

УДК 546.643+541.49:548.736.5+543.42

ЛИГАНДНО-ИЗБЫТОЧНЫЙ КОМПЛЕКС ИТТРИЯ С ПРОМИСКУИТЕТНЫМ ЛИГАНДОМ КАК ПРЕКУРСОР ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ИТТРИРОВАНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ЖАРОСТОЙКИХ СПЛАВОВ

© 2019 г. Ф. Ф. Чаусов¹*, Н. В. Ломова¹, Р. М. Закирова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук”, Ижевск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Удмуртский государственный университет”, Ижевск, Россия

*E-mail: chaus@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Калиевая соль нитрило-трис-метиленфосфонатного комплекса иттрия $K_8[YH\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 15H_2O$ предложена в качестве прекурсора Y-содержащих адсорбированных слоев для поверхностного иттрирования путем термических или иных энергетических воздействий на поверхностный слой. Комплекс содержит две кристаллографически и функционально неэквивалентные молекулы лиганда. Благодаря структуре комплекса свободные донорные центры одной из молекул лиганда обладают способностью неизбирательно связываться с поверхностью металла и формировать равномерный адсорбционный слой даже на фазово-неоднородной поверхности.

DOI: 10.1134/S0367676519060103

ВВЕДЕНИЕ

Легирование Y в концентрациях 0.5–1.5% существенно повышает жаростойкость и снижает скорость газовой и плазменной коррозии хромистых сталей и других тугоплавких сплавов. Высокая стоимость и дефицит Y обуславливает интерес к разработке технологий поверхностного легирования стальных изделий. Известные способы (электровзрывное напыление [1], лазерная обработка [2], ионная имплантация [3]) не свободны от недостатков. Предложен способ модификации поверхности стали термической конверсией адсорбированного слоя Y-содержащего прекурсора [4]. Перспективными прекурсорами для получения равномерного адсорбционного Y-содержащего слоя являются координационные соединения Y с промискуитетными лигандами, например, с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой (NTP), способными образовывать донорно-акцепторные связи с различными элементами и фазами поверхностного слоя металла.

Ниже описан синтез и строение гидрата бис-нитрило-трис-метиленфосфонато-моногидроиттриата октакалия $K_8[YH\{N(CH_2PO_3)_3\}_2] \cdot 15H_2O$ (II), хорошо растворимого в воде и рассматриваемого как потенциальный прекурсор для формирования адсорбционных слоев, пригодных для даль-

нейшего конверсионного поверхностного легирования металлических изделий.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

К водному раствору NTP добавляют раствор $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; выпавший осадок (I) отделяют и промывают. К полученному осадку I добавляют водный раствор NTP и KOH, перемешивают в течение 1 ч при 60–80°C и фильтруют. Продукт II кристаллизуется из смеси вода–DMCO (3 : 1) в виде бесцветных столбчатых призм.

РСА II проводили на дифрактометре XtaLAB Pro MM003 с маложумящим детектором PILATUS 200 K при комнатной температуре в MoK_α -излучении с графитовым монохроматором. Обработку результатов проводили в программе CrysAlisPro 1.171.38.41 (Rigaku Oxford Diffraction, 2015), с учетом поглощения эмпирическим методом Multi-scan. Первичные фрагменты структур находили прямым методом в программном комплексе SHELX 2014/7 с использованием программы WinGX. Все остальные атомы найдены в разностном синтезе электронной плотности. Положения неводородных атомов уточняли методом наименьших квадратов по F^2 . Положения атомов водорода уточняли в изотропном приближении. Результаты рент-

