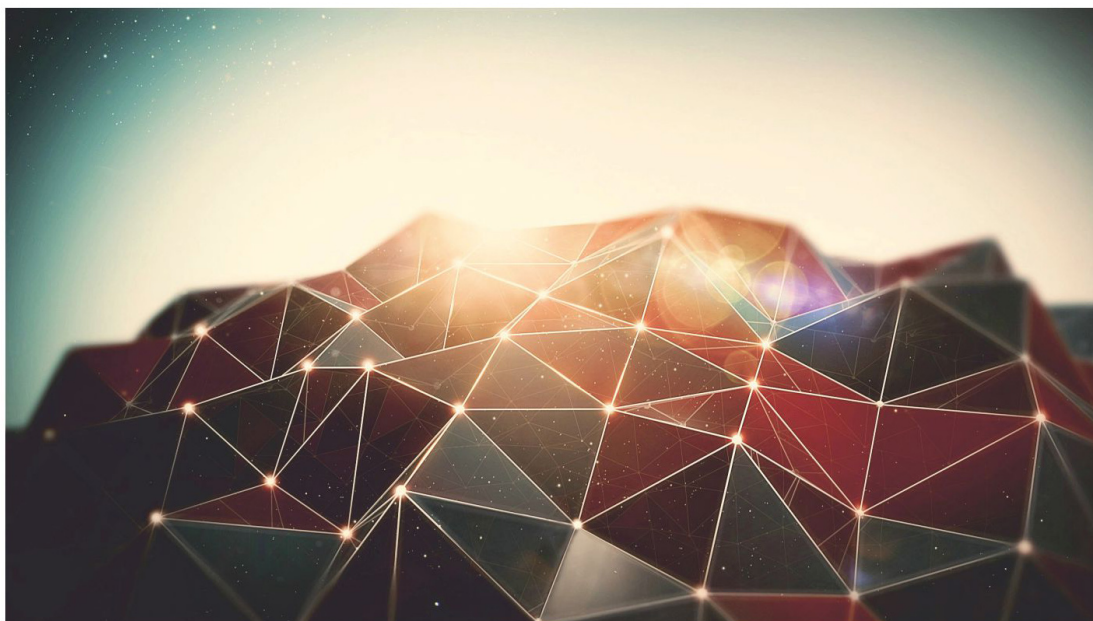




ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА -
ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

А. А. Фролов, М. Н. Палатников, О. Б. Щербина, Н. В. Сидоров, Г. А. Фролов

КОНЦЕНТРИРОВАННОЕ СВЕТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В ИССЛЕДОВАНИЯХ И ТЕХНОЛОГИИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ



Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального
государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук»

А. А. Фролов, М. Н. Палатников, О. Б. Щербина, Н. В. Сидоров, Г. А. Фролов

**КОНЦЕНТРИРОВАННОЕ СВЕТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ
В ИССЛЕДОВАНИЯХ И ТЕХНОЛОГИИ
ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ**

Апатиты
2019

DOI: 10.25702/KSC
УДК 546; 54.055; 66.96; 66.978; 666.76; 666.79
ББК 2.4.3
К64

**Концентрированное световое излучение в исследованиях
и технологии тугоплавких оксидов:** монография / А. А. Фролов и др.
— Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2019. — 178 с.: ил.
ISBN 978-5-91137-387-0

В монографии изложены результаты оригинальных работ авторов в области использования концентрированных световых потоков (КСП) для создания специально структурированных материалов с особыми свойствами на основе тугоплавких оксидов ниобия и тантала, редкоземельных и редких металлов. Описано применение КСП для получения слоистых керамических материалов, защитных покрытий и изделий с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками. Большое внимание уделено разработке технологий получения изделий, конструированию и изготовлению специальной технологической оснастки для наплавления покрытий на опытные образцы и изделия в фокальной зоне оптической печи, методам наплавления покрытий и гранулирования наплавляемого вещества. На базе этих исследований разработаны физико-химические принципы создания слоистых керамических контейнеров и другой оснастки для технологии промышленного производства высокочистых соединений на основе оксидов ниобия и тантала, включающей в себя высокотемпературную термохимическую обработку особо чистых веществ. Изложены физико-химические принципы получения плавящихся гранул из высокочистых порошков ниобата лития, пентаоксида ниобия, тантала, оксидов и сплавов оксидов РЗЭ и редких металлов, использование которых необходимо при создании слоистых материалов, защитных покрытий и новых функциональных материалов.

Содержащаяся в книге информация представляет интерес для инженерно-технических работников, аспирантов, магистрантов, преподавателей, научных сотрудников, специализирующихся в области материаловедения конструкционных и функциональных тугоплавких материалов, оксидной тугоплавкой керамики различного назначения, исследований их физико-химических свойств и строения.

УДК 546; 54.055; 66.96; 66.978; 666.76; 666.79
ББК 2.4.3

Научное издание
Редактор: Е. Н. Еремеева. Технический редактор: В. Ю. Жиганов.
Подписано к печати 20.12.2018. Дата выпуска 08.02.2019.
Формат бумаги 70×108 1/16. Усл. печ. л. 15.6. Заказ № 50. Тираж 500 экз.
Издательство ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН. 184209, г. Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14, www.naukaprint.ru

ISBN 978-5-91137-387-0

© А. А. Фролов, М. Н. Палатников, О. Б. Щербина,
Н. В. Сидоров, Г. А. Фролов, 2019
© Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья
им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, 2019
© ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН», 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение.....	12
Литература	15
Глава 1. Оборудование и методики проведения исследований	
с применением нагрева концентрированным световым потоком.....	17
1.1. Особенности применения нагрева концентрированным световым потоком	17
1.2. Оптическая печь «Кристалл-М» для проведения исследований	
с применением нагрева концентрированным световым потоком	18
1.3. Приспособление и методика получения высокочистых гранул	
переплавленного материала с применением концентрированного	
светового потока.....	19
1.4. Получение пластин плавящихся тугоплавких оксидов	
с использованием концентрированного светового потока.....	22
1.5. Зонная плавка тугоплавких оксидов с использованием	
концентрированного светового потока	22
1.6. Использование радиальной симметрии поля нагрева фокальной зоны	
оптической печи	24
1.6.1. Схема кристаллизации при центрально-симметричном нагреве	
в оптической печи	25
1.6.2. Радиально-ступенчатая модель кристаллизации	26
1.6.3. Выбор расчетной модели для оценки объемного эффекта	
кристаллизации по форме поверхности слитка	28
1.6.4. Моделирование процесса кристаллизации	
в центрально-симметричном температурном поле,	
оценка погрешности метода	30
Литература.....	35
Глава 2. Свойства оксидов редкоземельных элементов, пентаоксидов Nb₂O₅ и Ta₂O₅,	
оксидов Y₂O₃, ZrO₂, HfO₂ и использование оптического нагрева	
для исследования и направленной кристаллизации тугоплавких оксидных	
сплавов.....	37
2.1. Электронное строение редкоземельных элементов, иттрия, циркония,	
гафния и физико-химические свойства оксидов на их основе.....	37
2.2. Кристаллическая структура оксидов редкоземельных элементов, иттрия,	
циркония и гафния	41
2.3. Фазовые диаграммы и кристаллографические характеристики	
пентаоксидов ниобия и тантала.....	45
2.4. Сплавы оксидов иттрия и редкоземельных элементов иттриевой	
подгруппы с диоксидами циркония и гафния.....	49
2.4.1. Диаграммы состояния двойных систем оксидов иттрия,	
редкоземельных элементов иттриевой подгруппы и диоксидов	
циркония и гафния	49
2.4.2. Дефектная структура кристаллической решетки сплавов	
оксидов циркония, гафния, иттрия и редкоземельных элементов	
.....	52
2.5. Диаграммы состояния тройных систем ZrO ₂ (HfO ₂) — Y ₂ O ₃ — Er ₂ O ₃	54
2.6. Использование оптического нагрева для исследования и направленной	
кристаллизации оксидных сплавов ZrO ₂ — HfO ₂ — Y ₂ O ₃ ,	
HfO ₂ — Y ₂ O ₃ — Eu ₂ O ₃ , ZrO ₂ — Y ₂ O ₃ — Er ₂ O ₃ , ZrO ₂ — Y ₂ O ₃ — Eu ₂ O ₃ ,	57
2.6.1. Гранулирование тугоплавких тройных оксидных систем	
ZrO ₂ — HfO ₂ — Y ₂ O ₃ и ZrO ₂ — Y ₂ O ₃ — Er ₂ O ₃	58
Литература.....	64

Глава 3. Исследование процессов кристаллизации и синтез тугоплавких оксидных сплавов в фокальной зоне оптической печи.....	69
3.1. Методы получения плавящихся образцов сплавов тугоплавких оксидов ...	69
3.2. Синтез и изучение сплавов высокоогнеупорных оксидов.....	72
3.3. Особенности кристаллизации оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов в фокальной зоне оптической печи.....	73
3.3.1. Обзор особенностей кристаллизации оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов	73
3.3.2. Исследования особенностей кристаллизации оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов в условиях фокальной зоны оптической печи.....	75
3.3.3. Результаты эксперимента по кристаллизации оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов в фокальной зоне оптической печи.....	77
3.3.4. Оценка точности и воспроизводимости методов исследования процессов выделения кислорода при кристаллизации тугоплавких оксидов	83
3.4. Особенности кристаллизации некоторых сплавов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$	85
3.4.1. Краткий обзор веществ с «аномальным» поведением при кристаллизации	85
3.4.2. Особенности перераспределения массы вещества при направленной кристаллизации сплавов системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$	87
3.5. Обсуждение особенностей кристаллизации сплавов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$	91
3.6. Анализ возможных механизмов изменения характера химической связи в тугоплавких оксидах.....	97
3.6.1. Модель изменения доминирующего типа химической связи.....	98
3.6.2. Модель формирования химически индуцированных вакансий... ..	99
3.6.3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по изменению удельного объема при кристаллизации сплавов $(ZrO_2)_x - (Er_2O_3)_{1-x}$	100
3.6.4. Модели процессов, приводящих к положительным значениям объемного эффекта кристаллизации.....	101
Литература.....	102
Глава 4. Термостойкие керамические материалы на основе пентаоксидов ниобия и тантала	108
4.1. Свойства тугоплавких оксидов — основы термостойких конструкционных керамических материалов с низким температурным коэффициентом линейного расширения.....	108
4.2. Микро- и наноструктуры керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученной под воздействием концентрированного светового потока.....	112
4.3. Тепловое расширение образцов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных по традиционной керамической технологии и под воздействием концентрированного светового потока в оптической печи.....	118
4.4. Сравнительные исследования структуры и механических характеристик керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученной путем обработки концентрированным световым потоком, методом гиперзакалки и по традиционной керамической технологии.....	125
4.4.1. Гиперзакалка.....	125
4.4.2. Микроструктура керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5	126
4.4.3. Механические характеристики керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5	127

4.4.4	Спектры комбинационного рассеяния света пентаоксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , гиперзакаленных, обработанных концентрированным световым потоком и полученных по традиционной керамической технологии	130
	Литература.....	136
Глава 5.	Физико-химические принципы создания термостойких слоистых керамических материалов и изделий из слоистой керамики.....	139
5.1.	Анализ методов получения керамических покрытий и слоистых керамических изделий для высокотемпературной термохимической обработки высокочистых оксидных соединений тантала и ниобия.....	139
5.2.	Физико-химические принципы повышения термостойкости слоистых керамических материалов и контейнеров для термохимической обработки высокочистых соединений ниобия и тантала	141
5.3.	Создание цилиндрических изделий (царг) из термостойкой слоистой керамики с организованной макроструктурой основного слоя и разработка провальной шахтной печи для непрерывного процесса термохимической обработки высокочистых соединений ниобия и тантала.....	151
	Литература.....	166
Глава 6.	Получение нитевидных кристаллов и наноструктур нитрида бора в условиях высокоградиентного нагрева в оптической печи.....	169
6.1.	Испарение нитрида бора в фокальной зоне оптической печи.....	169
6.2.	Исследование образцов нитрида бора, полученных в оптической печи ...	172
6.3.	Оценка влияния нитевидных кристаллов нитрида бора на эмиссионные свойства катодов.....	176
	Литература.....	177

Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Federal Research Centre “Kola Science Centre of RAS”
Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare
Elements and Mineral Raw Materials

A. A. Frolov, M. N. Palatnikov, O. B. Shcherbina, N. V. Sidorov, G. A. Frolov

**CONDENSED LIGHT RADIATION IN THE STUDIES
AND TECHNOLOGY OF REFRACTORY OXIDES**

Apatity
2019

DOI: 10.25702/KSC

UDC 546; 54.055; 66.96; 66.978; 666.76; 666.79

BBC 2.4.3

Frolov A. A., Palatnikov M. N., Shcherbina O. B., Sidorov N. V., Frolov G. A.
Condensed Light Radiation in the Studies and Technology of Refractory Oxides.
Apatity, FRC KSC RAS, 2019, 178 p. (In Russ.).

ISBN 978-5-91137-387-0

The book contains results of the original work concerning the use of concentrated light fluxes (CLF) for creation of specifically structured materials with particular properties based on refractory oxides of niobium and tantalum, rare-earth and rare metals. The book describes CLF application for obtaining of layered ceramic materials, protective coatings and products with improved physico-chemical and operational characteristics. Much attention is paid to development of technologies aimed at obtaining of products, design and manufacture of special technological equipment for fusing coatings on prototypes and products in the focal zone of an optical furnace, methods of fusing coatings and granulating the deposited material. Based on the studies we have developed physico-chemical principles for creation of layered ceramic containers and other equipment for the technology of industrial production of high-purity compounds based on oxides of niobium and tantalum, including high-temperature treatment of pure compounds. Physico-chemical principles are stated for obtaining fused granules of high-purity powders of lithium niobate, niobium pentoxide, niobium, tantalum, oxides and alloys of REE oxides and rare metals, which are used for creation of layered materials, protective coatings and new functional materials.

The book will be of interest to engineering and technical workers, PhD students, magisters, teachers, researchers specializing in materials science, structural and functional refractory materials, oxide refractory ceramics for various purposes, studies of their physicochemical properties and structure.

UDC 546; 54.055; 66.96; 66.978; 666.76; 666.79
BBC 2.4.3

ISBN 978-5-91137-387-0

© A. A. Frolov, M. N. Palatnikov, O. B. Shcherbina,
N. V. Sidorov, G. A. Frolov, 2019
© Tananaev Institute of Chemistry and Technology
of Rare Elements and Mineral Raw Materials, 2019
© Federal Research Centre “Kola Science
Centre of RAS”, 2019

CONTENTS

	Pages
Introduction.....	12
References.....	15
Chapter 1. Equipment and methods of research using heating with a concentrated light flux.....	17
1.1. Features of the application of heating with a concentrated light flux ...	17
1.2. Optical furnace “Kristall-M” for research using heating with a concentrated light flux.....	18
1.3. Adaptation and methods of obtaining high-purity granules of the remelted material using concentrated light fluxes	19
1.4. Obtaining plates of fused refractory oxides using concentrated light fluxes	22
1.5. Zonal melting of refractory oxides using concentrated light fluxes	22
1.6. The use of radial symmetry of the heating field of the focal zone of an optical furnace.....	24
1.6.1. Crystallization scheme for centrally symmetric heating in an optical furnace.....	25
1.6.2. Radial-speed crystallization model.....	26
1.6.3. Selection of a model for estimating the bulk crystallization effect according to the shape of the ingot surface	28
1.6.4. Simulation of the crystallization process in a centrally symmetric temperature field and estimation of the method error...	30
References.....	35
Chapter 2. Properties of REE oxides, pentoxides Nb ₂ O ₅ and Ta ₂ O ₅ , oxides Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , HfO ₂ and the use of optical heating for the study and directional solidification of refractory oxide alloys.....	37
2.1. Electronic structure of rare earth elements, yttrium, zirconium, hafnium and physico-chemical properties of oxides based on them.....	37
2.2. Crystal structure of REE, yttrium, zirconium and hafnium oxides.....	41
2.3. Phase diagrams and crystallographic characteristics of niobium and tantalum pentoxides.....	45
2.4. Alloys of oxides of yttrium and rare earth elements of yttrium subgroup with zirconium and hafnium dioxides	49
2.4.1. State diagrams of binary systems of oxides of yttrium, rare earth elements of yttrium subgroup and dioxides of zirconium and hafnium.....	49
2.4.2. Defect structure of the crystal lattice of alloys of zirconium, hafnium, yttrium and REE oxides.....	52
2.5. State diagrams of ternary systems ZrO ₂ (HfO ₂) — Y ₂ O ₃ — Er ₂ O ₃	54
2.6. The use of optical heating for the study and directional crystallization of oxide alloys ZrO ₂ — HfO ₂ — Y ₂ O ₃ , HfO ₂ — Y ₂ O ₃ — Eu ₂ O ₃ , ZrO ₂ — Y ₂ O ₃ — Er ₂ O ₃ , ZrO ₂ — Y ₂ O ₃ — Eu ₂ O ₃	57
2.6.1. Granulation of refractory triple oxide systems ZrO ₂ — HfO ₂ — Y ₂ O ₃ and ZrO ₂ — Y ₂ O ₃ — Er ₂ O ₃	58
References.....	64
Chapter 3. Investigation of crystallization processes and synthesis of refractory oxide alloys in the focal zone of an optical furnace.....	69
3.1. Methods for producing fused samples of refractory oxide alloys.....	69
3.2. Synthesis and study of high-refractory oxide alloys.....	72
3.3. Features of the crystallization of aluminum, yttrium and REE oxides in the focal zone of an optical furnace.....	73

3.3.1.	Overview of the features of the crystallization of aluminum, yttrium and REE oxides.....	73
3.3.2.	Studies of the features of crystallization of aluminum, yttrium and REE oxides in the focal zone of an optical furnace....	75
3.3.3.	The results of the experiment on crystallization of aluminum, yttrium and REE oxides in the focal zone of an optical furnace.....	77
3.3.4.	Evaluation of the accuracy and reproducibility of methods for studying the processes of oxygen evolution during crystallization of refractory oxides.....	83
3.4.	Features of crystallization of some alloys in the system $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$	85
3.4.1	A brief overview of substances with “abnormal” behavior during crystallization.....	85
3.4.2	Features of the redistribution of the mass of a substance during directional crystallization of alloys of the system $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$	87
3.5.	Discussion of features of alloy crystallization in the system $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$	91
3.6.	Analysis of possible mechanisms for changing the nature of chemical bonding in refractory oxides.....	97
3.6.1.	Model of changes of dominant type of chemical bonding.....	98
3.6.2.	Model of the formation of chemically induced vacancies.....	99
3.6.3.	Comparison of calculated and experimental data on the change in specific volume during crystallization of alloys $(ZrO_2)_x - (Er_2O_3)_{1-x}$	100
3.6.4.	Models of processes leading to positive values of the bulk crystallization effect.....	101
References.....		102
Chapter 4.	Heat-resistant ceramic materials based on niobium and tantalum pentoxides	108
4.1.	Properties of refractory oxides are the bases of heat-resistant structural ceramic materials with a low temperature coefficient of linear expansion...	108
4.2.	Micro- and nanostructures of Nb_2O_5 and Ta_2O_5 ceramics obtained under the influence of a concentrated light flux.....	112
4.3.	Thermal expansion of Nb_2O_5 and Ta_2O_5 samples, obtained by traditional ceramic technology and under a concentrated light flux in an optical furnace.....	118
4.4.	Comparative studies of the structure and mechanical characteristics of ceramics Nb_2O_5 and Ta_2O_5 , obtained under concentrated light flux treatment, by hyper-hardening and traditional ceramic technology...	125
4.4.1.	Hyper-hardening.....	125
4.4.2.	Microstructure of ceramics Nb_2O_5 and Ta_2O_5	126
4.4.3.	Mechanical characteristics of ceramics Nb_2O_5 and Ta_2O_5	127
4.4.4.	Raman spectra of pentoxides Nb_2O_5 and Ta_2O_5 hyper-hardened, CLF treated and obtained by traditional ceramic technology	130
References.....		136
Chapter 5.	Physical and chemical principles of creating heat-resistant layered ceramic materials and products made of layered ceramics.....	139
5.1.	Analysis of methods for producing ceramic coatings and layered ceramic products for high-temperature thermochemical processing of high-purity oxide compounds of tantalum and niobium.....	139

5.2.	Physical and chemical principles of improving the heat resistance of layered ceramic materials and containers for thermochemical processing of high-purity niobium and tantalum compounds.....	141
5.3.	The creation of cylindrical products (cylindric shells) from heat-resistant layered ceramics with an organized macrostructure of the base layer and the development of gravity shaft-type furnace for the continuous process of thermochemical processing of high-purity niobium and tantalum compounds.....	151
References.....		166
Chapter 6. Production of whiskers and nanostructures of boron nitride under conditions of high-gradient heating in an optical furnace.....		
6.1.	Evaporation of boron nitride in the focal zone of an optical furnace...	169
6.2.	Investigation of samples of boron nitride obtained in an optical furnace.....	172
6.3.	Assessment of the impact of boron nitride whiskers on the emission properties of cathodes.....	176
References.....		177

В монографии обобщены и систематизированы результаты совместных исследований научных коллективов ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН (д.т.н. Михаил Николаевич Палатников, к.т.н. Ольга Борисовна Щербина, д.ф.-м.н. Николай Васильевич Сидоров) и Института проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины (к.т.н. Александр Александрович Фролов и д.т.н. Геннадий Александрович Фролов). К великому сожалению, замечательный ученый и вдохновитель сотрудничества Александр Александрович Фролов безвременно ушел из жизни. Коллеги по работе и соавторы посвящают эту книгу его светлой памяти.

ВВЕДЕНИЕ

Использование концентрированного светового излучения для исследования свойств тугоплавких оксидов и создания микро- и наноструктурированных функциональных материалов

Многообразие составов, структур и технологий приготовления керамических материалов предопределяет достижение широкого спектра их свойств и большое разнообразие областей применения. Даже при одинаковом химическом составе свойства керамических материалов могут сильно различаться в зависимости от состояния исходных компонентов, структуры и фазового состава, методов синтеза и особенностей применяемых керамических технологий. Как правило, керамики применяются как в качестве конструкционных, так и в качестве функциональных материалов.

Керамические пентаоксиды ниобия и тантала (Nb_2O_5 и Ta_2O_5) могут рассматриваться и как конструкционные материалы с повышенной термостойкостью [1–3], и как функциональные материалы микроэлектроники. Например, Nb_2O_5 со структурой Н-типа (высокотемпературная модификация — моноклинная с температурой плавления около 1500 °С) является устойчивым при высокой температуре и давлении и имеет достаточно высокую диэлектрическую проницаемость (~ 100), что значительно выше, чем у SiO_2 или Ta_2O_5 [4, 5]. Одновременно с этим некоторые исследователи рассматривают пентаоксид ниобия как интересный электронно-проводящий материал [6, 7]. Кроме того, диэлектрическая проницаемость изоструктурных Ta_2O_5 и Nb_2O_5 может значительно изменяться при легировании [8]. Таким образом, исследование керамических пентаоксидов Ta_2O_5 и Nb_2O_5 представляется весьма перспективным, поскольку данные материалы имеют большой практический потенциал использования.

Особое место среди тугоплавких керамических материалов занимают оксиды циркония, гафния, иттрия, а также оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ). Керамика на основе оксидов циркония, гафния, иттрия и лантаноидов часто используются в качестве огнеупорного материала. Это обусловлено высокой температурой плавления, износостойкостью и коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах, высокими механическими характеристиками при повышенных температурах [9]. Так, частично или полностью стабилизированные диоксиды циркония и гафния имеют множество технически важных приложений: конструкционная керамика, газовые сенсоры, электрокерамика и т. д. Такое многообразие приложений обусловлено уникальностью свойств вышеуказанных оксидов как в чистом виде, так и в виде различных композиций. Для рассматриваемых оксидов, в том числе оксидов РЗЭ, характерно наличие полиморфных модификаций, устойчивых в различных температурных областях. Причем высокотемпературные модификации, особенно для чистых оксидов РЗЭ, как правило, не закаляются при охлаждении от высоких температур [9]. Однако в рассматриваемых оксидах наблюдается так называемый эффект стабилизации при легировании. Такие ионы, как Y^{3+} , Sc^{3+} , Ln^{3+} , Ce^{4+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , хорошо стабилизируют высокотемпературные кристаллические модификации оксида циркония, но оптимальное сочетание свойств наблюдается, как правило, при комплексном легировании [10, 11]. Твердые растворы на основе тетрагональной (Т) модификации ZrO_2 , стабилизированной Y_2O_3 , обладают

высокими механическими свойствами при повышенных температурах, которые, однако, деградируют в среде с повышенной влажностью. В то же время использование смеси стабилизирующих добавок (Y_2O_3 , SeO_2) в тройной системе способствует преодолению высокотемпературной деградации материалов на основе тетрагональной модификации ZrO_2 в парах воды [12–14]. Диоксид циркония кубической модификации, стабилизированный оксидом иттрия, обладает уникальной высокотемпературной ионной проводимостью, которая необходима для сенсоров, датчиков кислорода и в особенности для использования в качестве электродов топливных ячеек [15–17]. Бинарные и тернарные керамические сплавы, содержащие оксиды гафния, циркония, иттрия и редкоземельных металлов, кристаллизуются формируя ультрадисперсные структуры, размеры зерен которых определяются скоростью охлаждения и фазовым составом, что представляет интерес для производства функциональной и конструкционной керамики с заданными свойствами [18–21].

Оксиды РЗЭ и материалы на их основе обладают относительно высокой ионной и электронной проводимостью [15, 16, 22, 23], что делает их перспективными материалами для создания топливных ячеек. Кроме того, системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - Ln_2O_3$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) являются перспективными с точки зрения создания тугоплавких материалов с повышенными прочностными характеристиками и интересными функциональными свойствами. В последние годы при создании функциональных или конструкционных материалов для различных областей применения все большую актуальность приобретает модифицирование уже известных соединений с целью получения материалов с более совершенными характеристиками или материалов, обладающих качественно новыми свойствами. Известно, что изменение ряда физических свойств и многократное повышение износостойкости керамик может быть реализовано на пути создания материала с наименьшим (микро- и нанометровым) масштабом структуры, которая формируется при использовании новых способов обработки керамических материалов [24, 25]. В связи с этим актуально использование концентрированного светового излучения (КСИ) для исследования свойств тугоплавких оксидов Nb, Ta, редкоземельных и редких металлов, изучение физико-химических особенностей процессов, происходящих при взаимодействии КСП с материалами. Актуальна разработка методов применения КСП при получении новых керамических материалов, защитных покрытий и изделий с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками с использованием преимуществ и учетом особенностей воздействия КСИ [25]. В этом случае возможно расширение областей использования, не совсем традиционных для керамической технологии КСП, для решения научных и технологических задач в материаловедении.

Для решения таких задач наиболее удобно использовать оптические печи с вертикальной оптической осью и тремя искусственными источниками КСИ. Кроме того, также были разработаны оптические печи с тремя радиационными излучателями на основе ксеноновых ламп для выращивания монокристаллов методом Чохральского [26, 27]. Существенное развитие получило использование оптической печи для изготовления керамических изделий из кварцевой керамики с двухсторонним защитным покрытием из Nb_2O_5 [28–30]. Проводились работы по получению шликерных покрытий методом термохимической обработки КСП [31]. Такие печи описаны, например, в работах [27, 30, 31]. Представляет практический и научный интерес развитие методов использования КСП, получаемого с помощью

такой оптической печи, применительно к новым физическим объектам и материалам. Таким образом, использование КСИ для исследования свойств тугоплавких оксидов Nb, Ta, редкоземельных и редких металлов, разработка оптимальных технологических подходов к получению керамических функциональных и конструкционных материалов на основе оксидных соединений ниобия, тантала и редкоземельных металлов с микро- и наноструктурами, а также исследование закономерностей формирования практически значимых характеристик этих материалов в зависимости от условий образования являются актуальнейшими задачами и составляют существо представляемой монографии.

Для решения поставленных задач была создана установка радиационного нагрева повышенной мощности с возможностью работы при различных апертурах световых потоков. Существенную роль при разработке технологии получения изделий играли конструирование и изготовление специальной технологической оснастки для наплавления покрытий на опытные образцы и изделия в фокальной зоне оптической печи, а также разработка различных методов наплавления покрытий и гранулирования наплавляемого вещества.

Для определения параметров процессов наплавления и растекания расплава ниобата лития, пентаоксида ниобия, тантала, оксидов и сплавов оксидов РЗЭ по керамической основе был использован метод калориметрирования световых потоков и визуальное наблюдение за процессами, происходящими в фокальной зоне оптической печи. Благодаря этому подобраны технологические режимы нанесения защитных покрытий, формирования слитков и грануляции тугоплавких оксидов.

В монографии впервые обнаружено наличие области отрицательного теплового расширения у полученной с использованием КСП керамики Ta_2O_5 и подтверждено наличие такой области у керамики Nb_2O_5 . Показано, что в сплавах системы $(Nb_2O_5)_x - (SiO_2)_{1-x}$ область отрицательных ТКЛР отсутствует. Таким образом, по своим свойствам они могут быть использованы в качестве промежуточных слоев в материалах с основой из кварцевой керамики и защитным покрытием из пентаоксида ниобия (тантала). Это послужило основой для создания принципиально новых слоистых сверхтермостойких керамических материалов и керамических контейнеров из слоистой термостойкой керамики. На базе этих исследований разработаны физико-химические принципы создания слоистых керамических контейнеров и другой оснастки для технологии промышленного производства высокочистых соединений на основе оксидов ниобия и тантала, включающей в себя высокотемпературную термохимическую обработку особо чистых веществ.

Разработаны и реализованы на практике физико-химические принципы получения плавящихся гранул из высокочистых порошков ниобата лития, пентаоксида ниобия, тантала, оксидов и сплавов оксидов РЗЭ, использование которых необходимо при создании слоистых материалов, защитных покрытий и новых функциональных материалов.

Таким образом, исследования, связанные с высокотемпературной обработкой КСП керамических материалов на основе тугоплавких оксидов ниобия, тантала, нитрида бора, редкоземельных и редких металлов, формированием защитных покрытий, слоистых и волокнистых материалов, слитков и гранул, выполненные на разработанной установке и ее модификациях, представляют большую практическую ценность для технологии функциональных и конструкционных материалов.

Литература

1. Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов: справочник. Л.: Энергия, 1978. 333 с.
2. Андриевский Р. А. Получение и свойства нанокристаллических и тугоплавких соединений // Успехи химии. 1994. № 5. С. 431–448.
3. Микро- и наноструктуры, упругие свойства и термостойкость керамики с защитным покрытием из пентаоксида ниобия, обработанного концентрированным световым потоком / М. Н. Палатников и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 2. С. 129–134.
4. Marucco J. F. Structurally the chemistry of Nb_2O_5 is more complex than any other binary transition metal oxide // J. Solid State Chem. 1974. Vol. 10. P. 211.
5. Kukli K., Ritala M., Leskelä M. Properties of atomic layer deposited $(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_5$ solid solution films and Ta_2O_5 — Nb_2O_5 nanolaminates // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 5656.
6. Manuspiya Hathaikarn. Electrical Properties of Niobium Based Oxides-Ceramics and Single Crystal Fibers Grown by the Laser-Heated Pedestal Growth (LHPG) Technique. A Thesis in Materials May. The Pennsylvania State University. 2003. P. 319.
7. Choosuan H., Guo R., Bhalla A. S. Dielectric behaviors of Nb_2O_5 (0,95):0,05 TiO_2 ceramic and single crystal // Materials Letters. 2002. Vol. 54, No. 4. P. 264–272.
8. Cava R. F., Peck Jr. W. F., Krajewski J. J. Enhancement of the dielectric constant of Ta_2O_5 through substitution with TiO_2 // Nature (London). 1995. Vol. 377. P. 215–217.
9. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / П. А. Арсеньев и др. М.: Наука, 1983. 280 с.
10. Pandolfelli V. C., Rainforth M., Stevens R. Sintering and microstructural studies in the system ZrO_2 — TiO_2 — CeO_2 // J. Mater. Sci. 1990. Vol. 25, No. 4. P. 2233–2244.
11. Raj R. Fundamental research in structural ceramics for service near 2000 °C // J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, No. 9. P. 2147–2174.
12. Influence of dopant content on thermal degradation of ZrO_2 — Ce_2O_3 — Y_2O_3 ceramics / C. A. B. Menezes et al. // Key Engineering Materials. 2001. Vols. 189–191. P. 192–197.
13. Destabilization behaviour of ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals by sodium sulphate and vanadium oxide melts / S. A. Muqtader et al. // J. of Materials Sci. Letters. 1993. Vol. 12. P. 831–833.
14. Characterization of rare earth-doped ceria powders derived from oxalate co-precipitate / K. Higashi et al. // Key Engineering Materials. 1999. Vols. 159–160. P. 25–30.
15. Minh N. Q. Ceramic fuel cells // J. Am. Ceram. Soc. 1993. Vol. 76, No. 3. P. 563–588.
16. Minh N. Q., Takahashi T. Science and technology of ceramic fuel cells. Elsevier, 1995. 151 p.
17. Meilicke S., Haile S. Order-disorder transitions in gadolinium zirconate: a potential electrolyte material in solid oxide fuel cells // Mater. Res. Soc. Proc. 1995. Vol. 393. P. 55–60.
18. Wang J., Li H. P., Stevens R. Review. Hafnia and hafnia-toughened ceramics // J. Materials Science. 1992. Vol. 27, No. 12. P. 5397–5430.

19. Stevens R. Introduction to zirconia // Magnesium Electron Publication. 1986. No. 113. 51 p.
20. Andrievski R. A. State of the art and perspectives in the field of particulate nanostructured materials // J. Mater. Sci. Technol. 1998. Vol. 14, No. 1. P. 97–103.
21. Theoretically dense and nanostructured ceramics by pressureless sintering of nanosized Y — TZP powders / P. Duran et al. // Materials Science and Engineering. 1997. Vol. A 232, № 1. P. 97–103.
22. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 319 с.
23. Новые материалы из оксидов и синтетических фторсиликатов / под ред. С. Г. Тресвятского. К.: Наукова думка, 1982. 204 с.
24. Кашеев И. Д., Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1996. 608 с.
25. Влияние концентрированного светового потока на формирование микро-, наноструктур и тепловое расширение керамических Ta_2O_5 и Nb_2O_5 / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 6. С. 761–768.
26. Балбашов А. М., Коротун М. М. Условия выращивания монокристаллов тугоплавких веществ методом Чохральского с радиационным нагревом // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1975. Т. 39, № 1. С. 222–224.
27. Balbashov A. V. Ortoferrite Single Crystals Growing by Modified Czochralski Method and Their Properties // Colloque C1, Supplement au Journal de Physique III de mars 1977. J. Phys. IV. France. 1977. Vol. 7. C1-348–C1-349.
28. Керамические материалы для технологии высокочистых оксидов ниобия и тантала / А. А. Фролов и др. // Высокочистые вещества. 1989. № 1. С. 102–105.
29. Пат. 55354 Україна, МКЛ⁴ С 04 В 41/87; С 04 В 35/56. Спосіб виготовлення шаруватого вогнетривкого виробу / Фролов О. О., Павліков В. Н., Пасічний В. В., Сухих Л. Л., Чайников П. І., Вовк Т. Г., Балабанов Ю. І., Агулянський А. І. № 3938143/29–33; заявл. 10.07.1985; опубл. 17.03.2003, Бюл. 3. 3 с.
30. Фролов А. А. Разработка слоистых керамических материалов, предназначенных для термохимической обработки высокочистых соединений ниобия и тантала: дис. ... канд. тех. наук. Киев, 2003. С. 164.
31. Frolov A. A., Frolov G. A., Podchernjaeva I. A. Optical furnace for both investigation of materials thermal properties and protective coatings obtained // Proceedings of the Second International conference "Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization" (Katsiveli-town, Crimea, Ukraine, 16–20 September 2002). P. 581–582.

Глава 1

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАГРЕВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ СВЕТОВЫМ ПОТОКОМ

1.1. Особенности применения нагрева концентрированным световым потоком

Применение КСП для решения задач материаловедения получило интенсивное развитие во второй половине XX в. [1–9]. Интерес к использованию концентрированного светового нагрева для решения задач материаловедения обусловлен, главным образом, тем, что его применение позволяет проводить исследования и осуществлять технологические процессы в условиях, не достижимых при других методах нагрева. К источникам концентрированного светового потока можно отнести: лазерное излучение большой мощности в различных областях спектрального диапазона [10], сфокусированное солнечное излучение [11, 12], концентрированное излучение искусственных источников света [10, 13].

К факторам, обуславливающим преимущества использования оптических печей с искусственным источником излучения, следует отнести следующие особенности нагрева КСП: 1) отсутствие загрязнений при нагреве световым потоком; 2) возможность локального нагрева материала; 3) односторонний, поверхностный нагрев; 4) высокая температура проведения процессов (до 3000 °С); 5) низкая инерционность нагрева и охлаждения и, соответственно, возможность быстрой закалки; 6) высокие градиенты температуры в фокальной зоне (сотни градусов на мм); 7) возможность проведения процессов в окислительных и защитных атмосферах; 8) радиально-симметричное распределение плотности падающего потока энергии ($E(r)$).

Нагрев с помощью искусственных источников КСИ, как правило, связан с использованием нестандартного специального оборудования с большими затратами энергии, поэтому он не нашел широкого распространения. Тем не менее оптические печи с искусственными источниками излучения, с вертикальной или горизонтальной ориентацией оптических осей, обладают всеми преимуществами стационарных лабораторных установок. Их работа не зависит от погодных условий, в фокальной зоне достижимы более высокие температуры, чем на солнечных печах, и их использование дешевле нагрева лазерным излучением. Поэтому расширение области применения оптических печей с целью использования уникальных свойств светового нагрева, особенно при проведении научных исследований и разработке новых технологических процессов, остается актуальным и позволяет получить оригинальные научные и практические результаты.

1.2. Оптическая печь «Кристалл-М» для проведения исследований с применением нагрева концентрированным световым потоком

При проведении исследований физико-химических превращений и разработке новых керамических материалов и покрытий, при оценке возможностей лабораторных оптических печей большой мощности и обработке различных методов использования КСП использовалась оптическая печь «Кристалл-М» с тремя радиационными отражателями с ксеноновыми лампами общей мощностью 30 кВт совместной разработки ИПМ НАНУ (Киев) и МЭИ (Москва).

Печь состоит из трех эллипсоидных отражателей, в одном из фокусов которых размещены ксеноновые лампы ДКСШРБ-10000 мощностью по 10 кВт каждая. Три отражателя разнесены симметрично относительно оси установки таким образом, что выше 20 см над фокальной зоной на оси установки образуется область, не попадающая под световые потоки, в которой можно размещать датчики или приборы для наблюдения за экспериментом. Вторые фокусы отражателей совмещены в одну фокальную зону, в которой помещается исследуемый образец или обрабатываемый материал. Характеристики оптической печи (ОП) показаны на рис. 1.1

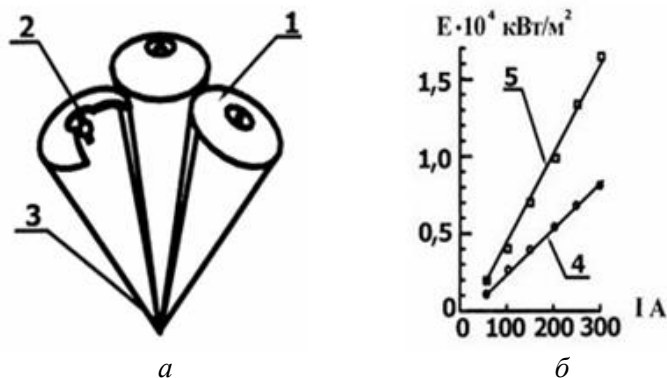


Рис. 1.1. Характеристики оптической печи:

a — оптическая схема установки: 1 — эллипсоидные отражатели; 2 — ксеноновые лампы ДКСШРБ-10000; 3 — фокальная зона; *б* — зависимость плотности потока световой энергии в центре фокальной зоны установки от величины электрического тока: 4 — для одной лампы, 5 — для трех ламп

Для эллипсоидных оптических печей с ксеноновой лампой в качестве источника излучения плотность потока энергии в центре плоскости, проходящей через фокальную зону и перпендикулярной оптической оси зеркала, может быть вычислена по формуле [8]

$$E_{0\max} = C(\sin^2 U_{\max} - \sin^2 U_{\min}), \quad (1.1)$$

где C — константа, зависящая от прочих характеристик оптической печи; $U_{\max}$ и $U_{\min}$ — соответственно половина максимального и минимального апертурных углов сходимости лучей в рабочем фокусе.

В этом случае отношение плотности потока энергии при наружном диафрагмировании пучка E_{0i} к E_0 определится формулой

$$\frac{E_{0i}}{E_{0\max}} = \frac{\sin^2 U_i - \sin^2 U_{\min}}{\sin^2 U_{\max} - \sin^2 U_{\min}}, \quad (1.2)$$

где U_i — половина апертурного угла, ограничиваемого диафрагмой.

Оптическая печь «Кристалл-М» может эксплуатироваться при угле сходимости лучей θ порядка 100° (три включенных излучателя) или при угле сходимости $\theta = 35^\circ$ (при одном включенном излучателе). При этом в фокальном пятне диаметром 10 мм на максимальных режимах можно получить концентрированный световой поток энергии мощностью до 2 кВт при средней плотности потока $E = 1,4 \cdot 10^4$ кВт/м², что соответствует температуре равновесного излучения абсолютно черного тела $T \sim 4000$ К. Максимальная плотность потока в фокальном пятне диаметром 6 мм при 300 А достигает $1,6 \cdot 10^4$ кВт/м², $T_{\text{а.ч.т.}} \sim 4100$ К.

Проведенные эксперименты по плавке порошков тугоплавких оксидных соединений, таких как HfO_2 ($T_{\text{плавл.}} = 3103$ К) и ZrO_2 ($T_{\text{плавл.}} = 2973$ К), показали, что при обеспечении достаточного уровня теплоизоляции фокальной зоны в созданной ОП можно переплавлять самые тугоплавкие оксиды.

Для проведения исследовательских работ установка «Кристалл-М» была оснащена съемными приспособлениями для быстрого и медленного сканирования образца, вращения образца; системой центробежной диспергации расплава; специальными камерами для изучения процессов кристаллизации и испарения материалов в защитной атмосфере; системами видеонаблюдения и видеозаписи проводимых процессов.

1.3. Приспособление и методика получения высокочистых гранул переплавленного материала с применением концентрированного светового потока

При плавлении мелкодисперсные порошки, например пентаоксиды ниобия и тантала, шихта ниобата лития, дают большую усадку, поскольку насыпной вес порошков существенно меньше плотности переплавленного материала. Так, для Nb_2O_5 насыпной вес порошка составляет 1,3–1,4 г/см³, а плотность переплавленного материала — 4,95 г/см³ [14], для LiNbO_3 насыпной вес порошка составляет 1,2–1,3 г/см³, а плотность переплавленного материала — 4,6 г/см³ [14, 15]. В связи с этим при плавлении порошка под действием интенсивного светового излучения в слое порошка образуются глубокие полости, разделенные труднорасплаваемыми тонкими стенками, иглами и т. п. Этот процесс существенно затрудняет наплавление покрытий из порошковых материалов. Поэтому при нанесении покрытий предпочтительнее использовать предварительно переплавленный материал.

Для решения этой технологической проблемы был разработан метод и приспособление для получения гранул переплавленного высокочистого материала с применением нагрева КСП. В основу разработанных устройств и метода гранулирования высокочистых материалов было положено то, что при попадании расплава на холодную поверхность рассекателя поверхность капли успевает затвердевать без существенного химического взаимодействия

с материалом поверхности. И чем меньше тепловая нагрузка на поверхность рассекателя, тем меньше термохимическая эрозия его поверхности. Таким образом, снижения степени загрязнения гранулируемого материала можно добиться снижением тепловой нагрузки на элемент поверхности рассекателя, контактирующий с расплавом, или просто увеличением количества этих элементов поверхности. Последнее легко достигается сканированием струи расплава по поверхности рассекателя [16] или сканированием поверхности рассекателя под струей расплава [17]. Для получения высокочистых гранул Nb_2O_5 и LiNbO_3 наиболее подошло устройство, описанное в работах [17–19].

Процесс грануляции происходит следующим образом: порошок из бункера 4 через лоток 5 подается в тигель 6, установленный с наклонной осью вращения. При повороте тигля, пока сливной канал 7 находится в верхней части траектории своего движения, происходит накопление расплава. При дальнейшем повороте, когда сливной канал опускается ниже, происходит слив расплава на вращающийся гранулятор 8. Охлажденные на его поверхности капли расплава в виде гранул накапливаются в гранулоборнике 9. Схема устройства для гранулирования представлена на рис. 1.2.

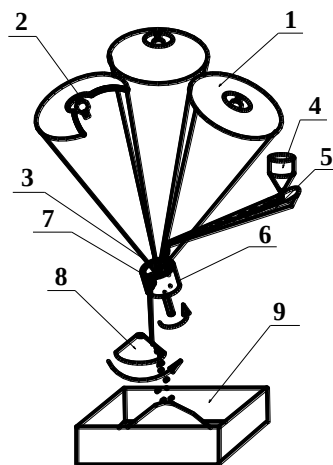


Рис. 1.2. Схема оптической печи и устройства для гранулирования:
 1 — эллипсоидные отражатели; 2 — ксеноновые лампы ДКСШРБ-10000;
 3 — общая фокальная зона радиационных излучателей; 4 — бункер с порошком;
 5 — лоток; 6 — тигель; 7 — сливной канал; 8 — рассекатель расплава;
 9 — гранулоборник

Кроме использования оптического нагрева для плавления гранулируемого материала особенностью разработанного устройства является изготовление рассекателя расплава из керамических материалов с защитными покрытиями из самого гранулируемого материала. Так, для гранулирования расплава LiNbO_3 использовали рассекатель, изготовленный из кварцевой керамики с промежуточным слоем из Nb_2O_5 и защитным слоем из LiNbO_3 . Для гранулирования расплава Nb_2O_5 использовали рассекатель из кварцевой керамики с защитным покрытием из Nb_2O_5 . Образец такого рассекателя показан на рис. 1.3.

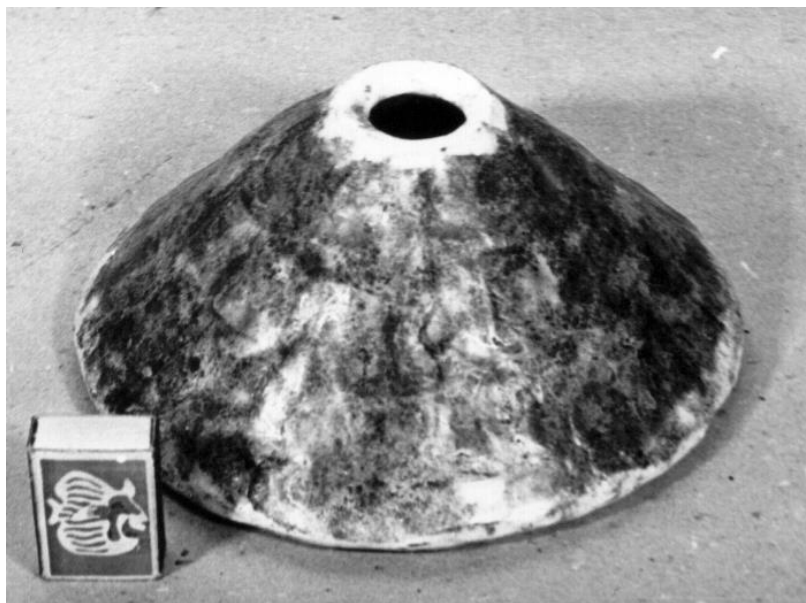


Рис. 1.3 Образец рассекателя из кварцевой керамики с защитным покрытием из Nb_2O_5

Для изготовления тиглей, в которых наплавлялся расплав, также использовали керамику с толстым слоем защитного покрытия из самого гранулируемого материала. Поэтому, благодаря локальности оптического нагрева, расплав накапливался в ванне из материала самого расплава.

Таким образом, в процессе гранулирования расплав высокочистого материала соприкасается только с материалом гарнисажа тигля и материалом поверхности рассекателя, которые состоят из самого гранулируемого материала. Подобный подход позволяет исключить поступление примесей в расплав из конструкционных материалов и обеспечить необходимую чистоту процесса гранулирования.

Процесс гранулирования отрабатывался на порошках Nb_2O_5 Пышминского опытного завода, а также на порошках Nb_2O_5 и LiNbO_3 производства ИХТРЭМС КНЦ РАН. Исходное содержание контролируемых катионных примесей не превышало $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ мас. %. Спектральный анализ состава полученных гранул не выявил увеличения содержания контролируемых примесей по сравнению с первоначальными значениями. Размер получаемых гранул сильно зависит от скорости вращения рассекателя и интенсивности подачи расплава и колеблется от 0,2 до 3 мм в диаметре.

Исходная плотность порошка Nb_2O_5 составляла 1,3–1,4 г/см³. Плотность заполнения единицы объема гранулами (насыпной вес) Nb_2O_5 — 3,7–3,95 г/см³, что составляет 0,75–0,8 от плотности переплавленного материала (4,95 г/см³).

В гранулах LiNbO_3 образуются усадочные раковины, обусловленные разницей в объемах расплава и твердой фазы и высокой скоростью остывания расплава на поверхности гранул. Исходная плотность порошка LiNbO_3 составляла 1,2–1,3 г/см³. Насыпной вес гранул LiNbO_3 — 3,2–3,5 г/см³, что составляет 0,7–0,75 от плотности переплавленного материала (4,63 г/см³).

Предложенный метод гранулирования может быть рекомендован также для предварительной подготовки и гранулирования шихты высокочистых материалов, предназначенной для выращивания монокристаллов.

1.4. Получение пластин плавящихся тугоплавких оксидов с использованием концентрированного светового потока

Плавящиеся пластины оксидных материалов получали сканированием порошковой ванны или предварительно спрессованной пластины исходного материала в фокальной зоне ОП (рис. 1.4).

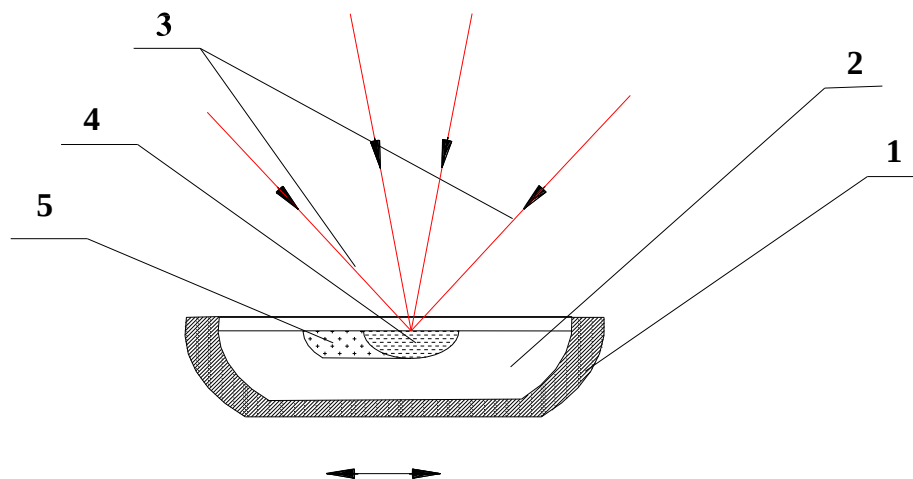


Рис. 1.4. Схема получения плавящихся пластин:
1 — ванна; 2 — исходный порошок; 3 — КСП; 4 — расплав; 5 — плавящийся материал

Особенностью получения плоских слитков при сканировании расплавляемого материала в фокальной зоне ОП является то, что максимальные градиенты температуры достигаются в направлении от дна ванны расплава к поверхности и не совпадают с направлением перемещения фронта кристаллизации расплава.

