

## Особенности взаимодействия титана с диселенидами переходных металлов IVА группы в области их термодинамической неустойчивости

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Т. А. Солнцева

*Найдены неорганические физико-химические системы с динамическим характером устойчивости. Показано возникновение устойчивой неравновесной структуры, для которой характерно существование всех свободных элементов и соединений различной стехиометрии. Обнаружена концентрационная граница содержания диселенида в композиции, за которой резко уменьшаются потери селена.*

**Ключевые слова:** титан, диселениды, динамический характер устойчивости, диссипативные структуры.

### Введение

Полученные результаты исследования процессов разложения и теоретическое изучение неравновесных реакций с участием молекулярных газов [1—4] позволяют предположить, что возникновение устойчивых неравновесных состояний в системах  $Me-MeSe_2$  произойдет со значительно меньшими потерями селена. Кроме того, особенно в системах  $Me-Me'Se_2$ , где металл селенида имеет меньшее сродство к халькогену, физико-химическое взаимодействие будет проходить более активно. Это обеспечит большие возможности для целенаправленного управления процессами структурообразования и, соответственно, влияния на получение заданных функциональных свойств материалов. Следует иметь в виду, что при легировании металлической основы в неравновесной области увеличивается количество элементарных реакций, усиливается их влияние друг на друга, повышается сложность системы и ее диссипативные возможности. При взаимодействии диселенидов с переходными металлами в порошковых композициях в металлической области концентраций вероятно проявление основных механизмов, определяющих образование диссипативных структур. Все это позволит целенаправленно программировать состав композиционных материалов и их технологические и функциональные свойства.

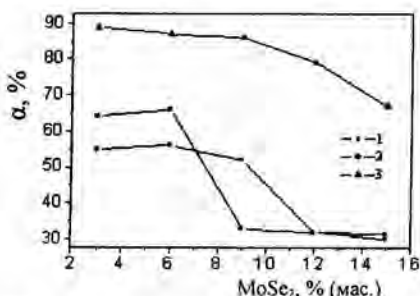
### Методика и материалы

Для исследования взаимодействия выбраны смеси порошков переходных металлов технической чистоты с диселенидами, синтезированные ампульным методом из чистых компонентов по лабораторной технологии, разработанной в ИПМ НАНУ. Смеси переходных металлов с содержанием 1—25% (мас.) диселенида готовили в эксцентриковом смесителе, после чего прессовали образцы в стальной пресс-форме диаметром 10 мм с двусторонним приложением нагрузки. Нагрев и спекание образцов осуществляли в вакуумной печи СШВЛ при разряжении  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па.

## Результаты исследований и их обсуждение

Титан благодаря своим физико-механическим и физико-химическим свойствам является основой функциональных материалов различного назначения. По количеству разработанных материалов на основе металлов IVA группы он занимает лидирующее положение. Примечательно, что в настоящее время привлекают внимание не только металлические сплавы на его основе, но и его соединения. Селен и титан имеют несколько промежуточных соединений. Среди них наибольший интерес представляет диселенид титана, имеющий гексагональную решетку [5]. Взаимодействие титана с диселенидом при движении к равновесию должно приводить к образованию соединений с меньшим содержанием селена. При этом образующиеся соединения обладают, как правило, большей термической устойчивостью, вследствие чего селен должен оставаться внутри композиции. Как показало изучение зависимости потерь массы от концентрации (рисунок), имеется пороговая концентрация селенида, при которой композиции теряют значительно меньше селена.

Среди композиций с диселенидами металлов IVA группы наименьшие потери выявлены в системе титана с собственным диселенидом. В то же время достаточно показательное существование концентрационной границы содержания диселенида, при увеличении которого резко снижаются потери селена. Учитывая, что сродство селена в ряду титан—цирконий—гафний растет, активность к взаимодействию в композициях должна, наоборот, уменьшаться, что, собственно, и наблюдается. Резкое уменьшение потерь селена также свидетельствует об активном взаимодействии: чем выше концентрация, тем больше скорость. Так или иначе, во всех изученных системах потери селена в композициях значительно меньше, чем при разложении индивидуальных соединений. По существу реализуется механизм, при котором большое содержание металлического компонента приводит к возникновению динамически устойчивого состояния с минимальными потерями селена. Различные величины потерь для каждой конкретной системы определяются кинетическими характеристиками, константами скоростей реакций или так называемыми управляющими параметрами. Их значения заданы физико-химическими свойствами индивидуальных элементов, участвующих в реакциях. Фазовый рентгеновский анализ продуктов взаимодействия в системах переходный металл IVA группы—диселенид еще раз подтверждает неравновесность химических процессов, обусловленных коллективными нелинейными эффектами, которые дифференцируют фазовый состав композиции (табл. 1).



