мартенсита деформации. Отпуск при температурах до 400°С приводит к повышению твердости (максимальная твердость HV=5750 МПа наблюдается после прокатки с общей истинной логарифмической деформацией -0,37 и отпуска 400°С, 30 мин.). При отпуске 450 – 500°С протекает обратное мартенситное превращение, поэтому количество остаточного аустенита увеличивается и твердость снижается.

Пайка латуниным припоем пластия стали 08X14АН4МДБ (1 мм) и Ст3 (4 мм) позволяет получить слоистый материал. В ходе охлаждения на воздухе после пайки происходит закалка с частичным самоотпуском стали 08X14АН4МДБ.

Холодная прокатка слоистого материала возможна до суммарного обжатия 20%, при большем обжатии возможно расслоение. Прочность материала с увеличением степени обжатия от 0 % до 20 % после отпуска 400°С, 30 мин. на максимальную твердость стали 08X14АН4МДБ (HV=5900 МПа) повышается: σ_b от 510 до 640 МПа, а $\sigma_{0,2}$ от 250 до 600 МПа, а пластичность, хотя и снижается с 35 до 20%, но остается на довольно высоком уровне.

Методом рентгеноспектрального микроанализа исследованы диффузионные процессы, протекающие в припое и прилегающих к нему зонах сталей, во время пайки и отпуска. Железо растворяется в жидкой латуни при 1000°С в количестве 6-7 мас.% и после кристаллизации припоя остается в этом слое. При температуре 1000°С растворимость хрома в жидкой латуни составляет доли процента, поэтому его концентрация в припое невелика. Однако расплав служит путем транспортировки хрома из стали 08X14АН4МДБ в поверхностный слой углеродистой стали.