При этом формируются поликристаллические текстуры, ориентированные перпендикулярно плоскости пластины. После выплавления плоского слитка его переворачивали и оплавливали обратную сторону.

1.5. Зонная плавка тугоплавких оксидов с использованием концентрированного светового потока

Схема нагрева обрабатываемого материала в ОП была приспособлена для проведения зонной плавки высокотемпературных оксидных сплавов при горизонтальном перемещении расплавленной зоны. Для этого первоначально из исходного материала выплавляли лодочки по схеме, приведенной на рис. 1.4. Примеры таких лодочек представлены на рис. 1.5.



Рис. 1.5. Лодочки для проведения зонной плавки:
1 — Er_2O_3 ; 2 — Y_2O_3

При сканировании переплавляемого материала в фокальной зоне вдоль оси лодочки происходит поступательное перемещение зоны расплава. Однако такая схема почти не отличается от схемы плавления, приведенной на рис. 1.4, поскольку максимальный градиент температуры имеет направление, перпендикулярное дну лодочки и, соответственно, направлению перемещения зоны расплава. Поэтому для увеличения градиента температуры в направлении перемещения границ зоны расплава над поверхностью расплава размещали водоохлаждаемую диафрагму, которая вырезала из фокальной зоны узкую полосу концентрированного светового потока.

В проведенных экспериментах ширина зоны расплава достигала 5 мм при глубине проплавления порядка 1 мм. Схема проведения экспериментов по зонной плавке в фокальной зоне установки «Кристалл-М» поясняется на рис. 1.6.

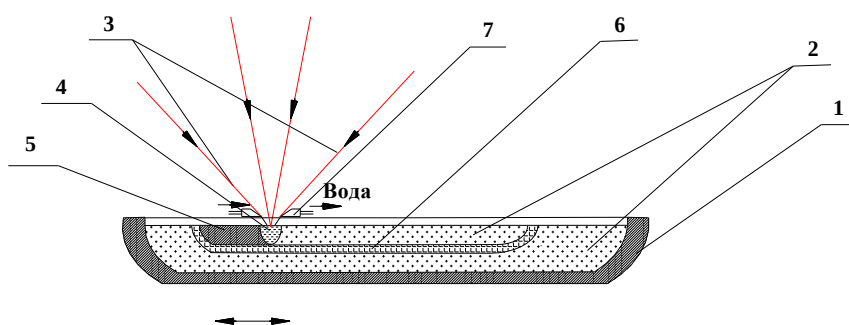


Рис. 1.6. Схема проведения зонной плавки
при сканировании в горизонтальной плоскости:
1 — контейнер; 2 — исходный материал; 3 — КСП; 4 — зона расплава;
5 — переплавленный материал; 6 — кювета из исходного материала;
7 — водоохлаждаемая диафрагма

Контейнер с кюветой и исходным материалам размещали на платформе, оснащенной механизмом для возвратно-поступательного сканирования в фокальной зоне. Устройство для сканирования и процесс проведения зонной плавки представлены на рис. 1.7.

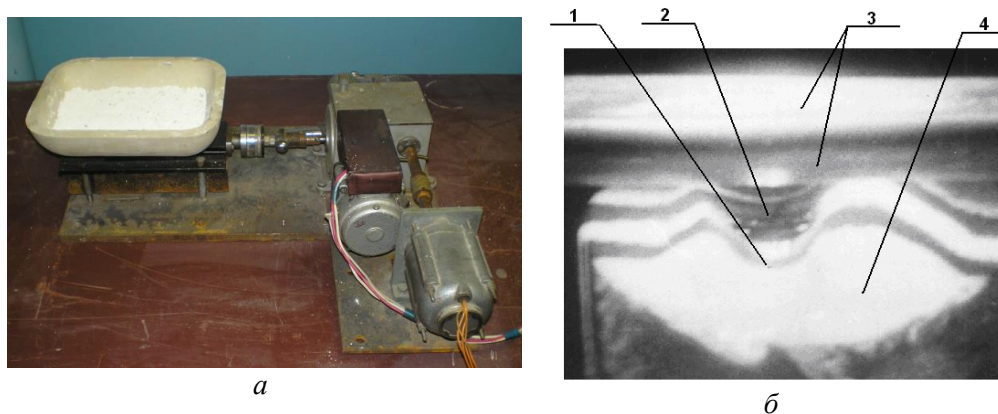


Рис. 1.7. Устройство для сканирования в фокальной зоне (а);
б — процесс зонной плавки: 1 — лодочка; 2 — расплав; 3 — диафрагма;
4 — засыпка из исходного материала

После прохождения расплавленной зоны в лодочку досыпают исходный материал и процесс повторяют до полного заполнения лодочки переплавленным материалом, аналогично методу получения слитков в тигле.

1.6. Использование радиальной симметрии поля нагрева фокальной зоны оптической печи

Фокальная зона ОП имеет радиальную симметрию. Поэтому при плавлении формируется центрально-симметричная ванна расплава. Для оксидов РЗЭ с температурами плавления выше 2500 °С ее размеры в фокальной зоне установки «Кристалл-М» достигали 20–25 мм в диаметре при толщине 1,5–2 мм. Если плавно уменьшать плотность светового потока в фокальной зоне, то происходит кристаллизация с перемещением границы расплава от круговой границы к центру ванны. Максимальный градиент температуры в этом случае также преимущественно перпендикулярен направлению перемещения фронта кристаллизации. При этом форма поверхности образующегося слитка зависит от разности плотностей расплава и твердой фазы. Если исключить граничные области слитка, подверженные влиянию сил поверхностного натяжения, то появляется возможность при сравнении объемов твердого слитка и ванны расплава оценить отношение удельных объемов жидкости и твердой фазы при температуре кристаллизации. При этом, если известен удельный объем твердой фазы при температуре кристаллизации, то можно оценить плотность расплава самых высокоогнеупорных материалов, что не достижимо какими-либо другими методами.

1.6.1. Схема кристаллизации при центрально-симметричном нагреве в оптической печи

Одной из особенностей процессов плавления и кристаллизации в фокальной зоне ОП является большой градиент температуры по радиусу фокальной зоны. Распределение плотности потока световой энергии в фокальной зоне ОП представлено на рис. 1.8.

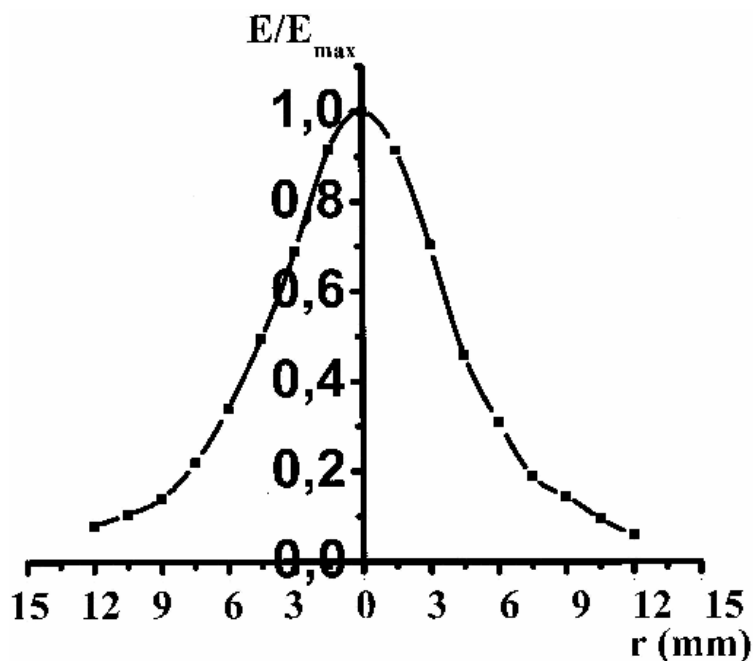


Рис. 1.8. Распределение потока световой энергии в фокальной зоне ОП:
 r — расстояние от центра фокального пятна; E — плотность потока световой энергии; $E_{\max}$ — плотность потока световой энергии в центре фокальной зоны ($r = 0$)

При изучении процессов кристаллизации тугоплавких материалов в фокальной зоне ОП использовали прессованные образцы в виде цилиндров диаметром 20 мм и высотой от 5 до 20 мм. Изменяя плотность падающего потока энергии на поверхности образца, помещенного в фокальную зону ОП, формировали ванну расплава. При плавном уменьшении плотности падающего потока энергии процесс кристаллизации протекал от края и дна ванны расплава в направлении центра поверхности образца.

При этом в зависимости от величины и знака объемного коэффициента кристаллизации происходил отток вещества из центра или перенос его к центру ванны расплава. В результате на поверхности слитка формировались усадочный или выступающий конусы.

Схема кристаллизации слитков при центрально-симметричном нагреве в фокальной зоне ОП показана на рис. 1.9 [20].

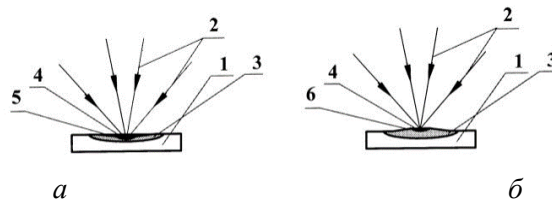


Рис. 1.9. Схема формирования поверхности слитка в процессе кристаллизации в фокальной зоне оптической печи:

а — для материалов с отрицательным объемным коэффициентом кристаллизации; *б* — для материалов с положительным объемным коэффициентом кристаллизации; 1 — исходный материал; 2 — КСП; 3 — закристаллизованный материал; 4 — ванна расплава; 5 — усадочный конус; 6 — выступающий конус

1.6.2. Радиально-ступенчатая модель кристаллизации

В условиях постепенной кристаллизации происходит перенос массы вещества параллельно перемещению фронта кристаллизации (в прямом или обратном направлении) в зависимости от знака и величины изменения удельного объема вещества при кристаллизации [21]. Кристаллизация в центрально-симметричном температурном поле протекает в направлении от края и дна ванны с расплавом в направлении центра поверхности формирующегося слитка. Поэтому процесс переноса массы при кристаллизации должен протекать в радиальном направлении. Формирование поверхности слитка при отсутствии внутренних объемных дефектов легко проанализировать, если процесс кристаллизации разбит на ряд последовательных ступеней [22, 23]. Схема модели ступенчатой кристаллизации представлена на рис. 1.10.

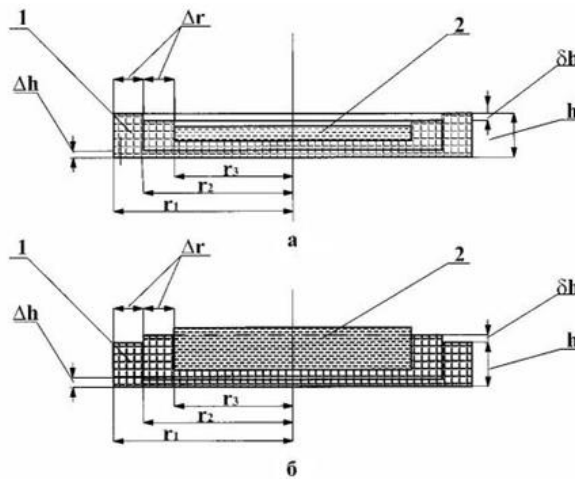


Рис. 1.10. Ступенчатая модель кристаллизации ванны расплава в центрально-симметричном поле. Модель кристаллизации: *а* — при отношении $\rho_{ж.} / \rho_{тв.} < 1$; *б* — при $\rho_{ж.} / \rho_{тв.} > 1$; где Δr — изменение радиуса ванны расплава за единичную ступень кристаллизации; Δh — толщина 1-го закристаллизовавшегося слоя на дне ванны; δh — изменение уровня расплава после первой ступени кристаллизации; 1 — твердая фаза; 2 — расплав

Для случая, когда плотность расплава ($\rho_{ж.}$) равна плотности твердой фазы ($\rho_{тв.}$) при температуре кристаллизации, форма поверхности затвердевшего слитка должна совпадать с формой поверхности ванны расплава, так как для получения единицы объема твердой фазы требуется закристаллизовать равный объем жидкой фазы $V_{тв.} = V_{ж.}$. Если же плотность расплава меньше плотности твердой фазы (наиболее часто встречающийся случай $\rho_{ж.} / \rho_{тв.} < 1$), то для кристаллизации единицы объема твердой фазы требуется израсходовать больший объем расплава $V_{ж.} > V_{тв.}$. Следовательно, уровень ванны расплава в результате первой ступени кристаллизации должен понизиться.

Рассмотрим первую ступень кристаллизации:

$$V_m = \pi[r^2 - (r - \Delta r)^2] \cdot h + \pi(r - \Delta r)^2 \cdot \Delta h, \quad (1.3)$$

где $\pi[r^2 - (r - \Delta r)^2] \cdot h$ — объем кольца с наружным и внутренним радиусами r и $(r - \Delta r)$, закристаллизовавшегося по периметру ванны расплава; $\pi(r - \Delta r)^2 \cdot \Delta h$ — объем диска, закристаллизовавшегося со стороны дна ванны расплава.

Дополнительный объем жидкой фазы $\Delta V_{ж.}$, затраченный ($\rho_{ж.} / \rho_{тв.} < 1$) или не израсходованный из ванны расплава ($\rho_{ж.} / \rho_{тв.} > 1$), можно определить из формулы

$$-\Delta V_{ж.} = V_{тв.} \left(\frac{\rho_{тв.}}{\rho_{ж.}} - 1 \right), \quad (1.4)$$

откуда находим уменьшение (повышение) уровня расплава в ванне δh

$$\delta h = - \frac{V_{тв.} \left(\frac{\rho_{тв.}}{\rho_{ж.}} - 1 \right)}{\pi(r - \Delta r)^2}. \quad (1.5)$$

Таким образом, при кристаллизации расплава в плоской ванне при описанных выше условиях по мере кристаллизации должна формироваться радиально-симметричная область усадки ($\delta h < 0$ при $\rho_{ж.} / \rho_{тв.} < 1$) или область подъема ($\delta h > 0$ при $\rho_{ж.} / \rho_{тв.} > 1$) верхней границы затвердевшего слитка. Разделив процесс кристаллизации на ряд ступеней и проведя последовательные расчеты, легко получить кривые, характеризующие форму верхней поверхности сечения слитка.

Расчетные кривые для формы поверхности слитка, закристаллизованного по описываемой модели, представлены на рис. 1.11.

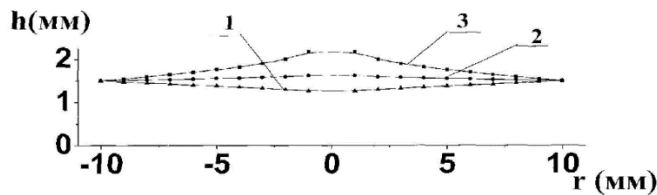


Рис. 1.11. Расчетные формы поверхности плоского слитка при глубине исходной ванны расплава $h = 1,5$ мм и радиусе $r = 10$ мм, закристаллизованного в условиях центрально-симметричного поверхностного подвода тепла:

1 — $\rho_{ж.} / \rho_{тв.} = 0,95$; 2 — $\rho_{ж.} / \rho_{тв.} = 1,02$; 3 — $\rho_{ж.} / \rho_{тв.} = 1,0905$

Таким образом, при отсутствии объемных дефектов, измеряя объем области усадки или подъема на поверхности слитка, закристаллизованного в условиях одностороннего радиально-симметричного нагрева, можно проводить оценку отношения плотностей расплава и твердой фазы при температуре кристаллизации. Такая методика позволяет оценить объемный эффект кристаллизации высокоогнеупорных соединений, когда невозможно использование других методов оценки плотности расплава.

1.6.3. Выбор расчетной модели для оценки объемного эффекта кристаллизации по форме поверхности слитка

К сожалению, при плавлении тугоплавких оксидов на границе ванны расплава имеет место сильное влияние поверхностного натяжения, что вносит большие погрешности в оценку объемного эффекта. Если же отбросить участки слитка, искаженные поверхностным натяжением, и ограничиться центральными зонами, то такой анализ представляется возможным. Для этих целей необходимо правильно определить форму и объем ванны расплава, из которой образовался соответствующий участок слитка. Расчетные методы оказались в этом случае не применимы из-за отсутствия данных о теплофизических характеристиках тугоплавких оксидов.

Для определения применимости предложенной выше методики оценки изменения удельного объема вещества по форме поверхности слитка были проведены модельные эксперименты с эталонными веществами с известным объемным эффектом кристаллизации: водой, ниобатом лития и кремнием. На их основе были предложены модели кристаллизации, проведена оценка погрешностей метода и определены оптимальные зоны слитков, позволяющие получить данные для определения изменения удельных объемов с точностью до ~ 3 %.

При анализе процесса кристаллизации расплава в плоской ванне в направлении от границ слитка к центру были рассмотрены две модели: ступенчатая и радиальная. В ступенчатой модели процесс кристаллизации разбивали на ступени, причем полагали, что относительное изменение радиуса ванны расплава в процессе каждой ступени кристаллизации равнялось относительному изменению глубины ванны расплава [22, 23]. При расчете по радиальной модели [20] пренебрегали кристаллизацией вблизи дна ванны расплава и учитывали исключительно радиальные изменения ванны расплава.

Схема получения слитков льда для сравнительного анализа погрешностей радиальной и ступенчатой расчетных моделей представлена на рис. 1.12. Плоские слитки льда получали в морозильной камере в цилиндрическом контейнере. Для обеспечения радиальной кристаллизации воды в центре поверхности размещали небольшой нагреватель.

При оценке изменения удельного объема воды при замерзании по форме слитка по ступенчатой модели было установлено, что расчетные значения сильно зависят от участка слитка, использованного при расчете. Это связано с отклонением ванны расплава от цилиндрической формы, а также с невозможностью точного определения положения нижней границы расплава в процессе затвердевания. Поэтому наряду со ступенчатой моделью (рис. 1.13, а) была проведена оценка изменения удельного объема воды при замерзании по радиальной модели, т. е. пренебрегая перемещением нижней границы расплава (рис. 1.13, б).

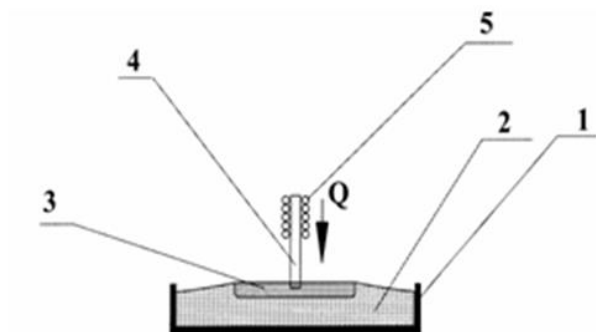


Рис. 1.12. Схема получения слитков льда для сравнительного анализа погрешностей радиальной и ступенчатой расчетных моделей:
1 — контейнер; 2 — лед; 3 — вода; 4 — медный стержень; 5 — нагреватель

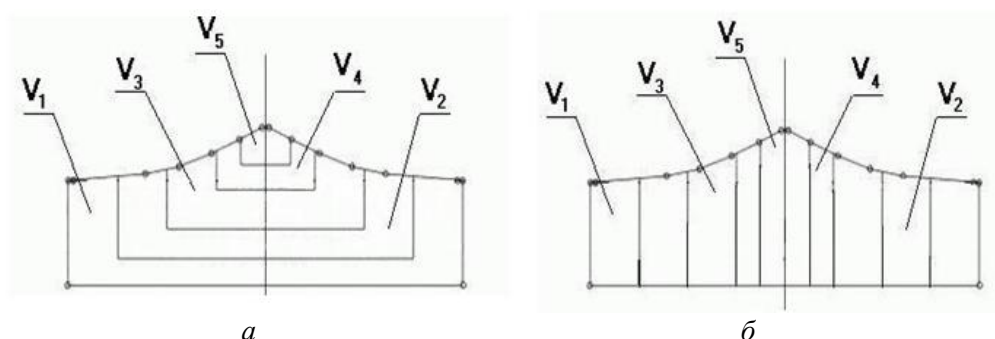


Рис 1.13. Схема выбора участков слитка:
а — по ступенчатой, б — по радиальной моделям кристаллизации;
 V_i — зоны слитка льда, использованные для получения данных по объемному эффекту кристаллизации воды

При оценке соответствия расчетной модели реальному процессу кристаллизации воды использовали следующие значения плотностей: $\rho_{\text{воды}} = 1 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{льда}} = 0,917 \text{ г/см}^3$ или отношение удельных объемов $V_{\text{воды}} / V_{\text{льда}} = 0,917$. При выборе центральных зон слитка по ступенчатой модели полагали, что $\Delta R / R = \Delta H / H$, где ΔR — изменение радиуса, ΔH — высоты дна слитка льда; R и H — максимальные радиус и высота слитка льда соответственно.

Эксперименты с цилиндрической ванной воды показали, что при сравнительно небольшом отношении радиуса ванны (R) к ее глубине (H) $R / H \sim 4$ оценки объемного эффекта по всему объему слитка совпадают с эталонными данными с точностью до 0,5 %. Результаты расчетов по разным моделям определения формы ванны расплава (воды) при разбиении слитка на пять центрально-симметричных зон с одинаковым изменением относительного радиуса ванны расплава представлены в табл. 1.1, где $\Delta(V_{\text{воды}} / V_{\text{льда}}) \% = \{[0,917 - (V_{\text{воды}} / V_{\text{льда}})_{V_i}] / 0,917\} \cdot 100 \%$ — отклонение оценки изменения удельного объема воды при кристаллизации от эталонных значений; V_i — обозначение зоны № i .

Показано, что если проводить оценку изменения удельного объема воды, закристаллизованной в «идеальных» условиях проведения эксперимента по всему объему цилиндрического слитка, то ошибка составляет порядка 0,5 %. В то же время если проводить такую оценку по центральным зонам, то погрешность возрастает, что связано с отклонением формы ванны с расплавом в процессе кристаллизации от цилиндрической.

Таблица 1.1

Отклонения отношений удельных объемов воды и льда от эталонных значений, рассчитанные по ступенчатой и радиальной моделям

Зона слитка	Ступенчатая модель		Радиальная модель	
	изменение удельного объема ($V_{\text{воды}} / V_{\text{льда}}$)	отклонение от эталонных значений $\Delta(V_{\text{воды}} / V_{\text{льда}})$, %	изменение удельного объема ($V_{\text{воды}} / V_{\text{льда}}$)	отклонение от эталонных значений $\Delta(V_{\text{воды}} / V_{\text{льда}})$, %
V_1	0,912	0,5	0,912	0,5
V_2	0,892	2,7	0,917	0,0
V_3	0,821	10,5	0,902	1,6
V_4	0,774	15,6	0,925	0,9
V_5	0,861	6,1	0,972	5,6

Кроме того, при выборе центральной зоны по ступенчатой модели ошибка оценки изменения удельного объема по центральным зонам может составить до 15 %. Для радиальной модели кристаллизации воды такая оценка по центральным зонам может достигать 5 % и более. При кристаллизации других веществ эти величины, естественно, могут отличаться. Из данных табл. 1.1 также следует, что расчеты по радиальной модели кристаллизации для центральных зон слитка приводят к меньшим погрешностям, чем по ступенчатой модели. Поэтому при определении оптимальных зон слитков в дальнейшем была использована радиальная модель кристаллизации. Очевидно также, что в приближении радиальной модели кристаллизации точность оценки объемного эффекта должна возрастать при уменьшении относительной толщины исходной ванны расплава (увеличение отношения R / H).

1.6.4. Моделирование процесса кристаллизации в центрально-симметричном температурном поле, оценка погрешности метода

Модельные эксперименты по определению оптимальных зон слитков, закристаллизованных в условиях центрально-симметричного нагрева [24, 25], проводили на хорошо изученных веществах с положительными и отрицательными значениями объемного эффекта кристаллизации. В качестве эталонных веществ были выбраны вода ($V_{\text{ж.}} / V_{\text{тв.}} < 1$) и ниобат лития ($V_{\text{ж.}} / V_{\text{тв.}} > 1$). Применимость разрабатываемого метода проверяли на образцах кремния ($V_{\text{ж.}} / V_{\text{тв.}} < 1$). Для создания плоской радиально-симметричной ванны расплава кремния ($T_{\text{пл.}} = 1414$ °C) и ниобата лития ($T_{\text{пл.}} = 1253$ °C) использовали ОП «Кристалл-М» [26]. Схема установки для кристаллизации воды приведена на рис. 1.14.

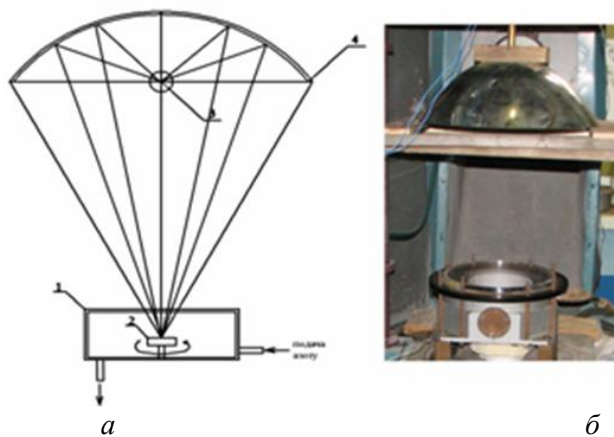


Рис. 1.14. Схема установки для кристаллизации воды при нагреве в фокальной зоне концентратора световой энергии:

- а*: 1 — камера; 2 — слиток льда с ванной воды; 3 — источник светового излучения (проекторная лампа); 4 — эллипсоидный отражатель;
б — общий вид установки для кристаллизации воды

Процесс кристаллизации подкрашенной воды проводили в камере с атмосферой паров жидкого азота при температуре около -30°C . При этом центрально-симметричный нагрев обеспечивали с помощью радиационного излучателя с проекционной лампой мощностью 100 Вт, помещенной в фокус эллипсоидного отражателя. Для уменьшения влияния факторов поверхностного натяжения, формы ванны расплава и распределения температуры принимали меры для уменьшения толщины ванны расплава и снижения радиального градиента температуры. На рис. 1.15. показана схема выбора расчетных зон для слитка льда.

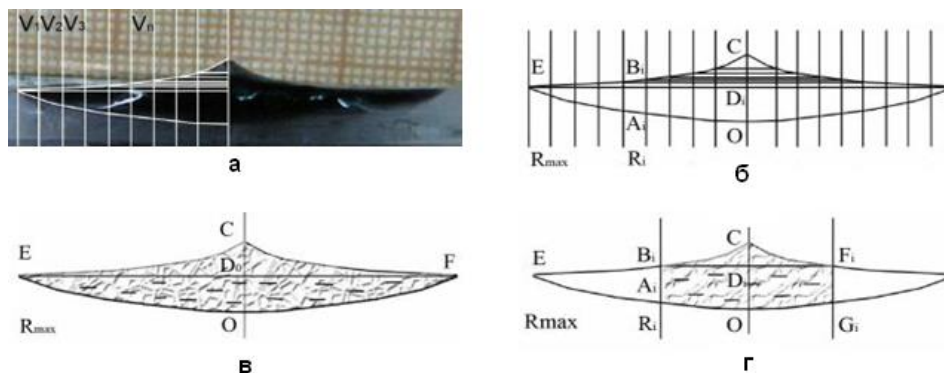


Рис. 1.15. Схема расчета изменения удельного объема подкрашенной воды при кристаллизации в условиях центрально-симметричного нагрева:

- а* — поперечное сечение слитка льда; *б* — схема разделения слитка на расчетные зоны; *в* — схема измерения объема затвердевшего слитка и исходной ванны расплава (горизонтальная штриховка); *г* — схема измерения объемов *i*-й зоны слитка и соответствующей *i*-й ванны расплава;
 $R_{\text{макс}}$ — максимальный радиус слитка (ванны расплава); R_i — радиус *i*-й зоны

Поперечное сечение радиально-симметричного слитка ниобата лития (LiNbO_3), выплавленного в матрице из прессованного порошка, и схема выбора расчетных зон показана на рис. 1.16.

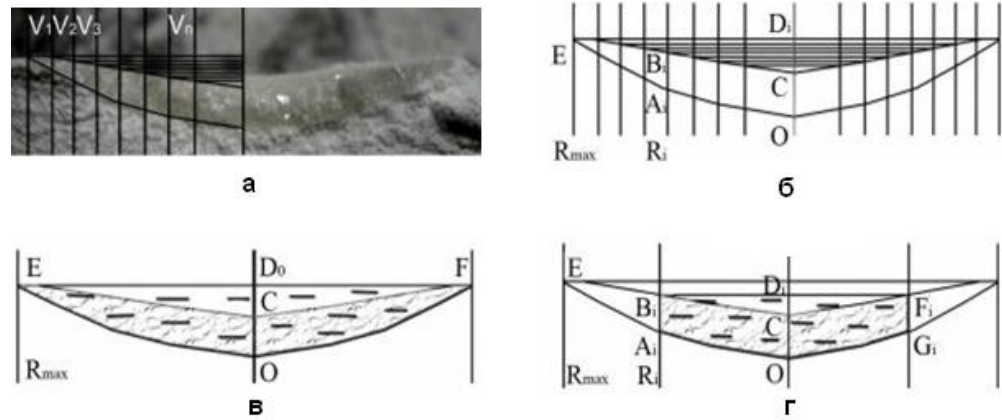


Рис. 1.16. Схема расчета изменения удельного объема ниобата лития в процессе кристаллизации при центрально-симметричном температурном нагреве:
а — поперечное сечение слитка LiNbO_3 ; *б* — схема разделения слитка на расчетные зоны; *в* — схема измерения объема затвердевшего слитка и исходной ванны расплава (горизонтальная штриховка); *г* — схема измерения объемов *i*-й зоны слитка и соответствующей *i*-й ванны расплава;
 $R_{\text{макс}}$ — максимальный радиус слитка (ванны расплава); R_i — радиус *i*-й зоны

При оценке отношения удельных объемов расплава и твердой фазы за объем всего слитка принимали средний объем фигур, полученных вращением радиальных сечений OCE и OCF ; за объем исходной ванны расплава — средний объем фигур, полученных вращением радиальных сечений OD_0E и OD_0F (рисунки 1.15, *в*; 1.16, *в*); за объем твердой фазы *i*-й центральной зоны слитка — средний объем фигур вращения OCB_iA_i и OCF_iG_i , за объем соответствующей *i*-й зоне ванны расплава — средний объем фигур, полученных вращением радиальных сечений $\text{OD}_i\text{B}_i\text{A}_i$ и $\text{OD}_i\text{F}_i\text{G}_i$ (рисунки 1.15, *г*; 1.16, *г*). Для *i*-й зоны вычисляли величины

$$D_{ij} = \frac{\left(\frac{V_{\text{ж}0}}{V_{\text{тв}0}} - \frac{V_{\text{ж}ij}}{V_{\text{тв}ij}} \right)}{\frac{V_{\text{ж}0}}{V_{\text{тв}0}}} \cdot 100\%; \quad (1.6)$$

средние значения отклонения

$$\overline{D}_i = \frac{\sum_{j=1}^n D_{ij}}{n} \quad (1.7)$$

и среднеквадратичное отклонение

$$S_{ni} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\bar{D}_j - D_{ij})^2}{n-1}}, \quad (1.8)$$

где $\frac{V_{жij}}{V_{твij}}$ — определенные отношения удельных объемов для j -го образца,

для i -й зоны; $\frac{V_{жз}}{V_{твз}}$ — отношение удельных объемов, рассчитанные

по эталонным данным; n — число образцов.

При расчетах использовали следующие эталонные данные: отношение удельных объемов воды и льда брали равным $V_{ж.} / V_{тв.} = 0,917$ ($\rho_{\text{воды}} = 1 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{льда}} = 0,917 \text{ г/см}^3$). Отношение удельных объемов расплава и твердой фазы LiNbO_3 $V_{ж.} / V_{тв.} = 1,22$; $\rho_{ж.} = 3,80 \text{ г/см}^3$ ($1/\rho = 0,263 \text{ см}^3/\text{г}$); $\rho_{тв.} = 4,64 \text{ г/см}^3$ ($1/\rho = 0,216 \text{ см}^3/\text{г}$) [27, 28]. Результаты расчетов показаны в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Зависимость отношений удельных объемов ($V_{жi} / V_{твi}$), их отклонений от эталонных $\bar{D}_i$ и плотностей ρ_i для воды и ниобата лития от относительного радиуса, оцененные по форме поверхности слитков

H_2O						
Относительный радиус образца R_i / R_{max} , %	100	90	80	70	60	50
Отклонение $\bar{D}_i$, %	-0,2	0,4	1,87	3,8	6,9	10,7
Среднеквадратичное отклонение S_{ni}	3,1	3,3	3,6	3,9	4,5	4,48
Отношение удельных объемов $V_{жi} / V_{твi}$	0,91	0,92	0,93	0,95	0,98	1,02
Плотность ρ_i , г/см ³	1,00	0,996	0,98	0,96	0,94	0,90
LiNbO_3						
Отклонение $\bar{D}_i$, %	-10,7	-7,9	-3,7	2,2	6,5	9,6
Среднеквадратичное отклонение S_{ni}	8,9	8,9	4,1	1,6	1,7	0,2
Отношение удельных объемов $V_{жi} / V_{твi}$	1,09	1,12	1,17	1,25	1,3	1,34
Плотность ρ_i , г/см ³	4,24	4,13	3,96	3,72	3,57	3,47

Применимость предложенного метода оценки отношения удельных объемов расплава и твердой фазы вблизи температуры плавления была проверена на примере кремния (значения отношения удельных объемов $V_{ж.} / V_{тв.} = 0,91$ [29]).

На рисунке 1.17. показаны сечения слитка кремния, выплавленного в матрице из порошкового кремния и закристаллизованного в фокальной зоне ОП.

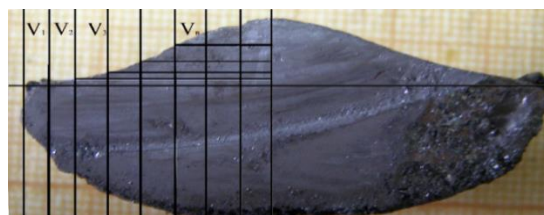


Рис. 1.17. Сечение слитка кремния и схема выбора зон для оценки отношения удельных объемов жидкой и твердой фаз

Графики зависимости $\bar{D}_i$ от относительного радиуса зоны для воды, ниобата лития и кремния приведены на рис. 1.18. Для воды выборка составляла 7 образцов, для ниобата лития — 6, а для кремния — 3.

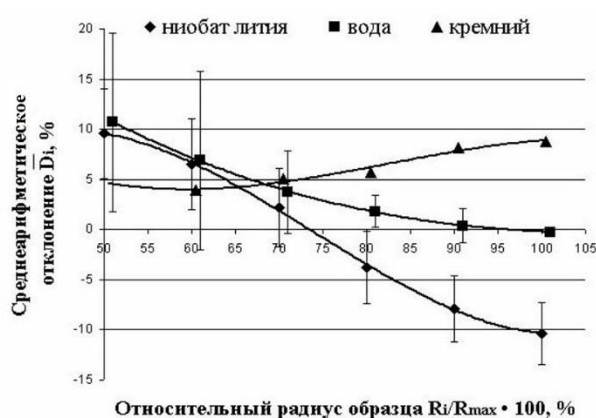


Рис. 1.18. Зависимость среднего отклонения отношения удельных объемов от эталонных ($\bar{D}_i$):
1 — для воды; 2 — для ниобата лития; 3 — для кремния

Отклонение ($\bar{D}_i$) отношения удельных объемов расплава и твердой фазы, оцененных по зонам слитков с относительным радиусом от 60 до 80 %, для воды и ниобата лития составляет менее 5 % от эталонных значений. Для кремния область относительных радиусов зон слитка, внутри которой отклонение $\bar{D}_i$ менее 5 %, сужается до 60–70 %. Подобное сужение можно объяснить большой толщиной полученных слитков кремния, что ограничивает применимость радиальной модели. Кроме того, для материалов с большим поверхностным натяжением, например Y_2O_3 , с целью уменьшения влияния границ ванны расплава для расчета необходимо выбирать зоны, более близкие к центру слитка. При этом, уменьшая погрешности оценки, вносимые поверхностным натяжением, приходится мириться с увеличением погрешностей радиальной модели, зависящих от толщины слитка и неопределенности формы ванны расплава в процессе кристаллизации. Так, для слитков Y_2O_3 для уменьшения влияния границ ванны расплава приходится выбирать зоны слитка с относительным радиусом вблизи 50 %. При этом, согласно рис. 1.18,

погрешность в оценке объемного эффекта кристаллизации по радиальной модели составляет порядка 10 %.

Таким образом, разработана новая специальная методика для оценки объемного эффекта кристаллизации тугоплавких материалов по форме поверхности слитков, закристаллизованных в радиально-симметричном температурном поле фокальной зоны ОП, которая может быть использована при оценке объемного эффекта кристаллизации высокоогнеупорных и особо тугоплавких соединений, когда невозможно использование других методов оценки плотности расплава.

Литература

1. Tromb F. Surquelques details demontage du four solaire semi-industriel de Montlouis // *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*. 1952. Vol. 235, № 20. P. 1211–1213.
2. Тромб Ф. Развитие крупных солнечных печей // *Исследования по использованию солнечной энергии*. М.: Иностран. лит., 1957. С. 178–183.
3. Тромб Ф. Солнечные печи и их применение // *Солнечные высокотемпературные печи*: сб. перев. / под ред. В. А. Баума. М.: Иностран. лит., 1960. С. 41–58.
4. Tromb F., Le Phat Vinh A. Thermique Caractéristiques of Performances énergétiques dur four Solaire de 1000kW du Centre National de la Recherche scientifique // *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris*. 1971. Series B. Vol. 272, № 19. P. 1104–1107.
5. Tromb F., Le Phat Vinh A. Thousand kW Solar Furnace, Built by the National Center of Scientific Research in Odeillo (France) // *Solar Energy*. 1973. Vol. 15. P. 57–61.
6. Sacurai T., Shishido K. Fabrication of Paraboloidal Mirror Segments for a Large Solar Furnace // *Applied Optics*. 1964. Vol. 3, No. 7. P. 813–816.
7. Construction of a Large Solar Furnace / T. Sacurai et al. // *Solar Energy*. 1964. Vol. 8, No. 14. P. 117–126.
8. Азимов С. А. Научно-производственный комплекс «Солнце». Бизеркальная полигелиостатная солнечная печь тепловой мощностью 1000 кВт // *Гелиотехника*. 1987. № 6. С. 3–9.
9. Evans P. E. The System $\text{UO}_2 - \text{ZrO}_2$ // *Journal of the American Ceramic Society*. 1960. Vol. 43, No. 9. P. 443–447.
10. Ласло Т. Оптические высокотемпературные печи: пер. с англ. М.: Мир, 1968. 212 с.
11. Conn W. M. Use of the Solar Furnace for Studying the System Alumina — Silica. // *The American Ceramic Society Bulletin*. 1954. Vol. 33, No. 3. P. 69–72.
12. Duwez P. The Solar Furnace in Ceramic Research // *American Ceramic Society Bull.* 1957. Vol. 36, No. 11. P. 410–411.
13. Гелиоустановка для исследований тугоплавких оксидных соединений / В. В. Пасичный и др. // *Гелиотехника*. 1968. № 2. С. 58–66.
14. Фролов А. А. Получение гранул высокочистых соединений ниобия // *Порошковая металлургия*. 2003. № 1–2. С. 119–122.
15. Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала: синтез, исследование структурного упорядочения и физических характеристик. СПб.: Наука, 2001; 2002 (переиздание). 304 с.

16. Получение плавящихся огнеупоров высокой чистоты / Ю. А. Полонский и др. // Огнеупоры. 1973. № 7. С. 26–29.
17. Пат. 55351 Україна, МКЛ⁴ В 01 J 2/00. Пристрій для гранулювання розплаву / Фролов О. О., Балбашов А. М., Пасічний В. В., Балабанов Ю. І., Агулянський А. І. № 4696343/26; заявл. 29.05.1989; опубл. 17.03.2003, Бюл. 3. 2 с.: ил.
18. Пат. 55354 Україна, МКЛ⁴ С 04 В 41/87; С 04 В 35/56. Спосіб виготовлення шаруватого вогнетривкого виробу / Фролов О. О., Павліков В. Н., Пасічний В. В., Сухих Л. Л., Чайников П. І., Вовк Т. Г., Балабанов Ю. І., Агулянський А. І. № 3938143/29–33; заявл. 10.07.1985; опубл. 17.03.2003, Бюл. 3. 3 с.
19. Пасичный В. В., Бережецкая В. Я. Поверхностная термообработка облицовочных и других материалов концентрированной солнечной энергией // ИФЖ. 2001. Т. 74, № 6. С. 143–146.
20. Фролов А. А., Фролов Ю. А. Проблемы количественной оценки объемного эффекта при кристаллизации материалов в условиях центрально-симметричного нагрева // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: тр. 4-й Междунар. конф. МЕЕ — 2006 (Жуковка — Большая Ялта, Автономная Республика Крым, Украина, 18–22 сентября 2006 г.). С. 116.
21. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970. 307 с.
22. О возможности использования особенностей кристаллизации в фокальной зоне оптической печи для оценки плотности расплава / А. А. Фролов и др. // Современное материаловедение. Достижения и проблемы: тез. докл. Междунар. конф. MMS — 2005 (Киев, Украина, 26–30 сентября 2005 г.). С. 848–849.
23. Frolov A., Frolov Y., Andrievskaya E. Anomalous Crystallization of some alloys in refractory oxide systems based on zirconia, yttria and erbia // High Temperature Materials and Processes. 2007. Vol. 26, No. 3. P. 221–229.
24. Фролов А. А., Войнич Е. В. Оценка объемного эффекта кристаллизации высокоогнеупорных материалов с использованием центрально-симметричного нагрева // Тезисы докладов Международной конференции “HighMatTech” (Киев, Украина, 15–19 октября 2007 г.). С. 499.
25. Фролов А. А., Войнич Е. В., Фролов Ю. А. Метод оценки изменения удельного объема огнеупорных веществ при кристаллизации // Новые огнеупоры. 2008. № 4. С. 41–46.
26. Фролов А. А. Разработка слоистых керамических материалов, предназначенных для термохимической обработки высокочистых соединений ниобия и тантала: дис. ... канд. тех. наук. Киев, 2003. С. 164.
27. Получение профилированных кристаллов ниобата лития и танталата лития способом Степанова / Б. С. Редькин и др. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1986. Т. 15. С. 210–216.
28. Densities and surface tension of lithium niobate melts / C. Xiumei et al. // J. Crystal Grows. 1999. Vol. 204. P. 163–167.
29. Глазов В. М., Щеликов О. Д. Температурная зависимость удельного объема кремния и германия в окрестности фазовых переходов кристалл — расплав // Журнал физической химии. 2000. Т. 74, № 7. С. 1258–1265.

Глава 2

СВОЙСТВА ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ПЕНТАОКСИДОВ Nb₂O₅ И Ta₂O₅, ОКСИДОВ Y₂O₃, ZrO₂, HfO₂ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО НАГРЕВА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДНЫХ СПЛАВОВ

2.1. Электронное строение редкоземельных элементов, иттрия, циркония, гафния и физико-химические свойства оксидов на их основе

Оксиды являются одними из наиболее тугоплавких соединений редкоземельных металлов и Y, Zr, Hf. Они широко используются в качестве материалов высокотемпературной техники. Характер температурного поведения оксидов лантаноидов и оксидов Y, Zr, Hf определяется природой и типом химической связи. Распределение электронов в электронных оболочках Y, Zr, Hf и лантаноидов приведено в табл. 2.1 [1, 2].

В литературе принято разделять РЗЭ на две подгруппы — цериевую (от церия до гадолиния) и иттриевую (от тербия до лютеция). Характер формирования химических связей в оксидах РЗЭ рассмотрен в [3]. Существование различных фаз оксидов РЗЭ обусловлено особенностями электронного строения лантаноидов. Так, в случае лантана, атомы которого в изолированном состоянии имеют конфигурацию валентных электронов $4f^0 5d^1 6s^2$, можно считать наиболее вероятной отдачу трех электронов при образовании соединений с кислородом с приобретением остовом атома лантана устойчивой конфигурации f^0 . В этом случае устойчивой формой оксида будет La₂O₃. При переходе к церию (конфигурация изолированного атома $4f^2 5d^0 6s^2$) вероятна отдача обоих f -электронов с образованием f^0 -конфигурации. Это приводит к преимущественной валентности церия +4 и находит свое отражение в существовании оксида CeO₂. По мере дальнейшего смещения по ряду РЗЭ появляется и возрастает вероятность образования более устойчивой f^7 -конфигурации. Определенное время в научной литературе на основе расчетных данных и того факта, что для оксидов Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb наиболее распространенными являются полуторные оксиды Ln₂O₃, держалось мнение о наличии электрона на 5d-оболочке тяжелых РЗЭ [4, 5]. Однако более тщательный анализ спектров показал, что для этих РЗЭ в газообразном состоянии электрон с 5d-оболочки уходит на внутреннюю 4f-оболочку, приближая ее к наиболее энергетически устойчивой конфигурации — f^{14} (табл. 2.1) [2]. В целом у атомов РЗЭ проявляется общая тенденция, состоящая в замене конфигураций типа $4f^{n-1} 5d$ нормальными конфигурациями типа $4f^n$ с увеличением порядкового номера элемента. Чем больше заряд ядра, тем прочнее будут связаны электроны 4f по сравнению с электронами 5d как более отдаленными от ядра и обладающими большим квантовым числом. Для последних членов ряда лантанидов большая прочность связи электронов 4f по сравнению с прочностью связи 5d-электронов проявляется особенно отчетливо. Тенденция усиления прочности связи по мере возрастания заряда ядра нарушается взаимным отталкиванием 4f-электронов.

Строение электронных оболочек Sc, Y, Zr, Hf [1] и лантаноидов [2]

Элемент № п/п	Строение электронных оболочек															Конфигурация внешних оболочек
	K	L		M			N				O				P	
	1, 0 1s	2, 0 2s	2, 1 2p	3, 0 3s	3, 1 3p	3, 2 3d	4, 0 4s	4, 1 4p	4, 2 4d	4, 3 4f	5, 0 5s	5, 1 5p	5, 2 5d	5, 3 5f	6, 0 6s	
Sc, 21	Конфигурация аргона					1	2	–	–	–	–	–	–	–	–	3d ¹ 4s ²
	2	2	6	2	6											
Y, 39	Конфигурация криптона								1	–	2	–	–	–	–	4d ¹ 5s ²
	2	2	6	2	6	10	2	6								
Zr, 40	2	2	6	2	6	10	2	6	2	–	2	–	–	–	–	4d ² 5s ²
La, 57	Конфигурация палладия									–	2	6	1	–	2	4f ⁰ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
	2	2	6	2	6	10	2	6	10							
Ce*, 58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6	–	–	2	4f ² 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Pr*, 59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	–	–	2	4f ³ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Nd*, 60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6	–	–	2	4f ⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Pm*, 61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6	–	–	2	4f ⁵ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Sm, 62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6	–	–	2	4f ⁶ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Eu*, 63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	–	–	2	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶ 5d ⁰ 6s ²
Gd*, 64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1	–	2	4f ⁷ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
Tb*, 65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6	–	–	2	4f ⁸ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
Dy*, 66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6	–	–	2	4f ⁹ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
Ho*, 67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6	–	–	2	4f ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
Er*, 68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6	–	–	2	4f ¹¹ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
Tm, 69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6	–	–	2	4f ¹² 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
Yb, 70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	–	–	2	4f ¹³ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
Lu*, 71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1	–	2	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²
Hf, 72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	–	2	4f ¹⁴ 5s ² 5p ⁶ 5d ² 6s ²

*Отмечена расчетная конфигурация заполнения электронных уровней.

При этом присоединение следующего f-электрона становится менее выгодным энергетически, и он будет отталкиваться всеми уже имеющимися f-электронами. В подобных условиях может оказаться энергетически более выгодной $4f^{n-1}5d$ -конфигурация, d-электрон будет взаимодействовать с f-электроном много слабее, чем f-электроны между собой. Это положение имеет место у гадолиния, за которым в ряде лантаноидов снова становится преобладающей общая тенденция упрочнения связи f-электронов в атоме и становятся более вероятными конфигурации типа $4f^n$, тогда как 5d-электроны отсутствуют.

Разница в энергиях 4f- и 5d-состояний мала, и наличие такой «конкуренции» в заполнении 4f- или 5d-оболочек приводит к существованию вероятности образования соединений РЗЭ различной валентности. Для оксидов РЗЭ это проявляется в существовании областей гомогенности различных нестехиометрических оксидных фаз [6].

Полуторные оксиды относятся к химически активным соединениям. Они вступают во взаимодействие с водой, поглощают пары воды и углекислоту из воздуха. При этом оксиды превращаются в гидроксиды и карбонаты. Поглощение влаги ускоряется при повышении относительной влажности и температуры. С повышением температуры обжига гидратация оксидов РЗЭ уменьшается. Уменьшается она и при переходе от легких к тяжелым лантаноидам [4]. Лишь кубические оксиды эрбия, тулия, иттербия и лютеция не гидратируются. Все остальные Ln_2O_3 реагируют с водой, образуя $\text{Ln}(\text{OH})_3$ и (или) LnOOH [5].

Для оксидов РЗЭ характерно наличие развитого полиморфизма. Общепринятая диаграмма областей существования различных структурных форм в координатах: порядковый номер катиона (или его ионный радиус) — температура — приведена на рис. 2.1 [6–8].

Проведение дифференциального термического анализа с использованием солнечной печи позволило авторам [9] обнаружить две кристаллические высокотемпературные модификации полуторных оксидов РЗЭ — гексагональную Н и кубическую Х. Высокотемпературные модификации не поддаются закалке в виде объемных образцов у чистых оксидов РЗЭ. Проведенные более поздние уточнения диаграммы [10, 11] также представлены на рис. 2.1.

Температуры плавления полуторных оксидов приведены в табл. 2.2 [10–12]. Анализ электронного строения внешних оболочек (табл. 2.1), особенности физико-химических свойств РЗЭ [13], расположения полей устойчивости некоторых полиморфных модификаций позволяют провести определенное обособление цериевой и иттриевой подгрупп оксидов Ln_2O_3 [6, 13].