Зависимость степени ухода селена из композиций титана с диселенидами от их содержания, спеченных в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па при температуре 1723 К: 1 — Ti—TiSe<sub>2</sub>; 2 — Ti—ZrSe<sub>2</sub>; 3 — Ti—HfSe<sub>2</sub>.

**Т а б л и ц а 1.** Данные рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия композиции на основе титана с 15% (мас.)  $ZrSe_2$ , спеченной в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па при 1173 К в течение 1 ч

$2\theta$	$d$ , нм	$hkl$	$I/I_1$	Фаза
$25^\circ 32'$	0,40464	220	6	$Zr_3Se_4$
$32^\circ 20'$	0,32135	100	4	$Zr_2Se_3$
$33^\circ 28'$	0,31095	222	6	$Zr_3Se_4$
$35^\circ 30'$	0,29361		5	$TiSe_{1,60}$
$37^\circ 28'$	0,27733	101	8	$TiSe_{1,05}$
$40^\circ 58'$	0,25583	010	20	Ti
$41^\circ 30'$	0,25265	350	28	$Zr_2Se$
$44^\circ$	0,23894	051	6	$Zr_2Se$
$44^\circ 55'$	0,23445	002	9	Ti
$45^\circ 22'$	0,23214	211	26	$TiSe_{1,30}$
$47^\circ 30'$	0,22234	011	100	Ti
$48^\circ 24'$	0,21836	110	6	Se
$50^\circ 50'$	0,20853	006	8	$Zr_2Se_3$
$51^\circ 42'$	0,20522	511	4	$Zr_2Se$
$56^\circ 25'$	0,18942	102	6	Zr
$62^\circ 54'$	0,17156	012	14	Ti
$75^\circ 10'$	0,14687	110	14	Ti
$81^\circ 25'$	0,13726	211	6	Se
$82^\circ 40'$	0,13554	201	5	Zr
$84^\circ 40'$	0,13292	103	14	Ti

Фазовый состав спеченной композиции состоит как из чистых компонентов, так и из широкого спектра селенидов титана и циркония различной стехиометрии. Повышение температуры изменяет частично фазовый состав, но неравновесность в любом случае сохраняется (табл. 2) и наблюдается более сильная дифференциация фазового состава. Растет интенсивность дифракционных максимумов решетки свободного селена, а также соединений типа  $Me_2Se$ . Также присутствуют еще несколько соединений различной стехиометрии.

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют, что при охлаждении физико-химической системы из неравновесного состояния происходят реакции синтеза всех химических соединений, которые существуют в системе. При этом синтезируются в большей мере те соединения, у которых больше кинетические возможности. Согласно нелинейному термокинетическому закону взаимодействия, в порошковой среде реализуются в отдельных ее объемах различные кинетические условия, а стохастическое распределение исходных частиц реагирующих веществ определяет существенно отличающиеся начальные и граничные условия. Это подтверждается взаимодействием в системе  $Ti-HfSe_2$  (табл. 4).

Появление  $HfSe_3$  в системе, которая должна двигаться в сторону равновесия и понижать стехиометрию, на первый взгляд свидетельствует о противоположном, если сравнивать с исходным состоянием композиции металла с диселенидом. Однако, на самом деле, охлаждение происходит из

**Т а б л и ц а 2.** Данные рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия композиции на основе титана с 15% (мас.)  $ZrSe_2$ , спеченной в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па при 1373 К в течение 1 ч

$2\theta$	$d$ , нм	$hkl$	$I/I_1$	Фаза
37°22'	0,27933	100	11	Zr
39°32'	0,26480	162	10	$Ti_{2,21}Se$
41°	0,25559	010	9	Ti
41°25'	0,25300	350	25	$Zr_2Se$
42°17'	0,24819	510	4	$Zr_2Se$
42°40'	0,24597	101	30	Zr
43°48'	0,23998	520	35	$Zr_2Se$
45°7'	0,23341	002	20	Ti
45°26'	0,23170	211	37	$TiSe_{1,30}$
47°23'	0,22278	011	100	Ti
48°12'	0,21921	110	20	Se
48°36'	0,21751	125	15	TiSe
50°42'	0,20906	006	12	$Zr_2Se_3$
51°42'	0,20522	0.2.10	4	TiSe
56°15'	0,18988	440	5	$ZrSe_2$
58°20'	0,18367	531	4	$Zr_3Se_4$
60°	0,17902	018	4	$Ti_{2,21}Se$
66°55'	0,16237	112	9	Se
69°25'	0,15682	202	4	$Zr_2Se_3$
74°56'	0,14714	110	21	Ti
78°54'	0,14090	201	6	$Zr_3Se_2$

