

УДК 669-1:54.057:544.774.2

**ОБРАЗОВАНИЕ НАНОПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ДЕАЛЛОИНГЕ ФЕРРОТИТАНА
В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl–KCl**

© 2023 г. Д. А. Роженцев^а, *, Н. К. Ткачев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2023 г.

После доработки 03.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Пористое железо считается одним из самых перспективных биоразлагаемых или резорбируемых материалов в травматологии. К сегодняшнему дню известно всего несколько работ по получению нанопористого железа методом деаллоинга или селективного растворения ферросплавов. Среди перспективных кандидатов в сплавы-прекурсоры большой интерес представляет ферротитан. Разность потенциалов выделения железа и титана в хлоридных расплавах может составлять около 700 мВ. Однако, на фазовой диаграмме присутствуют два интерметаллида: Fe_2Ti и FeTi с температурами плавления 1427 и 1317°C соответственно. Был выплавлен образец состава $\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$, основой которого является конгруэнтное соединение Fe_2Ti . Деаллоинг проводился в расплавленной хлоридной эвтектике LiCl–KCl при двух температурах 400 и 600°C в потенциостатическом режиме при следующих потенциалах относительно платинового квази-электрода сравнения –0.23 и +0.1 В, соответственно. Потенциалы выбирались таким образом, чтобы обеспечить достаточно большие токи в самом начале электродного процесса, но при этом избежать механического растрескивания образца. Получена бинепрерывная наноструктура железа с характерными размерами пор порядка 100 нм при деаллоинге немного ниже его температуры начала рекристаллизации (400°C). Остаточное содержание титана, найденное посредством EDS-спектроскопии, не превышало 5 ат. % по поверхности. При повышении температуры процесса до 600°C наблюдается ожидаемое укрупнение пор и лигаментов, а также появлялись протяженные области пустот большего размера – порядка нескольких микрон, возникающие, по-видимому, вследствие более интенсивного разрушения микровключений фазы FeTi в сплаве-прекурсоре. РФА образцов после деаллоинга однозначно свидетельствует об образовании фазы ОЦК-железа на поверхности образцов. Отмечены слабые РФА-рефлексы примесей дефектной фазы вюстит (FeO), так как имеет место частичное окисление активной нанопористой поверхности железа уже после изъятия образца и отмывки на воздухе при комнатной температуре. Делается вывод о принципиальной возможности получения нанопористого железа с бинепрерывной структурой пор и лигаментов (≈ 100 нм) из ферротитана в расплавленной хлоридной эвтектике посредством электрохимического деаллоинга при температурах немного ниже температуры начала рекристаллизации железа (400°C).

Ключевые слова: электрохимический деаллоинг, хлоридный расплав, ферротитан, нанопористое железо

DOI: 10.31857/S0235010623060063, **EDN:** DHCMBN

ВВЕДЕНИЕ

Нано- и микропористые металлы являются перспективными материалами для широкого спектра применений – от альтернативной энергетики до сенсоров для слож-

ных биохимических исследований, а также зеленой химии [1–3]. Пористое железо считается одним из самых перспективных биоразлагаемых или резорбируемых материалов в травматологии [4–6]. Кроме того, наночастицы железа и ферросплавов, в том числе частично окисленных, могут сыграть большую роль для многих приложений, связанных с терапией и одновременной диагностикой раковых опухолей (theranostics), так как обладают нужными магнитными свойствами (магнитный резонанс и магнитная гипертермия) [7].

К сегодняшнему дню известно всего несколько работ по получению нанопористого железа методом деаллоинга (селективное анодное растворение менее благородного металла в сплаве) ферросплавов. В работе [6] рассматривался процесс химического деаллоинга — травление раствором соляной кислоты ферромарганца при комнатной температуре, включавший в себя отдельные стадии отжига и цинкования, который приводил к пористым структурам в нанометровом диапазоне. В нашей недавней работе [8] было показано, что электрохимический деаллоинг ферромарганца в расплавленной соли приводит к похожим результатам в одну стадию при 400°C, так как рекристаллизационный отжиг можно провести параллельно. Увеличение температуры процесса до 600°C приводило к ожидаемому укрупнению пор и лигментов до микронного масштаба, что потенциально более интересно именно для биомедицинских приложений.