Согласно диаграмме (рис. 2.1) оксиды с гексагональной структурой А устойчивы для РЗЭ с меньшими порядковыми номерами (для крупных по размеру катионов начала ряда) и при более высоких температурах; оксиды с кубической структурой С характерны для тяжелых РЗЭ, начиная с Tb, и при менее высоких температурах. Самой широкой протяженностью отличается поле кубической модификации С, которая описана для всех РЗЭ. Однако у легких лантаноидов от лантана до неодима она метастабильна [4, 14] или стабилизируется примесями. Например, кубическая форма La_2O_3 может быть стабилизирована силикатом лантана [6, 15]. При повышении температуры появляется низкосимметричная фаза В (пр. гр. С 2/м). Для настоящей работы особый интерес представляют области существования С-, В- и Н-модификаций полуторных оксидов Y и тяжелых РЗЭ: Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Они образуют С- и В-фазы

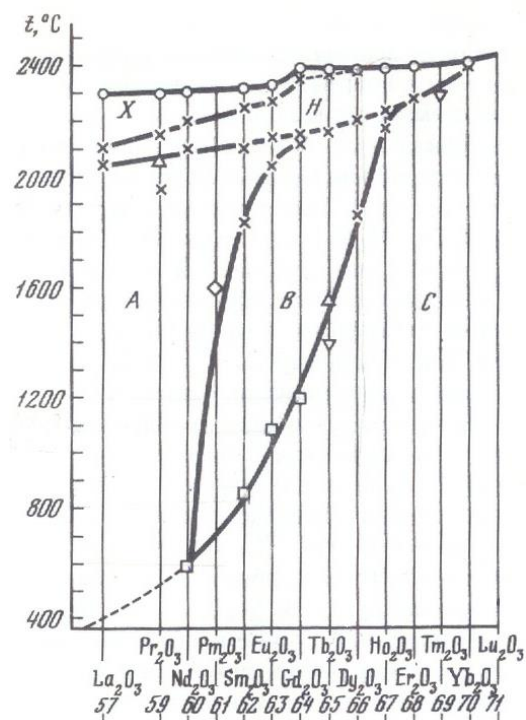


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма полиморфных модификаций полумторных оксидов РЗЭ [6, 8]

Таблица 2.2
Температуры плавления полумторных оксидов РЗЭ, Y и Sc

Оксид	$T_{пл}, K$		
	[10]	[12]	[11]
La_2O_3	2529	2583	2593
Ce_2O_3	—	2513	—
Pr_2O_3	2456	2533	2568
Nd_2O_3	2506	2593	2598
Pm_2O_3	—	—	2593
Sm_2O_3	2542	2613	2618
Eu_2O_3	2564	—	2598
Gd_2O_3	2603	2653	2713
Tb_2O_3	2576	2643	2658
Dy_2O_3	2501	2633	2683
Ho_2O_3	2603	2643	2693
Er_2O_3	2617	2663	2698
Tm_2O_3	2614	2563	2703
Yb_2O_3	2628	2673	2708
Lu_2O_3	2700	—	2763
Y_2O_3	2686	2683	2713
Sc_2O_3	—	—	2753

при низких температурах и Н-фазу при температурах выше 2250–2300 °С. Для Tb_2O_3 предполагается существование высокотемпературной кубической Х-фазы. Гексагональная модификация Н характерна выше 2000 °С для оксидов всех РЗЭ, кроме лутетия и скандия, чьи полуторные оксиды кубической модификации, согласно литературным данным, устойчивы до плавления [6]. Превращения типа $B \rightleftharpoons H$, $C \rightleftharpoons H$ и $H \rightleftharpoons X$ на кривых термического анализа отмечаются значительными термическими эффектами, свидетельствующими о существенной перестройке кристаллической решетки. Превращения $B \rightleftharpoons H$ и $C \rightleftharpoons H$ сопровождаются явлениями гистерезиса и сосуществованием двух фаз в интервале температур порядка 100 градусов [6]. По данным авторов работы [10], поля модификаций С и Н непосредственно между собой не граничат, а разделены узкими полосами полей модификаций В и А. Следовательно, прямого перехода $C \rightleftharpoons H$ не существует. Вместо него при одной и той же температуре фиксируются три превращения: $C \rightleftharpoons B$, $B \rightleftharpoons A$ и $A \rightleftharpoons H$. Кроме того, с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) в работе [10] зафиксированы признаки существования высокотемпературной кубической Х-фазы у Gd_2O_3 , Tb_2O_3 и Dy_2O_3 . Авторы работы [14] методом ДТА обнаружили термический эффект при охлаждении оксида Yb, который может быть объяснен существованием фазового перехода $C \rightleftharpoons H$ в Yb_2O_3 при температуре, близкой к температуре плавления. Обзор данных по полиморфизму оксидов РЗЭ и подробные результаты высокотемпературных исследований фазовых переходов с применением ДТА и метода стабилизации высокотемпературных фаз путем легирования оксидами Mg, Ca, Sr и Ba приведены в работах [16, 17].

2.2. Кристаллическая структура оксидов редкоземельных элементов, иттрия, циркония и гафния

Диоксиды циркония и гафния принадлежат к наиболее тугоплавким соединениям. Они существуют в трех модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической [17, 18]. При нагревании моноклинная форма (пространственная группа $P2_1/C$) обратимо переходит в тетрагональную (пр. гр. $P4_2/mmc$). Фазовый переход относится к типу мартенситных и характеризуется наличием гистерезиса полиморфного превращения и значительным объемным изменением при превращении (7 % для ZrO_2 , до 4 % для HfO_2). При дальнейшем повышении температуры тетрагональная фаза переходит в кубическую структуру типа флюорита F (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) [17, 18]. Тетрагональная и моноклинная фазы оксидов циркония и гафния могут быть представлены как производные от структуры типа флюорита. Тетрагональная фаза образуется из кубической путем перестройки кислородной кубической подрешетки (при которой одна половина атомов кислорода смещается относительно другой) и удлинения элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода. Моноклинная фаза образуется из тетрагональной путем сдвиговой деформации всей элементарной ячейки с некоторым изменением длин ее сторон [19, 20]. Фазовые превращения $M \rightleftharpoons T$ и $T \rightleftharpoons F$ для оксидов циркония и гафния изоморфны. Радиусы ионов РЗЭ, Y, Zr и Hf, кристаллографические характеристики оксидов и температурные области существования полиморфных модификаций приведены в табл. 2.3. При разработке материалов на основе оксидов циркония и гафния широко используется метод стабилизации высокотемпературных фаз добавками оксидов РЗЭ и других металлов.

Таблица 2.3

Радиусы ионов РЗЭ, Y, Zr, Hf, структура кристаллической решетки оксидов и температурные интервалы существования фаз

Оксид	Ионный радиус по Бокио, Белову [9]	Тип решетки	Пространственная группа	Температурный интервал существования, °C [6, 16–18]	Параметры элементарной ячейки (Å)				Объем элементарной ячейки (Å ³)	Число формульных единиц	Источник по кристаллической решетке
					a, нм	b, нм	c, нм	β, грд.			
ZrO ₂	Zr ⁴⁺ 0,82	Моноклинная (М)	P2 ₁ /C	До 1170	5,145	5,207	5,317	99,233	140,61	4	[18]
		Тетрагональная (Т)	P4 ₂ /nmc	1170–2320	3,64	–	5,27	–	69,82	2	[18]
		Кубическая (F)	Fm3m	2320–2700 (пл)	5,26	–	–	–	145,53	4	[18, 19]
HfO ₂	Hf ⁴⁺ 0,82	Моноклинная (М)	P2 ₁ /C	До 1830	5,1156	5,1722	5,2948	99,11	138,32	4	[18]
		Тетрагональная (Т)	P4 ₂ /nmc	1830–2520	5,175	–	5,325	–	142,6	4	[18]
		Кубическая (F)	Fm3m	2520–2800 (пл)	5,30	–	–	–	148,9	4	[18]
Y ₂ O ₃	Y ³⁺ 0,97	ОЦК (С)	Ia3	До 2310	10,6073	–	–	–	1193,48	16	[6]
		Гексагональная (H)	–	2310–2440 (пл)	3,81	–	6,08	–	76,43	1	[21]
Tb ₂ O ₃	Tb ³⁺ 0,89	Кубическая (С)	Ia3	До 1550	10,7281	–	–	–	1234,72	16	[6]
		Моноклинная (В)	C2/m	1550–2160	14,04	3,541	8,725	100,06	–	6	[18]
		Гексагональная (H)	–	2160–2370 (пл)	3,83	–	6,12	–	77,75	1	[22]
Dy ₂ O ₃	Dy ³⁺ 0,88	Кубическая (С)	Ia3	До 2047	10,6647	–	–	–	1212,96	16	[6]
		Моноклинная (В)	C2/m	2047–2190	13,97	3,519	8,661	100,00	–	6	[18]
		Гексагональная (H)	–	2190–2360 (пл)	3,82	–	6,11	–	77,21	1	[23]
Ho ₂ O ₃	Ho ³⁺ 0,86	Кубическая (С)	Ia3	До 2180	10,6095	–	–	–	1194,22	16	[6]
		Моноклинная (В)	C2/m	2180–2240	13,9	3,492	8,592	99,98	–	6	[18]
		Гексагональная (H)	–	2240–2370 (пл)	3,82	–	6,11	–	77,21	1	[24]
Er ₂ O ₃	Er ³⁺ 0,85	ОЦК (С)	Ia3	До 2320	10,547	–	–	–	1173,24	16	[6]
		Гексагональная (H)	–	2320–2390 (пл)	3,78	–	6,05	–	74,86	1	[25]
Tm ₂ O ₃	Tm ³⁺ 0,85	ОЦК (С)	Ia3	До 2350	10,4866	–	–	–	1153,20	16	[6]
		Гексагональная (H)	–	2350–2430 (пл)	3,76	–	6,02	–	73,71	1	[26]
Yb ₂ O ₃	Yb ³⁺ 0,81	ОЦК (С)	Ia3	До 2380	10,4334	–	–	–	1135,74	16	[27]
		Гексагональная (H)	–	2380–2400 (пл)	–	–	–	–	–	–	[28–30]
Lu ₂ O ₃	Lu ³⁺ 0,80	ОЦК (С)	Ia3	До 2490 (пл)	10,39	–	–	–	1121,62	16	[31]

Для всех оксидов РЗЭ иттриевой подгруппы характерно существование кубической структуры С (пр. гр. Ia3) при низких температурах, для Tb, Dy и Ho при повышении температуры появляется низкосимметричная фаза В (пр. гр. С 2/m) и при температурах выше 2100 °С для оксидов Tb, Dy, Ho, Er, Tm [6, 3, 4, 18] характерно существование высокотемпературной Н-модификации.

Кубическая фаза С полупрозрачных оксидов РЗЭ имеет структуру типа Tl_2O_3 (или Mn_2O_3) и является производной от структуры типа флюорита. Ее можно получить совместив 8 элементарных ячеек CaF_2 (16 формульных единиц: 32 катиона, 48 анионов и 16 незанятых анионных узлов). Катионы и анионы размещены в узлах решетки типа флюорита; катионы занимают все катионные положения, а 25 % анионных положений остаются незанятыми. Существование этих вакансий приводит к деформации структуры, в результате которых три катиона из четырех смещаются относительно их идеальных положений. Параметр ячейки удвоен по сравнению с решеткой CaF_2 . Каждый атом Me находится в центре искаженного октаэдра, который можно представить в виде координационного куба, на вершинах которого находятся 8 анионных позиций, причем две из них не заняты [4, 19]. Структура фазы С представлена на рис. 2.2.

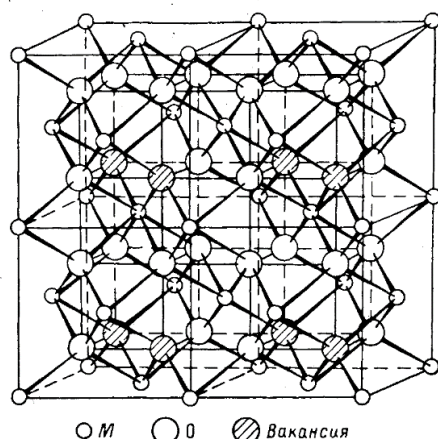


Рис. 2.2. Структура фазы С полупрозрачных оксидов РЗЭ [4, 19, 20]

На рисунке 2.3 представлены координационные полиэдры вокруг катионов РЗЭ в С-модификации [6].

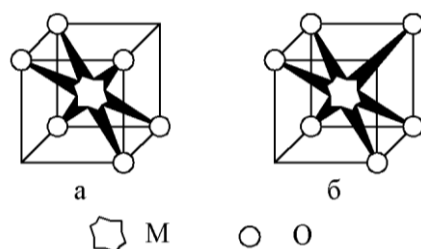


Рис. 2.3. Координационные полиэдры вокруг катионов РЗЭ в С-модификации оксидов РЗЭ [6]

Небольшие смещения атомов из идеальных позиций решетки флюорита приводят к некоторой неравноценности отдельных расстояний металл — кислород. В полиэдрах первого типа, точечная симметрия которых C_{3i} , атомы лантаноидов имеют правильное октаэдрическое окружение и все атомы кислорода находятся от РЗЭ на одинаковых расстояниях (рис. 2.3, *a*). Во втором случае симметрия координационного полиэдра C_2 (рис. 2.3, *б*), кислородный октаэдр сильно искажен и в нем можно выделить три различных типа расстояний $Ln — O$. Значения расстояний $Ln — O$ второго типа для некоторых оксидов РЗЭ иттриевой подгруппы приведены в табл. 2.4 [6].

Таблица 2.4

Межатомные расстояния лантаноид — кислород в структуре оксидов РЗЭ С-типа

Оксид	Расстояние $Ln — O$, Å			
	октаэдр C_{3i}		октаэдр C_2	
Ho_2O_3	2,27	2,33	2,20	2,31
Er_2O_3	2,28	2,33	2,23	2,20
Yb_2O_3	2,25	2,31	2,33	2,21
Y_2O_3	2,284	2,331	2,274	2,243

Структура фазы Н, согласно данным работы [6], изоморфна гексагональной А-фазе, характерной для полупрозрачных оксидов РЗЭ с малыми порядковыми номерами и, соответственно, с крупными размерами катионов начала ряда. Однако между фазами А и Н усматривают некоторые различия. Так, в работе [4] гексагональная А-форма отнесена к пространственной группе $C3m$ ($P3m1$), символ Шенфлиса D_{3d}^3 . В то же время в работе [3] форма Н отнесена к гексагональной пространственной группе $C6m2$ ($P6_3/mmc$), символ Шенфлиса D_{6h}^4 .

Структура А-фазы приведена на рис. 2.4 [4–6].

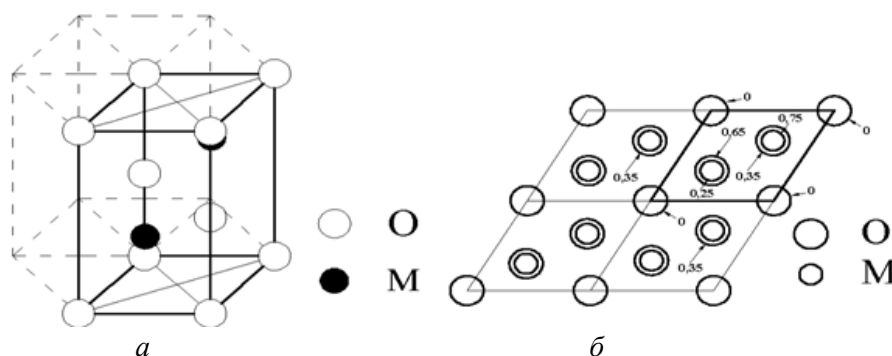


Рис. 2.4. Структура А-формы оксидов лантаноидов (Ln_2O_3) [4–6]:
a — гексагональная ячейка; *б* — проекция гексагональной структуры типа А на базисную плоскость (001) (указаны координаты z)

Гексагональная форма А содержит одну формульную единицу Ln_2O_3 . Структура является ионной. Координация атомов Ln равна 7. Каждый атом Me окружен четырьмя атомами кислорода, находящимися на расстоянии около 2,4 Å, и тремя кислородными атомами на расстоянии примерно 2,7 Å. Шесть из семи атомов кислорода образуют координационный октаэдр; седьмой атом кислорода находится на оси 3-го порядка. Атом кислорода в кристаллической структуре А-фазы La_2O_3 O_1 связан с тремя ближайшими атомами металла и более удаленным четвертым. Углы между связями $\text{O} - \text{La} - \text{O}$ могут принимать два различных значения ($\alpha = 109$ и $\beta = 110$ град) [4–6]. Для А-фазы La_2O_3 наряду с преобладающими ионными связями между атомами La и тремя ближайшими атомами кислорода наблюдается существенная доля ковалентности связи [6].

Для полуторных оксидов металлов начала ряда лантаноидов переход из гексагональной А-формы в гексагональную Н-форму происходит без изменения симметрии кристаллической решетки. Сохраняются координационные числа атомов, превращение имеет малую энергию активации, сопровождается небольшим тепловым эффектом. Н-форма обладает несколько большей симметрией, она менее плотная, чем А-форма. Во время фазового перехода $\text{A} \rightarrow \text{H}$ наблюдается увеличение параметров решетки и уменьшение отношения c/a .

В некоторых полуторных оксидах РЗЭ иттриевой подгруппы при температурах, близких к фазовому переходу $\text{C} \rightleftharpoons \text{H}$, возможно существование кубической формы на основе структуры флюорита. Так, в работе [28] для Y_2O_3 методом закалки от 2220 °С зафиксирована структура типа CaF_2 с параметром решетки $a = 5,264$ Å. Прямые съемки дифракционной картины при высоких температурах на порошках Y_2O_3 , проведенные в работе [20], подтвердили существование структуры типа CaF_2 с параметром $a = 5,3903(6)$ Å при 2257 °С вблизи фазового перехода $\text{F} \rightarrow \text{H}$. Измеренная по размытию дифракционных линий температура плавления составила 2457 °С.

Из вышеперечисленного следует, что структуры полуторных оксидов РЗЭ являются производными от структуры типа флюорита при незаполнении 25 % анионных узлов, изменении расстояний между узлами решетки и соответствующем смещении узлов из идеальных положений при искажении решетки CaF_2 . Наличие незаполненных узлов приводит к снижению энергии активации диффузии анионов (кислорода) в структурах всех полуторных оксидов РЗЭ и, следовательно, способствует ионной проводимости в рассматриваемых материалах.

2.3. Фазовые диаграммы и кристаллографические характеристики пентаоксидов ниобия и тантала

Механические и теплофизические свойства материалов, способность их к взаимодействию с атомами примесей, а также многие другие свойства в той или иной степени зависят от кристаллической структуры исходных компонентов. Поэтому ниже, в табл. 2.5, приведены кристаллографические характеристики пентаоксидов ниобия и тантала, использованных при разработке слоистых материалов с защитными покрытиями.

Таблица 2.5

Кристаллографические характеристики
наиболее часто встречающихся модификаций Nb_2O_5

Модификация	Сингония	Параметры решетки, Å				
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	β
$\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$	Моноклинная	2,134	0,3816	1,947	0,91	119,694
$\delta\text{-Nb}_2\text{O}_5$	Гексагональная	0,361	—	0,3925	1,09	—
$\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$	Ромбическая	0,619	0,3625	0,394	0,63	—

Пентаоксид ниобия имеет широкую область гомогенности на фазовой диаграмме (рис. 2.5) и является фазой переменного состава [32–35].

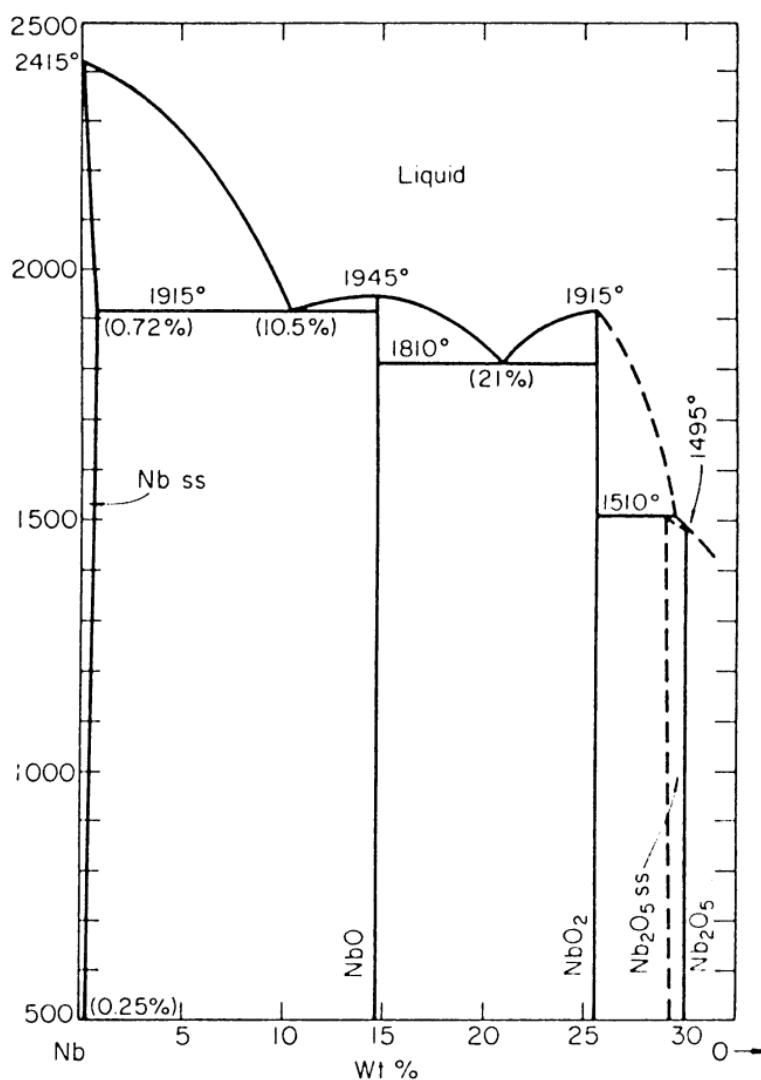


Рис. 2.5. Диаграмма состояния системы Nb — O [34]. Температура плавления $T_{\text{пл.}}(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 1460^\circ\text{C}$

Из диаграммы состояния системы Nb — O следует, что Nb₂O₅ должен плавиться с разложением и потерей кислорода.

При этом структуры с различным отношением Nb / O и различной термической предысторией могут принадлежать к разным кристаллическим модификациям и характеризоваться разными пространственными группами симметрии. Описано не менее десяти кристаллических модификаций Nb₂O₅, как стабильных, так и метастабильных [32–35].

Наиболее часто встречающимися модификациями являются низкотемпературная (γ-форма) — орторомбическая, (β-форма) — гексагональная и высокотемпературная (α-форма) — моноклинная с температурой плавления около 1500 °С. Кристаллографические параметры этих модификаций приведены в табл. 2.5 [32–35].

Структура Nb₂O₅ различных модификаций может состоять из блоков октаэдров типа ReO₃. Блоки одного вида содержат в поперечном сечении 15 октаэдров NbO₆ (5 × 3). Октаэдры соединены общими ребрами по обеим сторонам в слои, проходящие через всю структуру в двух направлениях. Блоки второго вида имеют в поперечном сечении 12 октаэдров (3 × 4), соединенных по ребрам таким образом, что в слоях остаются тетраэдрические полости, частично заполненные в определенном порядке атомами ниобия (NbO₄) (рис. 2.6 [33]). Такая структура способствует образованию дополнительных близких по составу фаз [33, 35], в строении которых существуют и блоки октаэдров и блоки тетраэдров, соединенных между собой ребрами или вершинами. Идеальная структура недефицитного по кислороду Nb₂O₅ представлена на рис. 2.6.

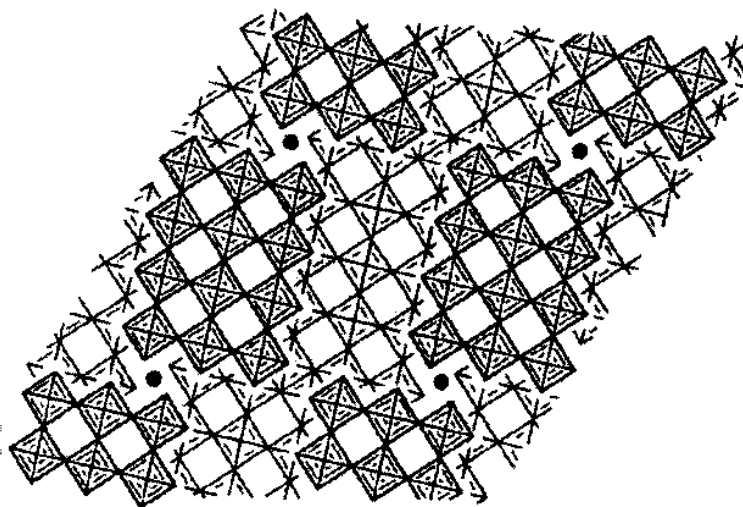


Рис. 2.6. Идеальная структура Nb₂O₅ [33]

Что касается пентаоксида тантала, то согласно фазовой диаграмме состояния системы Ta — O, представленной на рис. 2.7, он должен плавиться без разложения.

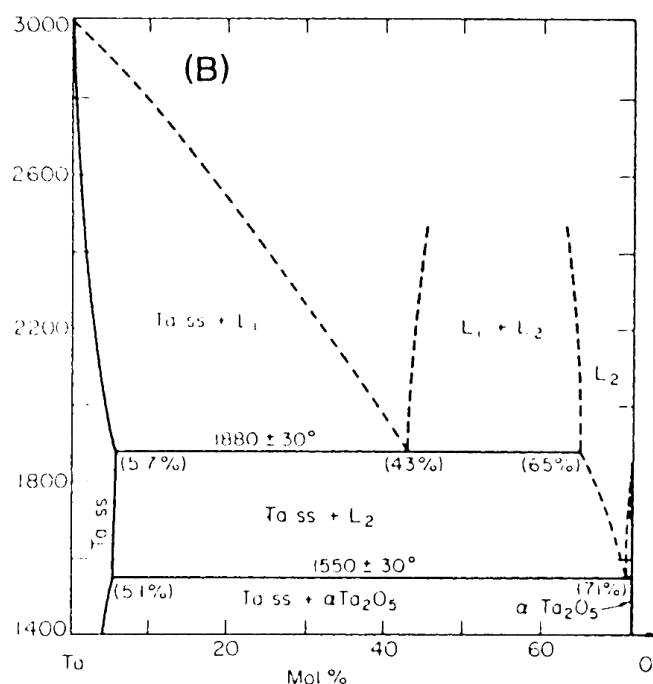


Рис. 2.7. Диаграмма состояния системы Ta — O [36]

До 1360 °C устойчива модификация β -Ta₂O₅. Это бесцветные кристаллы ромбической сингонии ($z = 11$) с температурой плавления 1787 °C, плотностью 8,18 г/см³ и пространственной группой R2mm [34, 35]. Выше 1560 °C устойчива модификация α -Ta₂O₅. Это серые кристаллы тетрагональной сингонии ($z = 6$), пространственная группа I4₁/amd, температура плавления 1887 °C и плотность 8,37 г/см³. Параметры решеток соответствующих модификаций Ta₂O₅ показаны в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Кристаллографические характеристики
наиболее часто встречающихся модификаций Ta₂O₅ [35–39]

Модификация	Сингония	Параметры решетки, нм			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
α -Ta ₂ O ₅	Тетрагональная	0,381	—	3,609	9,47
β -Ta ₂ O ₅ (изоструктурна γ -Nb ₂ O ₅)	Ромбическая	0,620	4,029	0,39	0,63

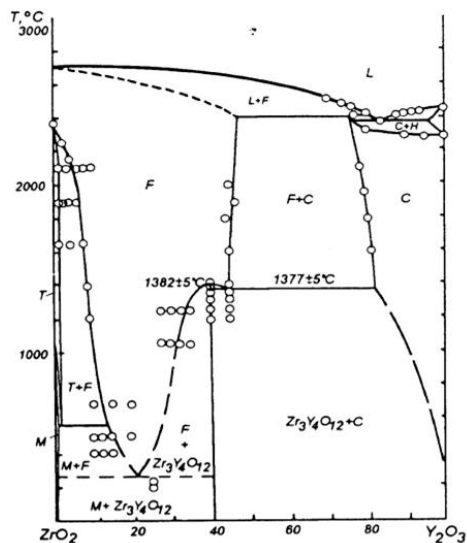
Обе модификации имеют общие структурные элементы-блоки из октаэдров TaO₆ и искаженных пентагональных бипирамид TaO₇, связанных в трехмерный каркас, но характер сочленения блоков различен [37–39].

Для керамического состояния материалов характерно сосуществование различных кристаллических форм структуры Nb₂O₅ и Ta₂O₅.

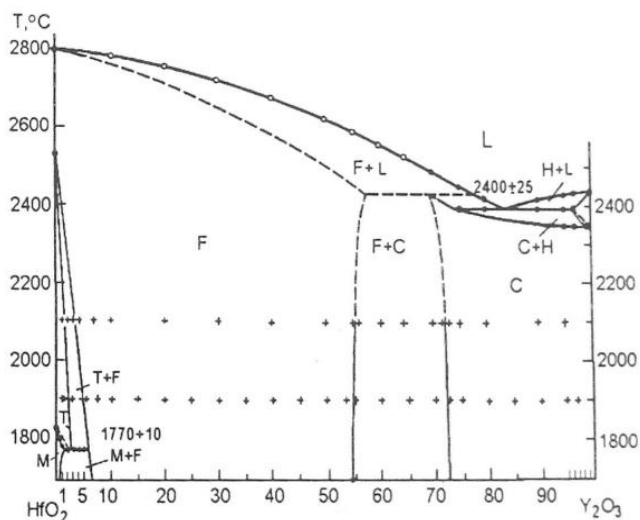
2.4. Сплавы оксидов иттрия и редкоземельных элементов иттриевой подгруппы с диоксидами циркония и гафния

2.4.1. Диаграммы состояния двойных систем оксидов иттрия, редкоземельных элементов иттриевой подгруппы и диоксидов циркония и гафния

На рисунке 2.8, а, б представлены диаграммы состояния двойной системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ [30] и высокотемпературной области системы $HfO_2 - Y_2O_3$ [31]. Обращает на себя внимание подобие существующих фазовых полей сплавов иттрия с гафнием и цирконием. Структуры приведенных на диаграммах фаз (рис. 2.8) подробно рассмотрены выше.



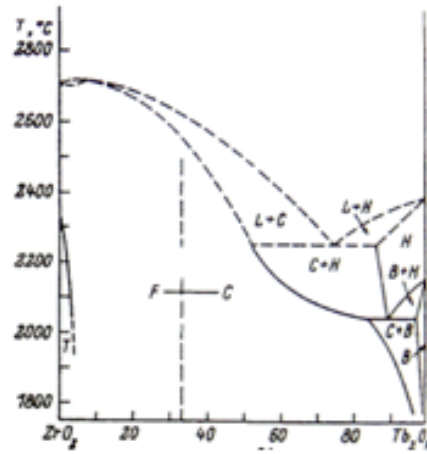
а



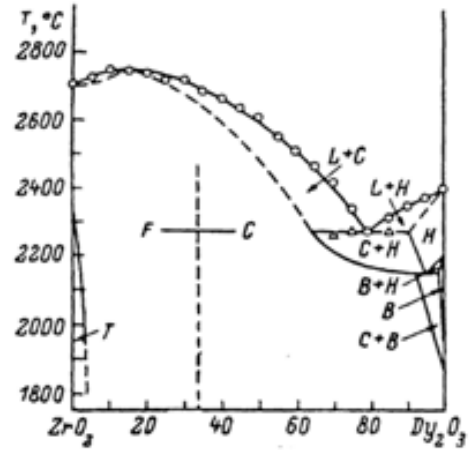
б

Рис. 2.8 Диаграммы состояния двойных систем:
а — $ZrO_2 - Y_2O_3$ [30]; б — $HfO_2 - Y_2O_3$ [31]

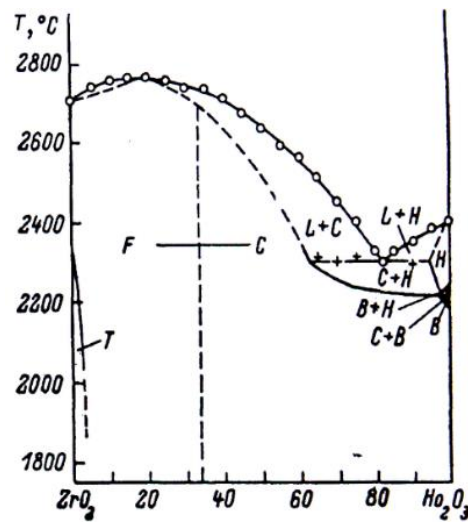
На рисунке 2.9, *a–г* представлены диаграммы состояния двойных сплавов диоксида циркония с оксидами РЗЭ иттриевой подгруппы: $\text{ZrO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$ [40], $\text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ [41], $\text{ZrO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ [40], $\text{ZrO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ [42].



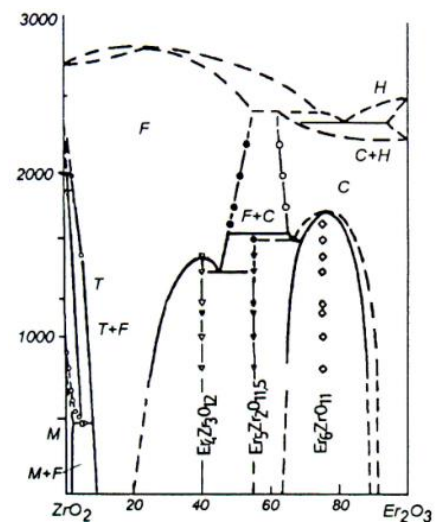
a



б



в



г

Рис. 2.9. Диаграммы состояния двойных сплавов:
a — $\text{ZrO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$ [40]; *б* — $\text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ [41];
в — $\text{ZrO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ [40]; *г* — $\text{ZrO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ [42]

На рисунке 2.10, *a–e* представлены известные диаграммы состояния сплавов двойных систем: $\text{HfO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$ [43], $\text{HfO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ [43], $\text{HfO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ [31], $\text{HfO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ [31], $\text{HfO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ [31] и $\text{HfO}_2 - \text{Lu}_2\text{O}_3$ [31].

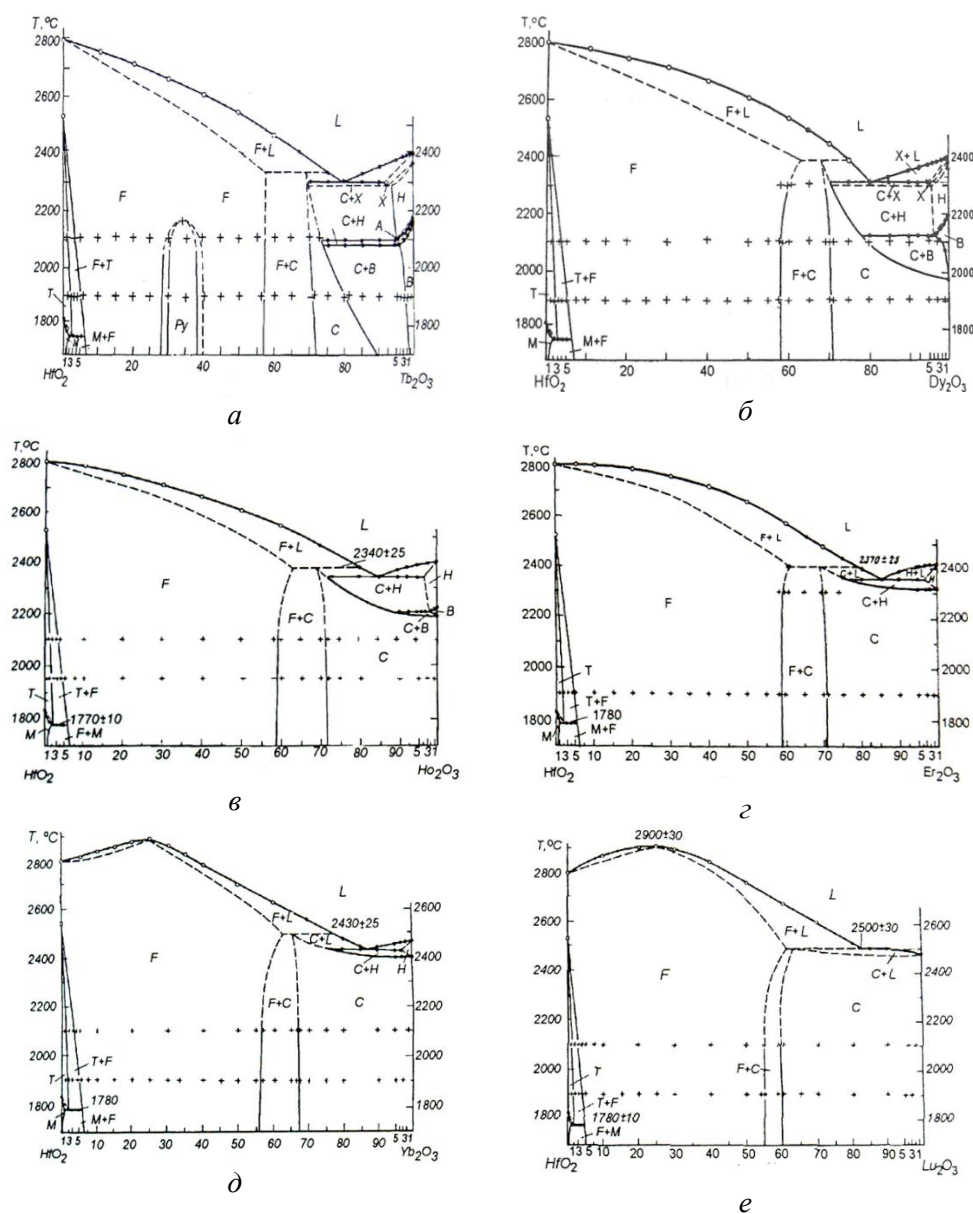


Рис. 2.10. Диаграммы состояния сплавов двойных систем:
a — $\text{HfO}_2 - \text{Tb}_2\text{O}_3$ [43]; *б* — $\text{HfO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ [43]; *в* — $\text{HfO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ [31];
г — $\text{HfO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ [31]; *д* — $\text{HfO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ [31]; *е* — $\text{HfO}_2 - \text{Lu}_2\text{O}_3$ [31]

На рисунке 2.11, *a*, *б* представлены известные диаграммы состояния сплавов двойных систем $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [44] и $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [45].

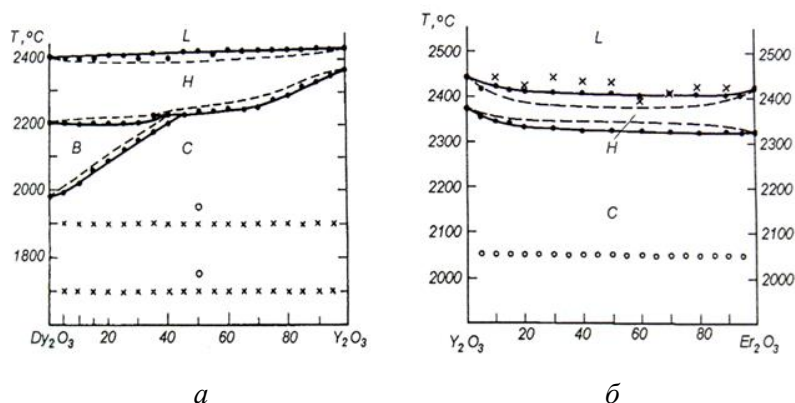


Рис. 2.11. Диаграммы состояния сплавов двойных систем:
a — $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [44]; *б* — $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [45]

Из диаграмм состояния (рис. 2.8–2.11) следует, что в рассматриваемых системах на основе оксидов циркония и гафния с оксидом иттрия и оксидами РЗЭ иттриевой группы наблюдаются широкие области взаимной растворимости. При этом происходит образование фаз замещения на основе структуры типа флюорита для высоких концентраций ZrO_2 (HfO_2) и структуры типа Ti_2O_3 для высоких концентраций Y_2O_3 и оксидов лантаноидов. Оксиды иттрия и других лантаноидов полностью взаимно растворимы и образуют структуры замещения, соответствующие температуре системы и концентрациям компонентов (например, моноклинная фаза В рис. 2.11, *a* и фаза С со структурой типа Ti_2O_3 при температурах ниже 2200°C). Характерной особенностью является то, что при температурах выше 2200°C во всех рассматриваемых системах существует гексагональная фаза Н. Существование широких областей взаимной растворимости взаимодействия обусловлено близостью ионных радиусов Zr^{4+} , Hf^{4+} , Y^{3+} , Ln^{3+} [46] и соответствием типов кристаллических решеток.

2.4.2. Дефектная структура кристаллической решетки сплавов оксидов циркония, гафния, иттрия и редкоземельных элементов

Чистые диоксиды циркония и гафния являются хорошими изоляторами, ионная проводимость в них практически отсутствует. Это обусловлено заполнением всех узлов анионной и катионной кристаллических подрешеток. В работе [47] показано, что при легировании оксида гафния оксидом иттрия (замещение ионов Hf^{4+} на Y^{3+} в катионных узлах решетки флюорита) электронейтральность кристалла обеспечивается появлением вакансий в анионной подрешетке. Стабилизация диоксида ZrO_2 оксидами РЗЭ также приводит к возникновению соответствующего количества кислородных вакансий. В результате стабилизированный диоксид циркония проводит электрический ток при температурах выше 1000°C [48, 49]. При этом зависимость проводимости от температуры имеет довольно сложный характер и проводимость не является линейной функцией числа кислородных вакансий [50].

В свою очередь в работе [51] было проведено изучение механизма образования твердых растворов в системах $Y_2O_3 - HfO_2$ и $Y_2O_3 - ZrO_2$ при высоких концентрациях Y_2O_3 (от 98 до 80 мол. %). Были проведены рентгенографические исследования при комнатных температурах и измерение плотности образцов методом гидростатического взвешивания. Основные результаты представлены на рис. 2.12. Образование твердого раствора путем замещения ионов Y^{3+} на Hf^{4+} (Zr^{4+}) в силу требования электронейтральности возможно по двум схемам. Первый тип — образование твердого раствора замещения при сохранении катионной подрешетки при одновременном внедрении кислорода в анионную подрешетку для компенсации избыточного положительного заряда по схеме $2Y^{3+} \rightarrow 2Hf^{4+} + O^{2-}$. В этом случае состав твердого

раствора соответствует следующей молекулярной формуле: $Y_{2-x}^{3+} M_x^{4+} O_{3+0,5x}^{2-}$,

где M^{4+} — Hf или Zr. По второй схеме при образовании твердого раствора анионная подрешетка матрицы сохраняется, а сохранение электронейтральности решетки осуществляется за счет образования катионных вакансий по схеме $4Y^{3+} \rightarrow 2Hf^{4+} + \square$. Состав такого твердого раствора имеет молекулярную

формулу: $Y_{2-x}^{3+} M_{0,75x}^{4+} \square_{0,25x} O_3^{2-}$, где M^{4+} — Hf или Zr.

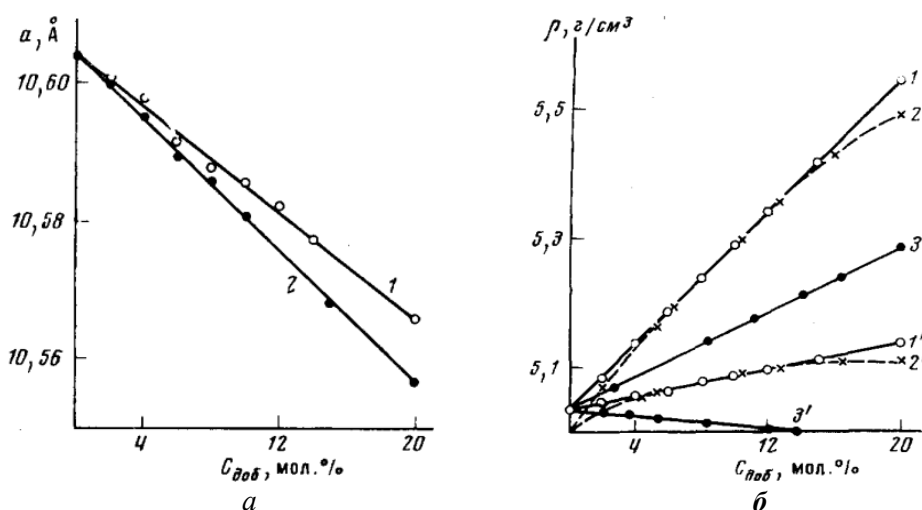


Рис. 2.12. Экспериментальные и расчетные характеристики структуры сплавов систем $Y_2O_3 - HfO_2$ и $Y_2O_3 - ZrO_2$ при содержании ZrO_2 от 0 до 20 мол. % [51]:
 а — изменение параметра решетки Y_2O_3 в зависимости от количества вводимых добавок; 1 — ZrO_2 , 2 — HfO_2 ; б — зависимость рассчитанных по разным механизмам экспериментальных значений плотности керамики на основе Y_2O_3 , содержащей добавки HfO_2 (1, 2, 3) и ZrO_2 (1', 2', 3'),
 где 1, 1' — плотность, рассчитанная для случая внедрения кислорода в анионную подрешетку; 2, 2' — экспериментальные данные;
 3, 3' — плотность, рассчитанная для случая сохранения заполненной анионной подрешетки и появления незаполненных узлов в катионной подрешетке

Из рисунка 2.12, *а* видно, что в исследованной области концентраций параметр кубической решетки монотонно уменьшается с увеличением концентрации добавки $ZrO_2(HfO_2)$. В то же время плотность сплавов возрастает с увеличением содержания $ZrO_2(HfO_2)$ (рис. 2.12, *б*). На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что формирование рассматриваемых твердых растворов происходит по схеме размещения дополнительных ионов кислорода в незаполненных узлах катионной подрешетки исходной структуры типа Tl_2O_3 . Таким образом, легирование оксида иттрия, имеющего кубическую структуру типа Tl_2O_3 , примесями оксидов гафния и циркония приводит к уменьшению удельного объема сплава. Следует отметить, что уменьшение параметра решетки может быть обусловлено тем, что радиусы замещающих ионов Hf^{4+} и Zr^{4+} равны 0,82 Å и меньше радиуса иона Y^{3+} , равного 0,97 Å (см. табл. 2.3).

2.5. Диаграммы состояния тройных систем $ZrO_2(HfO_2) — Y_2O_3 — Er_2O_3$

Тройные системы $ZrO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3$ и $HfO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3$ являются перспективными для создания как конструкционных материалов с высокими механическими свойствами, так и функциональных материалов, обладающих высокой ионной проводимостью, что особенно важно для разработки электродов топливных ячеек.

Фазовые равновесия в системе $ZrO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3$ описаны в работах [52, 53], в системе $HfO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3$ — в работах [53, 54]. На рис. 2.13 представлена высокотемпературная область диаграммы фазовых равновесий при кристаллизации сплавов в системе $ZrO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3$.

На рисунке 2.14 представлены проекции поверхностей ликвидуса и солидуса на плоскость концентрационного треугольника для системы $HfO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3$ [53, 54].

Из диаграмм состояния ограничивающих двойных систем $ZrO_2 — Y_2O_3$ [30] (рис. 2.8, *а, б*), $HfO_2 — Y_2O_3$ [31] (рис. 2.9, *а, б*); $ZrO_2 — Er_2O_3$ [42] (рис. 2.10, *з*); $HfO_2 — Er_2O_3$ [31] (рис. 2.11, *з*) и $Er_2O_3 — Y_2O_3$ [45] (рис. 2.12, *б*), а также диаграмм тройных систем (рис. 2.13, *а, б* и 2.14, *а, б* [52–54]) видно, что высокотемпературные области диаграмм состояния систем $ZrO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3$ и $HfO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3$ обладают значительным сходством.

Для обеих систем характерно наличие трех полей первичной кристаллизации фаз: твердыми растворами на основе гексагональной (Н) и кубической (С) кристаллических модификаций Y_2O_3 и Er_2O_3 , а также кубической модификации ZrO_2 и HfO_2 со структурой типа флюорита, которые соприкасаются по двум пограничным кривым p_{1p2} и e_{1e2} . Моновариантный инконгруэнтный процесс $L + F \rightleftharpoons C$ осуществляется по пограничной кривой p_{1p2} совместной кристаллизации F-фазы $ZrO_2(HfO_2)$ и С-фазы Y_2O_3 и Er_2O_3 . Кривая e_{1e2} моновариантного конгруэнтного процесса $L \rightleftharpoons C + H$ разделяет поле первичной кристаллизации твердых растворов на основе С- и Н-фаз. В субсолидусной области диаграмм наибольшую протяженность в обеих рассматриваемых системах имеет область твердых растворов F-фазы со структурой типа флюорита. Однофазное поле твердых растворов на основе С-модификации Y_2O_3 , Er_2O_3 проходит вдоль стороны $Y_2O_3 — Er_2O_3$ концентрационного треугольника и характеризуется неограниченной взаимной растворимостью Y_2O_3 и Er_2O_3 . Точки минимумов поверхностей ликвидуса и солидуса находятся внутри концентрационного треугольника.

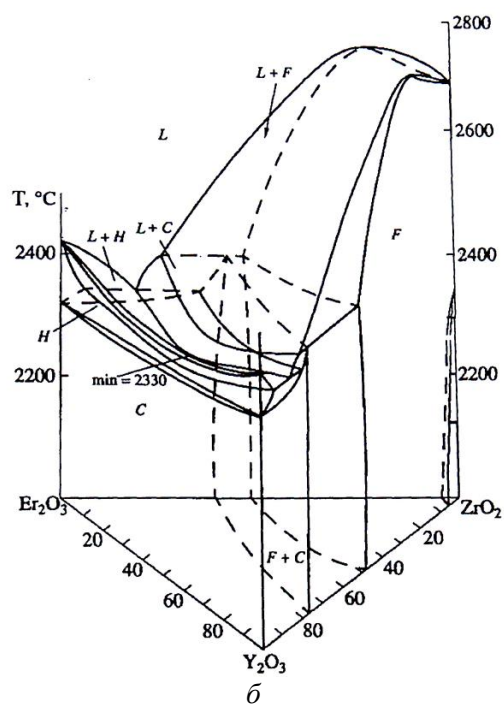
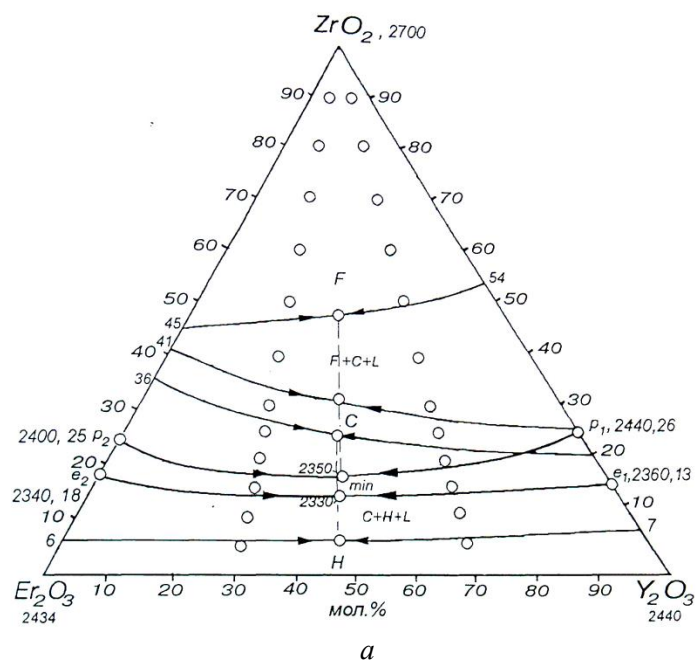
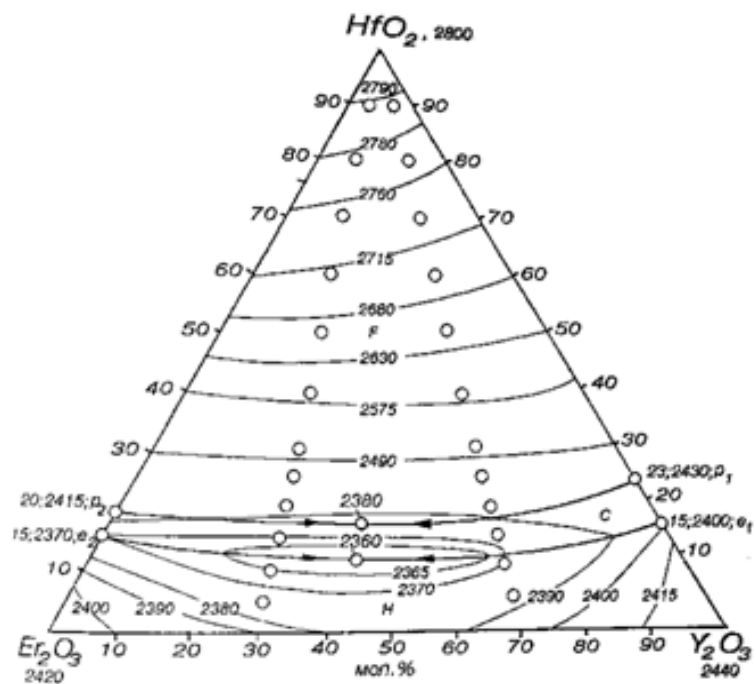
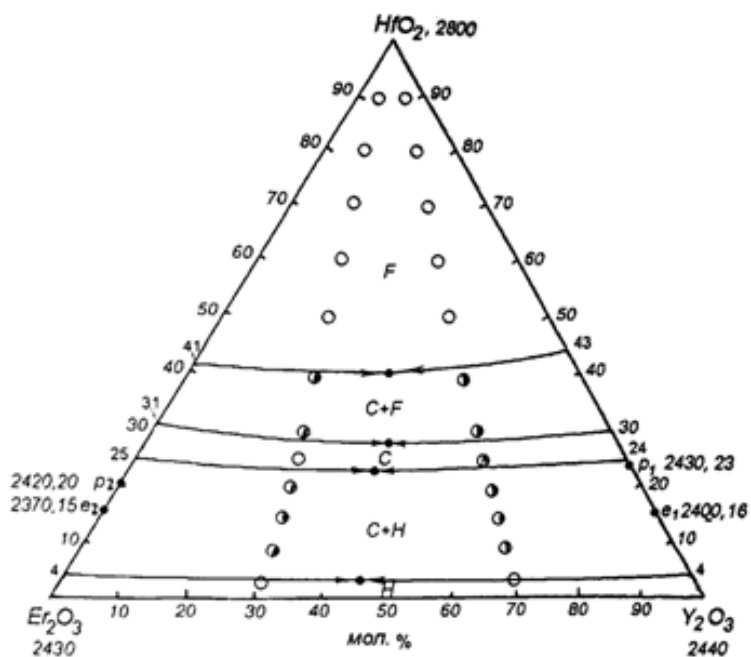


Рис. 2.13. Высокотемпературная область диаграммы фазовых равновесий в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$:

a — проекция поверхностей ликвидуса и солидуса на плоскость концентрационного треугольника, где $\circ$ — экспериментальные точки;
б — объемное представление поверхностей ликвидуса и солидуса [52, 53]



a



б

Рис. 2.14. Система $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$. Проекция поверхностей ликвидуса (*a*), солидуса (*б*) на плоскость концентрационного треугольника, где $\circ$ — экспериментальные точки [53, 54]

$L_e \rightleftharpoons C + H$ эвтектического характера в ограничивающих двойных системах $ZrO_2(HfO_2) - Y_2O_3$ и $ZrO_2(HfO_2) - Er_2O_3$ [42] сохраняется и в тройных системах. Аналогично взаимодействие перитектического типа $L_p + F \rightleftharpoons C$ сохраняется на моновариантной кривой p_1p_2 .