**Т а б л и ц а 3.** Данные рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия композиции на основе титана с 15% (мас.)  $ZrSe_2$ , спеченной в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па при 1573 К в течение 1 ч

$2\theta$	$d$ , нм	$hkl$	$I/I_1$	Фаза
37°23'	0,27933	100	7	Zr
39°30'	0,26489	162	10	$Ti_{2,21}Se$
40°45'	0,25706	002	11	Zr
41°2'	0,25535	101	12	Ti
41°22'	0,25300	350	16	$Zr_2Se$
42°43'	0,24586	101	20	Zr
43°46'	0,240095	520	60	$Zr_2Se$
45°7'	0,23341	002	33	Ti
45°27'	0,23170	211	35	$TiSe_{1,30}$
47°23'	0,22278	011	100	Ti
48°12'	0,21921	012	20	TiSe
48°27'	0,21812	110	18	Se
50°42'	0,20906	006	12	$Zr_2Se_3$
58°20'	0,18369	310	5	$TiSe_{1,30}$
60°	0,17902	018	4	$Ti_{2,21}Se$
62°25'	0,17254	012	13	Ti
74°56'	0,14714	110	9	Ti
79°	0,14072	200	4	Zr
82°14'	0,13614	112	4	Zr
84°15'	0,13346	103	18	Ti
91°40'	0,12477	112	10	Ti

**Т а б л и ц а 4.** Данные рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия композиции на основе титана с 15% (мас.)  $\text{HfSe}_2$ , спеченной в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па при 1173 К в течение 1 ч

$2\Theta$	$d$ , нм	$hkl$	$I/I_1$	Фаза
30°15'	0,34494	011	6	$\text{HfSe}_3$
33°33'	0,30915	002	50	TiSe
35°40'	0,29233	012	5	$\text{HfSe}_3$
37°15'	0,28025	201	35	$(\text{TiSe}_{0,95})_8\text{O}$
40°20'	0,25960	310	12	$(\text{Ti}_8\text{Se}_9)_x\text{H}$
41°14'	0,25423	103	30	$\text{Hf}_{1,35}\text{Se}_2$
42°34'	0,24663	$\bar{2}02$	25	$\text{HfSe}_3$
43°58'	0,23998	013	8	$\text{HfSe}_3$
44°48'	0,23489	002	20	Ti
45°6'	0,23341	004	25	$\text{HfSe}_3$
47°15'	0,22345	011	100	Ti
48°5'	0,21972	012	10	TiSe
48°32'	0,21789	$\bar{2}03$	6	$\text{HfSe}_3$
59°32'	0,18025	002	12	$\text{Hf}_{0,92}\text{Se}$
62°24'	0,17229	012	20	Ti
64°18'	0,16816	$11\bar{6}$	6	$\text{Ti}_5\text{Se}_8$
66°10'	0,16402	038	10	$(\text{Ti}_{2,21}\text{Se})\text{O}$
66°54'	0,16239	122	8	$\text{HfSe}_3$
74°58'	0,14710	110	30	Ti
79°	0,14072	1.0.19	8	$(\text{TiSe})_{24}\text{B}$
81°	0,13782	222	10	$(\text{TiSe}_{0,95})_8\text{O}$
82°30'	0,13576	112	8	Hf
84°28'	0,13318	103	50	Ti
89°10'	0,12752	206	5	$\text{Hf}_{1,35}\text{Se}$
91°40'	0,12479	112	20	Ti
93°12'	0,12319	201	18	Ti
99°30'	0,11728	004	4	Ti
105°48'	0,11223	0.4.17	5	$(\text{TiSe})_{24}\text{B}$
113°56'	0,10676	203	4	Hf
118°12'	0,10432	210	4	Hf
129°	0,09917	114	8	Hf
129°28'	0,09898	203	10	Ti

области устойчивого неравновесного состояния, где существуют лишь чистые компоненты. По сравнению с указанным состоянием система несколько ближе к равновесию. Следует иметь в виду, что, согласно нелинейному закону перераспределения вещества и энергии, локально возникают различные условия синтеза. Например, наиболее кинетически выгодны реакции синтеза, которые близки к эвтектической точке между легкоплавким компонентом и соединением. В данной системе это  $\text{HfSe}_3$ . Повышением температуры спекания достигается только сохранение неравновесности системы при охлаждении (табл. 5).