С точки зрения селективного анодного растворения ферромарганец весьма привлекателен не только достаточно большой разностью потенциалов анодного растворения металлов, но и во многом своим фазовым составом, а именно: существованием твердых растворов замещения в широкой области концентраций. Однако, среди ферросплавов есть еще один перспективный кандидат в сплавы-прекурсоры. Это — ферротитан. Разность потенциалов выделения железа и титана в хлоридных расплавах здесь также может составлять около 700 мВ [9], однако фазовый состав сильно отличается от случая ферромарганца. На фазовой диаграмме присутствуют два интерметаллида: Fe_2Ti и FeTi [10] с температурами плавления 1427 и 1317°C соответственно.

В предлагаемой работе представлены результаты по электрохимическому деаллоингу ферротитана состава, содержащего 40 ат. % Ti в расплавленной хлоридной эвтектике LiCl-KCl при двух температурах 400 и 600°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплав Fe–Ti выплавлялся в печи Таммана под атмосферой аргона (99.998%). Предварительные навески порошков карбонильного железа и чистого титана загружались в алуноводный тигель. После нагрева печи до 1600°C расплав выдерживался до гомогенизации в течение 30 мин. После гомогенизации расплава полученная смесь откачивалась с помощью шприца в кварцевые трубки с внутренним диаметром 4 мм, равным диаметру образца, после этого проводилось охлаждение на воздухе. Полученный металлический стрежень извлекали из трубки и нарезали на образцы высотой 15 мм. Перед проведением анализа образцы тщательно шлифовались, полировались и дополнительно промывались в спирте и ацетоне. Химический анализ проводился с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Данные химического анализа свидетельствуют о двухфазном составе Fe — 59.9, Ti — 40.1 ат. %, при котором основой является конгруэнтное соединение Fe_2Ti . Остаток около 7% приходится на инконгруэнтный интерметаллид FeTi . Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводился с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC, медное излучение K_α . На рис. 1 приведены результаты РФА анализа полученного сплава.