На поверхности солидуса в обоих рассматриваемых системах существуют две линейчатые поверхности, соответствующие началу плавления двухфазных сплавов, образованные конодами $\langle C \rangle \langle H \rangle$. Существенным моментом является тот факт, что в тройных системах $ZrO_2(HfO_2) - Y_2O_3 - Er_2O_3$ на шлифах закаленных сплавов для составов с низким содержанием $ZrO_2(HfO_2)$ ($\sim 10\%$) вблизи моновариантной кривой e_1e_2 обнаруживаются первичные кристаллы высокотемпературной фазы H [52–54], которая в чистых оксидах РЗЭ и Y_2O_3 не закаливается.

Сложный полиморфизм оксидов РЗЭ, Y_2O_3 и их сплавов с $ZrO_2(HfO_2)$, сопровождающийся многоступенчатой кристаллизацией различных фаз, приводит к формированию наноразмерных зернистых и пластинчатых структур в плавленых образцах [52–54]. Сочетание ионной проводимости различных фаз, входящих в состав образцов, с анизотропией получаемых при кристаллизации структур и возможными наноразмерными эффектами делает их перспективными для разработки электродных материалов для топливных ячеек.

2.6. Использование оптического нагрева для исследования и направленной кристаллизации оксидных сплавов $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$, $HfO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3$, $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$, $ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3$

Оптический нагрев с успехом был использован [55–57] для получения плавленных тиглей [58], плоских плавленных пластин [59, 60] (последовательное сканирование в фокальной зоне пластины большой площади с последующим переворотом на другую сторону и оплавление обратной стороны), для выращивания монокристаллов методом Вернейля [56, 61–63] (т. е. последовательным наплавлением слоев при подаче порошка в фокальную зону) и для выращивания монокристаллов методом плавающей зоны [57, 64–66]. Во всех этих процессах было реализовано направленное перемещение границы расплав — твердая фаза при высоком градиенте температуры, несколько сотен градусов на миллиметр. При этом, если при проведении направленной кристаллизации расплавов не создавать специальных условий для роста монокристалла, то, как правило, будут формироваться поликристаллические слитки с четко выраженной текстурой, в которой кристаллографические оси, соответствующие максимальной скорости роста, будут ориентированы преимущественно в направлении перемещения границы расплава [67–69].

В настоящем разделе рассмотрены: процесс гранулирования, направленная кристаллизация и получение текстурированных поликристаллических тугоплавких оксидов, а также возможность использования КСП для поверхностной обработки шликерных покрытий и зонной очистки [70].

2.6.1. Гранулирование тугоплавких тройных оксидных систем



Керамические материалы, в том числе оксидные, имеют ряд уникальных свойств, но недостаточная их стабильность и воспроизводимость существенно снижают надежность и ограничивают широкое использование таких материалов. Для обеспечения необходимого уровня свойств технологию изготовления керамических материалов нужно рассматривать как единый процесс, включающий в себя выбор состава материала, методы получения порошков, их компактирования и спекания.

Целью настоящего подраздела является описание разработки технологии получения порошков твердых растворов с кубической структурой типа флюорита на основе тройной системы $\text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Выбор указанной системы связан с тем, что кубические твердые растворы типа флюорита образуют широкие поля как на поверхности ликвидуса этой системы, так и в субсолидусной области вплоть до комнатной температуры [52, 53, 71–76]. Это открывает возможности для создания материалов, свойства которых могут изменяться плавно, а небольшое изменение границ указанных твердых растворов при варьировании температуры позволяет создавать материалы, которые можно использовать в широком интервале температур, сохраняя стабильным их фазовый состав.

Следует отметить, что система $\text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ имеет ряд особенностей [51, 71–76]. Так, свободная энергия образования оксидов гафния, циркония и иттрия в расчете на атом кислорода является одной из самых высоких по сравнению с другими тугоплавкими оксидами и, например, при 1800 К равна 389,7, 379,2 и 452,5 кДж соответственно. Температура плавления исходных компонентов выше 2400 °С, что важно при создании высокоогнеупорных материалов. Диоксид гафния имеет более высокую химическую стабильность по сравнению с ZrO_2 . Это позволяет использовать материалы на основе рассматриваемой тройной системы при низком парциальном давлении кислорода и в более глубоком вакууме по сравнению с материалами на основе двойной системы $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Коэффициент термического расширения чистого и стабилизированного HfO_2 ниже, чем у ZrO_2 , и, таким образом, в тройной системе могут быть созданы материалы, устойчивые к термическому удару. Кубические твердые растворы на основе HfO_2 при температурах выше 1200 °С имеют более высокую ионную и более низкую электронную проводимость, чем соответствующие твердые растворы на основе ZrO_2 , что делает тройную систему перспективной для создания высокотемпературных электролитов, которые к тому же более устойчивы к старению, чем материалы на основе системы $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. При этом заменой части ионов Hf^{4+} на ионы Zr^{4+} в стабилизированных твердых растворах тройной системы можно получить новые материалы, более дешевые, чем материалы на основе дорогого диоксида гафния. Исходя из сказанного выше, система $\text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ является перспективной для создания материалов для кислородных сенсоров, электрохимических кислородных насосов, нагревательных элементов, испарительных тиглей и других функциональных материалов.

При получении порошков для изготовления материалов на основе кубических твердых растворов типа флюорита системы $\text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ учитывали области применения и необходимые свойства конечных продуктов, в данном случае нагревательных устройств, тиглей для плавки и испарения

металлов. Указанные изделия должны работать в области высоких температур (до 2000 °С) при циклических теплосменах, т. е. быть устойчивыми к термическим ударам и старению, сохранять фазовую стабильность в контакте с расплавами химически активных металлов и сплавов.

Для создания указанных выше материалов с необходимыми свойствами перспективными являются переплавленные и гранулированные на воздухе материалы, из которых затем можно получать порошки различного фракционного состава. Материалы, полученные из переплавленных полифракционных порошков и части активных нанодисперсных порошков, должны иметь незначительную усадку при спекании и ярко выраженную фрагментарную структуру, которая в большей степени будет способствовать релаксации термического напряжения, чем однородные и монолитные материалы. Можно ожидать высокую химическую инертность, свойственную материалам, созданным с использованием переплавленных частиц, которые характеризуются минимальной поверхностной энергией. Ресурс работы изделий в контакте с металлическими расплавами будет также увеличиваться благодаря снижению капиллярной проницаемости и тщательному подбору фракционного состава, в связи с чем плотность таких материалов возрастет на 15–20 %.

Плавление оксидных материалов в вакуумных и дуговых печах, в печах с контролируемой средой, а также в плазменных печах не позволяет, как правило, сохранить строго стехиометрический состав большинства оксидных объектов из-за дефектов по кислороду, а также избежать загрязнения, вносимого материалом контейнера и нагревателя. Метод плавления в оптических печах, активно развивающийся в последние тридцать лет, позволяет проводить исследования на воздухе.

При этом отсутствуют какие-либо загрязнения, так как нагрев осуществляется исключительно под воздействием излучения. Более того, во время плавления происходит дополнительное рафинирование тугоплавких оксидных материалов вследствие удаления летучих примесей. В настоящей работе плавление и грануляцию материала в системе $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$ в оптических печах проводили только с целью физико-химических исследований, а необходимое количество плавленных материалов различного фракционного состава нарабатывали, используя высокочастотный нагрев в «холодном» тигле [58, 77, 78]. Плавление материала происходит на воздухе в гарнисаже; поверхность расплава не экранирована электродами, как, например, при дуговой плавке. Поэтому возможна очистка расплава от легколетучих примесей и газов. Возможно также интенсивное перемешивание расплава, благодаря чему расплав можно гомогенизировать по химическому и фазовому составу и снизить ликвацию во всем объеме тигля.

Объем (масса) расплава в «холодных» тиглях не ограничен, поэтому продуктивность метода достаточна для получения материалов в количествах, необходимых для дальнейших технологических переработок. Однако метод имеет и недостатки: он является энергоемким и требует значительного количества материала (более 600 г), что не позволяет использовать его для исследования дорогих и редких оксидов.

Плавление и диспергирование расплавов для физико-химических исследований проводили в ОП «Кристалл-М». Энергетические характеристики установки «Кристалл-М» описаны в [78, 79]. Схема установки для получения гранул переплавленного оксидного материала показана на рис. 2.15.

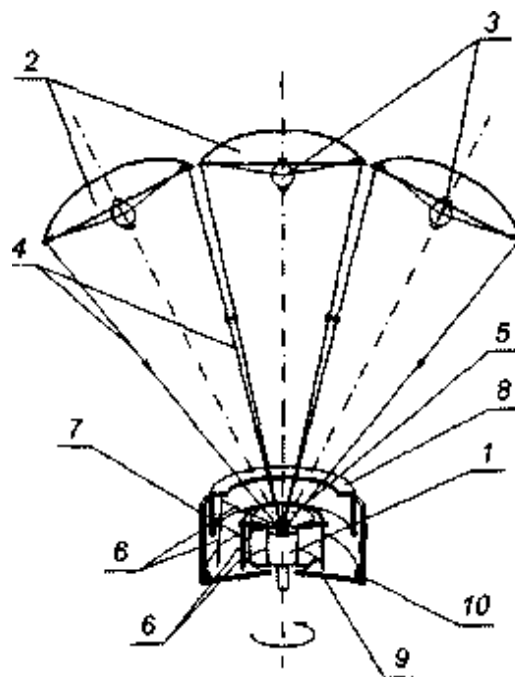


Рис. 2.15. Схема установки для получения гранул переплавленного оксидного материала:

- 1 — медный вращающийся тигель; 2 — радиационные излучатели; 3 — ксеноновые лампы ДКСШРБ-10000; 4 — световой поток; 5 — водоохлаждаемая диафрагма; 6 — траектория капель расплавленного материала; 7 — нижний экран; 8 — верхний экран; 9 — гранулоосборник; 10 — гранулы переплавленного материала

При гранулировании расплава материал загружали в медный тигель 1, а затем тигель помещали в общую фокальную зону трех радиационных излучателей 2 (рис. 2.15). Фокальную зону диаметром 10 мм формировали с помощью водоохлаждаемой диафрагмы 5. Тигель с загруженным материалом приводили во вращение со скоростью 60–100 об/мин. При этом в материале выплавлялась полость, которая и служила собственно тиглем при дальнейшем получении гранул. В полученную полость загружали дополнительный материал и, получив ванну расплавленного материала, резко увеличивали скорость вращения до 1000–1500 об/мин. Под действием центробежной силы расплав выплескивался из входного отверстия тигля. Капли расплава после столкновения со стенками нижнего и верхнего экранов 7 и 8 собирались в гранулоосборнике 9 в виде уже застывших гранул 10. Процессы наплавления и разбрызгивания расплава повторяли до получения необходимого количества гранулированного материала. При этом вращающийся медный тигель интенсивно обдували воздушной струей (на рис. 2.15 не показано). Из-за резкого снижения температуры за пределами фокальной зоны часть расплава, выливающаяся через входное отверстие тигля, застывала, не успев разлететься, в виде капель. При этом образовывались «сосульки» чистого переплавленного материала. На рисунках 2.16 и 2.17 показан тигель после гранулирования и переплавленный материал в виде гранул и сосуллек.



Рис. 2.16. Тигель после плавления и гранулирования материала в системе $\text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

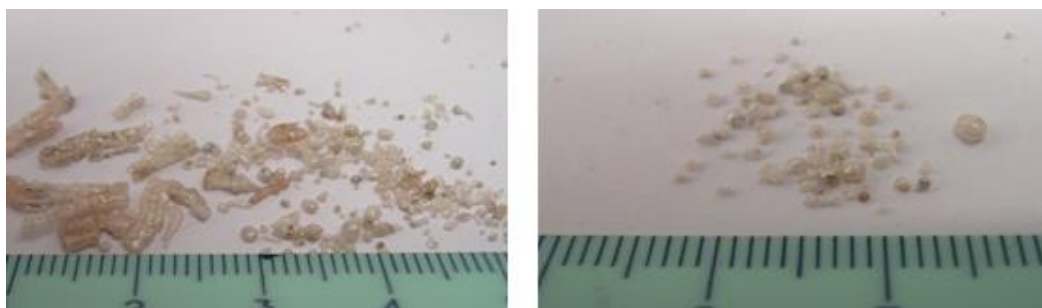


Рис. 2.17. Гранулы и сосульки тройного сплава $\text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

При плавлении материала в «холодном» тигле смесь оксидов готовили следующим образом. Исходные порошки ZrO_2 (ОСЧ), HfO_2 (ГФ – 2), Y_2O_3 (ИтО) отжигали при 1200°C (2 ч), смешивали в необходимых количествах в шаровой мельнице, футерованной частично стабилизированным ZrO_2 , в течение 4 ч. Шихту отжигали повторно при 1200°C (2 ч) непосредственно перед плавкой и добавляли стартовый материал (до 20 г металлического иттрия), который в процессе плавки окислялся и входил в расплав. Плавку проводили в индукционной печи «Кристалл 401» (рис. 2.18).



Рис. 2.18. Индукционная печь «Кристалл 401»

В «холодный» тигель загружали третью часть приготовленной шихты (около 1,5 кг) и следили за появлением расплава. Стартовое напряжение в печи примерно 10 кВ. При появлении расплава досыпали постепенно шихту. Материал получали в виде слитков или гранул (рис. 2.19).

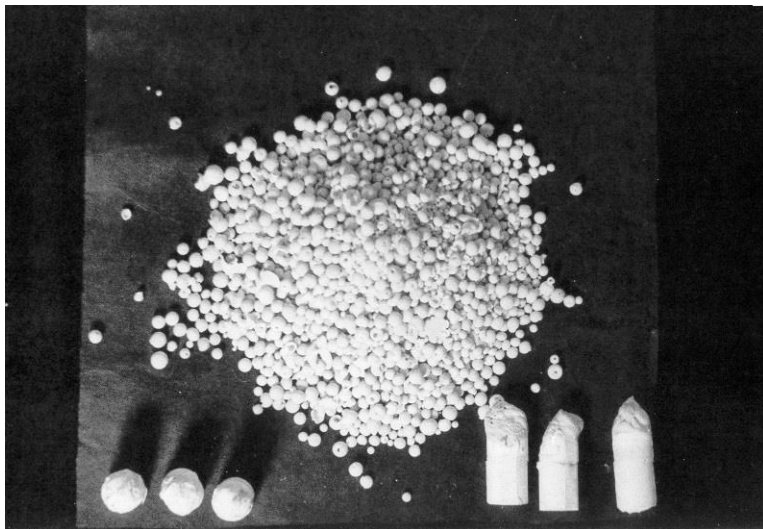


Рис. 2.19. Гранулы и слитки сплавов $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$ и $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$, полученные в «холодном» тигле

В первом случае после расплавления всей шихты постепенно снижали мощность установки и наплавленный слиток охлаждали.

При получении гранул расплав по мере накопления выливали через специальное отверстие в «холодном» тигле на лопасти ротора, вращающегося со скоростью 6000 об/мин. Скорость закалки — около 10 град/с. Продуктивность метода — до 5 кг/ч диспергированного материала на протяжении одного технологического цикла.

Таким образом, в результате плавления и диспергирования оксидных материалов в системе $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$ в печах с концентрированным лучистым и индукционным нагревом получают полифракционные порошки стабилизированных кубических твердых растворов типа флюорита. Установлено уменьшение параметров элементарной ячейки (от 0,5144 до 0,5127 нм) образцов, состав которых отвечает изоконцентрату с 10 % мол. Y_2O_3 , при увеличении содержания HfO_2 [76]. Переплавленные и диспергированные материалы системы $ZrO_2 - HfO_2 - Y_2O_3$ являются перспективной основой для создания плотных, высокоогнеупорных и термостойких керамических материалов.

Особенности нагрева в ОП позволяют проводить направленную кристаллизацию в условиях, когда направление максимального градиента температуры не совпадает и даже перпендикулярно направлению перемещения границы расплав — твердая фаза, что позволяет создавать особые условия для направленной кристаллизации.

Высокие градиенты температуры в фокальной зоне ОП способствуют большим пересыщениям на фронте кристаллизации и, следовательно,

формированию дисперсных поликристаллических структур [80]. Использование методов направленной кристаллизации способствует образованию ориентированных текстур.

Использование центральной симметрии поля нагрева фокальной зоны в сочетании с высокими достижимыми температурами позволяет проводить оценку плотностей расплавов самых высокоогнеупорных материалов, что не достижимо другими методами.

Литература

1. Шпольский Э. В. Атомная физика. В 2 т. Т. 2. Основы квантовой механики и строение электронной оболочки атома. М.: Наука, 1974. 448 с.
2. Серебренников В. В. Химия редкоземельных элементов (скандий, иттрий, лантаниды). Т. 1. Кн. 1. Редкоземельные металлы и их соединения. Томск: Издательство Томского университета, 1959. 521 с.
3. Гордиенко С. П., Феночка Б. В., Фесенко В. В. Редкоземельные металлы и их тугоплавкие соединения: справочник / под ред. Г. В. Самсонова. К.: Наукова думка, 1971. 168 с.
4. Глушкова В. Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 134 с.
5. Viswanathian M. N., Tareen J. A. K., Kutty T. R. N. Hydrothermal phase equilibria studies in $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ systems and synthesis of cubic lanthanide oxides // Mater. Res. Bull. 1980. Vol. 15. P. 855–859.
6. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / П. А. Арсеньев и др. М.: Наука, 1983. 280 с.
7. Brauer G. Structural and solid chemistry of pure rare earth oxides. Progress in the science and technology of the rare earth. Oxford, London: Pergamon Press, 1966. Vol. 2. P. 312–340.
8. Traverse J. P. Etude du Polimorphism des Sesquioxides de Terres Rares. Grenoble: These, 1971. 150 p.
9. Foex M., Travers J. P. Remarques sur les Transformations Cristallines Présentées à Hautes Temperature par les Sesquioxides de Terres Rares // Rev. Hautes Temper. Refract. 1966. Vol. 3. P. 429–453.
10. Untersuchung der Einflüsse Hochschmelzender Oxide der II Gruppe auf Polymorphe Hochtemperatur Umwandlungen von Oxiden der Seltenerdelemente / S. G. Treswajatsky et al. // Colloque Intern. CNRS, N 205. Paris: Edition CNRS, 1972. P. 351–360.
11. High-temperature Phase Transformation in Some Lanthanide and Actinide Oxides / T. D. Chikalla et al. // Colloque Intern. CNRS, N 205. Paris: Edition CNRS, 1972. P. 351–360.
12. Noguchi T., Mizuno M. Freezing Points of Lanthanides Oxides Measured with a Solar Furnace // Solar Energy. 1967. Vol. 11, No. 2. P. 90–94.
13. Eyring L. The binary rare earths oxides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Amsterdam; N. Y.; Oxford: North Holland Publ. Co., 1979. Vol. 3. P. 337.
14. Coutures J. P., Verges P., Foex M. High Temperature Study of System Formed by Neodymium Sesquioxide with Yttrium and Ytterbium Sesquioxides // 4 Conference Propriete Thermique des Solides a Hautes Temperatures. Orleans, 1974. P. 181–184.

15. Felsche J. A New Form of La_2O_3 // *Naturwissenschaften*. 1969. Bd. 56. S. 212.
16. Полиморфные превращения окислов редкоземельных элементов при высоких температурах / Л. М. Лопато и др. // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1974. Т. 10, № 8. С. 1481–1487.
17. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты / П. А. Арсеньев и др. М.: Наука, 1985. 261 с.
18. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В. Б. Глушкова и др. Л.: Наука, 1984. 176 с.
19. Заводинский В. Г., Чибисов А. Н. О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония // *Физика твердого тела*. 2006. Т. 48, № 2. С. 343–347.
20. Шаскольская М. П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1976. 392 с.
21. ASTE, 20–1412. Foex M., Traverse J. P. Remarques sur les transformations critallines présentées a hounte temrérature par les sesquioxyses de terres rares // *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1966. Vol. 3. P. 429–453.
22. ASTE, 19–1326. Foex M., Traverse J. P. Remarques sur les transformations critallines présentées a hounte temrérature par les sesquioxyses de terres rares // *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1966. Vol. 3. P. 429.
23. ASTE, 19–0436. Foex M., Traverse J. P. Remarques sur les transformations critallines présentées a hounte temrérature par les sesquioxyses de terres rares // *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1966. Vol. 3. P. 429–453.
24. ASTE, 23–0164. Foex M., Traverse J. P. Remarques sur les transformations critallines présentées a hounte temrérature par les sesquioxyses de terres rares // *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1966. Vol. 3. P. 429–453.
25. ASTE, 19–0452. Foex M., Traverse J. P. // *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* 1966. Vol. 89. P. 184.
26. ASTE, 19–1357. Foex M., Traverse J. P. Remarques sur les transformations critallines présentées a hounte temrérature par les sesquioxyses de terres rares // *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1966. Vol. 3. P. 429–453.
27. ASTE, 84–1879. Schleid N., Meyer G. // *J. Less-Common Met.* 1989. Vol. 149. P. 73.
28. ASTE, 43–0661. Katagiri S., Ishizawa N., Marumo F. A new high temperature modification of face-centered cubic Y_2O_3 // *Powder Diffraction*. 1993. Vol. 8, No. 1. P. 60.
29. Swamy V., Dubrovinskaya N. A., Dubrovinsky L. S. High-temperature powder X-ray diffraction of yttria to melting point // *Journal of Materials Research*. 1999. Vol. 14, Iss. 2. P. 456–459.
30. Trubelja M. F., Stubican V. S. Phase equilibria and odering in the system Zirconia — Hafnia — Ytria // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1988. Vol. 71, Iss. 8. P. 662–666.
31. Шевченко А. В., Лопато Л. М., Кирьякова И. Е. Взаимодействие HfO_2 с Y_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 и Lu_2O_3 // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*. 1984. Т. 20, № 12. С. 1991–1996.
32. Thomas M. F., Stevens R. Aluminium Titanat — A Literature Review. Pt. 1: Microcracking Phenomena // *Transaction and Journal of the British Ceramic Society*. 1989. Vol. 88. P. 144–151.
33. Negative thermal expansion behavior in single crystal and ceramic of Nb_2O_5 -based compositions / H. Choosuwana et al. // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91, Iss. 8. P. 5051–5054.
34. Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. К.: Наукова думка, 1965. 483 с.
35. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972. 276 с.

36. Stephenson N. C., Roth R. S. The crystal structure of the high temperature form of Ta_2O_5 // J. Solid State Chem. 1971. Vol. 3, No. 1. P. 145–153.
37. Химия тантала / Л. Д. Мирошникова и др. // Журнал неорганической химии. 1989. Т. 34, № 1. С. 184–187.
38. Hummel H. U., Fackler R., Remmert P. Tantaloxyde durch Gasphasenhydrolyse, Druckhydrolyse und Transportreaktion aus $2H-TaS_2$: Synthesen von $TT-Ta_2O_5$ und $T-Ta_2O_5$ und Kristallstruktur von $T-Ta_2O_5$ // REF Chemische Berichte CHBEA 125. 1992. P. 551–556.
39. The crystal structure of high temperature phase Ta_2O_5 / X. Q. Liu et al. // Acta Materialia. 2007. Vol. 55. P. 2385–2396.
40. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia — oxides des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract. 1971. Vol. 8, Iss. 2. P. 161–180.
41. Pascual C., Duran P. Phase relation and ordering in the dysprosia-zirconia system // J. Matter. Sci. 1980. Vol. 15. P. 1701–1708.
42. Pascual C., Duran P. Phase equilibria and ordering in the erbia — zirconia system // J. Matter. Sci. 1981. Vol. 16, Iss. 11. P. 3067–3076.
43. Шевченко А. В., Лопато Л. М., Назаренко Л. В. Системы HfO_2 с оксидами самария, гадолиния, тербия и диспрозия при высоких температурах // Известия АН СССР. Сер. «Неорганические материалы». 1984. Т. 20, № 11. С. 1862–1866.
44. Взаимодействие оксида диспрозия с оксидом иттрия / Б. С. Нигманов и др. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22, № 5. С. 780–785.
45. Система Y_2O_3 — Er_2O_3 / И. М. Майстер и др. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1984. Т. 20, № 3. С. 446 – 448.
46. Ahrens L. H. Use of ionization potential. Ionic radii of the elements // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1952. Vol. 2. P. 155–158.
47. Stacy D. W., Wilder D. R. The Yttria – Hafnia System // J. Amer. Ceram. Soc. Foster. 1975. Vol. 58, Iss. 7–8. P. 285–288.
48. Заводинский В. Г. О механизме проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, № 3. С. 441–445.
49. Etsel T. H., Flengas S. N. The Electrical Properties of Solid Electrolytes // Chem. Rev. 1970. Vol. 70. P. 339–376.
50. Suzuki Y., Takahashi T., Nagae N. The Behaviour of Electrical Conductivity of Y_2O_3 — Stabilized Zirconia // Solid State Ionics. 1981. Vol. 34. P. 483–487.
51. Механизм образования твердых растворов в системах Y_2O_3 — HfO_2 и Y_2O_3 — ZrO_2 / В. С. Глазычев и др. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13, № 10. С. 1814–1816.
52. Андриевская Е. Р., Лопато Л. М., Шевченко А. В. Поверхность ликвидуса диаграммы состояния системы ZrO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3 // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1996. Т. 32, № 6. С. 721–726.
53. Андриевская Е. Р. Фазовые равновесия в тройных системах оксидов циркония и гафния с оксидами РЗЭ и иттрия: дис. ... д-ра хим. наук. К., 2002. 680 с.
54. Andrievskaya E. R., Lopato L. M., Smirnov V. P. The system HfO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 78, Iss. 5. P. 714–720.

55. Сверхпроводящие кристаллы состава $(Y_{0,54}Ca_{0,46})Sr_2Cu_2(Pb_{0,75}Cu_{0,25})O_y$ / А. А. Буш и др. // СФХТ. 1990. Т. 3, № 4. С. 599–602.
56. Демьянец Л. Н. Высокотемпературные сверхпроводники: получение монокристаллов // Успехи физических наук. 1991. Т. 161, № 1. С. 71–142.
57. Boron Nitride Nanotubes: Pronounced Resistance to Oxidation / Y. Chen et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84 (13). P. 2430–2432.
58. Получение плавящихся огнеупоров высокой чистоты / Ю. А. Полонский и др. // Огнеупоры. 1973. № 7. С. 26–29.
59. Арамас Б., Тромб Ф. Получение слоев боридов молибдена и вольфрама в фокусе солнечной печи // Гелиотехника. 1974. № 5. С. 44–47 = Aramas B., Tromb F. // Solar Energy. 1973. Vol. 15, No. 1. P. 67–73.
60. Применение концентрированной солнечной энергии для формирования шликерных покрытий / А. А. Король и др. // Порошковая металлургия. 1983. № 4. С. 39–42.
61. De La Rue R. E., Halden F. A. Arc Image Furnace for Crystal Grows // Rev. Sci. Instr. 1960. Vol. 31. P. 35–41.
62. Goldsmith G. J., Yopkins M., Kestigan M. A High Intensity Carbon-Arc-Image Furnace and Its Application to Single Crystal Grows of Refractory Oxides // J. Electrochemical Society. 1964. Vol. 111, Iss. 2. P. 260–267.
63. Ходлелен Ф. А., Седлесек Р. Выращивание кристаллов по методу Вернейля в рефлекторной дуговой печи // Приборы для научных исследований. 1963. № 6. С. 8–13.
64. Dhalenne G. Revcolevschi A. Application de la Methode de Zone Flottante a la Croissance de Bichristaux D'Oxides Refractaires // Bulletin de la SociétéScientifique. 1973. Vol. 48. P. 203–216.
65. Кооу С., Couvenberg H. J. M. Zone Melting of Oxides in a Carbon-Arc Image Furnace // Philips Tech. Rev. 1962. Vol. 23, Iss.6. P. 161–166.
66. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970. 307 с.
67. Червоненкис А. Я., Балбашов Ф. М. Ростовые дефекты в монокристаллах ферритов, синтезированных безтигельной зонной плавкой с радиационным нагевом // IV Всесоюзное совещание по росту кристаллов (Цахкадзор, Армянская ССР, сентябрь 1972 г.). Содержание докладов. Выращивание кристаллов и их структура в связи с условиями образования. Ч. 2. Ереван: Изд-во АН Армянской ССР, 1972. С. 143–145.
68. Получение профилированных кристаллов ниобата лития и танталата лития способом Степанова / Б. С. Редькин и др. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1986. Т. 15. С. 210–216.
69. Особенности кристаллизации высокоогнеупорных сплавов на основе оксидов циркония, иттрия, эрбия / А. А. Фролов и др. // Новые огнеупоры. 2007. № 6. С. 68–72.
70. Андриевская Е. Р., Фролов А. А., Корниенко О. А. Кристаллизация сплавов в системах с оксидами циркония, иттрия, эрбия // Сбірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВ огнетривіміні. А. С. Бережного». Харків, 2006. № 106. С. 108–117.
71. Frolov A., Frolov Y., Andrievskaya E. Anomalous crystallization of some alloys in refractory oxide systems based on zirconia, yttria and erbia // High Temperature Materials and Processes. 2007. Vol. 26, Iss. 3. P. 221–229.

72. Андриевская Е. Р., Лопато Л. М. Поверхность ликвидуса диаграмм состояния систем $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$: модель и эксперимент // Труды Российско-Китайского симпозиума «Актуальные проблемы современного материаловедения». Томск, 1992. С. 9.
73. Computer Modeling of the Liquidus Surfaces of the Ternary Systems $\text{HfO}_2(\text{ZrO}_2) - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ / E. R. Andrievskaya et al. // Proc. International School "Phase Diagrams in Materials Science" (IAP DMS' 1996). Crimea (Ukraine). 1996. P. 12–13.
74. Andrievskaya E. R., Lopato L. M. Phase Diagrams of the $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ System // Proc. International School "Phase Diagrams in Materials Science" (IAP DMS' 2001). VI. Kiev (Ukraine). 2001. P. 77–78.
75. Андриевская Е. Р., Лопато Л. М. Поверхность ликвидуса диаграмм состояния систем $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$: модель и эксперимент // Современные достижения в области физического материаловедения. Киев: ИПМ НАНУ, 1992. С. 13–19.
76. Phase Transformation in the Ternary Systems $\text{HfO}_2(\text{ZrO}_2) - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3(\text{Er}_2\text{O}_3)$ / E. R. Andrievskaya et al. // Forth Euro Ceramics. Basic Science-Developments in Processing of Advanced Ceramics. Italy: Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 1995. Vol. 2. P. 431–439.
77. Tromb F., Foéx M. Sur une Nouvelle Methodier d'attacuer des Refractairer en vue de leur Analyse au moyon de fours centrifuges chauffes par le rayonnement solaire // Comptes Rendus Acad. Sci. ChimieMinerale. 1957. Vol. 246, Iss. 3. P. 354–356.
78. Фролов А. А., Андриевская Е. Р., Сартинская Л. Л. Особенности физико-химического воздействия концентрированного светового излучения оптической печи и их использование для решения практических задач материаловедения // Современное материаловедение. Достижения и проблемы: тез. докл. Междунар. конф. MMS — 2005 (Киев, 26–30 сентября 2005 г.). С. 174–175.
79. Фролов А. А. Разработка слоистых керамических материалов, предназначенных для термохимической обработки высокочистых соединений ниобия и тантала: дис. ... канд. тех. наук. Киев, 2003. С. 164.
80. Андриевская Е. Р., Смирнов В. П., Фролов А. А. Формирование нанокристаллических структур и фазовые соотношения в системах с оксидами циркония, иттрия и эрбия // II Всероссийская конференция по наноматериалам: сб. тез. Новосибирск, 2007. С. 93.

Глава 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СИНТЕЗ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДНЫХ СПЛАВОВ В ФОКАЛЬНОЙ ЗОНЕ ОПТИЧЕСКОЙ ПЕЧИ

Оксиды иттрия, циркония, редкоземельных элементов и их сплавов имеют ряд уникальных физико-механических свойств, таких как: высокая температура плавления, термодинамическая стабильность, прочность, трещиностойкость, ионная проводимость при высоких температурах. Они находят применение при разработке огнеупоров специального назначения, топливных элементов и др. В связи с этим такие материалы представляют особый интерес для научных исследований и практического применения. Однако из-за высокой тугоплавкости получать и изучать свойства таких материалов достаточно трудно. Одним из методов получения таких материалов является синтез сплавов методом плавления в высокочастотной индукционной печи по методу холодного тигля. Однако этот метод требует большого количества материала для каждой плавки и его экономически невыгодно использовать для получения большого количества образцов различного состава, необходимых для проведения научных исследований. Поэтому при исследовании тугоплавких оксидов и их сплавов широкое применение нашли солнечные и оптические печи (печи с искусственным источником излучения) [1–5].

Одной из задач настоящей работы было разработать методику синтеза плавленных образцов оксидов циркония, иттрия, ряда РЗЭ и их сплавов с использованием ОП повышенной мощности, а также исследовать их физико-химические свойства и кинетику кристаллизации и формирования нанокристаллических структур в тройных системах с оксидами циркония, иттрия и эрбия.

3.1. Методы получения плавленных образцов сплавов тугоплавких оксидов

Для решения поставленной задачи была использована ОП «Кристалл-М» (см. главу 1). Первые работы в этом направлении были проведены в 1989 г. [6–8]. Стационарное положение и вертикальная ориентация оптической оси позволили с помощью ОП «Кристалл-М» получать слитки тугоплавких оксидов, используя различные модификации метода Вернейля. Метод был реализован в двух вариантах. Схемы получения слитков по методу Вернейля представлены на рис. 3.1.

При получении слитков по схеме, представленной на рис. 3.1, а, первоначально методом центробежного плавления в объеме исходного порошка (или в прессованном штабике исходного порошка) выплавляли тигель. Внешний вид тиглей представлен на рис. 3.2.

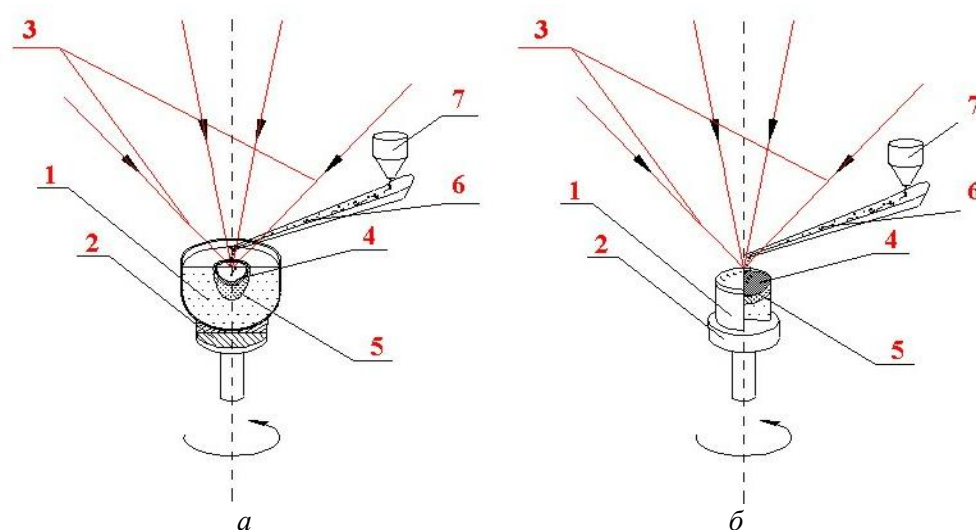


Рис. 3.1. Схема получения поликристаллических слитков в фокальной зоне оптической печи по методу Вернейля:

а — метод заливки тигля; *б* — метод наплавки постаментов:

1 — исходный материал, 2 — вращающаяся подставка, 3 — концентрированный поток световой энергии, 4 — расплав, 5 — закристаллизованный материал, 6 — лоток для подачи порошка, 7 — бункер с порошком исходного материала

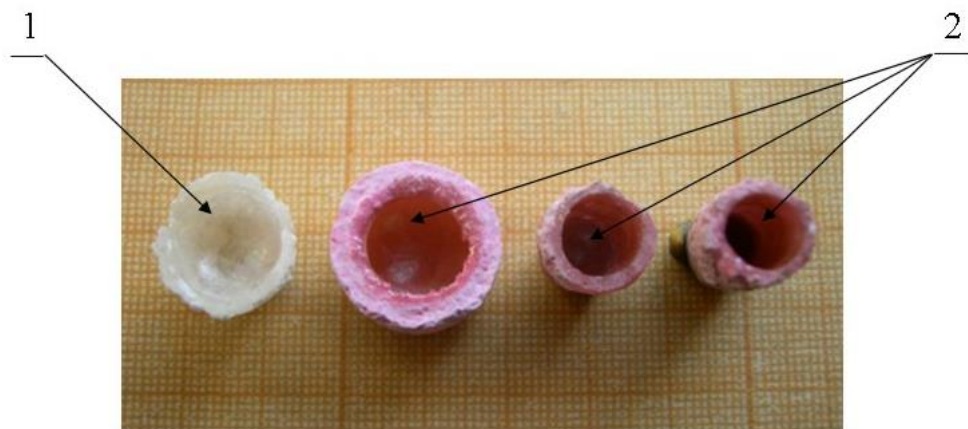


Рис. 3.2. Тигли, полученные в фокальной зоне оптической печи:

1 — Y_2O_3 ; 2 — Er_2O_3

Затем в тигель подавали порошок, постепенно заправляя весь свободный объем. При заливке тигля фронт кристаллизации перемещался в основном в направлении от дна тигля к поверхности, в то время как максимальный градиент температуры имел преимущественное направление от стенок тигля к его центру. Пример слитка оксида иттрия, полученного заливкой тигля, приведен на рис. 3.3.



Рис. 3.3. Слиток Y_2O_3 , полученный заплавлением предварительно сформированного тигля

При получении слитков методом наплавления постаменту спрессованную таблетку исходного материала размещали на вращающейся подставке в центре фокальной зоны и оплавливали его верхнюю поверхность. Затем на расплавленную поверхность подавали порошок исходного материала, постепенно наплавляя дополнительные слои на поликристаллический слиток (рис. 3.1, б). Поперечное сечение слитка Er_2O_3 , полученного по методу наплавления постаменту, представлено на рис. 3.4.



Рис. 3.4. Слиток Er_2O_3 , полученный по методу наплавления постаменту

Использованные методики позволили приготовить высокочистые, однородные образцы двойных и тройных систем тугоплавких оксидов, пригодные для получения стабильных результатов при исследовании такого чувствительного к дефектам структуры и наличию примесей свойства материалов, как электропроводность [6]. Описанным способом были получены и исследованы образцы систем Y_2O_3 , $ZrO_2 - Y_2O_3 - CaO$, $CaHfO_3 - Y_2O_3$, $CaZrO_3 - Y_2O_3$, $HfO_2 - Al_2O_3 - TiO_2$, $ZrO_2 - Al_2O_3 - TiO_2$, $HfO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3$ и др. [9].

3.2. Синтез и изучение сплавов высокоогнеупорных оксидов

Исходя из анализа литературных данных по ограничивающим двойным системам $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ и анализа строения проекций поверхностей ликвидуса и солидуса тройных систем $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$ следует ожидать существенного улучшения конструктивных свойств материалов из таких сплавов. Перспективными могут оказаться области твердых растворов на основе структур типа флюорита и С-типа оксидов РЗЭ. Эти фазы характеризуются наличием кислородных вакансий. Полезными могут оказаться не только однофазные области указанных выше твердых растворов, но и ряд двухфазных областей, поскольку в некоторых случаях необходимо, чтобы функциональная керамика имела, например, достаточно высокие прочностные характеристики и высокую ионную проводимость, т. е. необходимо сочетание полезных свойств материалов с целью оптимизации их механических и электрических характеристик. Кроме того, двойная стабилизация оксидов циркония и гафния позволяет сохранить преимущества индивидуального легирования и минимизировать недостатки материалов.

Методом наплавления постаменты были получены образцы сплавов двойных и тройных оксидных систем $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$. Идентификация фаз и фазовый анализ в системах проводили на основе данных термического анализа, рентгеновских, петрографических и микроструктурных исследований на травленых и нетравленых плавленых образцах. Использовали дифрактометр ДРОН-1,5 (Cu- α); металлографический микроскоп МИМ-8; проводили исследования на сканирующем электронном микроскопе (CAMEBAX SX-50, THOMSON-CSE) в обратных (BSE) и вторично отраженных (SE) электронах, характеристическом излучении элементов, а также рентгеноспектральный анализ.

В методе наплавления постаменты фронт кристаллизации перемещался параллельно оси вращения слитка. При этом максимальный градиент температуры при кристаллизации также был направлен параллельно оси слитка. Высокие значения градиента температуры в зоне перемещения границы расплава при кристаллизации эвтектических и перитектических сплавов в вышеуказанных системах способствовали формированию направленных дисперсных текстур. Примеры таких текстур приведены на рис. 3.5, а-г [10].

Формирование ультрадисперсных направленных текстур улучшает возможности использования таких сплавов в качестве ионных проводников высокотемпературных топливных ячеек.

Например, из диаграммы плавкости (кристаллизации) в тройной системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$ (рис. 2.10, глава 2) следует, что инконгруэнтные процессы $\text{Lp}_1 \rightleftharpoons \langle \text{F} \rangle + \langle \text{C} \rangle$, а также эвтектические реакции $\text{L} \rightleftharpoons \langle \text{H} \rangle + \langle \text{C} \rangle$, протекающие в двойных системах $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$, сохраняют свой характер и в тройных системах. Процессы, которым соответствуют моновариантные кривые жидкости p_1p_2 и e_1e_2 , берущие начало при температурах 2440 (p_1), 2400 (p_2) и 2360 (e_1), 2350 °С (e_2) в соответствующих двойных системах $\text{ZrO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, завершаются в точке минимума при 2350 и 2330 °С.

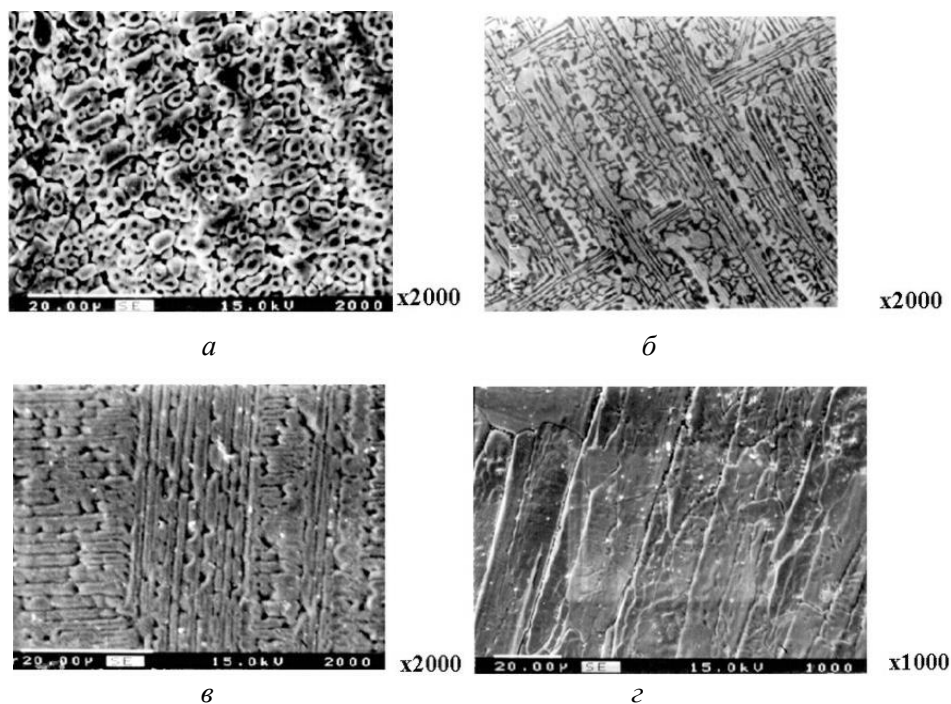


Рис. 3.5. Примеры направленных текстур, сформированных в тройных оксидных сплавах в процессе получения слитков методом наплавления постагента:

а — ламелярные микроструктуры в сплаве 40 мол. % HfO_2 — 42 мол. % Y_2O_3 — 18 мол. % Eu_2O_3 ; *б* — ламелярные микроструктуры в сплаве 20 мол. % ZrO_2 — 30 мол. % Y_2O_3 — 50 мол. % Eu_2O_3 ; *в* — ламелярные микроструктуры в сплаве 40 мол. % ZrO_2 — 42 мол. % Y_2O_3 — 18 мол. % Er_2O_3 ; *г* — ламелярные микроструктуры в сплаве 10 мол. % ZrO_2 — 63 мол. % Y_2O_3 — 27 мол. % Er_2O_3

Нанокристаллические структуры ламелярного типа образуются в результате полисинтетического двойникования ($\text{C} \rightleftharpoons \text{H}$) при кристаллизации сплавов тройной системы в области с высоким содержанием оксида иттрия 10 мол. % ZrO_2 — 63 мол. % Y_2O_3 — 27 мол. % Er_2O_3 и 40 мол. % ZrO_2 — 42 мол. % Y_2O_3 — 18 мол. % Er_2O_3 (рис. 3.5, *в*, *г*) [10, 11]. Аналогичные превращения протекают в системах HfO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3 (рис. 2.11), HfO_2 — Y_2O_3 — Eu_2O_3 , ZrO_2 — Y_2O_3 — Eu_2O_3 [10].

3.3. Особенности кристаллизации оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов в фокальной зоне оптической печи

3.3.1. Обзор особенностей кристаллизации оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов

Оксиды алюминия, редкоземельных элементов и их сплавы широко используются как огнеупорные материалы, высокотемпературные, ионные проводники, лазерные материалы и др. Среди них оксид алюминия является наиболее изученным. При получении высокотемпературных оксидов и их сплавов широко используются процессы плавления и кристаллизации исходных материалов. Поэтому

представляет интерес исследовать особенности кристаллизации оксида алюминия в условиях фокальной зоны ОП и использовать полученные закономерности при изучении оксидов РЗЭ и их сплавов.

Одной из основных физико-химических характеристик является плотность вещества и ее изменение при фазовом переходе расплав — твердое состояние. Множество работ посвящены исследованию плотности и поверхностного натяжения жидкого Al_2O_3 различными методами [12–25]. Плотность расплава оксидов иттрия и редкоземельных элементов была исследована методом аэродинамической левитации [21, 26]. Влияние газовой среды на температуру плавления и кристаллизации Al_2O_3 описано в работах [24, 27–32]. Авторы [24] не наблюдали влияния состава газовой среды на плотность небольших капель расплава оксида алюминия ($< 100 \text{ mg}$). В некоторых работах влияние газовой среды на поверхностное натяжение расплава оксида алюминия не превышало ошибку измерений [32], тогда как в других работах было обнаружено влияние газового состава окружающей среды на свойства жидкого и закристаллизованного оксида алюминия [27, 31]. Так, например, согласно [27], температура плавления оксида алюминия изменяется в зависимости от состава газовой среды (вакуум, воздух, аргон или гелий) в пределах до $\sim 6^\circ\text{C}$. Отражающая способность переплавленного оксида алюминия также зависит от состава газовой среды (вакуум или воздух) [28, 31]. Слитки, полученные в окислительной среде, были белыми, тогда как слитки, полученные в аргоне, — серыми. В работе [29] показано, что температура образования зародышей в расплаве оксида алюминия зависит от парциального давления кислорода. Величина достижимого переохлаждения расплава оксида алюминия также зависит от газовой среды (аргон или кислород) [30]. Состав окружающей газовой среды влияет на температуру плавления и других оксидов, например TiO_2 и CoO [33]. Основной причиной такого влияния является изменение стехиометрического состава оксидов при высоких температурах. Было установлено, что содержание кислорода в TiO_2 уменьшается при плавлении в аргоне, тогда как в CoO содержание кислорода увеличивается при плавлении в окислительной среде [33]. Некоторое влияние окислительной среды на температуру плавления оксидов РЗЭ было также обнаружено в работе [34]. Следовательно, можно утверждать, что особенности плавления и кристаллизации рассматриваемых оксидов объясняются отклонениями содержания кислорода от стехиометрических значений, вызываемыми различным составом окружающей газовой среды.

Из вышеперечисленного следует, что, несмотря на незначительность такого влияния, при рассмотрении процессов плавления и кристаллизации растворение кислорода и паров воды необходимо принимать во внимание. В работах [35–37] показано, что при кристаллизации ряда сложных оксидов имеет место интенсивное выделение водяных паров и кислорода, сопровождаемое интенсивным формированием газовых пузырьков и разбрызгиванием расплава. Выделение большого количества кислорода было обнаружено при кристаллизации сложных сплавов оксида алюминия с оксидами переходных металлов (Fe, Co, Ni и Ln). Однако выделение кислорода при кристаллизации расплавов оксидов чистых лантаноидов чрезвычайно мало. Так, в работе [37] оно образно охарактеризовано, как «меньше, чем самое наименьшее» (“smaller than the smallest”). Следовательно, и растворение кислорода в таких расплавах также очень мало.