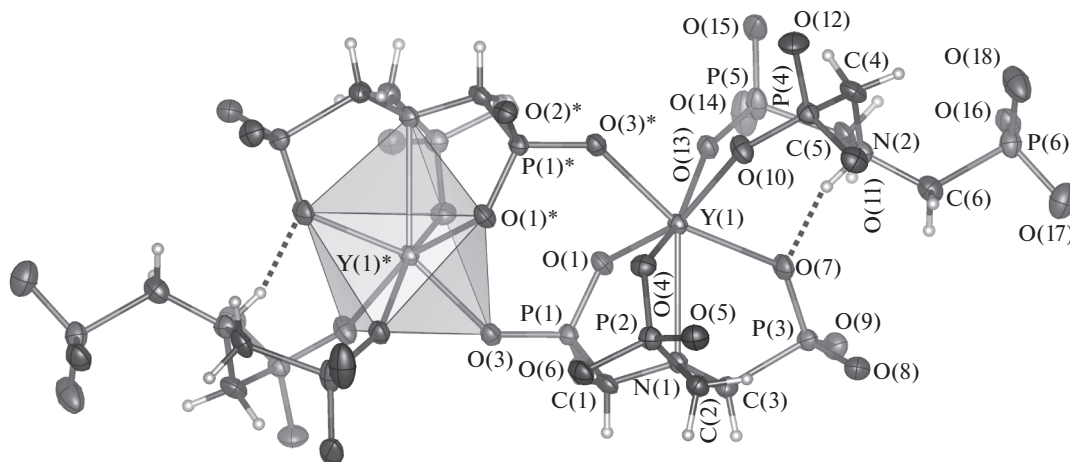


Рис. 1. Строение внутренней координационной сферы комплекса II по данным РСА.

геноструктурных исследований депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC № 1847628).

Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры I и II получали на отечественном рентгеноэлектронном спектрометре ЭМС-3 (УдмФИЦ УрО РАН) [5] с магнитным энергоанализатором при возбуждении AlK_{α} излучением ($h\nu = 1486.6$ эВ). Тонкоизмельченные препараты I и II наносили тонким слоем на подложку из пиролитического графита. Калибровку энергоанализатора проводили по спектру $C1s$ (энергия связи $E_B = 284.5$ эВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Строение внутренней координационной сферы комплекса II показано на рис. 1. Атом Y координирован двумя молекулами NTP, которые неэквивалентны друг другу по кристаллографическому положению, по химической функции и по кислотно-основному состоянию. Координационный полиэдр Y – искаженная тригональная антипризма, в вершинах которой расположены атомы O, с атомом N в шапочной вершине над основанием. Одна из молекул NTP полностью депротонирована. Она координирует атом Y(1) атомом N(1) и тремя атомами O, а также координирует атом Y(1)* симметричной формульной единицы комплекса. При этом замыкаются три пятичленных внутримолекулярных цикла Y–N–C–P–O с общей связью Y–N и межмолекулярный цикл Y–O–P–O–Y–O–P–O. Таким образом, эта молекула лиганда пентадентатна осуществляет как хелатную, так и мостиковую координацию атомов Y. Вторая молекула NTP бидентатна; она координирует атом Y(1) двумя атомами O с замыканием одного хелатного цикла Y–O–P–C–N–C–P–O. Третья PO_3 -группа данной молекулы NTP не принимает участия в координации атомов Y и остается сво-

бодной для образования донорно-акцепторного комплекса II с поверхностью металла.

РФЭ-спектры промежуточного соединения I и продукта II приведены на рис. 2а и 2б.