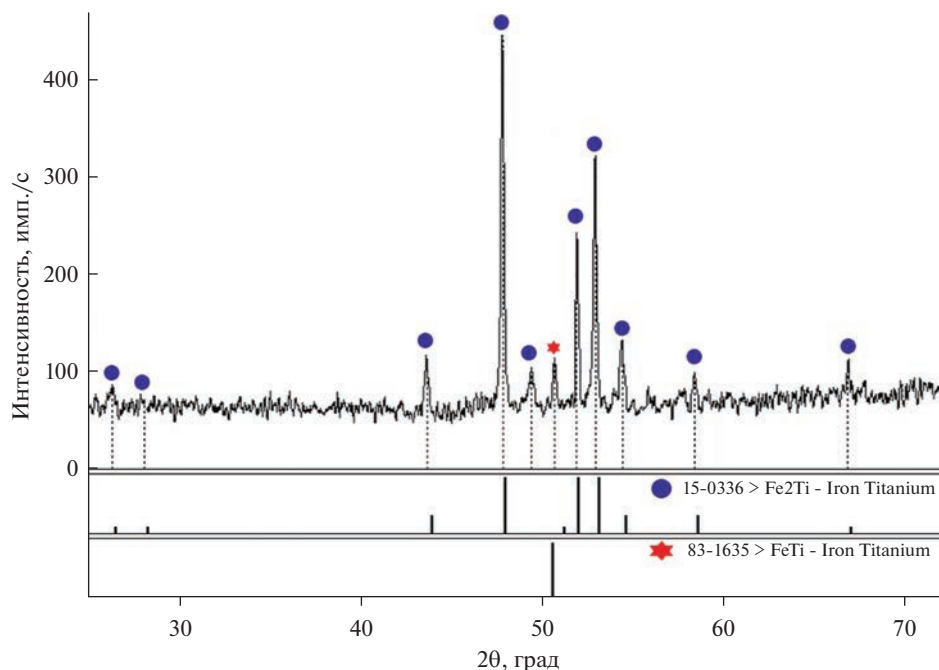


Рис. 1. Рентгенограмма сплава-прекурсора $\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$.

Наиболее интенсивные пики соответствуют фазе Fe_2Ti . Так как на диаграмме состояния имеется еще один интерметаллид FeTi , то его рефлекс малой интенсивности можно видеть при 50.5° .

Электрохимический деаллоинг ферротитана в расплавленной эвтектике LiCl-KCl

Для проведения селективного растворения сплава ферро-титана в качестве электролита была выбрана эвтектическая смесь состава LiCl-KCl (44 и 56 мас. %, соответственно). Индивидуальные солевые смеси LiCl и KCl марки “х. ч.” подвергались очистке от оксидов и оксихлоридных включений посредством вакуумной отгонки и доочистки продувкой хлороводородом. Анодное растворение проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке: рабочий электрод — сплав $\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$, подвешенный на токопровод из нержавеющей стали, платиновый квази-электрод сравнения, в качестве противозлектрода (катода) использовался стрежень из стеклоуглерода, так же как описано в [8].

Эксперименты проводились в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата/гальваностата BioLogic-SP50. С помощью предварительно измеренных циклических вольт-амперограмм были выбраны следующие потенциалы для проведения электрохимического деаллоинга: -0.23 и $+0.1$ В при 400 и 600°C , соответственно (рис. 2).

Потенциалы выбирались таким образом, чтобы обеспечить достаточно большие токи в самом начале электродного процесса, но при этом избежать механического растрескивания образца. Методика измерений и критерий выбора потенциала описаны в работе [8]. Опыты по электрохимическому удалению титана из сплавов-прекурсоров проводили при двух температурах в течение 60 мин.

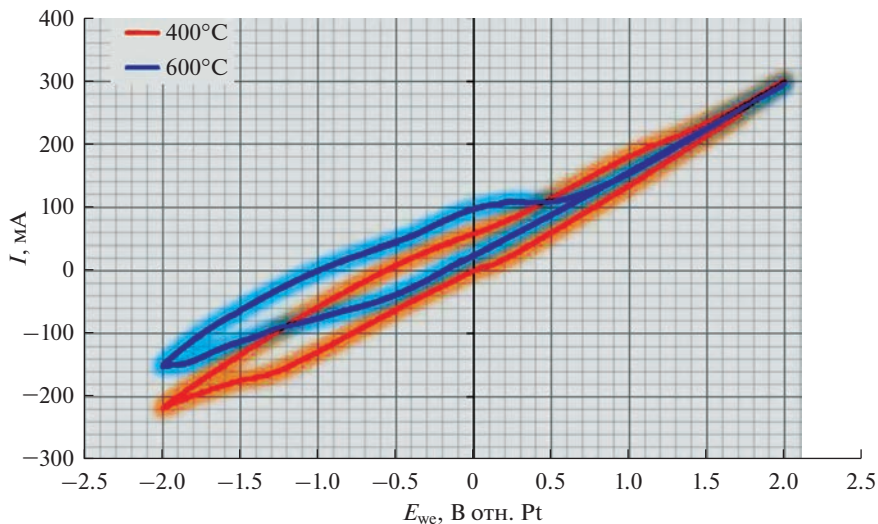


Рис. 2. ЦВА-кривые зарегистрированные перед экспериментами в расплавленной эвтектике LiCl–KCl, скорость развертки 0.2 В/с.