Растворение паров воды в расплаве оксида алюминия описано в работах [38, 39]. Однако информация о растворении кислорода в расплаве чистого оксида алюминия в литературе отсутствует [37]. Хотя, как упоминалось выше, присутствие кислорода в окружающей газовой среде влияет как на состав полученного плавленого оксида алюминия, так и на особенности процессов плавления и кристаллизации [27, 31]. Избыток или недостаток кислорода в расплаве являются наиболее вероятной причиной такого влияния. Поэтому важно прямое наблюдение выделения газа при кристаллизации оксида алюминия и исследование состава выделяющегося газа.

Об особенностях кристаллизации некоторых сплавов оксидов иттрия и эрбия, а именно о явлении увеличения удельного объема при кристаллизации Y_2O_3 и некоторых сплавов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$, сообщалось в [40–45]. Наблюдавшееся в этих работах увеличение удельного объема Y_2O_3 противоречит результатам, полученным в [21, 26]. В работах [41, 42, 46] предложен метод оценки изменения удельного объема вещества при кристаллизации в центрально-симметричном температурном поле в фокальной зоне ОП. Такой метод имеет существенные ограничения и не может быть использован для веществ с высокой вязкостью или поверхностным натяжением, способствующим образованию внутренних пор и полостей. К таким веществам относится Al_2O_3 . Поэтому важно было провести исследование процесса затвердевания оксида алюминия в фокальной зоне ОП, сравнить особенности его кристаллизации с процессом кристаллизации оксидов РЗЭ в аналогичных условиях и оценить влияния таких особенностей на результаты работ [41, 42]. Результаты таких исследований были показаны в работах [47–49].

Кроме того, кристаллизация оксидов алюминия, иттрия и РЗЭ при различных скоростях охлаждения имеет свои особенности, рассмотрение которых также важно.

3.3.2. Исследования особенностей кристаллизации оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов в условиях фокальной зоны оптической печи

Особенности использования КСП рассмотрены в главе 1. Это односторонний подвод световой энергии к поверхности образца, высокая плотность потока энергии в фокальной зоне, высокие достижимые температуры нагрева, гауссовое распределение плотности потока энергии в фокальной зоне. Объем и масса образцов, получаемых в таких условиях, как правило, малы. Поэтому становится возможным реализовать высокие скорости нагрева и охлаждения образца. Эксперимент можно проводить в защитной и окислительной среде или в вакууме. Плавление и кристаллизацию образцов Al_2O_3 и оксидов РЗЭ также проводили в ОП «Кристалл-М» с тремя ксеноновыми излучателями [42]. Уменьшение плотности светового потока до 0 в процессе кристаллизации проводили медленно (~ 2 мин), быстро (~ 1–2 сек) и очень быстро (перекрытием светового потока шторным затвором в течении ~ 0,2–0,5 сек). Исходные образцы прессовали из порошка в форме таблеток диаметром 20 мм и высотой до 10 мм. Образцы помещали в фокальную зону ОП на воздухе. Затем верхнюю часть образцов оплавливали так, чтобы полученная ванна расплава была глубиной до ~ 5–8 мм. В процессе плавления образец вращали со скоростью порядка

60 об/мин для придания температурному полю большей радиальной симметрии. Процесс кристаллизации проводили при различных скоростях охлаждения. При кристаллизации Al_2O_3 во всех случаях в объеме слитков формировались усадочные раковины. Часть слитков была получена в специальных условиях, когда на поверхности слитков формировались газовые пузыри.

Процесс кристаллизации записывали на видеокамеру, установленную перпендикулярно оси вращения образца в плоскости поверхности слитка. Такой эксперимент дал возможность оценить увеличение удельного объема оксида иттрия при кристаллизации с использованием боковой проекции в приближении радиальной симметрии слитка. Это позволило повысить точность оценки изменения удельного объема вещества при кристаллизации по сравнению с методом, описанным в [46], до $\sim 5\%$.

Состав газа, заполняющего внутренние полости в слитках Al_2O_3 , анализировали методом газовой хроматографии в потоке гелия. Следует отметить, что при охлаждении в объеме слитков оксида алюминия, как правило, образуется множество микро- и макротрещин [28–30]. Поэтому возможен свободный газовый обмен между внутренними полостями слитков и окружающей средой. Для того чтобы избежать потерь газа, выделившегося из объема расплава внутрь полостей, часть слитков сразу после формирования твердой корки на поверхности слитка были закалены в расплавленном воске. При высоких температурах сложные органические молекулы воска разлагаются с образованием смол и кокса, которые заполняют все трещины в слитках оксида алюминия и препятствуют потерям газа из внутренних полостей. Известно, что продукты высокотемпературного разложения (крекинга) органических молекул не содержат свободного кислорода. Поэтому обнаружение кислорода во внутренних полостях закаленных слитков могло свидетельствовать о его выделении из объема расплава внутрь усадочных полостей при кристаллизации.

Для определения состава газа, заполняющего внутренние полости, выплавленные слитки Al_2O_3 помещали в замкнутую камеру, присоединенную к газовой системе хроматографа. Камера была оборудована винтовым прессом для разрушения выплавленных слитков Al_2O_3 при комнатной температуре. Слитки устанавливали на четырех опорах. Камеру с установленным образцом продували потоком гелия в течение 10–15 мин. Затем слиток разрушали с помощью винтового пресса. Смесь газа из внутренних полостей и гелия направлялась в колонку хроматографа для анализа газового состава. Таким образом были исследованы 10 слитков с газовыми пузырями на поверхности. Пять из них были получены при охлаждении на воздухе, пять — с использованием закалки в расплавленном воске.

При медленном и быстром охлаждении на воздухе были также закристаллизованы слитки оксидов Y, Er, Ho, Tm, Yb и Lu.

В соответствии со второй задачей исследований особое внимание было уделено получению в описанных выше условиях слитков оксида иттрия и изучению его плотности. Кроме того, на водоохлаждаемой подложке в фокальной зоне ОП были выплавлены небольшие слитки Y_2O_3 в форме капель. Для измерения плотности полученных капель, слитков и образцов, вырезанных из различных зон слитков, был использован метод гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с предварительным вакуумированием образцов. Полученные результаты сравнивались с данными работ [21, 26].

3.3.3. Результаты эксперимента по кристаллизации оксидов алюминия, иттрия и редкоземельных элементов в фокальной зоне оптической печи

В зависимости от скорости охлаждения расплава наблюдались различные процессы при формировании слитков. Из-за большого уменьшения удельного объема при кристаллизации Al_2O_3 во всех реализованных случаях внутри слитков образовывались усадочные раковины.

Последовательность изменения формы поверхности образцов Al_2O_3 при различных скоростях кристаллизации представлена на рисунках 3.6–3.8.

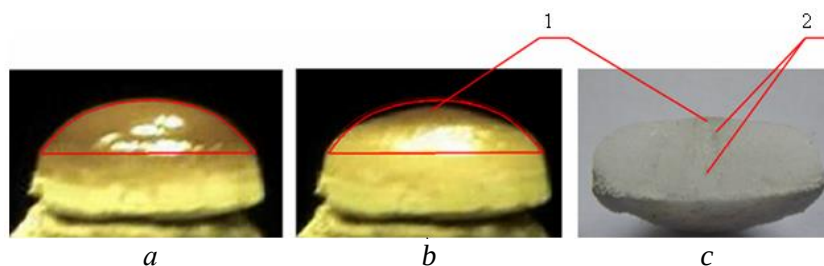


Рис. 3.6. Медленная кристаллизация Al_2O_3 ($U_{\text{кр.}} = 0,1$ мм/с):
a — исходная ванна расплава; *b* — слиток после кристаллизации;
c — поперечное сечение слитка; 1 — область концентрации мелких пор;
 2 — усадочные раковины

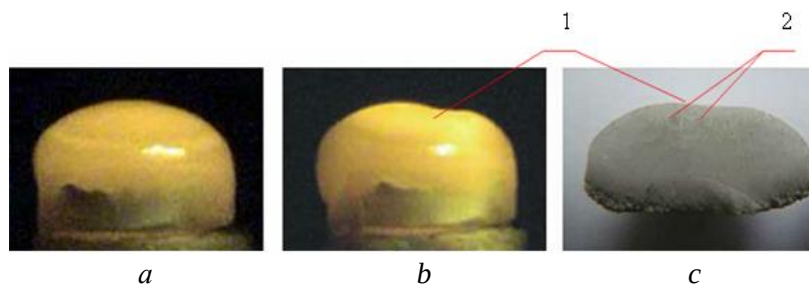


Рис. 3.7. Быстрая кристаллизация глубокой (6–7 мм) ванны расплава Al_2O_3 ($U_{\text{кр.}} \approx 1$ мм/с):
a — исходная ванна расплава; *b* — слиток после завершения кристаллизации;
c — сечение слитка; 1 — усадочный конус; 2 — усадочные раковины

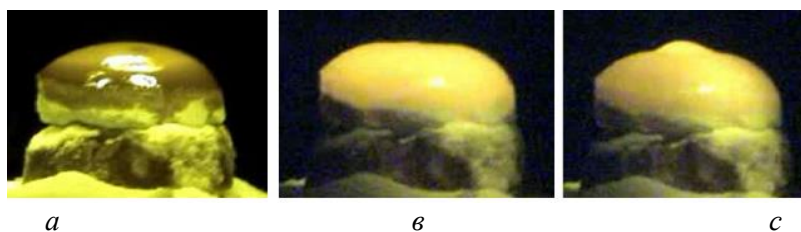


Рис. 3.8. Более быстрая кристаллизация менее глубокой ванны расплава Al_2O_3 при перекрытии нагревающего светового потока шторным затвором ($U_{\text{кр.}} \geq 1$ мм/с):
a — исходная ванна расплава перед закрытием шторного затвора; *b* — слиток через 3 сек после перекрытия шторного затвора (начинает формироваться усадочный конус); *c* — слиток через 4–5 сек после перекрытия шторного затвора (кристаллизация закончена, на поверхности сформировался газовый пузырь)

Можно выделить три различных типа процессов, сопровождающих кристаллизацию Al_2O_3 .

1. При медленном уменьшении плотности нагревающего светового потока происходило плавное уменьшение температуры расплава. Процесс кристаллизации проходил в направлении от боковых границ и дна расплава в направлении центра поверхности ванны расплава (радиальная скорость перемещения фронта кристаллизации Al_2O_3 $U_{\text{фр. кр.}} = 0,1$ мм/с). Уровень ванны расплава, по мере затвердевания расплава Al_2O_3 , понижался, и на поверхности в центре слитка формировался выступающий конус (рис. 3.6, *a–c*).

2. При больших скоростях охлаждения (радиальная скорость перемещения фронта кристаллизации Al_2O_3 от $U_{\text{фр. кр.}} \sim 1$ мм/с) понижение уровня расплава по мере кристаллизации было незначительным, и в центре слитка образовывался усадочный конус (рис. 3.7, *a–c*). Поверхностные слои слитка были насыщены мелкими порами.

3. При быстром охлаждении ванны расплава за доли секунды на поверхности формировалась плотная (пластичная при высокой температуре) корка и процесс кристаллизации проходил от поверхности, дна и боковых границ в направлении центра, расположенного внутри первоначальной ванны расплава (со всех сторон ванны расплава — корка, кристаллизация идет снаружи во внутрь). В этом случае при небольшой толщине расплава удавалось подбирать условия кристаллизации таким образом, что на поверхности, в зоне наибольшей температуры, начинал формироваться усадочный конус, а в центре поверхности слитка формировался газовый пузырь (рис. 3.8, *a–c*).

Это свидетельствует об интенсивном выделении газа из расплава Al_2O_3 при формировании кристаллической решетки. При большой глубине ванны расплава поверхностная корка успевала потерять пластичность и поверхностные пузыри не образовывались.

Состав газа, выделяющегося при кристаллизации, был исследован для слитков Al_2O_3 , полученных при быстром охлаждении (при перекрывании нагревающего светового потока). Первоначально были исследованы слитки, охлажденные на воздухе. Общий вид образцов до и после разрушения представлен на рис. 3.9, *a, b*.

На рис. 3.9, *b, d* показаны раковины (пустоты) внутри слитков. Трещины заполнены воском и выглядят, как черные прожилки внутри слитков, закаленных в расплавленном воске. Воск закрывает поры и трещины, и выделившийся кислород не уходит из полостей слитка при охлаждении и промывке гелием в газовой магистрали хроматографа.

Из пяти слитков Al_2O_3 , охлажденных на воздухе и разрушенных в потоке гелия по описанной выше методике, кислород был обнаружен только в одном образце, тогда как поступление кислорода в газовую магистраль хроматографа было обнаружено при разрушении всех образцов, закаленных в расплавленном воске. Объем внутренних полостей ($V_{\text{пол.}}$) в закаленных слитках Al_2O_3 был определен методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с предварительным вакуумированием.

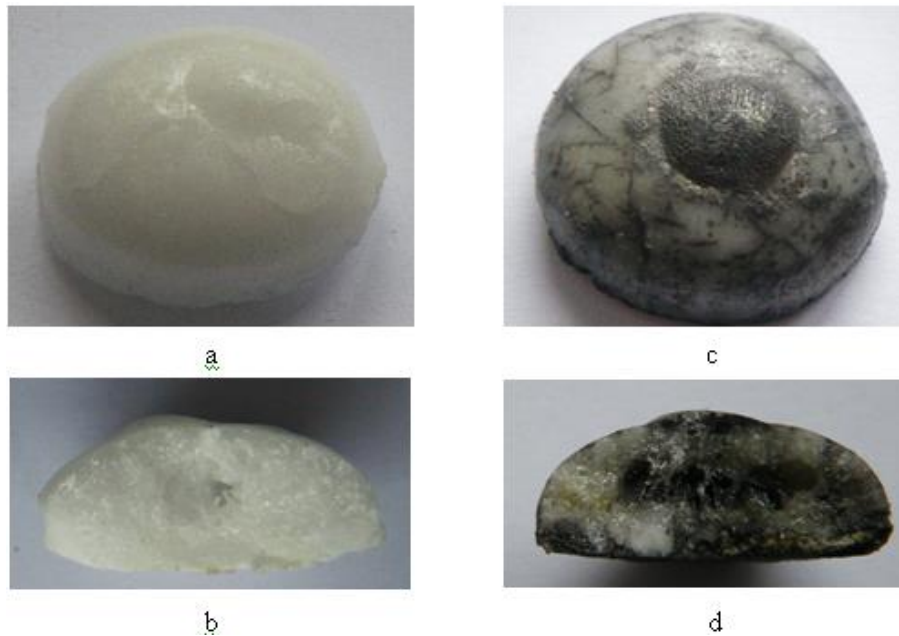


Рис. 3.9. Общий вид слитков Al_2O_3 до (a, c) и после (b, d) разрушения в изолированной камере, подключенной к газовой колонке хроматографа: a, b — слиток, полученный при охлаждении на воздухе; c, d — слиток, полученный закалкой в расплавленном пчелином воске

Давление кислорода в пустотах слитков вблизи температуры кристаллизации ($T_h = 2000^\circ\text{C}$) и при комнатной температуре ($T_r = 25^\circ\text{C}$) было оценено по уравнению Клайперона — Менделеева. Средние значения давления ($\bar{P}$) кислорода O_2 в пустотах слитков, усредненные по пяти образцам, были рассчитаны по уравнению

$$\bar{P} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \frac{M_{\text{O}_2 i}}{\mu} \cdot \frac{RT}{V_{\text{hol } i}}, \quad (3.1)$$

где $M_{\text{O}_2 i}$ — масса кислорода, выделившегося при разрушении i -го образца, измеренная с помощью хроматографа; $V_{\text{hol } i}$ — объем открывшихся пустот при разрушении i -го образца, измеренный методом гидростатического взвешивания; R — универсальная газовая постоянная; $\mu = 32 \text{ g/mol}$.

Подставляя значения температуры в (3.1), получаем:

$$\bar{P} \approx 2,9 \text{ atm для } T = T_h = 2300 \text{ K}; \quad (3.2)$$

$$\bar{P} \approx 0,3 \text{ atm для } T = T_r = 300 \text{ K}. \quad (3.3)$$

Средняя величина объема внутренних полостей, открывшихся при разрушении слитка ($\bar{V}$), отнесенная к массе слитка, усредненная по пяти образцам составила:

$$\bar{V} = \frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 \left(\frac{V_{\text{hol } i}}{m_{\text{ing } i}} \right) = 2,48 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}, \quad (3.4)$$

$V_{\text{hol } i}$ и $m_{\text{ing } i}$ — объем полостей и масса i -го слитка.

Количество кислорода, измеренное с помощью хроматографа, отнесенное к массе слитка, изменялось от $M = 6 \cdot 10^{-6}$ до $M = 2 \cdot 10^{-5}$ для различных образцов, и его среднее количество, усредненное по пяти образцам ($\bar{M}$), составило

$$\bar{M} = \frac{1}{5} \sum_{j=1}^5 \left(\frac{M_{O_2j}}{m_{\text{ing } i}} \right) \approx 8 \cdot 10^{-6}. \quad (3.5)$$

Такая оценка количества кислорода, выделившегося при кристаллизации оксида алюминия, является достаточно грубой, так как: 1) количество кислорода, выделившегося из образцов через поверхность расплава, не может быть рассчитано и учтено; 2) плавленные образцы охлаждались быстро, и время между затвердеванием поверхности и началом закалки было очень коротким и не было постоянным, при этом неизвестно, какая часть кислорода могла уходить в окружающую среду через трещины в поверхности слитка до начала закалки; 3) имела место неточная оценка массы переплавленного оксида алюминия из-за неточного разделения переплавленной части слитка и остатка исходной керамики; 4) часть кислорода могла быть израсходована на окисление органических молекул воска.

Следует также отметить, что никаких других газообразных продуктов, выделившихся из разрушенных слитков при комнатной температуре, обнаружено не было.

Кристаллизацию расплавов оксидов Y, Er, Ho, Tm, Yb, Lu также проводили при различных скоростях охлаждения на воздухе, подобно оксиду алюминия [47]. Все три типа процессов кристаллизации, характерных для Al_2O_3 , наблюдались и при кристаллизации оксидов иттрия и перечисленных РЗЭ. Расплавы эти обладали различной растворимостью кислорода, и их вязкость была ниже вязкости расплава оксида алюминия.

При наиболее быстром охлаждении (при перекрывании нагревающего светового потока) для всех упомянутых оксидов наблюдали образование газовых пузырей на поверхности при кристаллизации слитков. Наиболее сильное выделение газа из исследованных оксидов наблюдали для Lu, Ho, Yb, Tm. Выделение газа из Lu_2O_3 было настолько велико, что наблюдалось даже разбрызгивание расплава. Меньшее газовыделение в указанных условиях наблюдали при кристаллизации оксидов Er и Y. На рис. 3.10 представлены моменты формирования газовых пузырей на поверхностях оксидов Y и Lu.

При уменьшении скорости охлаждения расплавов, так же как и при кристаллизации Al_2O_3 , в центре слитков могли формироваться выступающие конусы твердой фазы, насыщенной газовыми порами.

Однако повторный переплав разрушал газовые поры, что для оксидов Er, Tm, Yb приводило практически к совпадению положения поверхности слитка с поверхностью исходной ванны расплава, на основании чего можно утверждать, что в пределах точности эксперимента удельный объем оксидов Er, Tm, Yb при кристаллизации не изменяется или имеет незначительную, не поддающуюся оценке использованным методом величину.

Некоторое понижение уровня расплава и вершины выступающего пористого конуса присутствовало на поверхности слитка при медленной кристаллизации Lu_2O_3 . Однако вершина конуса была также расположена ниже исходного уровня расплава. Это указывает на то, что удельный объем оксида лютетия уменьшается при кристаллизации. Результаты исследований изменений удельного объема расплавов Y, Er, Ho, Tm, Yb и Lu расходятся с результатами работы [26].

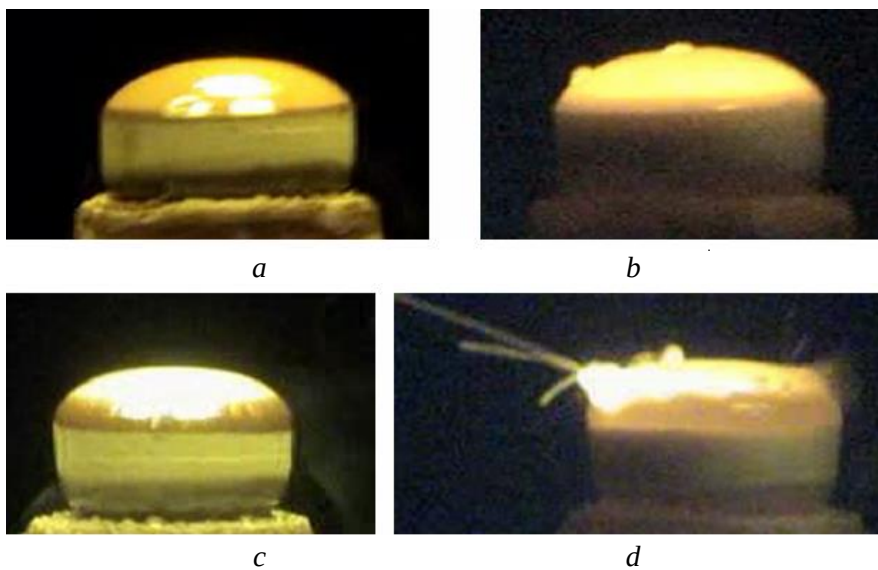


Рис. 3.10. Формирование газовых пузырей на поверхностях слитков при перекрытии нагревающего светового потока оптической печи: ванны расплавов оксидов Y (*a*) и Lu (*c*); образование газовых пузырей на поверхности оксидов Y (*b*) и Lu (*d*)

Особое внимание в настоящей работе уделено изучению процесса кристаллизации оксида Y. Боковые проекции ванн расплава и слитков Y_2O_3 и Lu_2O_3 , полученных при медленной кристаллизации в фокальной зоне ОП ($\tau \approx 100$ с), показаны на рис. 3.11.

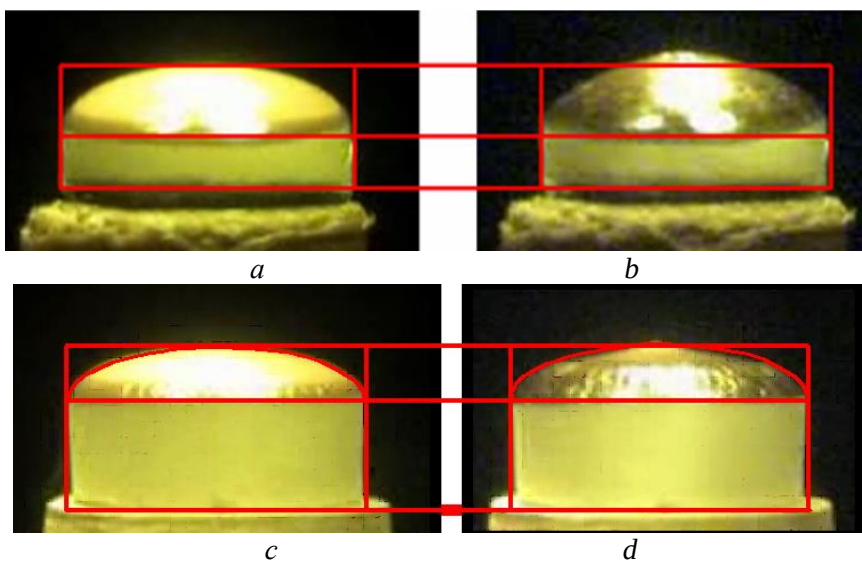


Рис. 3.11. Боковые проекции ванны расплава (*a*) и слитка (*b*) Y_2O_3 , полученного при медленной кристаллизации в фокальной зоне ОП ($\tau \approx 100$ с). Боковые проекции ванны расплава (*c*) и слитка (*d*) Lu_2O_3 , полученные в аналогичных условиях

Оценку изменения удельного объема проводили по боковой проекции ванны расплава и слитка в приближении осевой симметрии

$$\Delta V / V = (V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}) / V_{\text{sol}}, \quad (3.6)$$

где V_{liq} и V_{sol} — объемы расплава и твердой фазы соответственно. Было получено, что $\Delta V / V \approx 4 \%$. Анализ поперечного сечения слитков показал отсутствие усадочных раковин (пузырей).

Для сравнения с результатами работ [21, 26] были выплавлены гранулы Y_2O_3 на водоохлаждаемой медной подложке в фокальной зоне ОП. Их размеры были от 1,5 до 3 мм в диаметре. Гранулы имели сферическую форму, у всех на верху присутствовал выступающий конус. Типичная форма гранулы и капли в процессе ее затвердевания показаны на рис. 3.12.

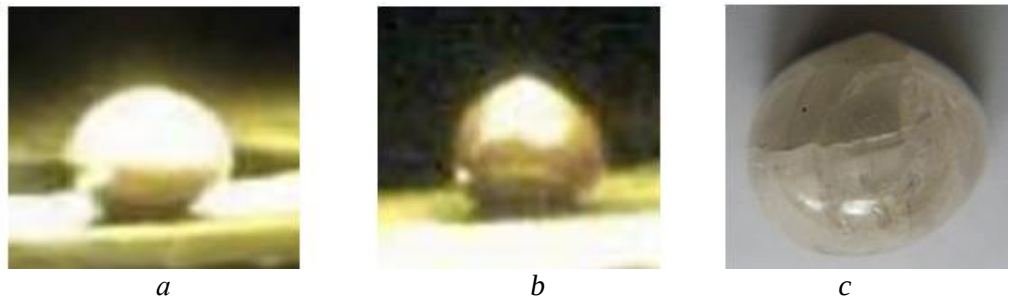


Рис. 3.12. Затвердевание гранулы Y_2O_3 в фокальной зоне:
a — начало кристаллизации; *b* — окончание кристаллизации;
c — затвердевшая гранула

Пористость гранул Y_2O_3 и образцов, вырезанных из центральных зон слитков Y_2O_3 , была измерена методом гидростатического взвешивания с предварительным вакуумированием. Результаты пористости как капель, так и образцов, вырезанных из центральных зон слитков Y_2O_3 , показали отсутствие открытой пористости. Ошибка взвешивания составляла не более 0,05 % (точность взвешивания была до 0,0001 г). Закрытая пористость для образцов обоих типов рассчитывалась при сравнении рентгеновской плотностью кубического оксида иттрия, в том числе для образцов, вырезанных из центральных зон слитков Y_2O_3 ($\rho_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 5,0259 \text{ г/см}^3$ [50]). Закрытая пористость как для гранул, так и для образцов, вырезанных из центральных зон слитков Y_2O_3 , составила от 2 до 2,5 %.

Таким образом, три типа процессов сопровождают кристаллизацию оксидов Al, Y, Er, Ho, Tm, Yb и Lu в зависимости от скорости охлаждения в центрально-симметричном температурном поле: 1) выброс растворенного в расплаве кислорода с формированием поверхностных пузырей или разбрызгиванием капель расплава при быстрой кристаллизации; 2) уменьшение удельного объема для Al_2O_3 , Lu_2O_3 , отсутствие изменения объема в пределах точности эксперимента для Er_2O_3 , Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 или увеличение объема (формирование выступающего конуса над поверхностью слитка) для Y_2O_3 при медленной кристаллизации; 3) формирование выступающего конуса из пеноподобной твердой фазы на поверхности слитка при медленной кристаллизации. Наиболее характерно для Al_2O_3 и Lu_2O_3 , но имеет место также и для других исследованных оксидов, но в гораздо меньшей степени. Повторные переплавы приводили к уменьшению или устранению вспененного объема.

3.3.4. Оценка точности и воспроизводимости методов исследования процессов выделения кислорода при кристаллизации тугоплавких оксидов

В настоящем разделе исследованы процессы выделения кислорода при кристаллизации тугоплавких оксидов в фокальной зоне ОП путем прямого наблюдения выброса (формирования газовых пузырей) растворенного кислорода и проведена оценка его минимального количества.

Так, при плавлении в окислительной среде кислород растворяется в расплаве оксида алюминия в количестве не менее $8 \cdot 10^{-6}$ г на 1 г оксида алюминия (3.5). В соответствии с видимой динамикой процесса кристаллизации, количество кислорода, растворенного в расплаве оксида алюминия, приблизительно равно (или близко) к количеству кислорода, растворяемого в расплавах редкоземельных оксидов. Таким образом, оксид алюминия не является исключением среди полуметаллических оксидов металлов, имеющих гексагональную кристаллическую структуру. Его расплав растворяет кислород в таком же количестве, как и другие.

Точное определение количества растворенного кислорода можно провести с помощью термогравиметрического анализа плавления оксида алюминия. Точность такого метода (чувствительность весов) должна быть не менее $\sim 10^{-5}$ – 10^{-6} г при температуре 2300–2400 °С.

Большое уменьшение удельного объема при кристаллизации является другой особенностью Al_2O_3 . Оно, по разным источникам, составляет от 20 до 24 % (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Данные по плотности расплава Al_2O_3 вблизи температуры плавления и объемному эффекту кристаллизации Al_2O_3

Литературный источник	Плотность, г/см ³	$\Delta V / V$, %	Метод исследований	Атмосфера
[12]	$2,97 \pm 0,05$	—	PD, SD	He
[13]	3,053	22	Arch	Ar
[14]	3,05	—	FD	Ar
[15]	2,7	20	SD	Вакуум
[16]	3,11	20	PQD	He
[17]	3,04	—	Arch	Вакуум, Ar
[18]	3,01	$24 \pm 1,5$	M	Вакуум
[19]	2,98	23,5	Arch	Ar, вакуум
[20]	3,056	—	MPB	Ar, He
[21]	2,72	—	AL	Ar
[22]	3,06	—	MPB	Ar + 10 % H ₂
[23]	2,905	22,8	γ -квантов	Ar
[24]	2,79	—	AL	O ₂ , Ar, 95 % Ar — 5 % H ₂
[25]	2,93	—	EL	Вакуум

Примечание. Arch — метод Архимеда (метод уменьшения веса погруженного поплавка); FD — метод падающей капли (fall-drop method); PQD — расчет по пористости капель, закаленных в воду (porosity calculation of hardened drops); SD — метод сидящей капли (sessile-drop); PD — метод висющей капли (pendant-drop); M — форма мениска (shape of meniscus in Wand ampoules); MPB — метод максимального давления в газовом пузырьке (maximum pressure in a bubble); AL — метод аэродинамической левитации (aerodynamic levitation); EL — метод электростатической левитации (electrostatic levitation); γ — метод поглощения γ -квантов (просвечивания γ -квантами).

Следует отметить большой разброс полученных в различных работах данных по плотности Al_2O_3 при температуре плавления (табл. 3.1). В работах [20, 22, 23, 25] проведен анализ плотности расплава Al_2O_3 вблизи температуры плавления. Из такого анализа, а также из данных табл. 3.1, можно четко разграничить результаты, полученные методом газовой левитации [21], и методами, в которых присутствует контакт расплава с твердой фазой. Такое различие составляет 8–10 %. По мнению авторов [27], разброс может быть вызван, например, влиянием загрязнения материалами контейнера или капилляра (в методе максимального давления газового пузырька) на температуру плавления (кристаллизации) Al_2O_3 . Температура плавления меняется, и, соответственно, изменяется плотность расплава при температуре плавления. Однако в методах висячей или падающей капли такое загрязнение отсутствует и надо искать другую причину такого различия полученных данных.

Проведенный обзор и полученные нами данные подтверждают, что температура плавления (кристаллизации) оксида алюминия уменьшается при плавлении в окислительной атмосфере. Следовательно, плотность оксида алюминия при температуре плавления должна увеличиваться. Изменение температуры плавления при растворении кислорода должно влиять на плотность расплава и других исследованных оксидов аналогичным образом. Существование границ гетерогенного зарождения влияет на температуру кристаллизации и плотность расплава при этой температуре. Акустические колебания, возникающие в методе газовой левитации, и другие возмущающие факторы также влияют на температуру кристаллизации и плотность расплава при этой температуре [24, 27]. Проведенный обзор еще раз подтверждает, что особенности методов и экспериментальные ошибки должны приниматься во внимание при сравнении данных о физических свойствах, полученных различными методами.

Данные о плотности расплава Al_2O_3 , полученные методом газовой левитации, $d = 2,72 \text{ г/см}^3$ [21], меньше средних значений плотности расплава, определенных с применением «контактных» экспериментальных методов [12–14, 16–20, 22, 23] в среднем на 8–10 %. Вероятно, данные по плотностям расплава, например оксидов РЗЭ, полученные в аналогичных условиях [26], также будут занижены на величину $\sim 8\text{--}10\%$. Соответственно, объемный эффект кристаллизации, рассчитанный с применением таких данных, будет завышен, тем более что данные по плотности расплава Al_2O_3 при температуре кристаллизации, полученные с использованием модернизированных методов левитации, $-d = 2,79 \text{ г/см}^3$ [24] и $d = 2,93 \text{ г/см}^3$ [25], что значительно ближе к данным, полученным с использованием «контактных» экспериментальных методов. Кроме того, в [21, 26] величина объемного эффекта кристаллизации была рассчитана из сравнения данных по плотности расплава, измеренных методом газовой левитации, и рентгеновских данных по плотности твердой фазы [51]. Они отягощены возможными, рассмотренными выше, ошибками метода газовой левитации, тогда как в настоящей работе изменения объема наблюдались непосредственно [41]. Такие данные имеют ошибки измерения удельного объема, обусловленные наличием внутренних объемных дефектов и неточным разделением переплавленной части слитка и остатка исходной керамики.

Следует отметить возможность существования еще одного механизма формирования выступающего конуса на поверхности слитка при кристаллизации в условиях фокальной зоны ОП. Большое увеличение поверхностного натяжения

при понижении температуры может приводить к уменьшению радиуса кривизны мениска остаточной ванны расплава. Это влечет за собой повышение уровня центральной точки слитка над остальной поверхностью по мере кристаллизации. Но такой процесс должен сопровождаться понижением уровня остальной поверхности слитка вокруг центральной зоны. Форма поверхности слитка должна становиться подобной поверхности слитка оксида лютетия (рис. 3.11, *d*). Поэтому при формировании поверхности слитка оксида лютетия возможно влияние двух механизмов: конвективного смещения пеноподобного объема к центру слитка и сильного увеличения поверхностного натяжения при понижении температуры, тогда как прямое наблюдение за динамикой кристаллизации оксида иттрия заставляет отдать предпочтение механизму увеличения удельного объема при кристаллизации.

Метод прямого наблюдения за изменением удельного объема учитывает процессы на границе раздела между твердой и жидкой фазами. Это следует помнить при сравнении его результатов с результатами, полученными методами левитации. Применение такого метода с учетом пористости полученных слитков и гранул позволяет утверждать, что удельный объем оксида иттрия увеличивается при кристаллизации на величину около 2 %.

3.4. Особенности кристаллизации некоторых сплавов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$

Физико-химические характеристики системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$, необходимые для анализа материалов настоящей главы, кратко рассмотрены в главе 2.

3.4.1. Краткий обзор веществ с «аномальным» поведением при кристаллизации

Среди неорганических веществ вещества, увеличивающиеся в объеме при кристаллизации, встречаются достаточно редко. Первым таким известным веществом, несомненно, была вода и фазовый переход «вода — лед». Однако еще в XIX веке аналогичные свойства были отмечены у висмута и сурьмы [52]. Величина объемного эффекта кристаллизации может быть найдена по формуле:

$$\frac{\Delta V}{V_s} \cdot 100 (\%) = \frac{(V_s - V_l)}{V_s} \cdot 100 (\%), \quad (3.7)$$

где V_s — удельный объем твердой фазы, г/см³; V_l — удельный объем расплава, г/см³. Далее значение $\left(\frac{\Delta V}{V_s}\right)$ для веществ будет указано в скобках.

К известным в настоящее время неорганическим веществам, расширяющимся при кристаллизации, относятся: 1) химические соединения с водородным типом химической связи — H_2O (8,3 %) [53, 54]; 2) элементарные полупроводники Si (10,0 % [55, 56], 8,4 % [57], 5,4 % [58]), Ge (5,7 % [55, 57], 4,75 % [56]); 3) металлический Ga (3,24 % [55], 3,2 % [59, 60]); 4) полуметаллы Sb (0,95 %) [55], Bi (3,3 %) [55], а также некоторые сплавы этих элементов; 5) полупроводниковые соединения $A^{III}B^V$ GaSb (9,6 % [55], 8,2 % [56]), InSb (12,5 %) [55, 56], AlSb (12,9 %) [55, 56], GaAs (10,7 %) [55, 56], InAs (7,1 %) [55, 56]; 6) интерметаллические

полупроводники Mg_2Sn (2,5 % [55], 2,03 % [56]), Mg_2Pb (2,03 % [55], 4 % [56]); 7) плутоний и ряд его сплавов [61]; 8) некоторые составы серых чугунов [62, 63].

Увеличение удельного объема при кристаллизации серых чугунов при эвтектической температуре объясняют выделением из расплава графитовых зерен и тем, что в растворенном виде графит занимает меньший объем, чем в свободном состоянии [62, 63].

Аномальное поведение воды при кристаллизации связано с существованием направленных водородных связей между молекулами. В процессе замерзания происходит выстраивание молекул воды в кристаллическую решетку в соответствии с направлениями химических связей, что и приводит к формированию «рыхлой» структуры льда и увеличению удельного объема (расширению) воды при кристаллизации [53, 54].

Ниже дана краткая характеристика типа химической связи других перечисленных выше веществ, обладающих положительным объемным эффектом кристаллизации.

Полупроводники Si и Ge [58] являются типичными представителями материалов с доминирующими ковалентными связями. В кристаллах полуметаллов Sb, Bi [55, 57], в металлическом Ga [59, 60], в полупроводниковых соединениях GaSb, GaAs, InSb, InAs, AlSb [56] и в Mg_2Si , Mg_2Sn , Mg_2Pb [56] также велика доля направленной ковалентной связи. Обзоры по исследованию процессов плавления и кристаллизации таких материалов можно найти в работах [56, 59, 60]. Как в плутонии, так и в его сплавах большую роль играет ковалентная составляющая, поэтому направленность химической связи между атомами велика [61, 64]. В работе [65] на основе анализа P-T-диаграмм сделан вывод о том, что расширение при кристаллизации таких веществ, как Si, Ge, Sb, Bi, Ga и InSb, также обусловлено наличием направленных ковалентных связей.

Диаграмма распределения известных неорганических веществ, расширяющихся при кристаллизации, по типу химической связи представлена на рис. 3.13.



Рис. 3.13. Величина объемного эффекта кристаллизации и распределение веществ, расширяющихся при кристаллизации, по типу химической связи

Таким образом, для всех веществ, обладающих положительным объемным эффектом кристаллизации, характерно доминирование направленных химических связей, которые при определенных условиях могут приводить к формированию «рыхлой» структуры при кристаллизации вещества. Из этих рассуждений следует, что наличие большой доли направленной химической связи для веществ, расширяющихся при кристаллизации, является обязательным, хотя, конечно, и недостаточным условием.

Из перечня перечисленных выше веществ видно, что положительный эффект кристаллизации совсем не наблюдается для веществ с преимущественно ионной (гетерополярной) химической связью. Однако при исследовании процессов плавления и кристаллизации при получении слитков сплавов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$, которые являются ионными соединениями, было обнаружено формирование аномальной формы поверхности слитков. Такое поведение можно объяснить исключительно расширением этих сплавов при кристаллизации [40, 42]. В настоящей работе сделана попытка понять причину «аномального» поведения таких сплавов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$ при кристаллизации.

3.4.2. Особенности перераспределения массы вещества при направленной кристаллизации сплавов системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$

Известно, что явление изменения объема при переходе из жидкого состояния в твердое является первопричиной переноса массы в процессах направленной кристаллизации и зонной очистки [66]. Для таких широко распространенных полупроводников, как Si и Ge, оно имеет положительный знак, поэтому при перемещении зоны расплава масса материала частично переносится в направлении движения расплавленной зоны. При кристаллизации расплавленного материала в центрально-симметричном температурном поле в направлении от границ тигля к центральной зоне для большинства веществ происходит хорошо известная в металлургии усадка объема слитка с образованием усадочного конуса. Для веществ с положительным объемным коэффициентом кристаллизации, например Ge, направленная кристаллизация в условиях охлаждения от периметра расплавленной зоны к ее центру приводит к формированию выступающих конических поверхностей [67].

В настоящем разделе рассмотрено получение плавных слитков сплавов оксидов циркония, иттрия и эрбия различных составов. Все эти оксиды относятся к материалам с доминирующим ионным типом химической связи. Степени ионности химической связи для использованных в работе оксидов представлены в табл. 3.2. Оценка проведена по формуле Полинга [68]. Степень ионности связи

$$P \% = 1 - \exp[-0,25(X_A - X_B)^2], \quad (3.8)$$

где $(X_A - X_B)$ — разность электроотрицательностей атомов A и B.

Степень ионности такого типичного ионного соединения, как NaCl, приведена для сравнения. Из табл. 3.2 видно, что степень ионности ZrO_2 , Er_2O_3 и Y_2O_3 равны или больше ионности такого ионного соединения, как NaCl.

Слитки сплавов системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$ получали плавлением в фокальной зоне ОП «Кристалл-2» (глава 1) [70, 41, 42]. Схема получения слитков в центрально-симметричном температурном поле фокальной зоны представлена на рис. 3.1.

Таблица 3.2

Степень химической связи некоторых соединений

Электроотрицательность	Степень ионности химической связи
$X_{\text{Zr}} = 1,4; X_{\text{O}} = 3,5$ [68]	$\text{ZrO}_2 = 67 \%$
$X_{\text{Er}} = 1,2$ (1,25) [69]	$\text{Er}_2\text{O}_3 = 73 \%$
$X_{\text{Y}} = 1,3$ [69]	$\text{Y}_2\text{O}_3 = 70 \%$
$X_{\text{O}} = 3,5$ [68]	$\text{NaCl} = 67 \%$ [68]

Для улучшения радиальной симметрии температурного поля образец (20 мм в диаметре) вращали в процессе нагрева и охлаждения. Уменьшая плотность мощности падающей световой энергии, проводили постепенную кристаллизацию материала на воздухе в направлении от периметра ванны расплава к ее центру, создавая таким образом необходимые условия кристаллизации. Процесс затвердевания слитков сплавов тройной системы $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$ фиксировали на видеокамеру. При этом наблюдали следующие характерные изменения в кристаллизуемых слитках: 1) на поверхности слитков состава 100 % ZrO_2 , а также большинства исследованных образцов в процессе кристаллизации в фокальной зоне ОП формировались усадочные конусы; 2) на поверхности слитка 100 % Er_2O_3 формировалась горизонтальная плоскость; 3) на поверхности слитков с высокой концентрацией оксидов эрбия и иттрия формировались выступающие конусы; 4) некоторые слитки с промежуточными составами в обязательном порядке взрывоподобно разрушались в процессе кристаллизации сразу после затвердевания расплава; 5) часть слитков промежуточных составов могли разрушаться в процессе охлаждения затвердевших слитков.

Последовательные картины кристаллизации слитков с формированием «нормальной» формы поверхности (усадочных конусов) представлены на рис. 3.14.

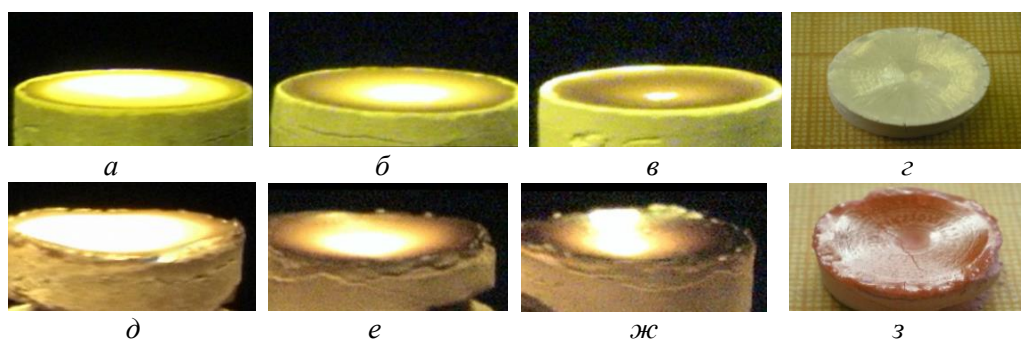


Рис. 3.14. Этапы формирования усадочного конуса в условиях центрально-симметричного температурного поля:

- $a, б, в$ — этапы формирования усадочного конуса;
- $г$ — усадочный конус на поверхности слитка образца ZrO_2 (100 %);
- $д, е, ж$ — этапы формирования усадочного конуса;
- $з$ — усадочный конус на поверхности слитка образца сплава
50 % $\text{ZrO}_2 - 50 \%$ Er_2O_3

На рисунке 3.15 представлены этапы формирования поверхности слитка при кристаллизации образцов состава 100 % Er_2O_3 и 15 % ZrO_2 — 85 % Er_2O_3 .

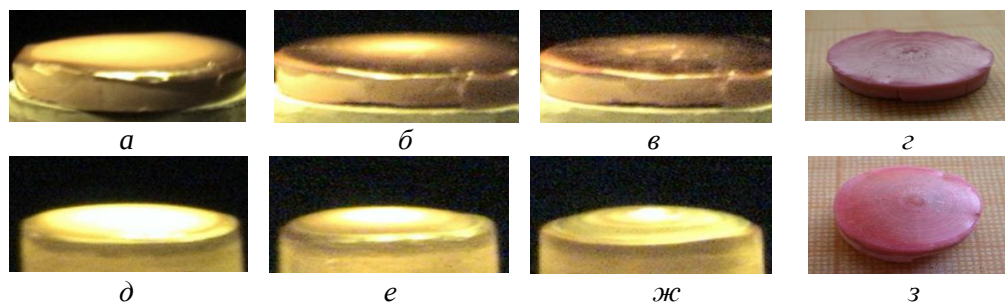


Рис. 3.15. Этапы формирования аномальной поверхности слитка при кристаллизации в центрально-симметричном температурном поле:

а, б, в — этапы формирования плоской поверхности;
з — поверхность слитка 100 % Er_2O_3 после кристаллизации;
д, е, ж — этапы формирования выступающего конуса;
з — поверхность образца сплава 15 % ZrO_2 — 85 % Er_2O_3

На рисунке 3.16 представлены этапы формирования слитка при кристаллизации образца сплава 25 % ZrO_2 — 75 % Er_2O_3 . Для таких сплавов характерно формирование усадочного конуса на начальном этапе кристаллизации и взрывоподобное разрушение образца сразу после затвердевания слитка.

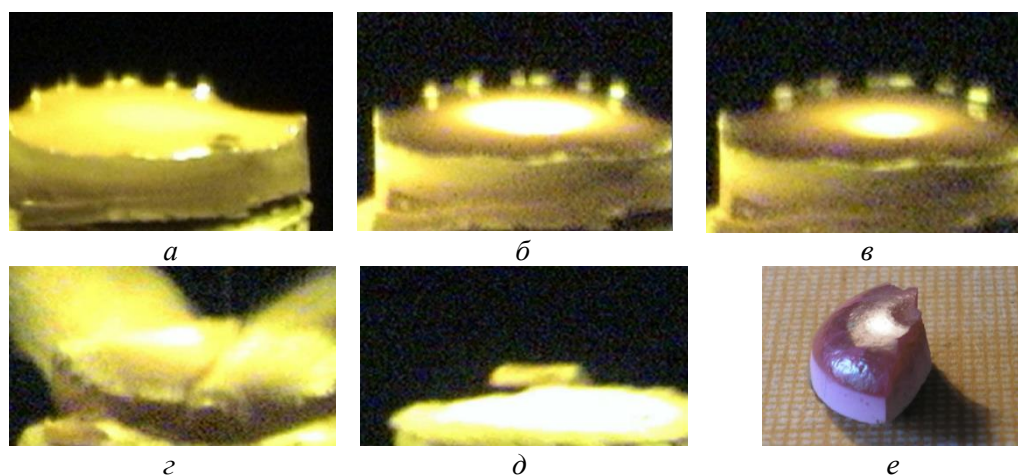


Рис. 3.16. Кристаллизация слитка 25 % ZrO_2 — 75 % Er_2O_3 в условиях радиально-симметричного температурного поля:
а — ванна расплава; *б* — промежуточный этап кристаллизации;
в — начало формирования усадочного конуса; *з* — взрывоподобное разрушение образца; *д* — нижняя часть спрессованного образца после «взрыва» переплавленной вершины и спекшейся части;
е — обломок разрушенного слитка с усадочным конусом

При кристаллизации сплавов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ наблюдаются аналогичные закономерности. Образцы доэвтектических составов кристаллизуются с образованием выступающих конусов на поверхности слитков. Образцы заэвтектических составов, приходящихся на область совместного существования гексагональной и кубической фаз, кристаллизуются с взрывоподобным разрушением образца.

Распределение слитков по характеру кристаллизации и по форме поверхности в зависимости от состава совместно с проекциями кристаллизационных полей на плоскость концентрационного треугольника приведены на рис. 3.17.

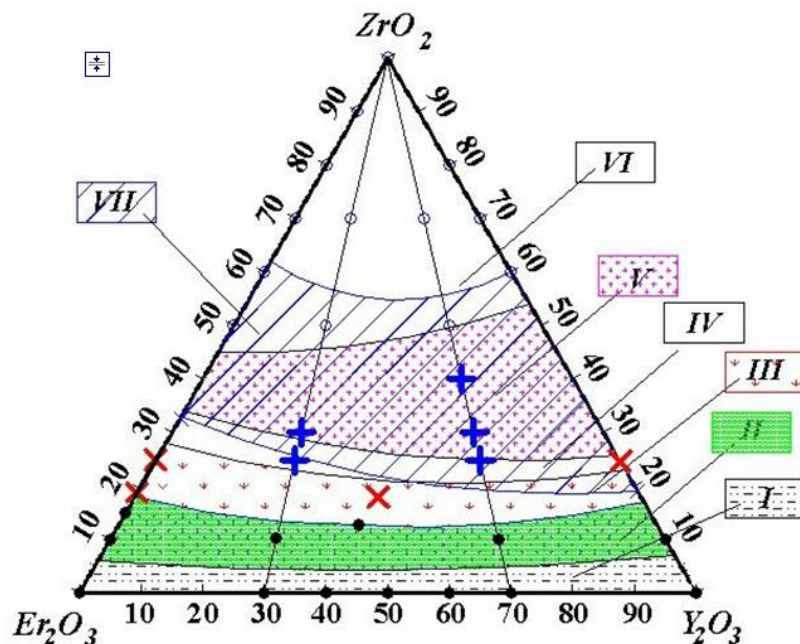


Рис. 3.17. Характер кристаллизации сплавов системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$ в центрально-симметричном температурном поле:

- I* — область кристаллизации Н-фазы с последующим переходом $\langle N \rangle \rightarrow \langle C \rangle$ при охлаждении; *II* — область первичной кристаллизации с последующим переходом $\langle N \rangle \rightarrow \langle N \rangle + \langle C \rangle \rightarrow \langle C \rangle$; *III* — область первичной кристаллизации С-фазы с последующим переходом $\langle C \rangle \rightarrow \langle C \rangle + \langle N \rangle \rightarrow \langle C \rangle$; *IV* — область кристаллизации С-фазы с последующим переходом $\langle C \rangle \rightarrow \langle C \rangle + \langle F \rangle$; *V* — область первичной кристаллизации F-фазы с последующим переходом $\langle F \rangle \rightarrow \langle C \rangle + \langle F \rangle$; *VI* — область кристаллизации F-фазы; *VII* — ожидаемая область, соответствующая эвтектидным превращениям с образованием химических соединений с удельным объемом, большим удельного объема твердой матрицы.

Обозначения:

- — формирование усадочного конуса; X — взрывоподобное разрушение образцов при кристаллизации; + — разрушение образцов при охлаждении;
- — формирование выступающих конусов или плоской поверхности (100 % Er_2O_3)

Для рассматриваемой системы сплавов характерны следующие особенности.