**Т а б л и ц а 5.** Данные рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия композиции на основе титана с 15% (мас.)  $\text{HfSe}_2$ , спеченной в вакууме  $6,65 \cdot 10^{-3}$  Па при 1523 К в течение 1 ч

$2\Theta$	$d$ , нм	$hkl$	$I/I_1$	Фаза
$31^\circ 8'$	0,33368	102	4	$\text{HfSe}_3$
$40^\circ 32'$	0,25849	310	8	$(\text{Ti}_8\text{Se}_9)_x\text{H}$
$41^\circ 12'$	0,25434	103	30	$\text{HfSe}_2$
$42^\circ 30'$	0,24686	202	35	$\text{HfSe}_3$
$43^\circ 48'$	0,23998	013	8	$\text{HfSe}_3$
$40^\circ 32'$	0,25849	310	8	$(\text{Ti}_8\text{Se}_9)_x\text{H}$
$41^\circ 12'$	0,25434	103	30	$\text{HfSe}_2$
$42^\circ 30'$	0,24686	202	35	$\text{HfSe}_3$
$43^\circ 48'$	0,23998	013	8	$\text{HfSe}_3$
$44^\circ 50'$	0,23473	002	40	Ti
$45^\circ 20'$	0,23239	101	15	$\text{Hf}_{0,92}\text{Se}$
$46^\circ 34'$	0,22639	113	12	$\text{HfSe}_3$
$47^\circ 8'$	0,22394	011	100	Ti
$48^\circ 20'$	0,21836	110	5	Se
$48^\circ 48'$	0,21668	211	6	$\text{HfSe}_3$
$56^\circ 2'$	0,19054	203	6	$\text{HfSe}_3$
$57^\circ 22'$	0,18651	020	4	$\text{HfSe}_3$
$62^\circ 24'$	0,17229	012	20	Ti
$65^\circ 30'$	0,16546	204	8	$\text{HfSe}_3$
$66^\circ 44'$	0,16269	122	6	$\text{HfSe}_3$
$74^\circ 48'$	0,14737	110	35	Ti
$80^\circ 50'$	0,13805	—	6	$\text{TiSe}_{1,60}$
$81^\circ 54'$	0,13657	022	5	$\text{TiSe}_2$
$82^\circ 24'$	0,13589	112	6	Hf
$84^\circ$	0,13377	103	25	Ti
$91^\circ 20'$	0,12507	112	25	Ti
$93^\circ$	0,12340	201	30	Ti
$109^\circ 28'$	0,10963	122	4	$(\text{Ti}_3\text{Se}_2)_4\text{H}$
$113^\circ 24'$	0,10709	203	5	Hf
$117^\circ 40'$	0,10460	210	8	Hf
$118^\circ 48'$	0,10399	060	4	$(\text{TiSe})_{24}\text{B}$
$128^\circ$	0,09959	2125	12	$(\text{TiSe})_{24}\text{B}$
$128^\circ 48'$	0,09925	114	15	Hf

Появляется свободный селен и увеличивается интенсивность дифракционных максимумов  $\text{HfSe}_3$ . Дополнительное повышение температуры не приводит к изменению общей закономерности (табл. 6), а только лишь подтверждает реализацию нелинейного закона.

Несмотря на высокую температуру спекания, не происходит диффузионной гомогенизации, о чем свидетельствует отдельное существование свободного гафния. Обнаруживается и свободный селен,

**Т а б л и ц а 6.** Данные рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия композиции на основе титана с 15% (мас.)  $\text{HfSe}_2$ , спеченной в вакууме при 1723 К в течение 1 ч