После проведения экспериментов образцы снимались с токоподвода, отмывались в дистиллированной воде в течение 5 мин в ультразвуковой ванне, а затем в ацетоне в течение 3 мин. Полученные образцы аттестовались с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDS). Анализ проводился на растровом электронном микроскопе – системе микроанализа с беззотным EDS детектором X-Act ADD + JSM-5900LV, который оснащен системой волнодисперсионного микроанализатора, шлюзовой камерой и устройством для подавления электромагнитных помех INCA Energy 250 и INCA Wave 500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3а показаны микрофотографии полученной поверхности нанопористого железа при 400°C. Морфология сформированной поверхности железа при 400°C представляет собой бинепрерывную и достаточно однородную по распределению пор и лигаментов по размерам структуру. Характерный размер пор составляет несколько сотен нм. Остаточный титан был определен посредством EDS-спектроскопии и не превышал 3–5 ат. % по поверхности.

При повышении температуры процесса до 600°C можно отметить протяженные области пустот большего размера – порядка нескольких мкм, которые возникли, по-видимому, вследствие более интенсивного разрушения микровключений фазы FeTi в сплаве-прекурсор, так как разрушение инконгруэнтного интерметаллида FeTi при более высоких температурах может идти быстрее. Отметим, что при повышении температуры до 600°C наблюдается ожидаемое укрупнение пор и лигаментов. Остаточный титан на поверхности не более 1–3 ат. %.

РФА образцов после деаллоинга (рис. 4) однозначно свидетельствует об образовании ОЦК-фазы железа на поверхности образцов. Отметим, что рефлексы примесей дефектных фаз монооксида титана (TiO) и вюстита (FeO) присутствуют на рентгенограммах. По всей видимости, здесь происходит то же самое, что и в случае нанопористого железа, полученного из ферромарганца [11]. Это можно отнести к частичному

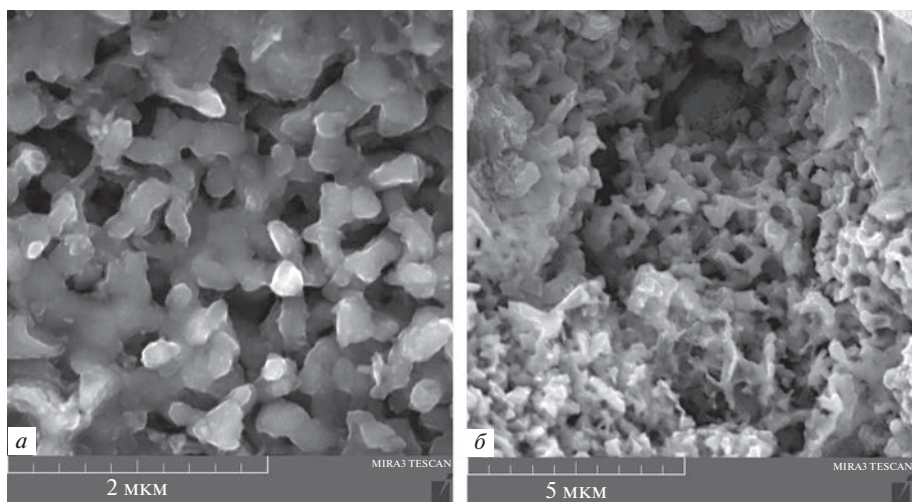


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности $\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$ после деаллоинга в LiCl-KCl в течение 60 мин: а) 400°C ; б) 600°C .