1. При кристаллизации слитков состава 100 % Y_2O_3 , сплавов ограничивающей бинарной системы Er_2O_3 — Y_2O_3 , а также составов, попадающих в область первичной кристаллизации гексагональной фазы Н, на поверхности слитков образуются выступающие конусы. При кристаллизации состава 100 % Er_2O_3 формируется плоская поверхность слитка (области I и II).

2. Для составов с большим содержанием ZrO_2 , попадающих в область первичной кристаллизации С- и F-фаз с последующими эвтектическими $\langle C \rangle \rightarrow \langle C + H \rangle$ (область III) и инконгруэнтными $\langle F \rangle \rightarrow \langle F + C \rangle$ (область V) превращениями, а также в прилежащей промежуточной области V наблюдается формирование усадочных конусов с последующим взрывоподобным разрушением образцов.

3. Сплавы с большим содержанием ZrO_2 , составы которых лежат за пределами перитектических превращений, кристаллизуются с образованием на поверхности усадочных конусов.

3.5. Обсуждение особенностей кристаллизации сплавов в системе ZrO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3

Основным необычным результатом, полученным при изучении процессов кристаллизации сплавов системы ZrO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3 в центрально-симметричном температурном поле, было увеличение объема материала в процессе перехода из жидкой фазы в твердую. Причинами расширения материала при кристаллизации могут быть: 1) формирование большого количества макро- или микродефектов типа пор, трещин, увеличивающих суммарный удельный объем слитка; 2) увеличение объема сплава за счет большого количества химически обусловленных вакансий при легировании оксидом металла большей валентности; 3) плотность кристаллизующейся фазы меньше плотности расплава, что встречается при доминировании направленных химических связей.

Проанализированная по исследованным шлифам концентрация объемных дефектов, которые могут внести вклад в увеличение объема слитка при кристаллизации (в основном микротрещин), во всех полученных слитках с усадочными и выступающими конусами существенно не различалась. Поэтому объемные макро- и микродефекты не могут быть причиной различия в поведении сплавов, кристаллизующихся с усадочными и выступающими конусами. Измерения плотности твердого материала, тем более расплава, при столь высоких температурах оказались невозможными. Однако форма поверхности слитка содержит информацию об отношении плотностей жидкой и твердой фаз [70, 40]. При этом получение точных значений затруднено большими погрешностями, обусловленными влиянием поверхностного натяжения на границах ванны расплава и отсутствием данных об изменении формы дна ванны расплава при кристаллизации. Поэтому была разработана методика приблизительной оценки отношения удельных объемов расплава и твердой фазы при температуре кристаллизации по форме поверхности слитков [41, 46, 71].

Из диаграммы состояния ограничивающей системы Er_2O_3 — Y_2O_3 видно, что оксиды иттрия и эрбия образуют непрерывную область взаимной

растворимости [72], поэтому следует ожидать плавного изменения свойств таких сплавов при постепенном изменении концентрации компонентов. Общий вид поверхности слитков приведен на рис. 3.18. Следует отметить, что, согласно рис. 3.18, наибольшую склонность к образованию выступающего конуса проявляет чистый оксид иттрия. Для чистого оксида эрбия характерно отсутствие изменений удельного объема при кристаллизации, тогда как для промежуточных сплавов размеры выступающего конуса на поверхности слитков имеют промежуточную величину.

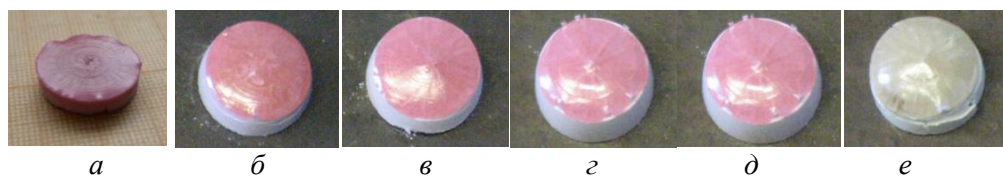


Рис. 3.18. Общий вид поверхностей слитков системы $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$:
 a — 100 % Er_2O_3 ; b — 70 % Er_2O_3 — 30 % Y_2O_3 ; $в$ — 60 % Er_2O_3 — 40 % Y_2O_3 ;
 $г$ — 40 % Er_2O_3 — 60 % Y_2O_3 ; $д$ — 30 % Er_2O_3 — 70 % Y_2O_3 ; e — 100 % Y_2O_3

В разделе 3.3.3 приведены результаты исследования пористости слитков Y_2O_3 [49]. Открытая пористость в плавленых слитках отсутствовала, закрытая составила от 2 до 2,5 %. С исключением дополнительного объема слитка, обусловленного его пористостью, увеличение удельного объема Y_2O_3 при кристаллизации составило ~ 2 %.

Как показано в разделе 3.4.1, доминирование направленной химической связи для веществ, расширяющихся при кристаллизации, является необходимым условием для формирования «рыхлой» кристаллической структуры. Поэтому можно утверждать, что гексагональная фаза Н, которая формируется при фазовом переходе из жидкого состояния в твердое, сплавов системы $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ представляет собой структуру с доминирующими направленными химическими связями. Для рассматриваемых материалов такими связями могут быть ковалентные или ковалентно-металлические связи.

В оксидах иттрия и эрбия при температурах около 2300 °С при нагреве происходит фазовый переход из кубической С-фазы в гексагональную Н-фазу, при этом происходит увеличение удельного объема [72]. В свете полученных данных о расширении оксидов иттрия, РЗЭ и их сплавов при кристаллизации такой переход можно связать с изменением доминирующего ионного типа химических связей на направленный тип химических связей [73] (ковалентный или ковалентно-металлический). Естественно, обратный переход в процессе охлаждения связан с перестройкой кристаллической решетки, обусловленной переходом к доминирующему ионному типу химической связи, характерному для С-фазы.

Следует также отметить, что при нагреве керамики из Er_2O_3 локализованными источниками концентрированной световой энергии на поверхности образца присутствует четко выраженная граница увеличения отражательной способности при температуре, близкой к температуре фазового перехода (более 2000 °С) (рис. 3.19).

Геометрия изотермы обусловлена неточным совмещением границ фокальных зон от трех излучателей света. При изменении мощности светового потока размеры области поверхности, ограничиваемой изотермой, обратимо изменяются без изменения структуры поверхности. Такое скачкообразное увеличение отражательной способности материала при температуре фазового перехода может служить косвенным признаком появления металлической проводимости материала.

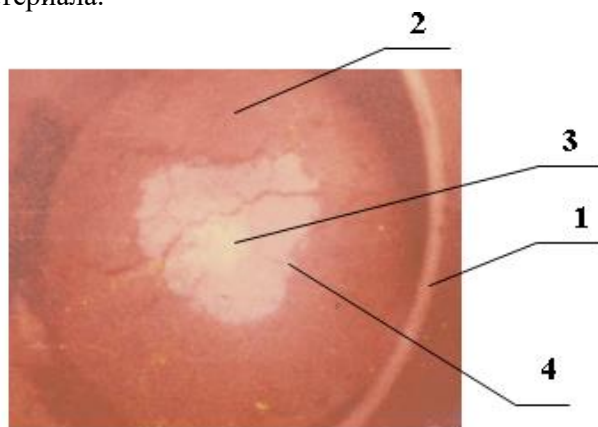


Рис. 3.19. Поверхность таблетки Er_2O_3 , нагреваемой в трехламповой оптической печи в расфокусированном положении:

1 — стенка тигля; 2 — таблетка Er_2O_3 ; 3 — зона начала плавления; 4 — изотерма фазового перехода (граница изменения отражательной способности)

Известно, что характер химической связи зависит от температуры и давления, например, степень ионности такого традиционно ионного соединения, как NaCl , с повышением температуры уменьшается [74]. Таким образом, разумно допустить, что при нагреве рассматриваемых сплавов также происходит уменьшение доли ионной связи и при достижении определенной температуры направленность (ковалентная или ковалентно-металлическая составляющая) химической связи становится доминирующей настолько, что может вызвать перестройку кристаллической решетки в энергетически более выгодную структуру в соответствии с пространственной направленностью таких связей. В частных случаях такие структуры могут быть меньшей плотности, чем плотность неупорядоченного (расплавленного) вещества. Тогда при установлении дальнего порядка при кристаллизации удельный объем вещества должен увеличиваться, что имеет место для Y_2O_3 и его сплавов с Er_2O_3 . Для случая чистого Er_2O_3 имеет место неизменность удельного объема при кристаллизации.

На рисунке 3.20 представлены диаграммы высокотемпературных областей ограничивающих систем Er_2O_3 — ZrO_2 [75, 76] и ZrO_2 — Y_2O_3 [77].

При охлаждении доэвтектических составов расплавов ограничивающих систем (рис. 3.20, а) происходит первичная кристаллизация Н-фазы. При этом происходит увеличение удельного объема материала.

В тройной системе ZrO_2 — Er_2O_3 — Y_2O_3 (рис. 3.17) первичной кристаллизации фазы Н соответствует область I, с переходом $\langle \text{H} \rangle \rightarrow \langle \text{C} \rangle$ при последующем охлаждении. При охлаждении расплава состава 85 % Er_2O_3 — 15 %

ZrO₂ (рис. 3.20, *a*) первоначально кристаллизуется также Н-фаза с последующим переходом $\langle H \rangle \rightarrow \langle H + C \rangle$, что при кристаллизации тройной системы соответствует области II (рис. 3.17). Пример кристаллизации слитка состава 85 % Er₂O₃ — 15 % ZrO₂ приведен на рис. 3.15, *д, е, ж, з*.

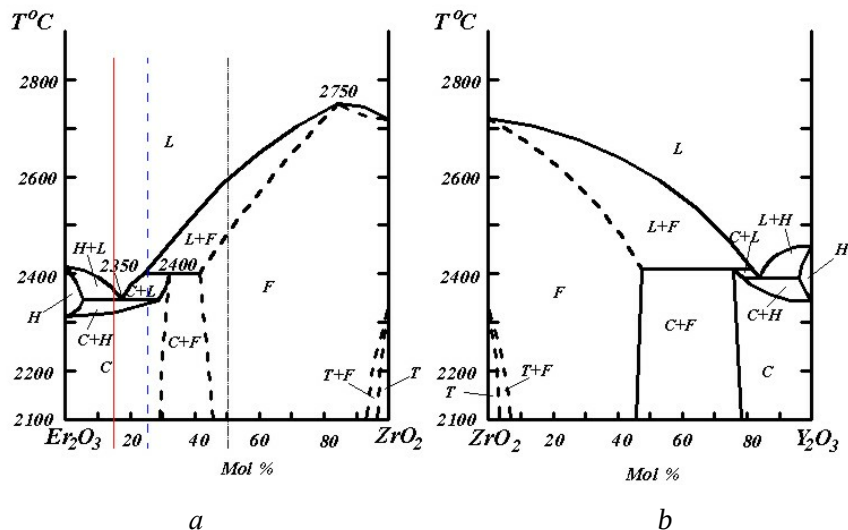


Рис. 3.20. Диаграммы состояния ограничивающих систем:
a — Er₂O₃ — ZrO₂ [75, 76]; *b* — ZrO₂ — Y₂O₃ [77]. Обозначения:
 — 85 % Er₂O₃ — 15 % ZrO₂;
 — 75 % Er₂O₃ — 25 % ZrO₂;
 — 50 % Er₂O₃ — 50 % ZrO₂

Таким образом, при кристаллизации сплавов тройной системы ZrO₂ — Y₂O₃ — Er₂O₃, попадающих в области составов I и II, объем затвердевающего вещества при температурах, близких к температуре кристаллизации, больше, чем удельный объем расплава, и на поверхности слитков должны формироваться выступающие конусы.

В области первичной кристаллизации С-фазы с последующим переходом $\langle C \rangle \rightarrow \langle C + H \rangle$ (область составов III, рис. 3.17) на поверхности слитков первоначально формируется усадочный конус, затем при понижении температуры слитки взрывоподобно разрываются на части. Пример кристаллизации такого заэвтектического состава в ограничивающей системе Er₂O₃ — ZrO₂ (рис. 3.20) приведен на рис. 3.16. Взрывоподобное разрушение слитков составов, попадающих в область первичной кристаллизации С-фазы (рис. 3.16), объясняется тем, что удельный объем Н-фазы больше удельного объема С-фазы, поэтому выделение Н-фазы при температуре перитектического превращения приводит к возникновению дополнительных напряжений и слитки разрываются на части. Формирование усадочных конусов в центре таких слитков (за пределами области влияния сил поверхностного натяжения) подтверждает то, что удельный объем С-фазы меньше удельного объема расплава. Обломок разорванного слитка состава 25 % Er₂O₃ — 25 % ZrO₂ приведен на рис. 3.16, *ж*.

В областях составов IV — область однофазной кристаллизации С-фазы, V — область первичной кристаллизации F-фазы с последующим переходом $\langle F \rangle \rightarrow \langle F + C \rangle$ и VI — область однофазной кристаллизации F-фазы, удельный объем затвердевающей твердой фазы меньше удельного объема расплава. Поэтому в этих областях концентраций на поверхностях слитков формируются усадочные конусы.

Следует отметить, что в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$ в области составов VII при температурах ниже 2000 °С существуют эвтектидные превращения $\langle F \rangle \rightarrow \langle F \rangle + \delta (\delta')$ или $\langle F \rangle + \langle C \rangle \rightarrow \langle F \rangle + \delta (\delta')$. Промежуточные фазы соответствуют химическим соединениям $Zr_3Y_4(Er_4)O_{12}$ (δ -фаза) или $Zr_2Er_5O_{11}$ (δ' -фаза) для двойных граничных систем $Er_2O_3 - ZrO_2$ и $ZrO_2 - Y_2O_3$ (рис. 2.15, а и з, глава 2). Удельный объем фаз δ или δ' больше, чем удельный объем окружающей фазы F. Поэтому выделение фаз δ или δ' также приводит к появлению дополнительных напряжений внутри матричной фазы F и слитки сплавов таких составов также могут разрушаться при охлаждении ниже 2000 °С. Следует отметить, что такое разрушение возможно, но необязательно.

В то же время при кристаллизации сплавов с высокой концентрацией ZrO_2 в области первичной кристаллизации флюоритоподобной F-фазы на поверхности слитков формируются усадочные конусы. Удельный объем твердой фазы сплавов такого состава меньше удельного объема расплава. Пример кристаллизации такого состава 50 % $Er_2O_3 - 50$ % ZrO_2 приведен на рис. 3.14, д, е, ж, з.

Аналогичные особенности характерны для кристаллизации сплавов системы $ZrO_2 - Y_2O_3$.

На рисунке 3.21 представлена схема оценки отношения удельных объемов жидкой и закристаллизованной фазы высокотемпературных оксидов. В табл. 3.3 приведены отношения удельных объемов фаз в системах $Er_2O_3 - Y_2O_3$ и $Zr_2O_3 - Er_2O_3$.

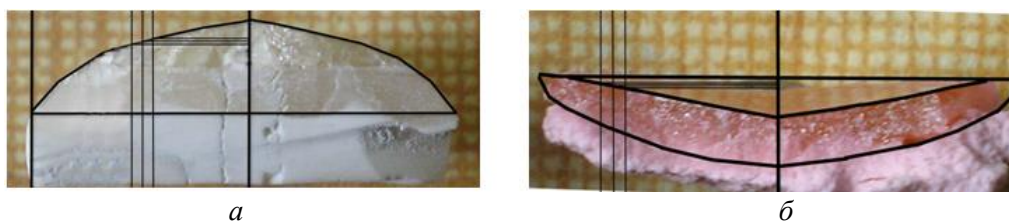


Рис. 3.21. Схема оценки отношения удельных объемов жидкой и твердой фаз:
а — для 100 % Y_2O_3 ; б — для 50 % $ZrO_2 - 50$ % Er_2O_3

Таблица 3.3

Отношения удельных объемов при кристаллизации двойных сплавов
в системах $Er_2O_3 - Y_2O_3$ и $Zr_2O_3 - Er_2O_3$

Содержание Y_2O_3 (мол. %) в сплаве $Er_2O_3 - Y_2O_3$	100	80	60	40	20	0
Отношение уд. объемов $V_{ж.} / V_{тв.}$	0,89	0,84	0,9	0,94	0,97	1
Плотность расплава ρ , г/см ³	5,46	—	—	—	—	8,48
Содержание Zr_2O_3 (мол. %) в сплаве $Zr_2O_3 - Er_2O_3$	—	—	50	15	10	0
Отношение уд. объемов $V_{ж.} / V_{тв.}$	—	—	1,25	0,97	0,98	1

При кристаллизации в центрально-симметричном температурном поле сплавов двойных ограничивающих систем $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ наблюдаются следующие особенности.

1. При кристаллизации чистого оксида эрбия изменение удельного объема в пределах точности эксперимента не обнаружено, для оксида иттрия характерно образование выступающего конуса (рис. 3.17, в, таблицы 3.2 и 3.3).

2. «Аномальная» форма поверхности формируется во всех сплавах двойной системы $\text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ (рис. 3.17, в). Причем отношение объема жидкой и твердой фаз сплава изменяется от 0,89 (100 % Y_2O_3) до 1 (100 % Er_2O_3), (рис. 3.17, б, таблицы 3.2 и 3.3).

3. «Аномальная» форма поверхности формируется также при кристаллизации доэвтектических сплавов в двойных ограничивающих системах $(\text{ZrO}_2)_x - (\text{Er}_2\text{O}_3)_{1-x} [(\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}]$. Для этих составов первоначально кристаллизуется гексагональная Н-фаза сплавов и при охлаждении до эвтектической температуры начинает выделяться кубическая С-фаза.

При кристаллизации в центрально-симметричном температурном поле наблюдаются следующие особенности сплавов $\text{ZrO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$.

1. Для заэвтектических составов сплавов ограничивающих систем в процессе кристаллизации в центральной зоне слитка начинает формироваться усадочный конус и при последующем охлаждении образец разрывается на части. Для этих составов первоначально кристаллизуется кубическая С-фаза сплавов $(\text{ZrO}_2)_x - (\text{Er}_2\text{O}_3)_{1-x} [(\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}]$ и при охлаждении до эвтектической температуры начинает выделяться гексагональная Н-фаза.

2. Кристаллизация сплавов $(\text{ZrO}_2)_x - (\text{Er}_2\text{O}_3)_{1-x} [(\text{Y}_2\text{O}_3)_{1-x}]$ составов, лежащих за пределами концентрационной области совместного существования гексагональной (Н) и кубической (С) фаз (содержание ZrO_2 больше 30 %), проходит с формированием «нормального» усадочного конуса на поверхности без разрушения слитка.

3. Концентрация объемных дефектов, которые могут внести вклад в увеличение объема слитка при кристаллизации (в основном микротрещин), проанализированная по исследованным шлифам, во всех полученных слитках существенно не различалась.

Особенности, наблюдаемые при кристаллизации сплавов тройной системы $\text{ZrO}_2 - \text{Er}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$: 1) выступающий конус формируется на поверхности слитков составов, лежащих в области первичной кристаллизации Н-фазы (области I и II, рис. 3.17); 2) для сплавов, лежащих в области первичной кристаллизации С-фазы с последующим переходом $\langle \text{C} \rangle \rightarrow \langle \text{C} \rangle + \langle \text{H} \rangle$ (область III, рис. 3.17), на поверхности слитков начинает формироваться усадочный конус и затем слиток взрывоподобно разрушается; 3) сплавы с большей концентрацией ZrO_2 , лежащие за пределами области инконгруэнтных превращений (области IV, V, VI, рис. 3.17), кристаллизуются с образованием усадочного конуса на поверхности слитков, но некоторые слитки промежуточных составов, лежащих в области эвтектоидных реакций образования низкотемпературных фаз (область VII, рис. 3.17), разрушаются в процессе охлаждения. Разрушение носит вероятностный (необязательный) характер.

Интересно отметить, что в пределах точности эксперимента чистый диоксид эрбия (100 % Er_2O_3) при кристаллизации не изменяет своего удельного объема (рис. 3.15, а-г). Поскольку в процессе кристаллизации при уменьшении средней

амплитуды теплового колебания ионов вблизи узлов кристаллической решетки удельный объем вещества должен уменьшаться, такое поведение также свидетельствует о доминирующем влиянии направленных химических связей.

Кроме того, при введении в такие сплавы небольшого количества ZrO_2 , не вызывающего изменение кристаллической структуры Н-фазы, возможен другой механизм, приводящий к дополнительному увеличению удельного объема при кристаллизации [41, 78]. При получении сплавов $Er_2O_3 - ZrO_2$ ($Y_2O_3 - ZrO_2$) происходит замещение ионов Er^{3+} (Y^{3+}) на ионы Zr^{4+} . Однако для сохранения электронейтральности кристаллической фазы на каждые два иона Zr^{4+} в решетку должен быть внедрен один дополнительный ион O^{2-} [79, 80], что может приводить к соответствующему увеличению удельного объема и появлению значительных расширяющих напряжений, либо (что энергетически более вероятно) дополнительные ионы O^{2-} будут размещаться в узлах подрешетки кислорода Н-фазы, приводя к появлению вакансий в подрешетке металла, что тем более должно привести к некоторому увеличению удельного объема сплава [41]. Влиянием такого механизма можно объяснить появление небольших выступающих конусов на поверхности слитков сплава $Er_2O_3 - ZrO_2$ доэвтектических составов.

По аналогии с рассмотренным выше фазовым переходом $\langle C \rangle \rightleftharpoons \langle H \rangle$ в сплавах системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$ можно ожидать, что высокотемпературные фазовые переходы такого типа существуют во многих других оксидах РЗЭ и их сплавах и также вызваны изменением характера доминирующей химической связи с преимущественно ионного на преимущественно ковалентный или ковалентно-металлический. Однако удельный объем Н-фазы таких закристаллизованных сплавов не обязательно будет больше удельного объема жидкого расплава, так как наличие такого эффекта является лишь предельным случаем. Поэтому увеличение удельного объема следует ожидать при кристаллизации оксидов РЗЭ, наиболее близких по своим физико-химическим свойствам и электронной структуре к Y_2O_3 . К таким материалам можно отнести оксиды тяжелых лантаноидов Ho_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 и их сплавы между собой, с Er_2O_3 и Y_2O_3 [47, 49]. Добавление в такие сплавы оксидов четырехвалентных элементов ZrO_2 или HfO_2 в количествах, не изменяющих кристаллическую структуру Н-фазы, также должно приводить к дополнительному увеличению удельного объема сплава из-за образования химически обусловленных вакансий в подрешетке металла. При исследовании изменения удельного объема рассматриваемых оксидов и их сплавов не следует также забывать о необходимости проведения процесса кристаллизации с небольшими скоростями, для того чтобы растворенный кислород успевал удаляться через открытую поверхность ванны расплава и не вносил погрешностей в результаты измерений [49, 81, 82].

3.6. Анализ возможных механизмов изменения характера химической связи в тугоплавких оксидах

Увеличение удельного объема при кристаллизации характерно для соединений с направленным типом химической связи. Подобного эффекта для каких-либо соединений с преимущественно ионным типом химической связи до сих пор не наблюдалось.

В процессе кристаллизации энергия колебаний частиц вещества (атомов, ионов, молекул) понижается, естественно, должно уменьшаться и среднее расстояние между этими частицами. Объяснить расширение вещества при затвердевании возможно лишь предположением о доминировании направленности в процессе упорядочения, когда средняя плотность вещества в кристаллической решетке концентрируется вдоль определенных направлений, т. е. когда при уменьшении среднего расстояния между частицами в направлениях их взаимодействия сохраняется возможность существования «пустот» в других направлениях (областях) кристаллической решетки.

Поэтому для объяснения наблюдаемого увеличения удельного объема некоторых сплавов при кристаллизации приходится допустить, что в области температур ниже температуры кристаллизации в этих сплавах имеет место доминирующий направленный характер химической связи. Таким образом, в таких сплавах при некоторых температурах преимущественно ионный характер химической связи должен переходить в преимущественно ковалентную связь.

При нагреве согласно фазовым превращениям в оксидах РЗЭ (глава 2, рис. 2.1): превращения $\langle C \rangle \rightarrow \langle B \rangle \rightarrow \langle A \rangle$ протекают с уменьшением удельного объема; превращения $\langle A \rangle \rightarrow \langle H \rangle \rightarrow \langle X \rangle$, $\langle B \rangle \rightarrow \langle H \rangle \rightarrow \langle X \rangle$ и $\langle C \rangle \rightarrow \langle H \rangle \rightarrow \langle X \rangle$ протекают с увеличением удельного объема; превращения $\langle A \rangle \rightarrow \langle H \rangle$, $\langle C \rangle \rightarrow \langle H \rangle$, $\langle B \rangle \rightarrow \langle H \rangle$ на термограммах сопровождаются значительным термическим эффектом, что свидетельствует о значительной перестройке решетки; превращения $\langle B \rangle \rightarrow \langle H \rangle$ и $\langle C \rangle \rightarrow \langle H \rangle$ сопровождаются гистерезисом и областью сосуществования двух фаз в интервале температур до 100 °С.

Как известно, четкой границы между ионной и ковалентной химическими связями не существует. Более того, характер химической связи зависит не только от электронной структуры атомов, образующих соединение, но и от температуры, давления, характера окружающей среды. Соответствующие приближения используются для расчета электронной структуры методами квантовой химии как крайние случаи, дающие лучшие приближения для тех или иных веществ. Однако при относительно низких температурах сплавы оксидов Zr, Y, и Er как раз и относятся к таким крайним случаям и степень ионности их сплавов, определенная по методу Полинга, выше, чем степень ионности такого химического соединения, как NaCl (см. раздел 3.4.2.). Но из литературы известно, что с повышением температуры для NaCl электронная плотность смещается «в мостики» между атомами, т. е. химическая связь становится более ковалентной.

3.6.1. Модель изменения доминирующего типа химической связи

Можно допустить, что в случае рассматриваемых оксидов Y и Er и их сплавов, а также доэвтектических сплавов с оксидом Zr может иметь место постепенное уменьшение доли ионной и увеличение доли ковалентной химических связей. При достижении определенной температуры ковалентная связь становится доминирующей настолько, что может вызвать перестройку кристаллической решетки в структуру, энергетически более выгодную, в соответствии с пространственной направленностью таких связей. В частных случаях такие структуры могут иметь меньшую плотность, чем плотность неупорядоченного (расплавленного) вещества (для Y_2O_3 и Er_2O_3 это

гексагональная Н-фаза). В этом случае при установлении дальнего порядка при кристаллизации удельный объем вещества должен увеличиваться.

Известно, что в оксидах циркония, иттрия, РЗЭ и их сплавах с увеличением температуры резко увеличивается электропроводность, основными составляющими которой являются ионная и полупроводниковая электронная проводимость. Если допустить возможность перехода из полупроводникового состояния в металлическое при определенной температуре, то такой переход будет сопровождаться резким изменением характера взаимодействия внешних электронов с решеткой (делокализация внешних электронов) и усилением ковалентной составляющей химической связи. Что также может привести к изменениям структуры и увеличению удельного объема твердой фазы. Косвенным подтверждением такой модели является существование изотермы, соответствующей резкому увеличению отражательной способности вещества (рис. 3.21), что характерно для металлического типа проводимости. Альтернативным объяснением изменения оптических свойств при нагреве могло бы служить изменение валентности эрбия с частичной потерей кислорода. Однако как удаление кислорода из решетки оксида эрбия, так и возврат его обратно являются диффузионными процессами. Фазы оксида эрбия с дефектностью в подрешетке кислорода закалкой не фиксируются, что предполагает изменения типа проводимости материала. Вакансии в подрешетке кислорода служат электронными ловушками, что должно приводить к уменьшению (почернению), но никак не к увеличению отражательной способности вещества.

3.6.2. Модель формирования химически индуцированных вакансий

Кристаллическая структура Н-фазы имеет увеличенный удельный объем из-за доминирования ковалентной составляющей химической связи при высоких температурах. Для сплавов оксидов эрбия и иттрия с оксидом циркония появляется дополнительный фактор увеличения удельного объема. В связи с более высокой валентностью циркония добавление в кристаллическую решетку Er_2O_3 оксида циркония (ZrO_2) из-за необходимости сохранения электронейтральности кристалла неизбежно должно приводить к появлению дополнительных вакансий в подрешетке металла. Каждые шесть ионов Zr^{4+} , замещающие ионы Y^{3+} (Er^{3+}) в решетке Н-фазы, приведут к появлению двух дополнительных вакансий в подрешетке металла. При фиксированном количестве ионов металла это эквивалентно достраиванию кристаллической структуры Н-фазы на три иона O^{2-} , что соответствует одной дополнительной элементарной ячейке. В связи с тем, что объем кристаллической структуры Н-фазы, приходящийся на один ион кислорода, больше объема, приходящегося на один ион кислорода в кубической решетке оксида циркония, объем Н-фазы, легированной ZrO_2 , больше суммы объемов Н-фазы Er_2O_3 и F-фазы ZrO_2 , закристаллизованных по отдельности. Схема увеличения объема показана на рис. 3.22.

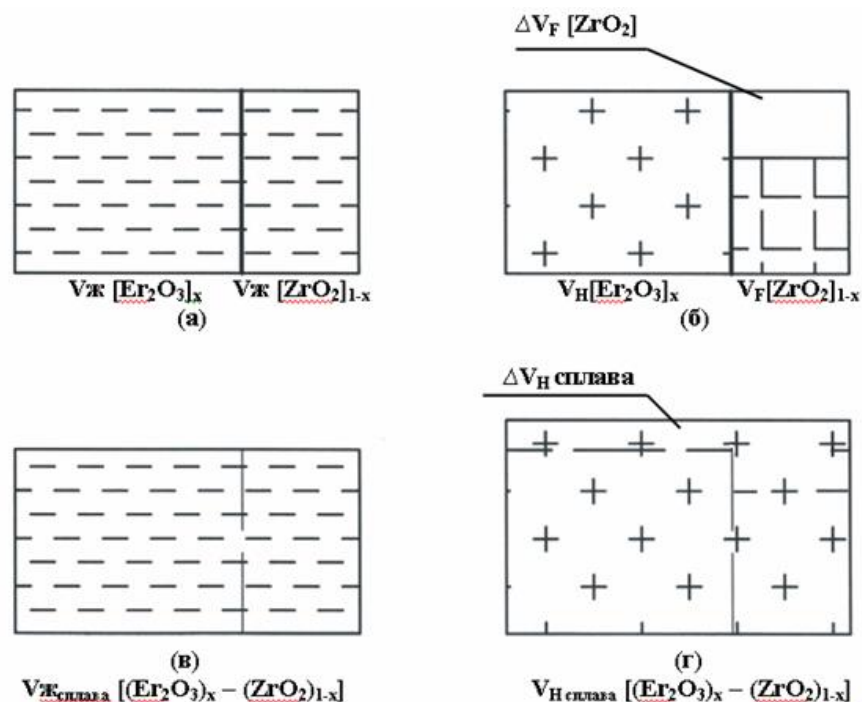


Рис. 3.22. Схема изменения объема при совместной и раздельной кристаллизации компонентов сплава $(\text{Er}_2\text{O}_3)_x - (\text{ZrO}_2)_{1-x}$:
 а — схема объема расплавов изолированных компонентов сплава;
 б — схема объемов раздельно закристаллизованных компонентов сплава;
 в — схема объема совместного расплава компонентов; г — схема объема закристаллизованного сплава: $\Delta V_{\text{н}} [\text{Er}_2\text{O}_3]$ — усадка при кристаллизации оксида эрбия; $\Delta V_{\text{ф}} [\text{ZrO}_2]$ — усадка при кристаллизации диоксида циркония; $\Delta V_{\text{н, сплава}}$ — приращение объема сплава

3.6.3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по изменению удельного объема при кристаллизации сплавов $(\text{ZrO}_2)_x - (\text{Er}_2\text{O}_3)_{1-x}$

Используя данные рентгеновских исследований по объемам элементарных ячеек высокотемпературных фаз оксидов эрбия и циркония, можно провести оценку возможного приращения удельного объема Н-фазы Er_2O_3 при растворении в ней ZrO_2 (см. табл. 3.3). Такое увеличение удельного объема за счет появления дополнительных вакансий при содержании ZrO_2 15 % составит $\Delta V / V \sim 2,8 \%$, при содержании ZrO_2 10 % — $\Delta V / V \sim 1,9 \%$, или отношения удельных объемов жидкой и твердой фаз $V_{\text{ж.}} / V_{\text{тв.}} = 0,972$ для сплава, содержащего 15 % ZrO_2 , и $V_{\text{ж.}} / V_{\text{тв.}} = 0,981$ для сплава, содержащего 10 % ZrO_2 . Соответствующие значения из табл. 3.3: $V_{\text{ж.}} / V_{\text{тв.}} = 0,97$ для сплава, содержащего 15 % ZrO_2 , и $V_{\text{ж.}} / V_{\text{тв.}} = 0,98$ для сплава, содержащего 10 % ZrO_2 . Совпадение с расчетными данными просто удивительное, если учитывать большую погрешность предложенного метода оценки изменения удельного объема при кристаллизации.

Таким образом, поскольку приращение ΔV добавляется к нулевому изменению удельного объема Н-фазы Er_2O_3 , то результирующее изменение объема сплава при затвердевании будет больше 0 и при кристаллизации в радиально-симметричном температурном поле на поверхности слитка должен формироваться выступающий конус.

3.6.4. Модели процессов, приводящих к положительным значениям объемного эффекта кристаллизации

1. Формирование большого количества макро- или микродефектов типа пор, трещин, увеличивающих суммарный удельный объем слитка.

2. Влияние фазовых переходов, расположенных ниже температуры кристаллизации, при сохранении пластичности материала.

3. Плотность кристаллизующейся фазы меньше плотности расплава, что встречается при доминировании направленных химических связей. Для этого необходимо изменение характера химической связи рассматриваемых сплавов с преимущественно ионного на преимущественно ковалентный.

4. Увеличение объема сплава за счет большого количества химически обусловленных вакансий при легировании оксидом металла большей валентности.

Выводы

Разработаны методики получения плавленных слитков оксидов РЗЭ методом заплавления предворительно сформированных тиглей и методом наплавления постаментов в фокальной зоне ОП (на основе метода Вернейля). С использованием разработанных методик получены плотные образцы оксидов иттрия, РЗЭ и их сплавов, которые могут быть использованы при изучении диаграмм состояния тройных систем, электропроводности, а также при отработке методов получения структурированных ионных проводников на основе сплавов оксидов РЗЭ.

На основе изучения особенностей кристаллизации оксида алюминия проанализированы особенности кристаллизации вязких оксидов в фокальной зоне ОП. Получены непосредственные доказательства растворения кислорода при плавлении Al_2O_3 в окислительной атмосфере и его выброса при кристаллизации. Количество растворенного кислорода составляет не менее $8 \cdot 10^{-6}$ г на 1 г оксида алюминия, причем величина выброса кислорода сравнима с аналогичным эффектом для оксидов РЗЭ.

Подтверждено увеличение удельного объема Y_2O_3 при кристаллизации с учетом объема образующейся пористости. Удельный объем оксида лютеция уменьшается, а удельные объемы оксидов Er, Ho, Tm и Yb не изменяются при кристаллизации в пределах ошибки эксперимента.

Обнаружено явление увеличения удельного объема при кристаллизации некоторых сплавов в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Er}_2\text{O}_3$. Причем при комнатной температуре такие сплавы являются соединениями с доминирующим ионным типом химической связи. Предложены две модели увеличения удельного объема при кристаллизации оксидов иттрия, РЗЭ, их сплавов между собой и с оксидами четырехвалентных металлов, ZrO_2 и HfO_2 . Это модель изменения доминирующего типа химической связи с преимущественно ионного на

преимущественно ковалентный или ковалентно-металлический и модель достраивания подрешетки кислорода с формированием химически индуцированных вакансий в подрешетке металла.

В связи с тем что увеличение удельного объема при кристаллизации характерно для соединений с направленным типом химической связи, можно утверждать, что Н-фаза в сплавах системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$ представляет собой кристаллическую структуру с направленным (доминирующим ковалентным или ковалентно-металлическим) типом химической связи. Таким образом, фазовый переход из кубической С-фазы в гексагональную Н-фазу, сопровождающийся увеличением удельного объема, является фазовым переходом первого рода, при котором происходит изменение характера химической связи с доминирующего ионного на доминирующий ковалентный или ковалентно-металлический.

Косвенным подтверждением возможного проявления ковалентно-металлического характера химической связи может служить резкое увеличение отражательной способности поверхности образцов при температурах вблизи фазового перехода.

Показано, что оксиды тяжелых лантаноидов Ho_2O_3 , Tm_2O_3 и Yb_2O_3 , имеющие физико-химические свойства и электронную структуру, подобные Y_2O_3 , так же как и Er_2O_3 , демонстрируют аномальное поведение при кристаллизации, т. е. не изменяют своего объема при кристаллизации.

Литература

1. Noguchi T., Mizuno M. Phase Changes in Solids Measured with a Solar Furnace $ZrO_2 - TiO_2$ System // Solar Energy. 1967. Vol. 11, No. 1. P. 56–61.
2. Noguchi T., Kozuka T. Heating Curves of Solids Obtained by a Solar Furnace // Solar Energy. 1966. Vol. 10, No. 4. P. 203–206.
3. Методики определения температур фазовых переходов с использованием солнечного нагрева / А. В. Шевченко и др. // Порошковая металлургия. 1986. № 1. С. 91–94.
4. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. The liquidus curve in the system $Al_2O_3 - Ga_2O_3$ Had Been Measured in Solar Furnace // J. Ceram. Soc. Japan. 1975. Vol. 83, No. 986. P. 175–177.
5. Ногучи Т. Исследование высокотемпературных фаз в солнечной печи // Гелиотехника. 1972. № 2. С. 17–28 = Noguchi T. NY; London, 1968. № 2. P. 235–262.
6. Андриевская Е. Р., Фролов А. А., Рагуля А. В. Физико-химические и электрофизические свойства фаз в системах гафнат (цирконат) кальция — окись иттрия // Физическое материаловедение и физико-химические основы создания новых материалов. Киев: ИПМ, 1989. С. 124–129.
7. Дубок В. А., Фролов А. А., Андриевская Е. Р. Электросопротивление твердых растворов в системах $HfO_2 - Y_2O_3 - CaO$ и $ZrO_2 - Y_2O_3 - CaO$ при высоких температурах // Современные проблемы физического материаловедения. Киев: ИПМ АН УССР, 1990. С. 70–76.
8. Characterization and Properties Phases in the $HfO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3$ Ternary System / E. R. Andrievskaya et al. // 5-th International School “Phase Diagrams in Materials Science” JSP DMS’96 (Katsyvely, Crimea, Ukraine, September, 1996). P. 14–15

9. Фролов А. А., Андриевская Е. Р., Сартинская Л. Л. Особенности физико-химического воздействия концентрированного светового излучения оптической печи и их использование для решения практических задач материаловедения // Современное материаловедение. Достижения и проблемы: тез. докл. Междунар. конф. MMS — 2005 (Киев, Украина, 26–30 сентября 2005 г.). С. 174–175.
10. Андриевская Е. Р. Фазовые равновесия в тройных системах оксидов циркония и гафния с оксидами РЗЭ и иттрия: дис. ... д-ра хим. наук. Киев, 2002. 680 с.
11. Андриевская Е. Р., Смирнов В. П., Фролов А. А. Формирование нанокристаллических структур и фазовые соотношения в системах с оксидами циркония, иттрия и эрбия // II Всероссийская конференция по наноматериалам: сб. тез. Новосибирск, 2007. С. 93.
12. Kingery W. D. Surface Tension of Some Oxides and Their Temperature Coefficients // J. Am. Ceram. Soc. 1959. Vol. 42, No. 1. P. 6–10.
13. Kirshenbaum A. D., Cahill J. A. The Density of Liquid Aluminum Oxide // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. Vol. 14. P. 283–287.
14. Маурах М. А., Митин Б. С., Ройтберн М. В. Бесконтактное измерение плотности и поверхностного натяжения жидких оксидов при высоких температурах // Заводская лаборатория. 1967. Т. 33, № 8. С. 984–985.
15. Некоторые свойства жидкой окиси алюминия / Ю. В. Зубарев и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1969. Т. 5, № 9. С. 1563–1565.
16. Tyrolerova P., Lu W.-K. Volume Change on Freezing of Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. 1969. Vol. 52, No. 2. P. 77–79.
17. Митин Б. С., Нагибин Ю. А. Плотность жидкой окиси алюминия // Русский журнал физической химии. 1970. Т. 44. С. 1325–1326.
18. Rasmussen J. J., Nelson R. P. Surface Tension and Density of molten Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54, No. 8. P. 398–401.
19. Елютин А. Д., Митин Б. С., Нагибин Ю. А. Свойства жидкой окиси алюминия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1972. Т. 8, № 5. С. 477–480.
20. Shpil'rain E. E., Yakimovich R. A., Tsitsarkin A. F. Experimental study of density of liquid alumina up to 2750 °C // High Temperatures — High Pressures. 1973. Vol. 5. P. 191–198.
21. Granier B., Heurtault S. Méthode mesure de la densité de réfractaires liquids. Application à l'alumine et à l'oxyde d'yttrium // Rev. Int. Haytes Tempér. Réfract. Fr. 1983. Vol. 20. P. 61–67.
22. Surface Tensions and Densities of Molten Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_5 and Nb_2O_5 / N. Ikemiya et al. // ISIJ International. 1993. Vol. 33, No. 1. P. 156–165.
23. Stankus S. V., Tyagelsky P. V. Thermal Properties of Al_2O_3 in the Melting Region // Int. J. Thermophys. 1994. Vol. 15, No. 2. P. 309–316.
24. Density of Superheated and Undercooled Liquid Alumina by a Contactless Method / B. Glorieux et al. // Int. J. Thermophys. 1999. Vol. 20, No. 4. P. 1085–1094.
25. Non-Contact Thermophysical Property Measurements of Liquid and Undercooled Alumina / P.-F. Paradis et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2004. Vol. 43. P. 1496–1500.
26. Granier B., Heurtault S. Density of Rare-Earth Sesquioxides // J. Am. Ceram. Soc. 1988. Vol. 71, No. 11. С. 466–468.

27. Schneider S. J., McDaniel C. L. Effect of Environment upon the Melting Point of Al_2O_3 // Journal of Research of the National Bureau of Standards — A. Physics and Chemistry. 1967. Vol. 71 A, No. 4. P. 317–333.
28. Effects of Oxygen and Argon Atmospheres on Pendant Drops of Aluminum Oxide Melted with Carbon Dioxide Laser Radiation / L. S. Nelson et al. // High Temp. Sci. 1973. No. 5. P. 138–154.
29. Etude par analyse thermique et par RMN très haute température de ^{27}Al de la solidification de Al_2O_3 en l'absence de nucleation hétérogène: effets de la température du liquide et de la pression partielle d'oxygène / J.-P. Coutures et al. // Rev. Int. Hautes Tempér. Réfract. Fr. 1994. Vol. 29. P. 123–142.
30. Solidification Behavior of Undercooled Liquid Aluminum Oxide / K. R. Weber et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. Vol. 78, No. 3. P. 577–582.
31. The effect of vacuum on the reflectivity of alumina ceramics under conditions of melting by concentrated laser radiation and subsequent free cooling / A. Yu. Vorob'ev et al. // High Temperature. 2007. Vol. 45, No. 6. P. 779–784.
32. Glorieux B., Millot F., Rifflet J. C. Surface Tension of Liquid Alumina from Contactless Techniques // Int. J. Thermophys. 2002. Vol. 23, No. 5. P. 1249–125.
33. Coutures G. P., Foëx M., Chaurdon M. G. Influence de la pression d'oxygène sur la température de solidification de certains oxydes des éléments de transition // C. R. Acad. Sc. Paris. 1968. Vol. 267, Série C. C-1577–C-1580.
34. Coutures J.-P., Verges R., Foëx M. Valeurs comparées des températures de solidification des différents sesquioxydes de terres rares; influence de l'atmosphère // Rev. int. Hautes Tempér. Réfract., Fr. 1975. Vol. 12, № 2. P. 181–185.
35. Coutures J.-P. Contribution à l'étude du comportement de l'oxyde cobaltique liquide en atmosphère oxydante // Rev. int. Hautes Tempér. Réfract., Fr. 1973. Vol. 10, № 1. P. 39–57.
36. Coutures J.-P., Berjoan R., Granier B. Utilisation des fours solaires pour l'étude des interactions gaz oxydes liquides // Rev. int. Hautes Tempér. Réfract., Fr. 1973. Vol. 10, № 4. P. 273–281.
37. Coutures J.-P. Interactions gaz-oxydes liquides purs ou complexes: aspects fondamentaux et appliqués // Rev. int. Hautes Tempér. Réfract., Fr. 1979. Vol. 16. P. 211–224.
38. Diamond J. J., Drago A. J. Studies of molten alumina in the arc-image furnace // Rev. int. Hautes Tempér. Réfract., Fr. 1966. Vol. 3, № 3. P. 273–279.
39. Dissolution of water vapor in SiO_2 — Al_2O_3 melts / J.-P. Coutures et al. // Rev. int. Hautes Tempér. Réfract., Fr. 1980. Vol. 17. P. 351–361.
40. О возможности использования особенностей кристаллизации в фокальной зоне оптической печи для оценки плотности расплава / А. А. Фролов и др. // Современное материаловедение. Достижения и проблемы: тез. докл. Междунар. конф. MMS — 2005 (Киев, Украина, 26–30 сентября 2005 г.). С. 848–849.
41. Frolov A., Frolov Y., Andrievskaya E. Anomalous crystallization of some alloys in refractory oxide systems based on zirconia, yttria and erbia // High Temperature Materials and Processes. 2007. Vol. 26, No. 3. P. 221–229.
42. Особенности кристаллизации высокоогнеупорных сплавов на основе оксидов циркония, иттрия, эрбия / А. А. Фролов и др. // Новые огнеупоры. 2007. № 6. С. 68–72.
43. Андриевская Е. Р., Фролов А. А., Корниенко О. А. Кристаллизация сплавов в системах с оксидами циркония, иттрия, эрбия // Сбірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВ огнеетривівімені. А. С. Бережного». Харків, 2006. № 106. С. 108–117.

44. Фролов А. А., Андриевская Е. Р. Аномальная кристаллизация некоторых сплавов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Er_2O_3$ // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: тр. 4-й Междунар. конф. МЕЕ — 2006 (Жуковка — Большая Ялта, Автономная Республика Крым, Украина, 18–22 сентября 2006 г.). С. 82.
45. Frolov A. A., Frolov Yu. A., Andrievskaya E. R. Anomalous Increase in Specific Volume upon Crystallization of Alloys in the Zirconia — Yttria — Erbium System // Journal of the European Ceramic Society. 2010. Vol. 30, Iss. 12. P. 2497–2504. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.003
46. Frolov A. A., Voinich E. V., Frolov Yu. A. Method for evaluating the change in specific volume of refractory substances during crystallization // Refractories and Industrial Ceramics. 2008. Vol. 49, Iss. 3. P. 183–188.
47. Фролов А. А., Войнич Е. В. Характерные процессы, сопровождающие выделение кислорода при кристаллизации оксида иттрия и оксидов РЗЭ иттриевой подгруппы в фокальной зоне оптической печи // Тезисы докладов Международной конференции “Highmattech” (Киев, Украина, 19–23 октября 2009 г.). С. 145.
48. Фролов А. А., Войнич Е. В., Гарбуз В. В. Некоторые особенности кристаллизации оксида алюминия в фокальной зоне оптической печи // Тезисы докладов Международной конференции “Highmattech” (Киев, Украина, 19–23 октября 2009 г.). С. 167.
49. Frolov A. A., Voynich E. V., Garbuz V. V. Peculiarities of Crystallization of Alumina, Yttria and Rare-Earth Element Oxides of Yttria Subgroup in an Optical Furnace. Manuscript was sent to JECS. 05.06.09, which ID is JECS-D-09-00520.
50. Antic B., Mitric M., Rodic D. Structure properties and magnetic susceptibility of diluted magnetic semiconductor $Y_{2-x}Ho_xO_3$ // J. Magn. Mat. 1995. Vol. 145. P. 349–356.
51. Foex M., Traverse J. P. Remarques sur les transformations cristallines présentées a haute température par les sesquioxides de terres rares // Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 3, 429–453 (1966). Diffraction data card file ASTM 1990 № 20–1412.
52. Mallet R. On the alleged expansion // Proceedings of the Royal Society of London. 1874–1875. Vol. 23. P. 209–234.
53. Thomas M. T., Ken A. D. Predicting water's phase diagram and liquid-state anomalies // Journal of Chemical Physics. 2002. Vol. 117 (11). P. 5101–5104.
54. Tanaka H. Thermodynamic anomaly and polyamorphism of water // Europhys. Lett. 2000. Vol. 50 (3). P. 340–346.
55. Лифшиц Б. Г., Крапошин В. С., Линецкий Я. Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1980. 320 с.
56. Глазов В. М., Чижевская С. Н., Глаголева Н. Н. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 244 с.
57. Радченко И. В. Структура жидких металлов // УФН. 1957. Т. 61, № 2. С. 249–276.
58. Glazov V. M., Schellicov O. D. Temperature dependence of specific volume of the silicon and germanium near phase transitions of crystal — melt // Journal of Physical Chemistry. 2000. Vol. 74, No. 7. P. 1258–1265.
59. Body-centered-cubic lattice model with many-body interactions representing the melting transition in Si // R. Sahara et al. // Journal of Chemical Physics. 1999. Vol. 110, No. 19. P. 9608–9617.
60. Иванова Р. В. Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973. 392 с.

61. Hecker S. S., Plutonium and its alloys. From atoms to microstructure // Los Alamos Science. 2000. No. 26. P. 290–335.
62. Басин А. С., Колотов Я. Л., Васьков И. А. Изменения плотности серых чугунов при медленной кристаллизации // Известия АН СССР. Сер. «Металлы». 1978. № 3. С. 71–75.
63. Закономерности изменений объема и плотности серых чугунов при первичной кристаллизации / А. С. Бунин и др.; АН СССР; Сибирское отделение; Институт теплофизики. Препринт 52–80. 1960. 51 с.
64. Clark D. L. The Chemical Complexities of Plutonium // Los Alamos Science. 2000. No. 26. P. 364–381.
65. Tanaka H. Simple view of waterlike anomalies of atomic liquids with directional bonding // Phys. Rev. 2002. Vol. 66. P. 164–202.
66. Pfann W. G. Zone melting. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc.; London; Sydney, 1966.
67. Брэшоу С. Е. Явления, наблюдаемые при плавке и кристаллизации германия // Методы получения чистых металлов: сб. переводов / под ред. В. С. Емельянова, А. И. Евстюхина. М.: ИЛ, 1957. С. 365–374.
68. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974. 848 с.
69. Savitskiĭ E. M., Terekhova V. F., Naumkin O. P. Physico-chemical properties of the rare-earth metals, scandium, and yttrium // Sov. Phys. Uspekhi. 1963. Vol. 6, No. 1. P. 123–142.
70. Frolov A. A., Frolov Y. A. Quantitative estimation problems of material crystallization volume effect under the influence of centre radial symmetry heating // Proceedings of the Fourth International Conference MEE — 2006 “Materials and Coatings for Extreme Performances: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization” (Katsiveli-town, Crimea, Ukraine, 2006 September 18–22). P. 111.
71. Frolov A. A., Voynich E. V. Estimate of Volume Crystallization Effect of High Refractory Materials with Radial Symmetry Heating // Proceedings of the International Conference “HighMatchTech 2007” (Kiev, Ukraine, 2007 October 15–19). P. 487.
72. Lopato L. M., Shevchenko A. V., Nigmanov A. V. Y_2O_3 — Er_2O_3 system // Izv. AS of USSR. Neorganic Materials. 1984. Vol. 20 (3). P. 446–448.
73. Compounds of Rare-Earth Elements: Systems with the Oxides of Elements from Groups I–III / P. A. Arsen'ev et al. M.: Nauka, 1983. 280 p.
74. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1963. 528 с.
75. Andrievskaya E. R., Lopato L. M., Shevchenko A. V. Liquidus surface of the phase diagram ZrO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3 system // Izv. RAN. Neorganic Materials. 1996. Vol. 32 (6). P. 721–726.
76. Pascual C., Duran P. Phase equilibria and ordering in the Erbium — Zirconia system // J. Mater. Sci. 1981. Vol. 16 (11). P. 3067–3076.
77. Trubelia M. F., Stubican V. S. Phase equilibria and ordering in the system Zirconia — Hafnia — Yttria // J. Am. Ceram. Soc. 1988. Vol. 71 (8). P. 662–666.
78. Фролов А. А., Андриевская Е. Р., Фролов Ю. А. Особенности высокотемпературных фазовых переходов в системе ZrO_2 — Y_2O_3 — Er_2O_3 // Тезисы докладов Международной конференции “Highmattech” (Киев, Украина, 15–19 октября 2007 г.). С. 76.