$2\theta$	$d$ , нм	$hkl$	$I/I_1$	Фаза
28°4'	0,37000	201	5	$(\text{Ti}_8\text{Se}_9)_x\text{H}$
37°14'	0,28063	011	5	$(\text{Ti}_3\text{Se}_4)_4\text{H}$
39°20'	0,26553	013	4	$(\text{TiSe}_{1,30})_{14}\text{M}$
40°26'	0,25923	310	8	$(\text{Ti}_8\text{Se}_9)_x\text{H}$
48°20'	0,21836	110	5	Se
50°28'	0,21023	113	12	$\text{HfSe}_3$
51°15'	0,20716	102	4	Se
53	0,20061	111	5	Se
56°	0,19066	320	8	$\text{HfSe}_3$
62°20'	0,17279	012	25	Ti
66°50'	0,16260	122	5	$\text{HfSe}_3$
74°40'	0,14754	110	20	Ti
79°	0,14072	1019	5	$(\text{TiSe})_{24}\text{B}$
80°48'	0,13811	022	8	$(\text{Ti}_3\text{Se}_2)_4\text{H}$
84°	0,13377	103	80	Ti
91°20'	0,12507	112	25	Ti
98°44'	0,11789	114	8	$(\text{TiSe}_{1,05})_4\text{H}$
105°28'	0,11252	0417	6	$(\text{TiSe})_{24}\text{B}$
112°	0,10797	122	4	$\text{TiSe}_2$
113°24'	0,10709	203	15	Hf
122°4'	0,10234	030	5	$\text{TiSe}_2$
123°12'	0,10176	512	6	$(\text{TiSe}_{1,30})_{14}\text{M}$
128°30'	0,09938	114	20	Hf
132°16'	0,09790	032	10	$(\text{Ti}_3\text{Se}_2)_4\text{H}$

поэтому можно заключить, что в процессе нагрева и спекания в системе происходит полное разложение селенидов до свободных элементов, однако при охлаждении образуются соединения различной стехиометрии. В то же время наблюдается образование и селенидов титана, что обусловлено чисто кинетическим эффектом. При переходе к системам металлов IVA группы с диселенидами VA и в особенности с VIA групп возможно обменное взаимодействие, что повышает устойчивость системы по отношению сохранения селена в ней.

### Выводы

При нагреве и спекании композиций титана с диселенидами его группы за границей их термодинамической устойчивости наблюдается разложение диселенидов, однако не происходит полного удаления селена. Возникает устойчивая неравновесная структура, для которой характерно существование всех свободных элементов и соединений различной стехиометрии. Наблюдается пороговая концентрационная граница содержания диселенида, при которой резко уменьшаются потери селена, что свидетельствует о влиянии концентрации на скорость возникновения устойчивой диссипативной структуры.

1. Солнцев В. П., Семенов-Кобзарь А. А., Феночка Б. В., Скороход В. В. Термокинетические эффекты при разложении диселенида ванадия // Доп. НАН Украины. — 2000. — № 3. — С. 109—113.
2. Скороход В. В., Солнцев В. П. О динамическом характере устойчивости в порошковых реагирующих системах // Там же. — 2001. — № 11. — С. 74—80.
3. Солнцев В. П., Скороход В. В., Баранов В. Л. Модель автоколебательной топохимической реакции в открытой системе металл—двухатомный газ // Там же. — 2001. — № 12. — С. 83—87.
4. Солнцев В. П., Скороход В. В., Солнцева Т. А. Физико-химические принципы выбора источника постоянной возбудимости при создании порошковых материалов с элементами самоорганизации // Современные проблемы физического материаловедения. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2010. — Вып. 19. — С. 112—121.
5. Оболончик В. А. Селениды. — М.: Металлургия, 1974. — 296 с.

### **Особливості взаємодії титана з диселенідами перехідних металів IVA групи в області їх термодинамічної нестійкості**

В. П. Солнцев, В. В. Скороход, Т. О. Солнцева

*Знайдено неорганічні фізико-хімічні системи з динамічним характером сталості. Показано виникнення сталої нерівноважної структури, для якої притаманне існування усіх вільних елементів і сполук різної стехіометрії. Знайдено концентраційну границю вмісту диселеніду в композиції, за якою різко зменшуються втрати селену.*

**Ключові слова:** титан, диселеніди, динамічний характер сталості, дисипативні структури.

### **Features of interaction of titanium with diselenides of IVA transition-metal group in the field of their thermodynamic instability**

V. P. Solntsev, V. V. Skorokhod, T. A. Solntseva

*Inorganic physico-chemical systems with dynamic nature of sustainability were found. The emergence of a stable equilibrium structure characterized by the existence of free elements and compounds of different stoichiometry was shown. The concentration limit of the content of diselenide in the composition was found and the transition to the limit sharply reduced losses of selenium.*

**Keywords:** titanium diselenide, the dynamic nature of stability, dissipative structures.