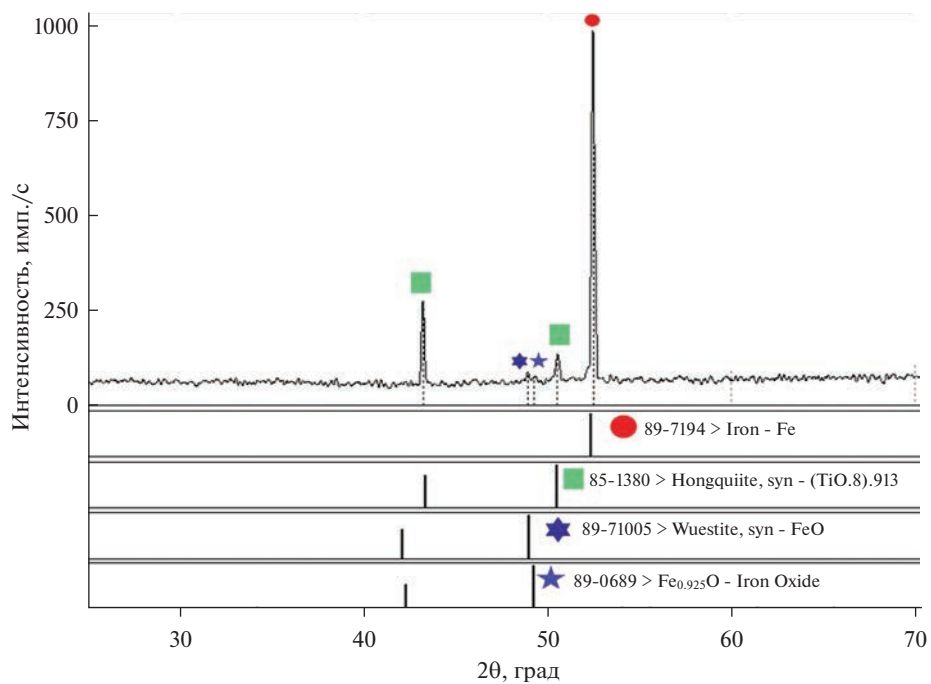


Рис. 4. Рентгенограмма образца после деаллоинга.

окислению активной нанопористой поверхности железа уже после изъятия образца и отмытки на воздухе при комнатной температуре.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность получения нанопористого железа из ферротитана (Ti — 40 ат. %) в расплавленной хлоридной эвтектике посредством электрохимического деаллоинга.

2. При температуре немного ниже температуры начала рекристаллизации железа (400°C) наблюдалась бинапрерывная структура пор и лигаментов с характерными размерами порядка 100 нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-20073.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCue I., Karma A., Erlebacher J. Pattern formation during electrochemical and liquid metal dealloying // *MRS Bull.* 2018. **43**. P. 27–34.
2. Zhang J., Li C.M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**. P. 7016–7031.
3. Weissmüller J., Sieradzki K. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior // *MRS Bull.* 2018. **43**. P. 14–19.
4. Wegene B., Sichler A., Milz S. et al. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement // *Sci. Rep.* 2020. **10**. P. 9141.
5. Shuai C., Li S., Peng S., Feng P., Laid Y., Gao C. Biodegradable metallic bone implants // *Mater. Chem. Front.* 2019. **3**. P. 544–562.
6. Heiden M., Johnson D., Stanciu L. Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces // *Acta Mater.* 2016. **103**. P. 115–127.
7. Darson J., Mohan M. Iron Oxide Nanoparticles and Nano-Composites: An Efficient Tool for Cancer Theranostics. London: Intech Open, 2022. P. 1–180.
8. Rozhentsev D., Tkachev N. High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. Art. № 061504.
9. Hamer W.J., Malmberg M.S., Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1956. **103**. P. 11–12.
10. Murray J.L. The Fe–Ti (Iron–Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. **2**. P. 320–334.
11. Рожентев Д.А., Першина С.В., Петрова С.А., Ткачев Н.К. Особенности окисления нанопористого железа, полученного деаллоингом ферромарганца в расплавленных солях // *ЖОХ*. 2023. **93**. № 4. С. 628–634.