79. Паулинг Л. Природа химической связи / пер. с англ. М.: Госхимиздат, 1947. 440 с.
80. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / пер. с нем. М.: Мир, 1971. 304 с.
81. Фролов А. А., Войнич Е. В. Оценка объемного эффекта при аномальной кристаллизации оксидов редкоземельных металлов в фокальной зоне оптической печи // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: Исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: тр. 5-й Междунар. конф. МЕЕ — 2008 (Жуковка — Большая Ялта, Автономная Республика Крым, Украина, 22–26 сентября 2008 г.). С. 268.
82. Фролов А. А. Аномальная кристаллизация в оксидах редкоземельных элементов иттриевой подгруппы // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: Исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: тр. 5-й Междунар. конф. МЕЕ — 2008 (Жуковка — Большая Ялта, Автономная Республика Крым, Украина, 22–26 сентября 2008 г.). С. 317.

Глава 4

ТЕРМОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПЕНТАОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

4.1. Свойства тугоплавких оксидов — основы термостойких конструкционных керамических материалов с низким температурным коэффициентом линейного расширения

Для тугоплавких соединений, составляющих основу термостойких керамических конструкционных материалов, характерна низкая технологичность: из них трудно формовать заготовки деталей, спекать до высоких значений плотности, обрабатывать до заданных размеров. Для таких материалов важными, как правило, являются такие физико-механические характеристики, как: модули сдвига и упругости, пределы прочности, относительные удлинения и др.

В качестве конструкционных жаропрочных и коррозионно-стойких материалов обычно применяют ZrO_2 , Al_2O_3 , BeO , MgO , кварцевое стекло, кордиерит, фосфат алюминия, титанат алюминия и др. Эти простые и сложные оксиды обладают низким тепловым расширением и составляют основу для разработки термостойких керамических материалов и изделий, способных противостоять без разрушения резким циклическим перепадам температуры. Однако перечень оксидов с аномально низкими температурными коэффициентами линейного расширения (ТКЛР) весьма ограничен (кварцевое стекло, кордиерит, фосфат алюминия, титанат алюминия и некоторые другие). Поэтому актуальны разработка новых высокотемпературных материалов с низкими и отрицательными ТКЛР, а также изучение механизмов теплового расширения таких материалов. Выделяют несколько механизмов низкого, нулевого или отрицательного ТКЛР при сравнительно высоких температурах.

1. Модель Эванса объясняет отрицательный ТКЛР для ряда сегнетоэлектрических кристаллов, таких как $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, и некоторых аналогичных оксидных соединений, в которых наблюдается отрицательное тепловое расширение в широком диапазоне температур от 0 до 1000 °С [1, 2]. По этой модели уменьшение линейных размеров вещества при нагреве связано с осцилляциями атомов кислорода в цепочке связей $Me - O - Me$ вокруг оси $Me - Me$ при возрастании температуры, что приводит к повышению симметрии структурных полиэдров, уменьшению среднего расстояния между атомами $Me - Me$ и результирующему отрицательному объемному коэффициенту теплового расширения [3]. Аналогичным свойством обладают вольфраматы циркония и гафния и некоторые другие соединения [4–6].

2. Модель схлопывания пор, когда низкие, нулевые и отрицательные значения ТКЛР материалов получаются за счет уменьшения объема пор при нагреве. Такой механизм характерен, например, для сильнопористых минералов со структурой фюзита в интервале температур от 220 до 300 °С.

3. Модель схлопывания микротрещин, когда отрицательный ТКЛР обусловлен уменьшением объема микро- и наноразмерных трещин. Такой

механизм был впервые обнаружен в титанате алюминия (AlTiO_3) [7]. Аналогичным механизмом было объяснено отрицательное тепловое расширение пентаоксида ниобия [7–11], причем интервал температур, в котором наблюдается такое явление, достигает $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и зависит от технологии получения керамики [12]. В работах [8–10] сделан вывод о том, что отрицательное тепловое расширение керамических образцов пентаоксида ниобия обусловлено рекомбинацией сетки микротрещин, которая формируется в процессе охлаждения образцов. Причем в [10] делается вывод о том, что сетка микротрещин формируется по границам зерен в результате анизотропии теплового расширения по разным кристаллографическим осям. Таким образом, керамики на основе Nb_2O_5 целесообразно использовать для изготовления деталей, подвергающихся интенсивному воздействию в агрессивных средах при высоких температурах. Эти тугоплавкие оксиды, обладающие низким тепловым расширением, могут составить основу для разработки керамических материалов и изделий, обладающих сверхвысокой стойкостью к тепловым ударам в широкой области температур. Однако керамики на основе Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , полученные по традиционной керамической технологии, обладают крупнокристаллической структурой, характеризуются хрупкостью, низкими пластичностью и трещиностойкостью, высокой чувствительностью к эрозионному воздействию, что значительно ограничивает их применение [13–15].

В то же время известно, что изменение ряда физических свойств и многократное повышение износостойкости керамик, в том числе на основе Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , может быть реализовано на пути создания материала с наименьшим (микро- и нанометровым) масштабом структуры при использовании новых высокоэнергетичных способов обработки керамических материалов [13–15]. В связи с этим актуально исследование влияния обработки концентрированными световыми потоками на нано-, микро- и макроструктуру, механизмы теплового расширения и комплекс механических характеристик керамических пентаоксидов тантала и ниобия.

Известно, что при нагреве в керамическом пентаоксиде ниобия могут наблюдаться области с отрицательными значениями линейного коэффициента теплового расширения [12]. Изменение линейных размеров твердого тела от температуры связано с ангармоничностью колебаний атомов вблизи узлов кристаллической решетки [16]. Кривая зависимости энергии взаимодействия соседних атомов от расстояния между ними определяет характер изменения среднего расстояния между узлами кристаллической решетки в определенном кристаллографическом направлении, а следовательно, и характер изменения результирующего суммарного объема элементарной ячейки от температуры. У некоторых кристаллических материалов наблюдаются случаи отрицательного теплового расширения по одной или двум кристаллическим осям, например, для $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ [17]. При этом расширение по третьей оси и результирующий объемный коэффициент теплового расширения остаются положительными.

Линейное расширение керамических образцов Nb_2O_5 было изучено в работах [8, 9] на керамических и монокристаллических образцах. В интервале температур от 200 до $500\text{ }^\circ\text{C}$ монокристаллические образцы Nb_2O_5 демонстрировали отрицательные коэффициенты и гистерезис теплового расширения вдоль оси выращивания монокристалла и в перпендикулярном направлении (рис. 4.1) [8, 9].

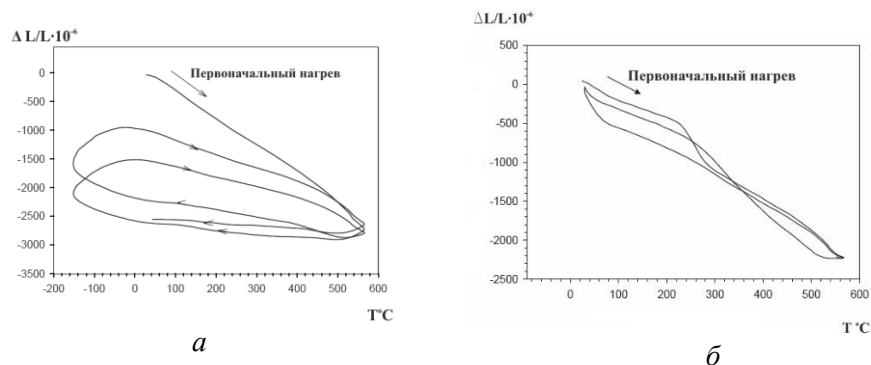


Рис. 4.1. Полный цикл теплового расширения монокристаллической нити Nb_2O_5 : *a* — параллельно оси кристалла; *б* — перпендикулярно оси кристалла [8, 9]

При этом сокращение размеров монокристаллических образцов имеет большую величину, чем для керамик. Отрицательное тепловое расширение сохраняется при легировании керамического пентаоксида ниобия оксидами титана, кремния, алюминия по крайней мере до 11 мол. % [9].

Температурное изменение кристаллографических характеристик пентаоксида ниобия было изучено в работе [10]. В моноклинном пентаоксиде наблюдается значительная анизотропия теплового расширения в различных кристаллографических направлениях. Однако при возрастании температуры параметры *a* и *c* элементарной ячейки увеличиваются, параметр *b* не меняется, а суммарный объем элементарной ячейки возрастает.

Исследование теплового расширения макроскопических образцов керамики из Nb_2O_5 , проведенное в этой же работе, показало наличие отрицательного теплового расширения на образцах, полученных при различных условиях. При этом все образцы показали гистерезис значений линейных размеров образцов при нагреве и охлаждении (рис. 4.2).

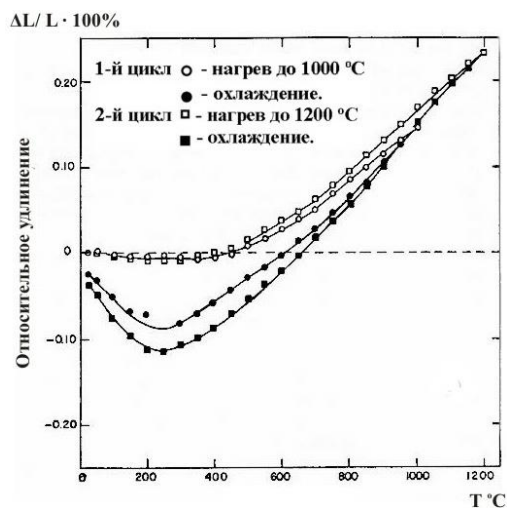


Рис. 4.2. Относительное удлинение линейных размеров образцов керамики Nb_2O_5 при нагреве и охлаждении. По данным работы [10]

На основании приведенных результатов в работах [8–10] сделан вывод о том, что отрицательное тепловое расширение как керамических, так и поликристаллических образцов пентаоксида ниобия обусловлено рекомбинацией сетки микротрещин, которая формируется в процессе охлаждения образцов. Причем если в [10] делается вывод о том, что сетка микротрещин формируется по границам зерен в результате анизотропии теплового расширения по разным кристаллографическим осям, то в работах [8–10] подобное явление наблюдается и на монокристаллических образцах. Для более четкого представления описываемого явления интересно рассмотреть результаты электронно-микроскопического наблюдения сеточных изображений на порошках, полученных растиранием закаленного Nb_2O_5 [11]. При увеличениях $1 \cdot 10^5$ на высокотемпературной Н-фазе были получены изображения сеток (рис. 4.3), которые автор не рискнул идентифицировать как микротрещины. Хотя при обсуждении материалов статьи другими авторами такая возможность была рассмотрена. Размер областей, ограничиваемых сеткой, колеблется от 20 до 10 нм. Вид полученных сеток представлен на рис. 4.3.

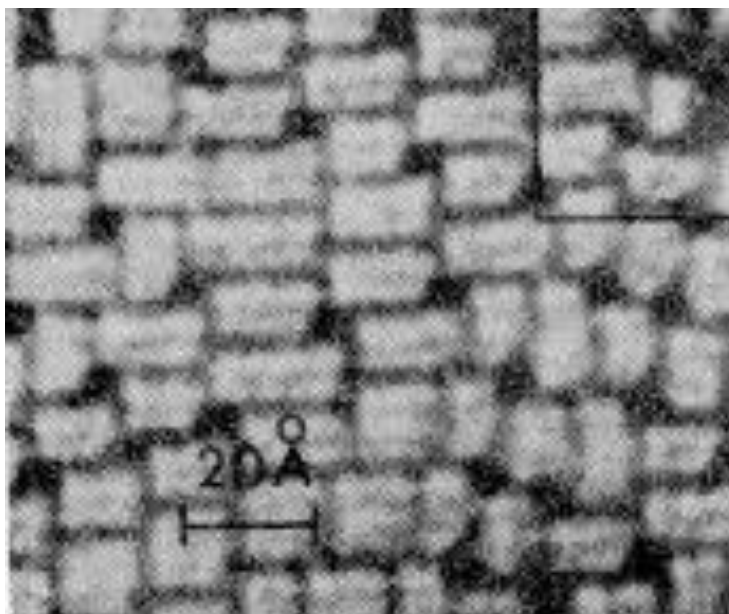


Рис. 4.3. Границы между блоками в образце Nb_2O_5 . Данные работы [11]

Информация о тепловом расширении пентаоксида тантала приведена в работе [12]. При нагревании керамики из Ta_2O_5 происходит нормальное увеличение линейных размеров и, соответственно, объема образцов.

Хотя термическое расширение и является теплофизической характеристикой, отражающей внутренние свойства самого материала, величина его зависит от способа приготовления образцов. Такой результат объясняется вкладом в изменение размеров образца деформации по границам зерен, пластической деформацией, задержкой стабилизации фазового состава и т. п., именно поэтому температурное расширение керамик существенно зависит от способа их получения.

Для более глубокого понимания процесса теплового расширения пентаоксидов ниобия и тантала была изучена микроструктура, проведены дополнительные дилатометрические и рентгеноструктурные исследования образцов пентаоксидов ниобия и тантала, полученных под воздействием КСП [18, 19].

4.2. Микро- и наноструктуры керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученной под воздействием концентрированного светового потока

Обработка КСП происходит в условиях высокотемпературного скоростного нагрева объекта при больших (до сотен градусов на миллиметр) градиентах температур по толщине поверхностного слоя. Градиенты температур в плоскостях параллельных поверхностей имеют в 2–5 раз меньшую величину. В связи с этим при обработке КСП создаются весьма неравновесные условия, что позволяет базировать описание результатов на способности исследуемой системы к самоорганизации, так как для этого существует необходимая предпосылка в виде потока энергии, поступающего из внешнего источника и диссипируемого самоорганизующейся системой. Благодаря этому потоку неравновесная система становится активной, т. е. приобретает способность к автономному образованию структур.

Для изучения микроструктуры керамик использован высокопроизводительный и гибкий анализатор изображения Thixomet®, созданный на основе современных аппаратных (микроскоп фирмы Karl Zeiss — Axio Observer) и программных средств. Образующиеся в керамических Ta_2O_5 и Nb_2O_5 в результате воздействия КСП сложные нитевидные или пластинчатые структуры (одно- и двумерные мультислои), наряду со слоями толщиной порядка 30–500 нм, имеют и другие линейные размеры микрометрового диапазона (~ 50 мкм). Поскольку вещество в процессе быстрого охлаждения после воздействия КСП и почти мгновенного затвердевания неустойчиво, то усиливаются пространственные флуктуации параметров процесса (в данном случае температуры), т. е., по существу, имеет место генерация случайных процессов. Сочетание двух указанных факторов (наличие неустранимых микрофлуктуаций с одной стороны и неустойчивости процесса затвердевания с другой), видимо, является причиной невоспроизводимости образующихся микро- и наноструктур. Следует отметить, что невоспроизводимость возможна еще и потому, что у каждого вещества существует огромное число вариантов структуры, учитывая многообразие дефектов (примеси, вакансии, дислокации, сколы и т. д.). Можно говорить, что существует большое число устойчивых структурных модификаций, которое с позиций динамики может рассматриваться как множественность аттракторов, к которым при тех или иных условиях формирования стремится структура вещества. То, какая структура из множества возможных вариантов будет «выбрана», определяется внешними условиями и различными случайными флуктуациями.

Реальные структуры в твердотельном состоянии являются, как правило, суммой типов структур с различной фрактальной и топологической размерностью, что хорошо видно на примере керамического Ta_2O_5 , полученного с помощью КСП (рис. 4.4).

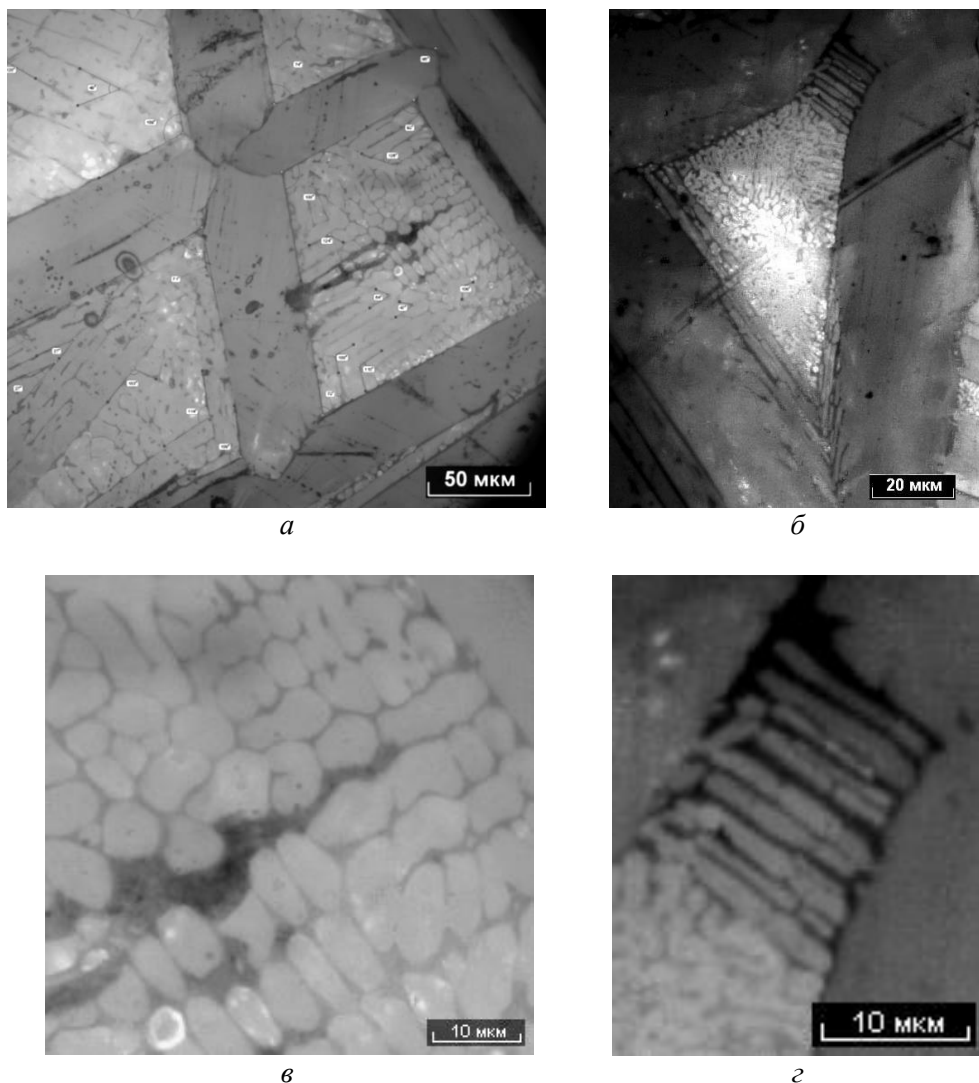


Рис. 4.4. Фрактальные структуры в керамическом Ta_2O_5 в плоскости, параллельной воздействию КСП.

Изображение получено с помощью системы анализа изображений Tixomet^R

В условиях самоорганизации и локального различия физических процессов возникает конкуренция нескольких центров образования структур за доминирование на плоскости и в объеме, т. е. происходит взаимопроникновение структур. Причем видно, что такие структуры обладают основными свойствами фрактальных структур: иерархичностью и самоподобием (их вид не меняется в разных пространственных масштабах). Микро- и наноструктуры фрактального типа в области масштабов $\sim 30 \text{ nm} — 50 \mu\text{m}$ в Nb_2O_5 показаны на рисунках 4.5 и 4.6.

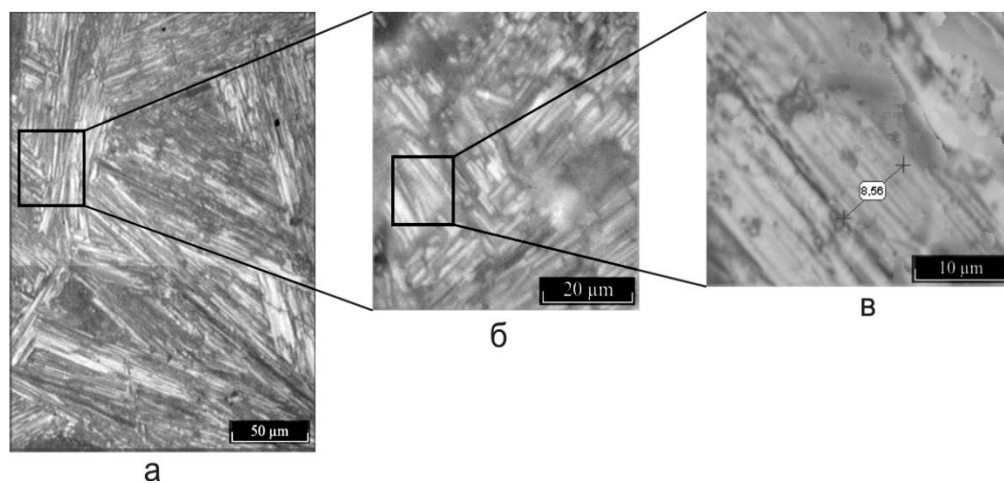


Рис. 4.5. Микроструктуры в керамическом Nb_2O_5 , подвергнутом воздействию КСП.
Изображение получено с помощью системы анализа изображений Tixomet^R

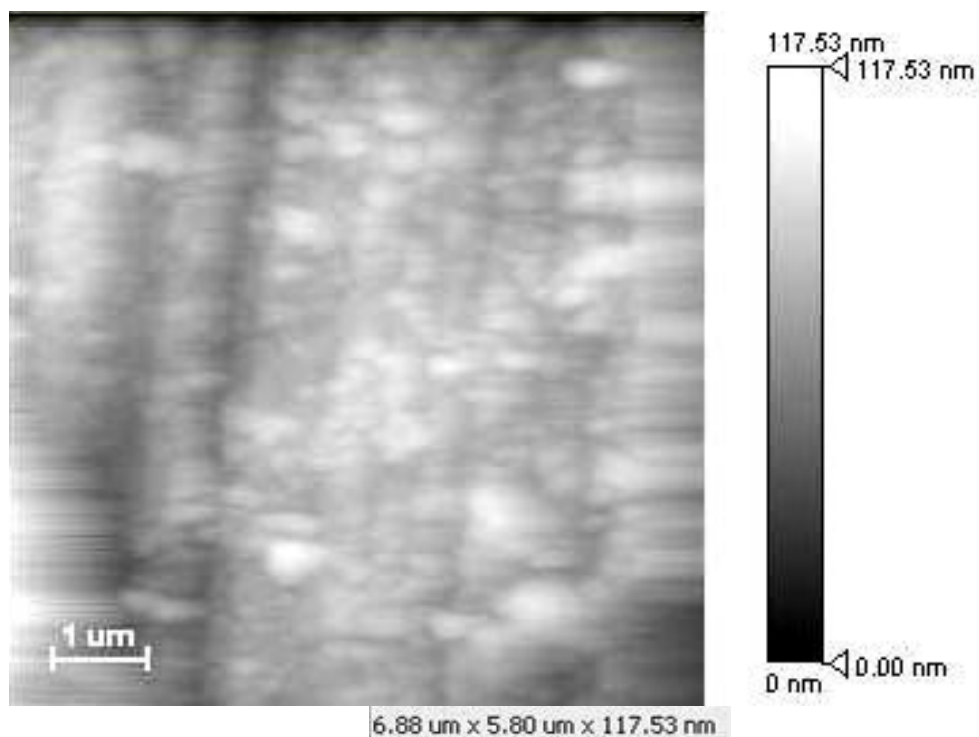


Рис. 4.6. Наноразмерные структуры в керамическом Nb_2O_5 , обработанном КСП.
Изображение получено при помощи атомно-силового микроскопа Nano-R2

Размерный состав структур нанометрового масштаба в керамическом пентаоксиде ниобия, обработанном КСП, показан на рис. 4.7.

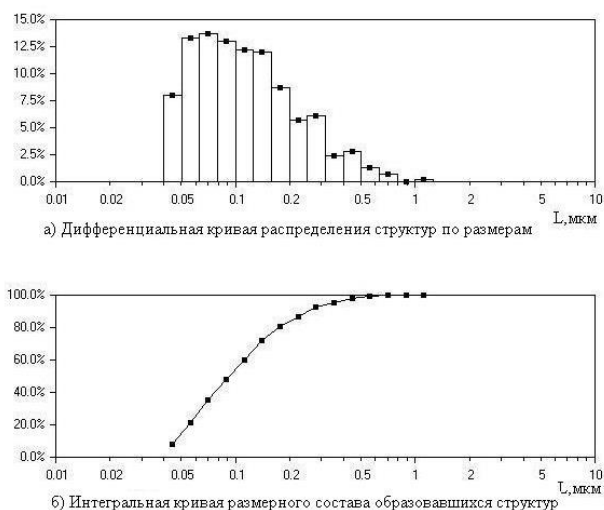


Рис. 4.7. Размерный состав структур в керамическом пентаоксиде ниобия, обработанном КСП. Расчеты выполнены по изображению на рис. 4.6.

Структуры фрактального типа приблизительно такого же размерного диапазона ($\sim 30 \text{ nm} — 50 \mu\text{m}$) были обнаружены и в керамическом Ta_2O_5 , подвергнутом воздействию КСП (рис. 4.8, 4.9). Однако следует отметить, что в керамическом пентаоксиде тантала, обработанном КСП, доля структур нанометрового диапазона несколько больше (ср. рис. 4.7 и 4.10).

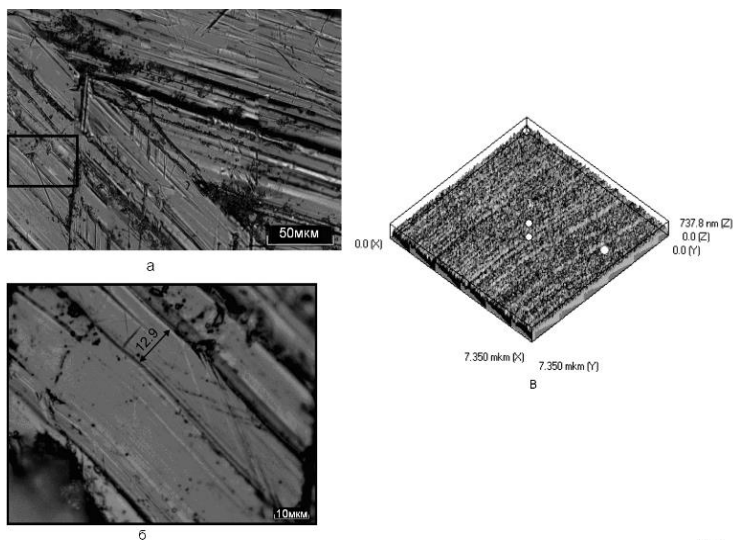


Рис. 4.8. Микро- и наноразмерные структуры в керамическом Ta_2O_5 , подвергнутом воздействию КСП. Изображение получено с помощью системы анализа изображений Tixomet^R

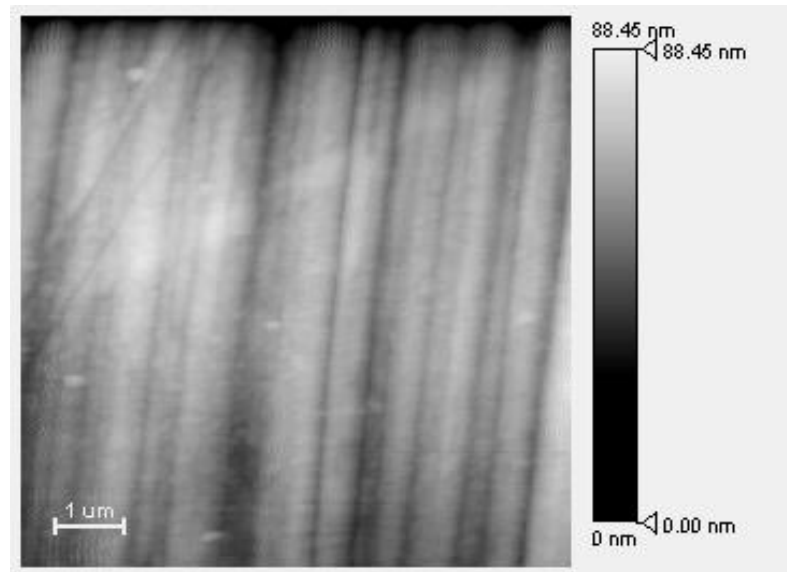
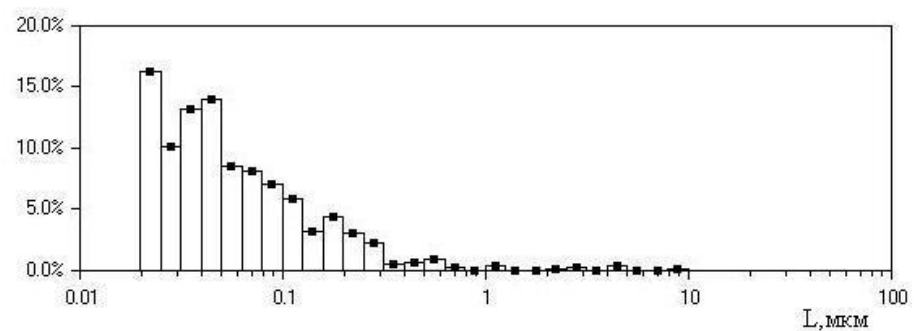
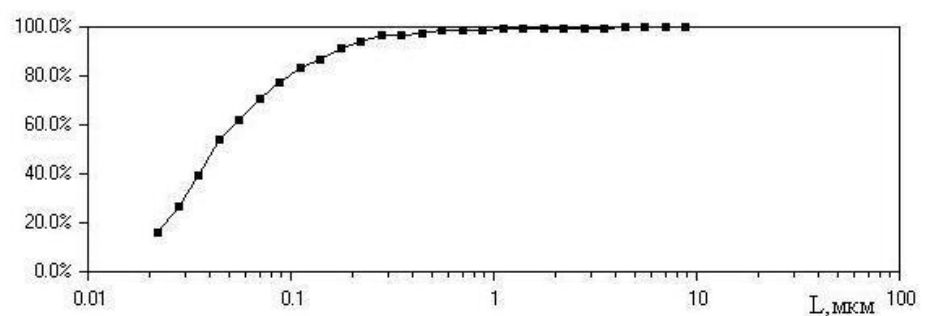


Рис. 4.9. Наноразмерные структуры в керамическом Ta_2O_5 , обработанном КСП. Изображение получено при помощи атомно-силового микроскопа Nano-R2



а) дифференциальная кривая распределения структур по размерам



б) Интегральная кривая размерного состава образовавшихся структур

Рис. 4.10. Размерный состав структур в керамическом пентаоксиде тантала, обработанном КСП. Расчеты выполнены по изображению на рис. 4.9

В таблице 4.1 представлены размеры структур в керамических Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , полученных с использованием КСП.

Таблица. 4.1

Размеры структур в керамических Ta_2O_5 и Nb_2O_5 , полученных с использованием КСП (по рис. 4.5–4.9)

Керамика, № рис.	Ширина структур в керамике, мкм			% от общего числа разбиений структуры на участке	Относительная точность, %
	Мин.	Средн.	Макс.		
Ta_2O_5 рис. 4.8	0,34	0,41	0,48	41,2	12,3
	0,48	0,59	0,71	29,4	
	0,71	0,82	1,4	11,8	
	5,92	11,4	16,6	9,52	
	9,5	13,4	28,2	5,88	
Ta_2O_5 рис. 4.9	0,032	0,038	0,046	68,9	5,4
	0,046	0,056	0,068	8,9	
	0,068	0,082	0,1	17,8	
	0,1	0,12	0,15	2,2	
	3,162	3,381	4,642	2,2	
Nb_2O_5 рис. 4.5	0,17	0,26	0,3	20,8	12,7
	0,3	0,4	0,52	41,7	
	0,52	0,56	0,73	26,3	
	0,73	3,54	5,32	11,2	
Nb_2O_5 рис. 4.6	0,045	0,058	0,066	38,9	5,7
	0,066	0,086	0,098	27,8	
	0,098	0,1	0,12	18,8	
	0,12	0,15	0,18	12,2	
	0,62	0,68	0,74	2,3	

Для сравнения на рис. 4.11 приведена микроструктура керамического образца Ta_2O_5 , полученного по обычной керамической технологии.

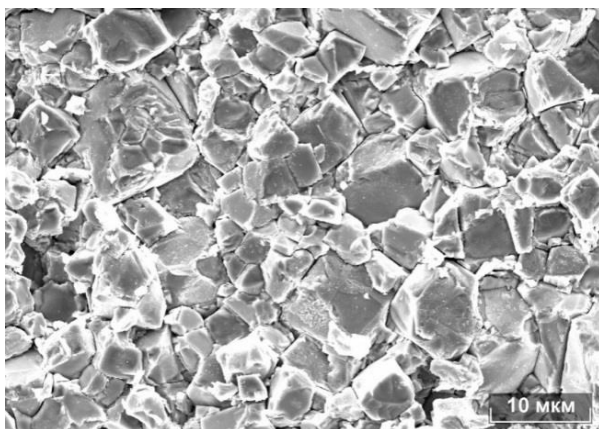


Рис. 4.11. Микроструктура образца керамики Ta_2O_5 , полученной по обычной керамической технологии.
Изображение получено методом СЭМ

Тип и размерность микро- и наноструктур в керамиках, обработанных КСП, существеннейшим образом определяют физические характеристики этих твердотельных материалов. Твердотельные среды фрактального типа, сформированные в условиях диссипации энергии в открытой системе и являющиеся, таким образом, самоорганизованными структурами, приобретают ряд свойств, которые невозможно получить при традиционных способах формирования структурного состояния вещества.

4.3. Тепловое расширение образцов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных по традиционной керамической технологии и под воздействием концентрированного светового потока в оптической печи

Керамические образцы Ta_2O_5 и Nb_2O_5 получали путем светотермической обработки в фокальной зоне ОП при температуре ~ 2000 и 1600 °С соответственно. При этом градиенты температуры в фокальной зоне достигают нескольких сотен градусов на мм (~ 300 °С/мм). Керамические образцы Nb_2O_5 и Ta_2O_5 по традиционной керамической технологии готовили из пентаоксидов тантала и ниобия с содержанием основных контролируемых примесей не выше 10^{-3} – 10^{-4} мас. %.

Образцы для dilatометрических измерений имели размер $5 \times 5 \times 50$ мм. Измерения температурных зависимостей относительного удлинения керамических образцов проводили на автоматическом кварцевом dilatометре ДКВ-5А дифференциальным методом с использованием в качестве меры сравнения стержня из кварцевого стекла в интервале температур от 20 до 850 °С. Предельная погрешность при измерении температуры не более 1 градуса. Погрешность измерения ТКЛР в интервале температур 20 – 300 °С не более $1,5 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$, в стоградусном интервале температур — не более $3 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$. При этом учитывали, что относительное изменение объема для изотропных образцов $\Delta V / V \approx 3 \Delta L / L$.

Образцы керамических Nb_2O_5 и Ta_2O_5 для dilatометрических измерений обладали хорошо выраженной столбчатой текстурой, перпендикулярной их длине (рис. 4.12).

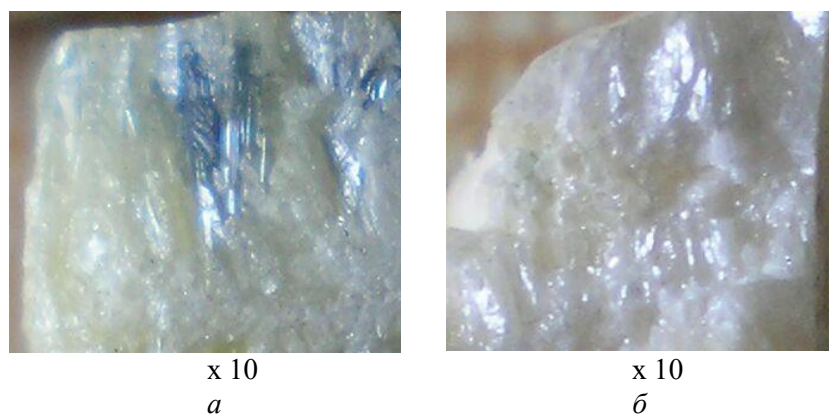


Рис. 4.12. Поперечные сколы керамических слитков Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных методом послойного наплавления в фокальной зоне оптической печи:
а — Nb_2O_5 ; б — Ta_2O_5

Рентгенографические исследования проводили в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. Высокотемпературное исследование *in situ* осуществляли в атмосфере гелия с помощью приставки УВД-2000 в интервале температур 20–1000 °С. Для определения периода кристаллической решетки различных фаз в исследуемом интервале температур в качестве внутреннего стандарта использовали порошок кремния, подмешанный в порошок исследуемого образца.

Период решетки кремния для конкретного значения температуры съемки T рассчитывали, используя соотношение, предложенное в [20]:

$$a(T) = a_0 \left(1 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i (T - T_0)^i \right), \quad (4.1)$$

где $a_0 = 0,543047$ нм — период элементарной ячейки Si при температуре $T_0 = 293$ К; α_i — термические коэффициенты расширения для Si: $\alpha_1 = 1,887 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_2 = 1,934 \cdot 10^{-9} \text{ K}^{-2}$, $\alpha_3 = -4,544 \cdot 10^{-13} \text{ K}^{-3}$.

Полученные таким образом значения межплоскостных расстояний эталонного порошка Si использовали в качестве констант внутреннего стандарта при конкретных температурах. Обработку данных дифрактометрического эксперимента осуществляли с использованием программы для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фазовых составляющих PowderCell 2.4. Средний температурный коэффициент линейного расширения для исследуемых фаз в интервале температур от T_1 до T_2 рассчитывали согласно соотношению

$$\alpha = \frac{(a_2 - a_1)}{a_0(T_2 - T_1)}, \quad (4.2)$$

где a_1 и a_2 экспериментальные значения периода решетки при температурах T_1 и T_2 соответственно.

Результаты рентгеноструктурного анализа позволили получить информацию об изменении объема элементарной ячейки основных кристаллографических фаз Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в зависимости от температуры. Поэтому все данные, как взятые из литературных источников, так и полученные и приведенные в настоящей работе, пересчитаны для случая температурной зависимости относительного изменения объема изотропных поликристаллических образцов. При этом учитывали, что относительное изменение объема для изотропных образцов $\Delta V / V \approx 3 \Delta L / L$.

Температурная зависимость относительного удлинения для образцов из Nb_2O_5 , полученных в ОП, представлена на кривой 4 (рис. 4.13). Из рисунка 4.13 видно, что тепловое расширение керамических образцов Nb_2O_5 , полученных в ОП, заметно отличается от теплового расширения керамических образцов, полученных спеканием по обычной керамической технологии [11, 12].

Из сравнения кривых 1–4 видно, что в отличие от спеченных образцов керамика Nb_2O_5 , полученная в ОП, не имеет участков с резким изменением $\Delta L / L$. ТКЛР Nb_2O_5 в области отрицательных значений по абсолютной величине несколько меньше, а кривая относительного теплового расширения гораздо более симметрична, чем для образцов, полученных по традиционной керамической технологии.

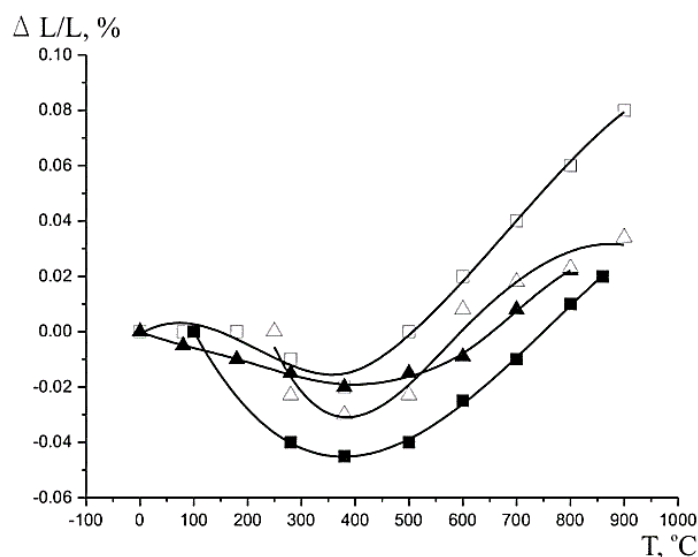


Рис. 4.13. Температурная зависимость относительного удлинения образцов керамики Nb_2O_5 :

- 1 — □ — образец, полученный спеканием при 1315 °C;
- 2 — △ — образец, полученный спеканием при 1370 °C;
- 3 — ▲ — образец, полученный спеканием при 1370 °C (повторно отжигался 100 ч при 1200 °C);
- 4 — ■ — образец, полученный в оптической печи

В температурном интервале от 25 до 400 °C $\Delta L / L$ монотонно убывает в области отрицательных значений ТКЛР. Минимальное значение относительного удлинения достигается при 400 °C, $\Delta L / L \approx -0,02$ %. Затем ТКЛР монотонно возрастает, а в температурном интервале от 680–700 °C и выше 700 °C принимает положительные значения. Можно сделать вывод о том, что при получении керамических образцов Nb_2O_5 в ОП формируется более равновесная микро- и наноструктура. Заметно, что термическая предыстория образцов влияет на их тепловое расширение, даже если они получены по обычной керамической технологии. Так, существенно отличается тепловое расширение керамических образцов, спеченных при разных температурах (1315 и 1370 °C, рис. 4.13, кривые 1–2) и спеченных при одной температуре (1370 °C), но имеющих разную термическую предысторию (рис. 4.13, кривые 2 и 3). Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что образцы пентаоксида ниобия, полученные в ОП и спеканием по обычной керамической технологии, обладают областью отрицательного теплового расширения.

Объем же элементарной ячейки Nb_2O_5 , рассчитанный по данным рентгеновских измерений, увеличивается с повышением температуры. Рентгеновские исследования показали, что образцы Nb_2O_5 , полученные в ОП, во всем интервале температур состоят из моноклинной фазы ($a = 2,1154$ нм, $b = 0,3823$ нм, $c = 1,9356$ нм, $\beta = 119,8(0)$ пр. гр. P2/m). Результаты рентгеноструктурного анализа для образцов Nb_2O_5 , полученные в настоящей работе, приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Изменение параметров элементарной ячейки моноклинной фазы Nb_2O_5
в зависимости от температуры

$T, ^\circ\text{C}$	$V, \text{нм}^3$	$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$\beta, \text{град}$	$\Delta V / V \cdot 100 \%$
20	1,3608	2,1178	0,3827	1,9348	119,79	0
200	1,3612	2,1191	0,3824	1,9356	119,79	0,0287
400	1,3617	2,1208	0,3821	1,9362	119,79	0,0625
500	1,3627	2,1215	0,3821	1,9362	119,79	0,1374
600	1,3629	2,1225	0,3818	1,9379	119,79	0,1514
800	1,3657	2,1225	0,3821	1,9405	119,79	0,3586
1000	1,3672	2,1221	0,3825	1,9405	119,79	0,4666

Несмотря на то что имеет место некоторое колебание параметров элементарной ячейки с температурой (табл. 4.2), результирующее изменение объема элементарной ячейки моноклинного Nb_2O_5 сохраняется положительным, а именно имеет место монотонное увеличение объема элементарной ячейки моноклинного Nb_2O_5 (рис. 4.14, кривая 2).

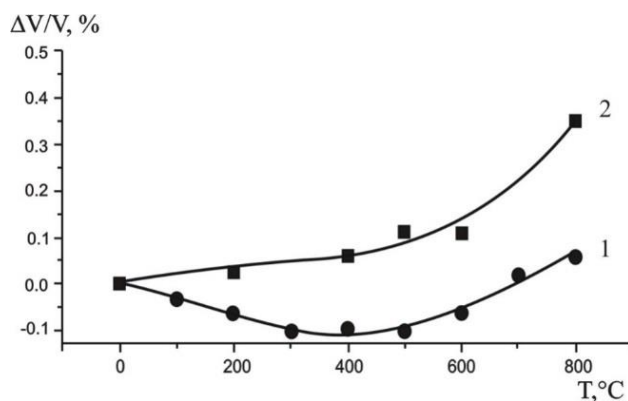


Рис. 4.14. Температурные зависимости относительного изменения объема при нагревании керамических образцов Nb_2O_5 , полученных в оптической печи:

1 — ● — относительное изменение объема образца керамики Nb_2O_5 , полученной в оптической печи; 2 — ■ — температурная зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки моноклинной фазы Nb_2O_5 . По данным табл. 4.2

Таким образом, отрицательные значения относительных удлинений образцов керамики Nb_2O_5 , по-видимому, обусловлены «смыканием» микро- и нанотрещин, образующихся при обработке КСП или быстром последующем охлаждении образцов после спекания по обычной керамической технологии вследствие анизотропии термического расширения.

Для более глубокого понимания характера поведения микро- и наноструктур в керамиках Nb_2O_5 и их влияния на тепловое расширение были проведены измерения температурной зависимости относительного удлинения образцов составов: $(\text{SiO}_2)_{100} \%$, $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{20} \%$ — $(\text{SiO}_2)_{80} \%$, $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{40} \%$ — $(\text{SiO}_2)_{60} \%$,

$(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{60\%} - (\text{SiO}_2)_{40\%}$, $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{80\%} - (\text{SiO}_2)_{20\%}$, $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{100\%}$ (приведены мас. %). Все образцы были получены в ОП. Соответствующие температурные зависимости относительного удлинения $\Delta L / L$ представлены на рис. 4.15.

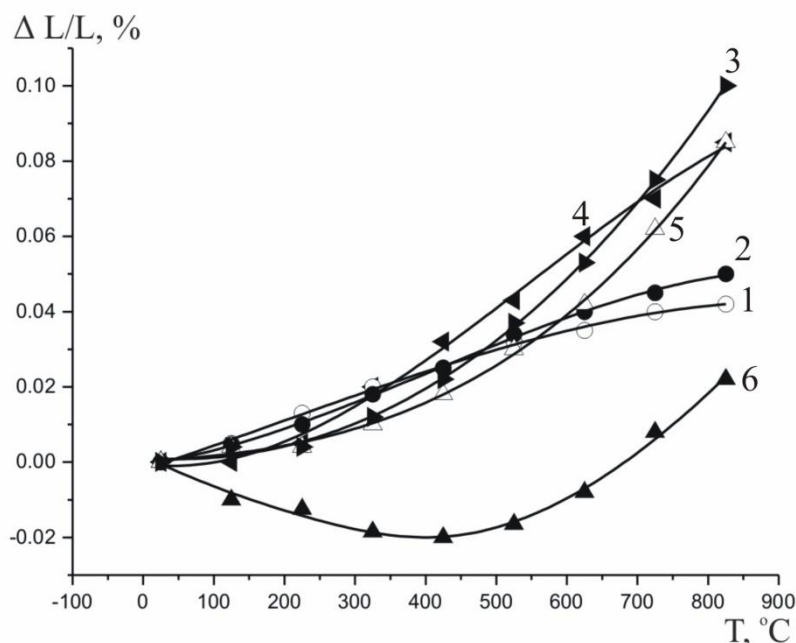


Рис. 4.15. Температурная зависимость относительного удлинения образцов керамики составов $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x - (\text{SiO}_2)_{1-x}$, полученных в оптической печи:
 1 — $\circ$ — плавленное кварцевое стекло, $(\text{SiO}_2)_{100\%}$; 2 — $\bullet$ — $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{20\%} - (\text{SiO}_2)_{80\%}$;
 3 — $\blacktriangleleft$ — $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{40\%} - (\text{SiO}_2)_{60\%}$; 4 — $\blacktriangleright$ — $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{60\%} - (\text{SiO}_2)_{40\%}$;
 5 — $\triangle$ — $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{80\%} - (\text{SiO}_2)_{20\%}$; 6 — $\blacktriangle$ — образец $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{100\%}$

Из анализа кривых, приведенных на рис. 4.15, можно сделать следующие выводы: сплавление с использованием КСП порошка Nb_2O_5 с кварцевым стеклом приводит к исчезновению температурной области отрицательных значений относительного удлинения в керамиках $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x - (\text{SiO}_2)_{1-x}$.

С увеличением содержания SiO_2 для образцов 60 мас. % (кривая 3) и 80 мас. % (кривая 2) соответственно характер изменения относительного удлинения и его абсолютные значения приближаются к значениям для плавленного кварцевого стекла (кривая 1). Переход зависимостей $\Delta L / L$ от температуры из отрицательной области в положительную при добавлении к Nb_2O_5 кремнезема, очевидно, обусловлен эффектом «залечивания» микро- и нанотрещин. Таким образом, данные этих дилатометрических измерений в сравнении с результатами рентгеноструктурного анализа еще раз свидетельствуют об образовании «сетки» микро- и нанотрещин, которые формируются при охлаждении образцов Nb_2O_5 после спекания или обработки КСП и о ее влиянии на механизмы теплового расширения.

Еще более радикальные отличия в тепловом расширении были обнаружены для керамических образцов Ta_2O_5 , спеченных по обычной технологии и полученных в ОП.

Информация о тепловом расширении керамического пентаоксида тантала, полученного по обычной керамической технологии, приведена в работе [21]. При нагревании такой керамики Ta_2O_5 происходит нормальное увеличение линейных размеров и, соответственно, объема образцов (рис. 4.16, кривая 2).

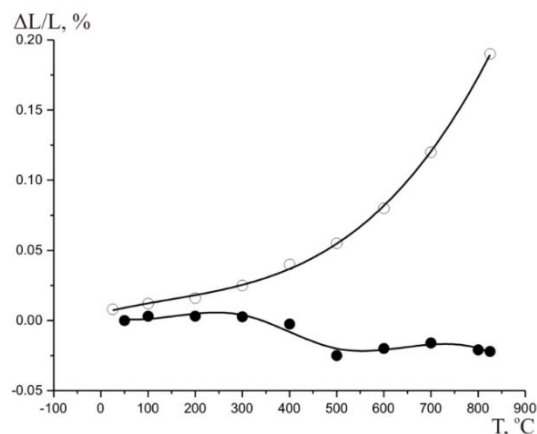


Рис. 4.16. Температурная зависимость относительного удлинения керамики Ta_2O_5 :

- 1 — ● — образец керамики Ta_2O_5 , полученный в оптической печи;
2 — ○ — образец керамики Ta_2O_5 , полученный по обычной керамической технологии при обжиге до 1425 °C [21]

Температурная зависимость относительного удлинения для образцов керамики Ta_2O_5 , полученных в ОП, представлена на кривой 1 (рис. 4.16).

Из рисунка 4.16 видно, что тепловое расширение образцов Ta_2O_5 , полученных в ОП, радикально отличается от теплового расширения керамического образца, полученного спеканием по обычной керамической технологии. На кривой теплового расширения в широком интервале температур преобладают участки с малым, нулевым или отрицательным расширением (рис. 4.16, кривая 1).