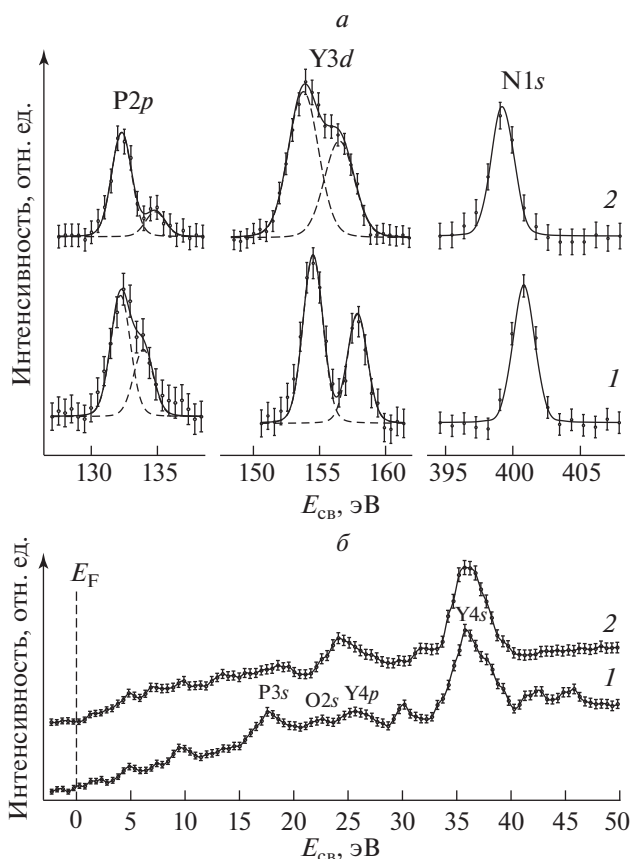


Рис. 2. РФЭ-спектры внутренних уровней (а) и слабосвязанных электронов (б) промежуточного соединения I (кривые 1) и продукта II (кривые 2). Засечками показаны 95% доверительные интервалы интенсивности.

ВЫВОДЫ

Спектр $P2p$ промежуточного соединения **I** (кривые 1) включает две составляющие с шириной на половине высоты (ШПВ) 2 эВ; низкоэнергетическая составляющая ($E_{св} = 132.2$ эВ) относится к PO_3 -группам, координирующим атом металла, а высокоэнергетическая ($E_{св} = 133.9$ эВ) – к свободным PO_3 -группам. Спектр $Y3d$ комплекса **I** представляет собой спин-орбитальный дублет с $E_{св} = 154.7$ и 157.5 эВ, ШПВ каждой составляющей 2 эВ и отношением их интегральных интенсивностей 3:2. Спектр $N1s$ соединения **I** имеет максимум при $E_{св} = 400.8$ эВ с ШПВ 2.12 эВ. В спектре валентной полосы наблюдаются занятые молекулярные состояния с $E_{св}$ около 5, 7 и 10 эВ, локализованные электронные состояния $P3s$, $O2s$, $Y4p$ и $Y4s$.

В РФЭ-спектре продукта **II** (кривые 2 на рис. 2а, 2б) отношение интегральных интенсивностей составляющих $P2p$ с $E_{св} = 132.2$ и 134.7 эВ составляет около 5 : 1, что позволяет отнести составляющую с $E_{св} = 132.2$ эВ к атомам P(1)–P(5), а составляющую с $E_{св} = 134.7$ эВ – к атому P(6). Спин-орбитальный дублет $Y3d$ включает составляющие с $E_{св} = 153.9$ и 156.6 эВ с ШПВ 3 эВ; понижение $E_{св}$ $Y3d$ на 0.8–0.9 эВ по сравнению с комплексом **I** свидетельствует о допировании атома Y электронной плотностью атомов O. Спектр $N1s$ соединения **II** имеет ШПВ 2.2 эВ и $E_{св} = 399.2$ эВ, что подтверждает образование координационной связи Y–N. В спектре валентной полосы прослеживается сближение максимумов интенсивности состояний $P3s$ и повышение электронной плотности в области перекрытия состояний $O2s$ и $Y4p$.

Получен комплекс Y с нитрило-трис-метиленфосфоновой кислотой. Химическая связь атома Y с шестью окружающими атомами O обладает повышенной прочностью вследствие допирования Y электронной плотностью O и перекрытия состояний $O2s$ и $Y4p$.

Наличие свободных донорных центров одной из молекул промискуитетного лиганда NTP обуславливает способность комплекса **II** к адсорбции на поверхности стали. Эти свойства позволяют использовать полученный комплекс в качестве прекурсора для получения равномерного адсорбционного Y-содержащего слоя на поверхности сталей и сплавов с последующим поверхностным легированием для повышения жаростойкости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (№ гос. регистрации АААА-А17-117022250040-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gromov V.E., Sosnin K.V., Ivanov Yu.F. et al. // Mater. Electron. Engin. 2015. V. 2. № 3. P. 1.
2. Wu A., Liu Q., Qin S. // J. Rare Earths. 2011. V. 29. № 10. P. 1004.
3. Pérez F.J., Cristóbal J., Hierro M.P. et al. // Surf. Coat. Techn. 2000. V. 126. P. 116.
4. Han B., Gu D., Yang Y. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. V. 12. P. 374.
5. Trapeznikov V.A., Shabanova I.N., Kholzakov A.V., Ponomaryov A.G. // J. Electron Spectr. Rel. Phenom. 2004. V. 137–140. P. 383.