FORMATION OF NANO-POROUS IRON BY ELECTROCHEMICAL DEALLOYING OF FERROTITANIUM IN MELTED EUTECTIC LiCl–KCl

D. A. Rozhentsev¹, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Porous iron is considered one of the most promising biodegradable or resorbable materials in traumatology. To date, only a few works on the preparation of nanoporous iron by dealloying or selective dissolution of ferroalloys are known. Among the promising candidates for precursor alloys, ferrotitanium is of great interest. The difference of iron and titanium release potentials in chloride melts can be about 700 mV. However, two intermetallics are present in the phase diagram: Fe₂Ti and FeTi with melting temperatures of 1427 and 1317°C, respectively. A sample of the composition Fe_{0.6}Ti_{0.4} was melted with the congruent Fe₂Ti compound as its base. Dealloying was carried out in the molten chloride eutectic LiCl–KCl at two temperatures of 400 and 600°C in the potentiostatic mode at the following potentials relative to the platinum quasi-electrode –0.23 and +0.1 V, respectively. The potentials were

chosen to provide sufficiently large currents at the beginning of the electrode process, but to avoid mechanical cracking of the sample. Bi-continuous iron nanostructure with characteristic pore sizes of the order of 100 nm at dealloying slightly below its recrystallization start temperature (400°C) was obtained. The residual titanium content found by EDS spectroscopy did not exceed 5 at % by surface. At increasing, the process temperature up to 600°C the expected enlargement of pores and ligaments was observed, and extended areas of larger voids appeared — of the order of several microns, arising, apparently, due to more intensive destruction of micro-inclusions of the FeTi phase in the precursor alloy. The XRD of the samples after dealloying unequivocally testifies to the formation of the cermet iron phase on the surface of the samples. The weak XRD reflections of impurities of the defective wustite phase (FeO) are noted, as there is a partial oxidation of the active nanoporous iron surface already after the sample removal and washing in the air at room temperature. The conclusion is made that it is fundamentally possible to obtain nanoporous iron with a bicontinuous pore structure and ligaments (≈ 100 nm) from ferrotitanium in molten chloride eutectics by electrochemical dealloying at temperatures slightly below the beginning of iron recrystallization (400°C).

Keywords: electrochemical dealloying, chloride melt, ferrotitanium, nanoporous iron

REFERENCES

1. McCue I., Karma A., Erlebacher J. Pattern formation during electrochemical and liquid metal dealloying // *MRS Bull.* 2018. **43**. P. 27–34.
2. Zhang J., Li C.M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**. P. 7016–7031.
3. Weissmüller J., Sieradzki K. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior // *MRS Bull.* 2018. **43**. P. 14–19.
4. Wegene B., Sichler A., Milz S. et al. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement // *Sci. Rep.* 2020. **10**. P. 9141.
5. Shuai C., Li S., Peng S., Feng P., Laid Y., Gao C. Biodegradable metallic bone implants // *Mater. Chem. Front.* 2019. **3**. P. 544–562.
6. Heiden M., Johnson D., Stanciu L. Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces // *Acta Mater.* 2016. **103**. P. 115–127.
7. Darson, J., Mohan, M. Iron Oxide Nanoparticles and Nano-Composites: An Efficient Tool for Cancer Theranostics. London: Intech Open, 2022. P. 1–180.
8. Rozhentsev D., Tkachev N. High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. Art. № 061504. 4 p.
9. Hamer W.J., Malmberg M.S., Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1956. **103**. P. 11–12.
10. Murray J.L. The Fe–Ti (Iron–Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. **2**. P. 320–334.
11. Rozhentsev D.A., Pershina S.V., Petrova S.A., Tkachev N.K. Osobennosti okisleniya nanoporistogo jeleza_ poluchennogo dealloingom ferromanganca v rasplavlennih solyah [Peculiarities of oxidation of nanoporous iron obtained by dealloying of ferromanganese in molten salts] // *JOH*. 2023. **93**. P. 628–634 [In Russian].