Объем же ромбической элементарной ячейки Ta_2O_5 , рассчитанный по данным рентгеновских измерений, монотонно увеличивается с повышением температуры (табл. 4.3).

Таблица 4.3

Изменение параметров элементарной ячейки ромбической фазы Ta_2O_5 в зависимости от температуры

$T, ^\circ C$	$V, \text{нм}^3$	$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$	$\Delta V / V \cdot 100 \%$
20	1,0570	4,3897	0,3895	0,6182	0
200	1,0583	4,3897	0,3893	0,6192	0,1287
400	1,0598	4,3897	0,3892	0,6194	0,2725
500	1,0608	4,3897	0,3890	0,6212	0,3586
600	1,0611	4,3897	0,3889	0,6216	0,3917
800	1,0648	4,3916	0,3888	0,6236	0,7427
1000	1,0688	4,3936	0,3883	0,6264	1,1211

Из данных табл. 4.3 следует, что особенностями теплового изменения параметров элементарной ячейки ромбической фазы Ta_2O_5 являются: стабильность значений параметра a в интервале температур от 200 до 600 °С с последующим увеличением в интервале 600–1000 °С; уменьшение параметра b ромбической решетки во всем исследованном интервале температур 20–1000 °С; увеличение параметра c во всем исследованном интервале температур 20–1000 °С. При этом во всем исследованном интервале температур результирующее изменение объема элементарной ячейки ромбического Ta_2O_5 сохраняется положительным (рис. 4.17, кривая 2). Таким образом, малые и отрицательные значения относительного удлинения образцов Ta_2O_5 , полученных в ОП, обусловлены «смыканием» микро- и нанотрещин, образующихся при обработке КСП. Заметно, что условия приготовления образцов Ta_2O_5 , так же как и в случае с Nb_2O_5 , влияют на их тепловое расширение, даже если они получены по обычной керамической технологии. Так, существенно отличается тепловое объемное расширение керамических образцов, спеченных при разных (1350 и 1425 °С) температурах (рис. 4.17, кривые 1 и 3). Более того, на тепловое расширение керамики Ta_2O_5 , приготовленной даже по обычной керамической технологии (прессованием и спеканием при температуре 1350 °С в течение 4 ч) из порошка, влияет ее технологическая предыстория. Так, керамика Ta_2O_5 , спеченная из порошка, полученного при тонком помоле керамики Ta_2O_5 , обработанной КСП в ОП, имеет большие различия теплового расширения по сравнению с тепловым расширением образца, приготовленного в тех же условиях из обычного порошка Ta_2O_5 (рис. 4.17, кривые 1 и 4).

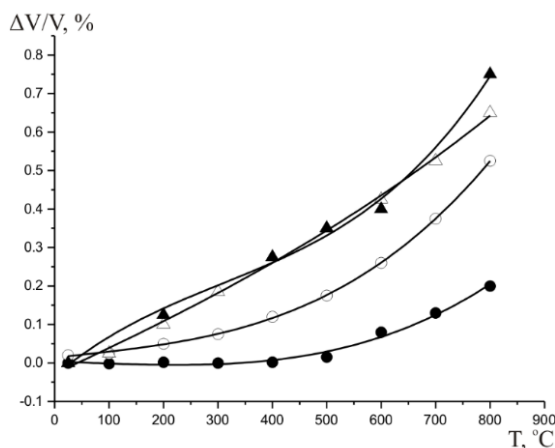


Рис. 4.17. Температурные зависимости относительного изменения объема при нагревании керамических образцов Ta_2O_5 , полученных по обычной керамической технологии методами спекания порошков:
 1 — Δ — керамический образец, полученный из исходного особо чистого порошка Ta_2O_5 спеканием при температуре 1350 °С в течение 4 ч;
 2 — $\blacktriangle$ — температурная зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки орторомбической фазы Ta_2O_5 , рассчитанная из рентгеновских данных (табл. 4.3); 3 — $\circ$ — образец керамики Ta_2O_5 , полученный спеканием при 1425 °С [21]; 4 — $\bullet$ — образец, приготовленный по обычной керамической технологии спеканием при температуре 1350 °С в течение 4 ч порошка, полученного при помоле Ta_2O_5 , обработанного КСП в ОП

Поскольку керамический образец, полученный в ОП, был размолот весьма тщательно (средний размер частиц порошка $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$), то, очевидно, что образец, приготовленный по обычной керамической технологии, частично унаследовал его свойства благодаря наличию наноструктур («нанотрещин») в зернах. Тем не менее для такого образца, в отличие от образца, полученного в ОП, во всем интервале температур наблюдается только положительное тепловое расширение. По-видимому, демпфирование теплового расширения в керамике Ta_2O_5 , подвергнутой воздействию КСП, происходит благодаря вкладу микро- и наноструктур фрактального типа во всем диапазоне их размеров (от $\sim$ десятков нм до $\sim$ десятков мкм).

4.4. Сравнительные исследования структуры и механических характеристик керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученной путем обработки концентрированным световым потоком, методом гиперзаковки и по традиционной керамической технологии

4.4.1. Гиперзаковка

Сверхбыстрые заковки (гиперзаковки, сверхострые заковки) жидких (расплавленных) смесей оксидов приводят к получению аморфных фаз, влияют на кинетику кристаллизации, параметры решетки, структуру, стехиометричность и другие свойства сложных оксидных систем, что представляет значительный интерес для материаловедов. Известно, что применение повышенных скоростей при охлаждении расплава и его затвердевании, т. е. создание неравновесных условий получения материала, часто весьма положительно сказывается на улучшении его физико-механических свойств [22]. Одним из направлений, обеспечивающих такие неравновесные условия, является применение энергий высоких плотностей, подводимых в процессе формирования структуры материала.

Для изучения влияния сверхбыстрой заковки на структуру и механические свойства были получены методом «молота и наковальни» при нагреве в вертикально-осевой оптической печи «Кристалл» ИПМ НАН Украины закаленные образцы Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Суть метода «молота и наковальни» состоит в следующем. Образец оксидов в виде таблетки или «горки» порошка размещают в центре фокального пятна концентратора лучистой энергии на горизонтальной поверхности «наковальни», представляющей собой медное охлаждаемое проточной водой блюдо. Нагретый до жидкого состояния образец, вернее его расплав, подвергают сильному удару «молотом» — падающим массивным медным ударником, рабочая поверхность которого плотно прилегает к поверхности наковальни. В результате удара расплав растекается тонким слоем (пленкой) между двумя холодными поверхностями с высокой степенью теплоотдачи. Скорость охлаждения расплава в этом случае достигает значений $10^4\text{--}10^5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ [23]. Установка позволяет получать в пятне 10–12 мм в воздушной атмосфере температуры до 3500 К и выше (в зависимости от степени черноты объекта нагрева).

Проведено сравнение структуры и механических свойств образцов пентаоксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , подвергнутых сверхбыстрой заковке, керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученной по традиционной керамической технологии (ТКТ) и с использованием КСП в ОП.

4.4.2. Микроструктура керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5

Для изучения микро- и наноструктуры образцов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 использовали оптический микроскоп Axio Observer, анализатор изображения Thixomet® и сканирующий электронный микроскоп SEM LEO 420.

Закаленные образцы представляют собой очень хрупкие самостоятельные пленки толщиной около 200 мкм или тонкие пленки-чешуйки приблизительно такой же толщины на подложках из керамических оксидов (рис. 4.18).

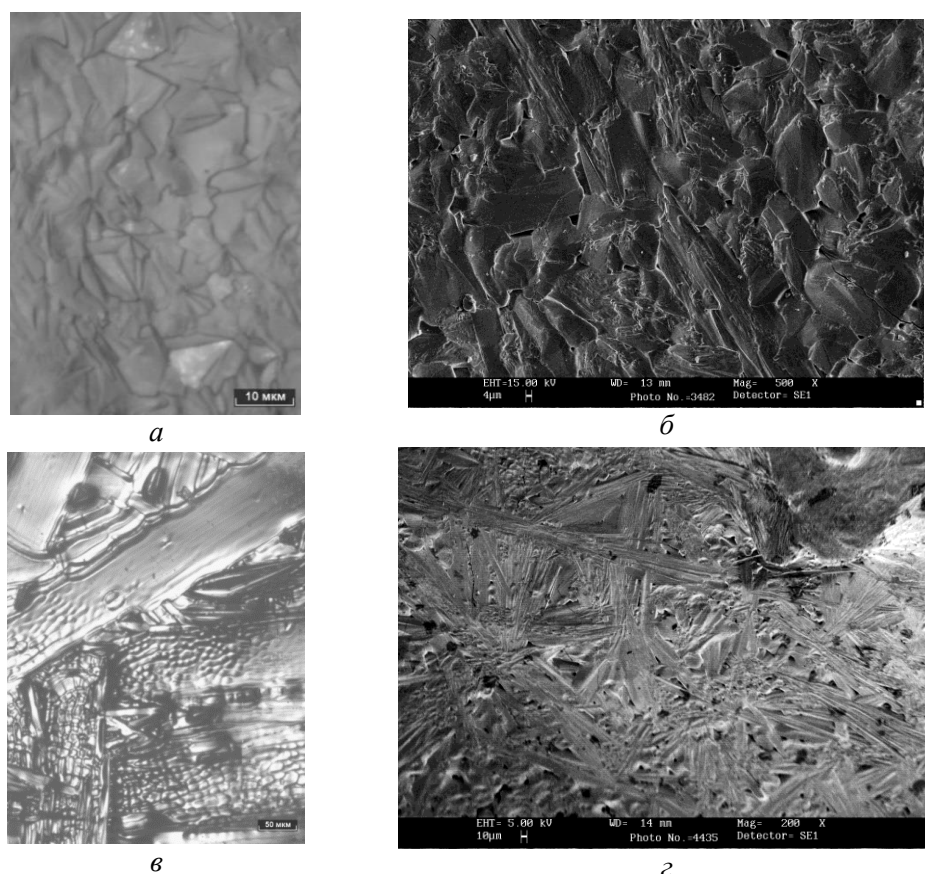


Рис. 4.18. Поверхность гиперзакаленных образцов Nb_2O_5 (а, б) и Ta_2O_5 (в, г)

Исследования пленок свидетельствуют об их микронеоднородности: наряду с аморфизированной фазой имеются более тонкие структурные образования — кристаллиты (рис. 4.18). Эти кристаллиты представляют собой достаточно сильно деформированные структурные образования с нечетким габитусом. Четко выраженных границ между кристаллитами и аморфизированной частью, как правило, нет. В большей степени это характерно для образцов Nb_2O_5 (рис. 4.18, а, б). В структуре закаленных образцов Ta_2O_5 больше игольчатых образований (кристаллитов) толщиной от 200 нм до 2 мкм (рис. 4.18, в, г).

Ранее отмечалось, что при воздействии КСП в керамиках образуются микро- и наноструктуры (глава 4, раздел 4.2). Причем если в керамике Nb_2O_5 ,

полученной по обычной керамической технологии, размер присутствующих структур составляет от ~ 30 нм до 30 мкм, то обработка КСП существенно увеличивает долю наноразмерных структур.

Микроструктура образцов Nb_2O_5 , полученных по обычной керамической технологии, состоит из зерен преимущественно характерной правильной огранки (рис. 4.19, а). Отдельные зерна имеют между собой четкие границы-границы, между которыми наблюдается довольно большое количество пустот и пор.

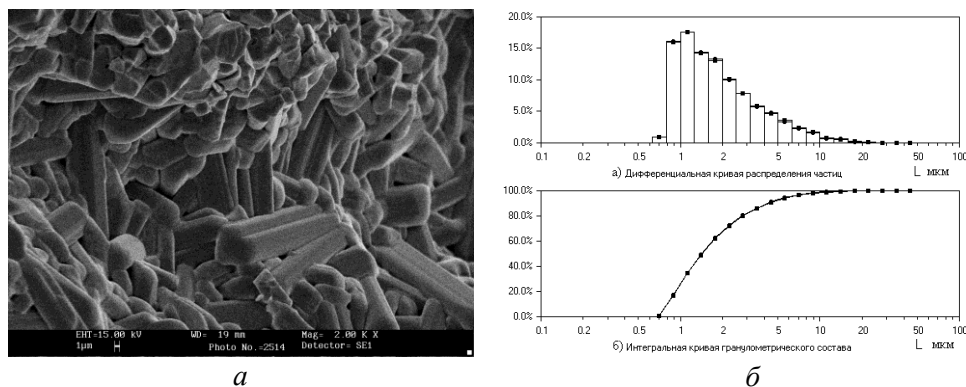


Рис. 4.19. Структура (а) и размерный состав (б) керамических образцов Nb_2O_5 , полученных по традиционной керамической технологии

Основная доля в размерном составе образцов (рис. 4.19, б) приходится на зерна ~ 1 –3 мкм. При этом воздействие КСП на Ta_2O_5 приводит к формированию в керамике структур размерного диапазона, вообще не возникающего при получении керамики Ta_2O_5 по обычной керамической технологии. Это ключевое различие в структурах керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных разными способами, оказалось ключевым при исследовании характера их теплового расширения.

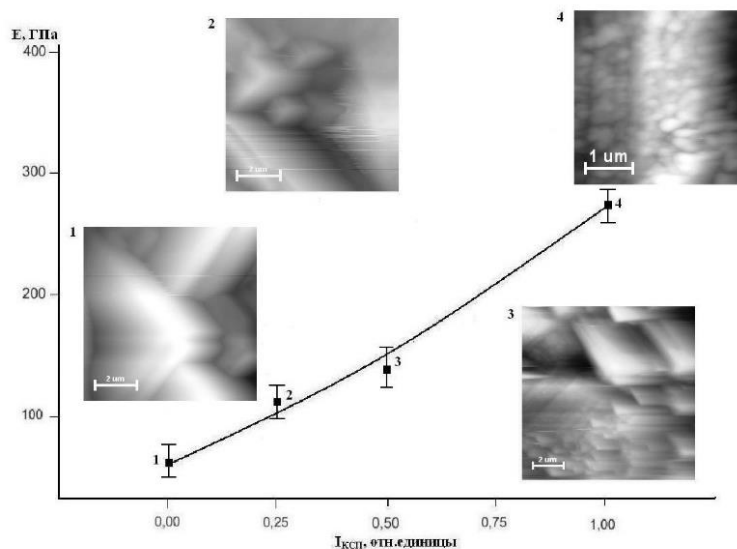
4.4.3. Механические характеристики керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5

Механические свойства гиперзакаленных керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 (пленок) сравнивались со свойствами изученных ранее керамических образцов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных по традиционной керамической технологии и путем светотермической обработки КСП в фокальной зоне ОП [24].

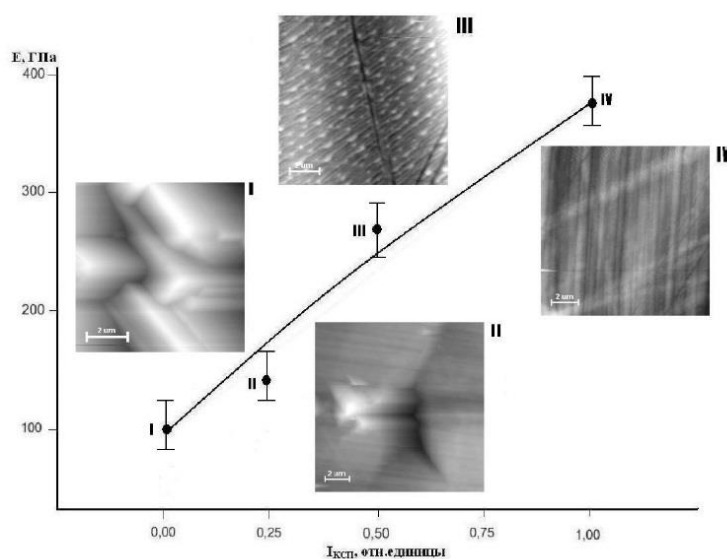
Механические характеристики гиперзакаленных керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , керамик, обработанных КСП, и керамик, полученных по традиционной керамической технологии, исследовались при помощи сканирующего зондового микроскопа-нанотвердомера «НаноСкан» [25–28].

С помощью зондового микроскопа-нанотвердомера контактным методом [25] были измерены упругие модули Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Значения модуля Юнга для керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , приготовленных по обычной керамической технологии, составили $134,1 \pm 0,6$ и $179,1 \pm 0,9$ ГПа соответственно. Результаты измерений, полученные на керамических образцах Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , обработанных КСП, а также изображения характерных структур керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в окрестности точек измерения представлены на рис. 4.20, а, б соответственно.

Было обнаружено, что с уменьшением относительной интенсивности КСП по толщине образцов керамических пентаоксидов ниобия и тантала размер образующихся структур увеличивается в несколько раз. При этом, как видно из рис. 4.20, *а*, *б*, с увеличением относительной интенсивности КСП, воздействующего на керамические пентаоксиды ниобия и тантала, их прочность, численной характеристикой которой является модуль Юнга, повышается.



а



б

Рис. 4.20. Модуль Юнга и микроструктура керамических образцов, подвергнутых воздействию КСП различной интенсивности:
а — Nb₂O₅ (вставки 1, 2, 3, 4); *б* — Ta₂O₅ (вставки I, II, III, IV)

Основные механические свойства твердых тел зависят от фазового и релаксационного состояний материала, которые определяются его термической предысторией, составом и структурой [27]. Учитывая огромные температурные градиенты по толщине поверхностного слоя (соответственно, падение интенсивности КСП вглубь по толщине объекта) при обработке КСП, можно говорить о возникновении анизотропии механических свойств в образцах керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , обусловленной изменением микро- и наноструктуры образцов.

Модуль Юнга для поверхности образца, непосредственно подвергавшейся воздействию КСП (для Nb_2O_5 — 267,7 ГПа, для Ta_2O_5 — 371,2 ГПа), в несколько раз выше, чем для слоя на глубине около 5 мм (для Nb_2O_5 — 117,6 ГПа, для Ta_2O_5 — 121,2 ГПа). Таким образом, прочность керамики Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с увеличением интенсивности КСП, действующего на образец, увеличивается. Возможность изменения при воздействии КСП механических свойств керамических материалов на основе тугоплавких оксидов расширяет области применения этих материалов, открывает перспективы в создании новых композиционных слоистых материалов, обладающих сверхвысокой стойкостью к тепловым ударам в широкой области температур, и формировании из них керамических изделий с повышенной термостойкостью.

Определение твердости исследуемых образцов закаленных пентаоксидов ниобия и тантала осуществлялось методом сравнительной склерометрии [26, 28], когда царапины наносятся поочередно на изучаемый материал и эталон, твердость которого известна. В качестве меры твердости использовался образец плавленого кварца, аттестованный на Государственном эталоне твердости (ГЭТ 31-2006) во ФГУП «ВНИИФТРИ». Метод определения твердости сравнительной склерометрией учитывает величины пластических навалов, поэтому значения нанотвердости и микротвердости соответствуют друг другу. Царапание при нагрузке и последующее сканирование поверхности осуществлялось одним и тем же зондом с индентором в виде трехгранной алмазной пирамидки (индентор Берковича) с радиусом закругления острия ~ 50 нм. Изучались микротвердость керамики, полученной с использованием КСП и по ТКТ при средних нагрузках 5–15 мН. Поскольку движение острым углом вперед при царапании индентором Берковича аналогично выдавливанию отпечатка при испытании по Виккерсу, для расчетов пользовались моделью для случая индентирования пирамидой Виккерса [25, 26, 28].

Для определения твердости закаленных образцов выбирались плоские участки поверхности с шероховатостью Ra , не превышающей 20–25 нм (рис. 4.21).

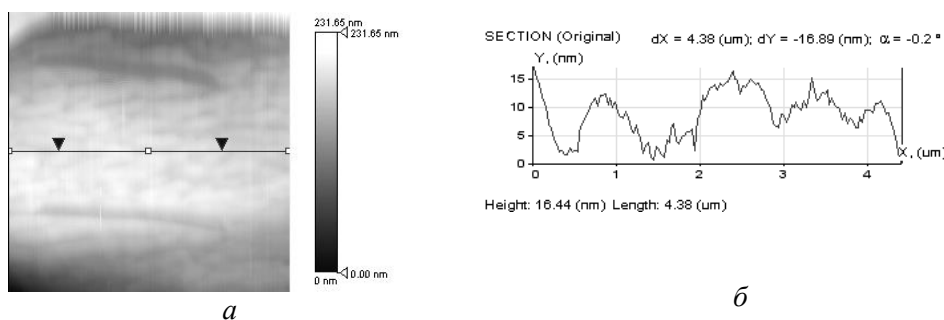


Рис. 4.21. Сканированная СЗМ-поверхность гиперзакаленного Nb_2O_5 (а), рельеф (шероховатость) выделенного участка поверхности (б)

Микротвердость (нанотвердость) закаленных образцов изучалась при нагрузках 25–30 мН, так как при меньших нагрузках царапины на образцах не появлялись. Результаты измерений твердости и модуля Юнга всех испытуемых образцов представлены в табл. 4.4.

Таблица 4.4

Микротвердость (нанотвердость) и модуль Юнга образцов пентаоксидов ниобия и тантала, полученных различными способами

Вид керамики		Микротвердость H , ГПа	Модуль Юнга E , ГПа
Nb ₂ O ₅	ТКТ	9,43 ± 1,3	134,1 ± 0,6
	КСП	11,82 ± 1,4	267,7 ± 1,9
	Гиперзакалка	49,835 ± 9,4	361,9 ± 8,2
Ta ₂ O ₅	ТКТ	8,07 ± 1,93	179,1 ± 0,9
	КСП	14,6 ± 1,31	371,2 ± 2,7
	Гиперзакалка	8,68 ± 2,37	420,0 ± 10,1

Эффект увеличения твердости (табл. 4.4) керамик Nb₂O₅ и Ta₂O₅, полученных при воздействии КСП, в сравнении с керамиками, полученными по ТКТ, однозначно можно связывать с формированием в них наноразмерных структур. Влияние размера структур керамик на их твердость может быть объяснено в рамках известной модели Холла — Петча, правомочность которой для керамики доказана многочисленными исследованиями [29, 30]. Уравнение Холла — Петча дает количественную зависимость твердости по Виккерсу от среднего размера структур d (зерна)

$$H_v = H_0 + \frac{k_1}{\sqrt{d}}, \quad (4.3)$$

где H_0 и k_1 — постоянные величины.

Из соотношения видно, что уменьшение размера структур материала ведет к увеличению его твердости.

4.4.4. Спектры комбинационного рассеяния света пентаоксидов Nb₂O₅ и Ta₂O₅, гиперзакаленных, обработанных концентрированным световым потоком и полученных по традиционной керамической технологии

Регистрация спектров комбинационного рассеяния света (КРС) осуществлялась на спектрографе T64000 производства Horiba Jobin Yvon. Спектры возбуждались Кг-Аг-лазером при длине волны $\lambda = 514,5$ нм и мощности $P = 3$ mW. Обработка контуров сложных спектральных линий и определение основных параметров линий (частоты, ширины, интенсивности) в спектрах КРС производились с использованием программ Origin 8.0 и Bomem Grames / 386 in Version 2.03. Ошибки в определении параметров линий обычно составляли не более: для частот — ± 1 см⁻¹, для ширин — ± 2 см⁻¹, для интенсивности и параметра формы — ~ 5 %.

Спектры КРС обладают высокой чувствительностью к изменению взаимодействий между структурными единицами вещества, а следовательно,

и к различным перестройкам вторичной структуры материала, в частности, к таким, которые затруднительно обнаружить методами рентгеноструктурного анализа [31–33]. Ввиду большой сложности кристаллических структур, состоящих из сочетания бесконечных цепей, блоков, обрывков цепей и блоков октаэдров и тетраэдров, и, соответственно, обилия кристаллических модификаций [34–40], колебательные спектры пентаоксидов ниобия и тантала могут быть корректно и подробно исследованы только на монокристаллических образцах в поляризованном излучении. Однако некоторые выводы о результатах воздействия КСП на пентаоксиды ниобия и тантала можно сделать и на основании исследований керамических образцов. На рис. 4.22 представлены спектры КРС образцов керамического пентаоксида ниобия, полученных различными способами. Значения частот и ширины некоторых линий представлены в табл. 4.5.

Интерпретация спектра КРС Nb_2O_5 в первом приближении дана в работах [34, 35].

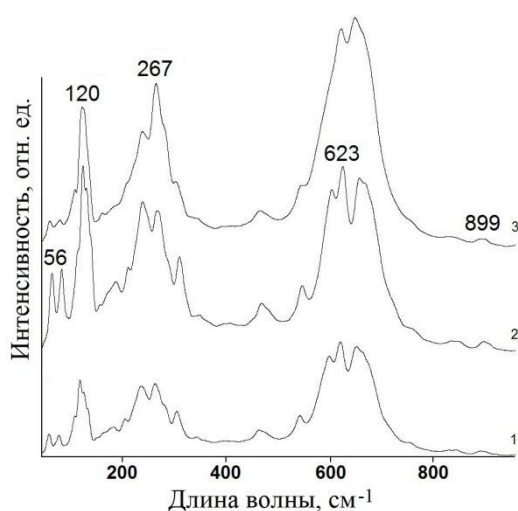


Рис. 4.22. Спектры КРС образцов Nb_2O_5 :
1 — полученного по ТКТ; 2 — обработанного КСП; 3 — закаленного

Хорошо известно, что полносимметричные колебания вызывают наибольшие изменения поляризуемости элементарной ячейки и наиболее интенсивны в КРС [32, 40]. Поэтому можно предположить, что наиболее интенсивные линии в спектре КРС исследованных нами образцов Nb_2O_5 соответствуют полносимметричным колебаниям.

В спектре КРС исследованных нами образцов Nb_2O_5 отчетливо выделяются четыре группы интенсивных линий, разделенных достаточно большими энергетическими щелями, что свидетельствует о слабом взаимодействии колебаний, соответствующих этим группам линий, между собой. Линии в спектре с частотами 55 и 118 см^{-1} отвечают соответственно полносимметричным либрациям октаэдров и тетраэдров как целого. В области 150–400 см^{-1} расположены линии, соответствующие колебаниям катионов, расположенных в октаэдрах и тетраэдрах [34, 35]. Линии в области 500–1000 см^{-1}

соответствуют колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров [34, 35]. При этом линии в области 850–910 см^{-1} соответствуют валентным мостиковым колебаниям кислорода Nb-O-Nb в октаэдрах и тетраэдрах, а линия с частотой 548 см^{-1} , видимо, соответствует деформационным колебаниям Nb-O-Nb атомов кислорода в октаэдрах (тетраэдрах). Линии в области 1000 см^{-1} , по-видимому, соответствуют валентным колебаниям Nb-O.

Таблица 4.5

Основные параметры некоторых линий спектра КРС керамики Nb₂O₅

№ 1		№ 2		№ 3	
ν	s	ν	s	ν	s
56	5	57	9	57	11
79	8	80	11	79	10
103	6	103	7	102	7
118	7	119	6	120	8
127	9	128	8	130	8
136	5	137	6	138	7
230	35	231	38	233	41
261	19	264	23	267	18
300	18	301	21	300	15
463	32	464	40	468	52
540	19	544	20	542	36
597	21	598	24	599	28
618	20	623	23	618	24
646	24	645	25	642	31
668	65	669	35	668	38
705	40	700	42	698	55
843	35	846	51	841	44
900	28	901	39	899	24

Примечание. Керамика Nb₂O₅: № 1 — полученная по ТКТ; № 2 — обработанная КСП; № 3 — гиперзакаленная. Здесь ν (см^{-1}) и s (см^{-1}) — частота и ширина спектральных пиков соответственно.

Из рисунка 4.22 и табл. 4.5 видно, что обработка КСП приводит к заметному увеличению интенсивности линий в спектре КРС Nb₂O₅. В то же время увеличивается и ширина линий. Но при этом интенсивность линии с частотой 55 см^{-1} , соответствующей либрационным колебаниям октаэдров как целого, остается постоянной, в то время как интенсивность линии с частотой 118 см^{-1} , соответствующей либрационным колебаниям тетраэдров как целого, возрастает. Одновременно с возрастанием относительной интенсивности линии с частотой 118 см^{-1} весьма существенно возрастает относительная интенсивность линии с частотой 1002 см^{-1} , соответствующей колебаниям Nb-O.

Таким образом, воздействие КСП приводит к разрыву связей Nb-O-Nb в цепях октаэдров, и в большей степени тетраэдров, и к образованию концевых связей Nb-O. То есть структура пентаоксида ниобия становится частично островной структурой, в которой доля изолированных октаэдров, особенно

тетраэдров, существенно возрастает с возрастанием интенсивности воздействия КСП. Это обусловлено быстрым (десятки секунд) плавлением керамического Nb_2O_5 под воздействием КСП, частичной его диссоциацией в жидком состоянии и последующей еще более быстрой его неравновесной кристаллизацией после вывода образца из зоны КСП, что и приводит, по-видимому, к формированию частично островной структуры. Ее появление, вероятно, вносит свой вклад в изменение механических свойств и тепловое расширение наряду с образованием под воздействием КСП микро- и наноструктур (микро- и нанотрещин) фрактального типа [24].

Гиперзакалка керамики, обработанной КСП, приводит к дальнейшему уширению линий, что свидетельствует о проявлении эффектов структурного разупорядочения и при воздействии КСП, и при закалке (табл. 4.5). В то же время ширины линий с частотами 267 и 300 см^{-1} , соответствующие колебаниям атомов внутри октаэдров O_6 , после закалки уменьшаются, что свидетельствует об упорядочении внутриоктаэдрических катионов ниобия. Линии с частотами ~ 845 и 900 см^{-1} соответствуют валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода Nb-O-Nb в октаэдрах O_6 и концевым колебаниям Nb-O соответственно. Интересно отметить то, что ширины этих линий при воздействии КСП на материал увеличиваются, а после гиперзакалки материала, так же как и ширины линий с частотами 267 и 300 см^{-1} , уменьшаются (табл. 4.5). По-видимому, и воздействие КСП, и гиперзакалка приводят к разрыву связей Nb-O-Nb в цепях октаэдров и к образованию концевых связей Nb-O . Структура Nb_2O_5 после гиперзакалки становится частично островной структурой, в которой катионная подрешетка более упорядочена, чем исходная структура. Таким образом, доля изолированных полиэдров, вероятно, возрастает в закаленных образцах Nb_2O_5 . Наиболее наглядно результат уширения спектра КРС закаленного образца Nb_2O_5 проявляется в области $500\text{--}800\text{ см}^{-1}$, где проявляются валентные колебания кислородного каркаса структуры. Все линии, принадлежащие данной области, при гиперзакалке материала претерпевают существенное уширение, практически сливаясь в один пик, что свидетельствует о значительной деформации кислородных октаэдров вследствие гиперзакалки.

На рисунке 4.23 представлены спектры КРС образцов Ta_2O_5 , полученных различными способами.

Видно, что спектр КРС Ta_2O_5 после воздействия КСП и закалки претерпевает значительно меньшие изменения в сравнении со спектром Nb_2O_5 .

В спектрах КРС образцов керамического Ta_2O_5 (рис. 4.23) при воздействии КСП наблюдаются наиболее существенные изменения в области $450\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, соответствующей колебаниям кислородного каркаса системы [41–45]. Из таблицы 4.6 и рис. 4.23 видно, что наименьшую зависимость от воздействия КСП испытывают линии в области $50\text{--}133\text{ см}^{-1}$, соответствующие либрациям кислородных октаэдров ($50, 70, 77$ и 105 см^{-1}) и тетраэдров как целого. Основные параметры большинства линий исследованных образцов Ta_2O_5 изменяются незначительно, что свидетельствует о большей стойкости структуры Ta_2O_5 к воздействию КСП и гиперзакалке в сравнении с Nb_2O_5 . Однако тенденция общего уширения спектра при переходе от незакаленного образца к закаленному сохраняется и для Ta_2O_5 .

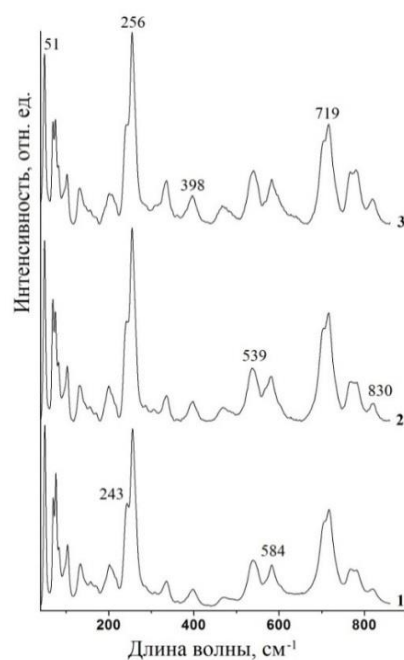


Рис. 4.23. Спектры КРС образцов керамики Ta₂O₅:
1 — полученной по ТКТ; 2 — обработанной КСП; 3 — гиперзакаленной

Таблица 4.6

Основные параметры некоторых линий спектра КРС образцов Ta₂O₅

№ 1		№ 2		№ 3	
ν , см ⁻¹	s , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	s , см ⁻¹	ν , см ⁻¹	s , см ⁻¹
51	6	50	6	50	6
70	5	69	5	69	5
77	5	75	6	76	6
105	6	104	6	103	7
133	11	131	19	130	20
202	12	202	13	200	9
242	13	241	12	240	18
256	11	255	12	255	11
336	16	337	17	339	21
398	18	399	19	400	22
539	18	539	18	541	19
584	11	584	11	586	12
707	20	707	21	707	21
719	16	719	15	719	15
769	16	768	15	769	17
795	19	794	19	795	20
830	23	831	18	830	23

Примечание. Образцы Ta₂O₅: № 1 — полученный по ТКТ; № 2 — обработанный КСП; № 3 — закаленный. Здесь ν (см⁻¹) и s (см⁻¹) — частота и ширина спектральных пиков соответственно.

Основные механические свойства твердых тел зависят от фазового и релаксационного состояний материала, определяемых его термической предысторией, составом и структурой. Результаты измерений механических характеристик показали (табл. 4.4), что и воздействие КСП, и сверхбыстрая закалка повышают твердость и прочность образцов пентаоксидов ниобия и тантала. Однако, учитывая структуру образцов и данные спектроскопии КРС, можно утверждать, что природа этих явлений для гиперзакаленных Nb_2O_5 и Ta_2O_5 отличается.

Пленки Nb_2O_5 , полученные в результате переохлаждения расплава в процессе сверхбыстрой закалки, обладают, видимо, в результате постепенного увеличения вязкости улучшенными механическими свойствами по сравнению со свойствами керамики Nb_2O_5 , приготовленной по ТКТ. Упрочняющий эффект, по-видимому, дает более разупорядоченное кристаллическое строение закаленного Nb_2O_5 . Существенные изменения свойств закаленных пентаоксидов, возможно, могут происходить также и в результате структурных превращений, связанных с разрывом мостиковых связей Nb-O-Nb и образованием концевых связей Nb-O. Необходимо также отметить, что Ta_2O_5 имеет более высокую температуру плавления по сравнению с Nb_2O_5 и более «жесткую» (изначально более упорядоченную) кристаллическую решетку, поэтому его кристаллизация при сверхбыстрой закалке происходит существенно быстрее.

Выводы

Показано, что высокоэнергетические воздействия (КСП и сверхбыстрая закалка) повышают твердость и прочность образцов пентаоксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . В то же время такое воздействие приводит к разупорядочению кристаллической структуры и разрыву мостиковых связей Nb-O-Nb, что проявляется в уширении линий в спектре КРС и появлении линий, соответствующих концевым колебаниям Nb-O.

Улучшенные механические характеристики керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных в ОП, по сравнению с механическими характеристиками керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных по обычной керамической технологии (табл. 4.4), обусловлены малыми размерами образовавшихся в них структур и большой объемной долей, занимаемой границами между этими структурами (нанотрещинами). Последнее вносит существенный (иногда определяющий) вклад в пластическую деформацию. Например, трещины в механически нагружаемых материалах обычно формируются на границах структур, нанокристаллические размеры которых приводят к очень высоким значениям критического напряжения для их образования. Эта особенность образования нанотрещин является ключевым фактором, ответственным за достаточно высокую прочность хрупких керамик Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных при воздействии КСП. Однако необходимо отметить, что наряду с нанотрещинами на прочность хрупких керамик могут оказывать существенное влияние процессы их слияния, приводящие к микроразрушению образцов.

Таким образом, установлено, что керамические пентаоксиды ниобия и тантала, подвергнутые воздействию КСП в ОП с последующим быстрым охлаждением «на воздухе», обладают областью теплового расширения, отрицательного или близкого к нулевому, а также улучшенными механическими характеристиками благодаря образованию микро- и наноструктур фрактального

типа. Возможность изменять свойства керамик путем воздействия на них КСП была использована при разработке принципов создания керамических материалов (или композиций материалов) и контейнерных керамических изделий, обладающих высокой стойкостью к тепловым ударам в широкой области температур.

Литература

1. Sleight A. W. Negative thermal expansion // *Inorg. Chem.* 1998. No. 37. P. 2854–2860.
2. Negative Thermal Expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 / J. S. O. Evans et al. // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8. P. 2809–2823.
3. Brown I. D., Shannon R. D. Empirical bond-strength-bond-length curves for oxides // *Acta Cryst.* 1973. Vol. A 29. P. 266–282.
4. Negative Thermal Expansion and Phase Transitions in a $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ Series / V. Korthuis et al. // *Chem. Mat.* 1995. 7. P. 412–417.
5. Negative Thermal Expansion from 0,3 K to 1050 K in ZrW_2O_8 / T. A. Mary et al. // *Science.* 1996. Vol. 272. P. 90–92.
6. Compressibility, Phase Transitions and Oxygen Migration in the Zirconium Tungstate Negative Thermal Expansion Material ZrW_2O_8 / J. S. O. Evans et al. // *Science.* 1997. Vol. 275. P. 61–65.
7. Thomas M. F., Stevens R. Aluminium Titanat — A Literature Review. Part 1: Microcracking Phenomena // *Transaction and Journal of the British Ceramic Society.* 1989. Vol. 88. P. 144–151.
8. Negative thermal expansion behavior in single crystal and ceramic of Nb_2O_5 -based compositions / H. Choosuwana et al. // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91, No. 8. P. 5051–5054.
9. Hathaikarn M. Electrical Properties of Niobium Based Oxides — Ceramics and Single Crystal Fibers Grown by the Laser-Heated Pedestal Growth (LHPG) Technique. A Thesis of Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy / The Pennsylvania State University, The Graduate School Intercollege Graduate Program in Materials. May 2003. 319 p.
10. Thermal Expansion of Nb_2O_5 / W. R. Manning et al. // *Journal of the American Ceramic Society.* 1972. Vol. 55, No. 7. P. 342–347.
11. Jijima S. Direct Observation of Lattice Defects in $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ by High Resolution Electron Microscopy // *Acta Cryst.* 1973. A 29. P. 18–24.
12. Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов: справочник. Л.: Энергия, 1978. 333 с.
13. Андриевский Р. А. Получение и свойства нанокристаллических и тугоплавких соединений // *Успехи химии.* 1994. № 5. С. 431–448.
14. Кашеев И. Д., Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1996. 608 с.
15. Воронов Г. В., Старцев В. А. Огнеупорные материалы и изделия в промышленных печах и объектах вспомогательного назначения. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006. С. 303.
16. Займан Дж. Принципы теории твердого тела: пер. с англ. / под ред. Бонч-Бруевича В. Л. М.: Мир, 1974. 472 с.

17. Рентгенографические исследования кристаллографических параметров и теплового расширения кристаллов β - BaV_2O_4 / А. У. Шелег и др. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, № 6. С. 1038–1040.
18. Фролов А. А., Павликов В. Н., Карпец М. В. Исследование теплового расширения образцов пентаоксидов ниобия и тантала, полученных плавлением в оптической печи // Современное материаловедение. Достижения и проблемы: тез. докл. Междунар. конф. MMS — 2005 (Киев, Украина, 26–30 сентября 2005 г.). С. 138–139.
19. Фролов А. А., Павликов В. Н., Карпец М. В. Тепловое расширение образцов пентаоксидов ниобия и тантала, полученных плавлением в оптической печи // Новые огнеупоры. 2007. № 4. С. 38–43.
20. Thermal Expansion, Nonmetallic Solids / Y. S. Touloukian et al. // Thermophysical Properties of Matter. 1977. Vol. 13. New York: IFI/Plenum.
21. Stephenson N. C., Roth R. S. The crystal structure of the high temperature form of Ta_2O_5 // REF Journal of Solid State Chemistry JSSCB 3.
22. Калиниченко А. С. Применение неравновесных процессов затвердевания для получения материалов с улучшенными свойствами // Литье и металлургия. 2010. Т. 58, № 4. С. 49–53.
23. Traverse J. P. Contribution au développement à température élevée. Application à l'étude du polymorphisme des sesqui-oxydes de terres rares et des changements de phases dans les systèmes zircon — chaux et zircon — oxide de strontium // These de docteur es sciences physiques. 1071. Nd'enregistrement au CNRS: A. O. 5.879.
24. Щербина О. Б., Палатников М. Н., Ефремов В. В. Механические характеристики керамических Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , полученных различными способами // Неорганические материалы. 2012. Т. 48, № 4. С. 506–512.
25. Усеинов А. С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа «НаноСкан» // Приборы и техника эксперимента. 2004. № 1. С. 134–138.
26. Измерение механических свойств материалов с нанометровым пространственным разрешением / С. С. Усеинов и др. // Наноиндустрия. Научно-технический журнал. 2010. № 2. С. 30–35.
27. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
28. Oliver W. C., Pharr G. M. An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments // J. of Materials Research. 1992. Vol. 7. P. 1564–1583.
29. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Челябинск: Металлургия, 1989. 368 с.
30. Приходько В. М., Петрова Л. Г., Чудина О. В. Металлофизические основы разработок упрочняющих технологий. М.: Машиностроение, 2003. 384 с.
31. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров и др. М.: Наука, 2003. 250 с.
32. Жижин Г. Н., Маврин Б. Н., Шабанов В. Ф. Оптические колебательные спектры кристаллов. М.: Наука, 1984. 232 с.
33. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
34. McConnell A. A., Anderson J. S., Rao N. R. Raman spectra of niobium oxides // Spectrochimica Acta. 1976. Vol. 32 A, No. 5. P. 1067–1076.

35. Balachandran U., Eror N. G. Raman spectrum of the high temperature form of Nb_2O_5 // J. Mater. Science Letters. 1982. Vol. 1. P. 374–376.
36. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972. 276 с.
37. Химия тантала / Л. Д. Мирошникова и др. // Журнал неорганической химии. 1989. Т. 34, № 1. С. 184–87.
38. Hummel H. U., Fackler R., Remmert P. Tantaloxide durch Gasphasenhydrolyse, Druckhydrolyse und Transportreaktion aus 2H-TaS_2 : Synthesen von TT- Ta_2O_5 und T- Ta_2O_5 und Kristallstruktur von T- Ta_2O_5 // REF Chemische Berichte CHBEA 125. 1992. P. 551–556.
39. The crystal structure of high temperature phase Ta_2O_5 / X. Q. Liu et al. // Acta Materialia. 2007. Vol. 55. P. 2385–2396.
40. Micro-Raman scattering in Nb_2O_5 — TiO_2 ceramics / P. S. Dobal et al. // J. Raman Spectr. 2002. Vol. 33. P. 121–124.
41. Сидоров Н. В., Калинин В. Т. Структурное упорядочение и комбинационное рассеяние света в сегнетоэлектрических кристаллах оксофторниобатов аммония, калия и рубидия $\text{M}_5\text{Nb}_3\text{OF}_{18}$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$) // Неорганические материалы. 1999. Т. 35, № 2. С. 135–151.
42. Phase Transformations in the High-Temperature Form of Pure and TiO_2 -Stabilized Ta_2O_5 / Geoff L. Brennecke et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90 (9). P. 2947–2953.
43. Ikeya T., Senna M. Change in the structure during amorphization and crystallization of Ta_2O_5 under mechanical stressing: A comparative study with Nb_2O_5 // J. Non-Crystal Sol. 1989. Vol. 113. P. 51.
44. Micro-Raman scattering and X-ray diffraction studies of $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ ceramics / P. S. Dobal et al. // Journal of Applied Physics. 2000. Vol. 87, Iss. 12. P. 8688–8694.
45. Formation of Fractal Micro- and Nano-Structures in Ceramic Tantalum Pentoxide under Concentrated Flux of Light and Their Effect on Thermal Expansion / M. Palatnikov et al. // Integrated Ferroelectrics. 2009. Vol. 108, No. 1. P. 89–97.

Глава 5

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ СЛОИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ СЛОИСТОЙ КЕРАМИКИ

5.1. Анализ методов получения керамических покрытий и слоистых керамических изделий для высокотемпературной термохимической обработки высокочистых оксидных соединений тантала и ниобия

При получении высокочистых двойных оксидов LiNbO_3 и LiTaO_3 в качестве исходного продукта используются высокочистые пентаоксиды ниобия и тантала (Nb_2O_5 и Ta_2O_5). Как известно, существующие промышленные процессы получения этих соединений включают в себя термохимическую обработку гидрооксидов этих соединений при температурах соответственно выше 500 и 740 °С, а синтез шихты LiNbO_3 и LiTaO_3 — предварительную прокалку пентаоксидов при температуре ~ 1000 °С. Процесс разложения при прокаливании сопровождается выделением фтора (хлора) и фторидных соединений, которые содержатся в исходных гидрооксидах или образуются в процессе их термообработки [1]. При этом обрабатываемый материал подвержен загрязнению продуктами термохимической эрозии материала контейнеров, в которых проводится их обработка. В то же время при получении высокочистых соединений необходимо предельно уменьшить или даже исключить возможное загрязнение обрабатываемого продукта материалом контейнера. В связи с этим в технологии получения особо чистых веществ рекомендуют использовать только такие материалы, скорость коррозии которых меньше $1 \cdot 10^{-5}$ (г/м²·ч) [2]. Поэтому при получении особо чистых пентаоксидов Nb_2O_5 и Ta_2O_5 обычно используются контейнеры из платины.

В неорганической химии хорошо известен принцип ограничения поступления примесей из контейнера за счет использования для его изготовления материалов, получаемых в результате процессов, описанных в работе [2]. В рассматриваемом случае таковыми являются пентаоксиды ниобия и тантала. На некоторых химических предприятиях, производивших высокочистый пентаоксид ниобия, предпринимали попытки изготовления керамики из Nb_2O_5 для футеровки технологических контейнеров. Однако керамика из пентаоксида ниобия оказывалась недостаточно прочной для изготовления из нее контейнерных изделий и вносила в конечный продукт примеси, обусловленные традиционной керамической технологией ее получения. Проводили также эксперименты по нанесению платиновых покрытий и покрытий из пентаоксида ниобия на различные контейнерные материалы в основном с применением методов плазменного напыления и химического осаждения. Однако достигнутый ресурс полученных покрытий оказывался незначительным и такие материалы не нашли промышленного применения. Имеются также сведения о попытках использования корундовых контейнеров, футерованных пентаоксидом ниобия [3]. Однако какие-либо более подробные характеристики такого материала не известны, во всяком случае широкого распространения они не получили. В этой

связи весьма актуальна задача создания керамических материалов с плотными защитными покрытиями из Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , которые бы позволили исключить применение платины при прокаливании гидрооксидов и пентаоксидов ниобия и тантала. Кроме химической стойкости защитных покрытий к изделиям из такой керамики предъявляется требование высокой стойкости к циклическим температурным нагрузкам (термостойкости) при нагреве до температуры прокаливания при помещении в печь и охлаждении при выгрузке из печи.

Из различных способов получения высокотемпературных покрытий наиболее технологичным может показаться метод плазменного напыления [4]. Однако плазменные покрытия, как правило, обладают сильной пористостью от 2 до 15 % [4, 5] и имеют пониженное сцепление с материалом основы. Кроме того, трудно исключить легирование материала покрытия продуктами эрозии электродов плазмотрона, а также продуктами разрушения материала основы под действием динамического давления плазменной струи. Методом детонационного напыления можно получить прочные термостойкие покрытия, но опять же сильно загрязненные посторонними примесями. Наиболее подходящими являются диффузионные покрытия — достаточно чистые, плотные и обладающие хорошим сцеплением с подложкой. Следует, однако, отметить, что образование твердых растворов в процессе диффузионного насыщения позволяет снизить градиент свойств и напряжения между покрытием и основой. В то же время образование химических соединений на границе создает диффузионный барьер, препятствующий диффузии атомов подложки в покрытие [4].

В работах [6–13] приведены различные способы получения защитных покрытий из Nb_2O_5 и Ta_2O_5 на Al_2O_3 и BeO путем окисления металлического слоя, нанесенного на керамическую подложку, осаждением требуемого окисла из газовой фазы или вжиганием шликерных паст. Однако очевидно, что защитные покрытия толщиной до 80 нм, получаемые в описанном случае, не могут представлять интереса из-за незначительной толщины. Учитывая сравнительно невысокие температуры плавления Nb_2O_5 и Ta_2O_5 ($T_{\text{пл. Nb}_2\text{O}_5} = 1490^\circ\text{C}$ [14], $T_{\text{пл. Ta}_2\text{O}_5} = 1890^\circ\text{C}$ [15]), возможен метод получения диффузионных покрытий пентаоксидов ниобия или тантала кристаллизацией из расплава [16]. Однако при этом следует учитывать, что в расплаве существуют значительные конвективные потоки, которые могут выносить на поверхность продукты взаимодействия между покрытием и материалом основы. Поэтому предпочтительнее использовать методы локального наплавления покрытий под действием интенсивных (концентрированных) световых потоков [4, 11–13]. Концентрированное световое излучение обладает абсолютной чистотой, позволяет быстро нагревать и охлаждать локализованную область нагрева и таким образом снизить вредное воздействие конвекции в расплавленной зоне. Однако нужно отметить, что существенным недостатком такого способа являются большие температурные градиенты вблизи зоны нагрева, что предъявляет жесткие требования к термостойкости как самого покрытия, так и материала основы. Учитывая, что требуемые изделия должны эксплуатироваться в условиях резких температурных скачков, можно ожидать, что если они выдержат термоудары в процессе нанесения покрытия, тогда тем более они должны выстоять и в условиях эксплуатации.

5.2. Физико-химические принципы повышения термостойкости слоистых керамических материалов и контейнеров для термохимической обработки высокочистых соединений ниобия и тантала

Создание керамики с защитным покрытием, способной противостоять без разрушения резким циклическим перепадам температур и обеспечивающей чистоту термохимической обработки высокочистых соединений, является серьезной научно-технической проблемой. Одним из приемов защиты от поступления примесей при получении высокочистых соединений является проведение технологических операций по их синтезу и термохимической обработке в контейнерах с защитным слоем, целиком состоящим из материала, получаемого в результате процесса [17]. Так, для высокотемпературного отжига высокочистых гидрооксидов и пентаоксидов ниобия и тантала были разработаны слоистые изделия с основой из кварцевой керамики с защитным покрытием из пентаоксида ниобия. Защитное покрытие из пентаоксида ниобия наплавляли на керамическую основу с помощью локального нагрева КСП. При создании контейнеров для термохимической обработки высокочистых соединений тантала и ниобия, к материалам для получения изделий из слоистой керамики должны предъявляться следующие требования: 1) состав материала защитного слоя определяется составом обрабатываемого продукта; 2) материал керамической основы должен быть химически совместим с материалом покрытия и не вступать с ним во взаимодействие в рабочем интервале температур; 3) ТКЛР материалов основы и покрытия должны быть близки и согласованы, т. е. как в основе, так и в покрытии разрабатываемого керамического изделия должна осуществляться реализация механизмов компенсации теплового расширения; 4) материал основы должен обладать высокой термостойкостью.

Наиболее подходящим материалом для керамической основы изделий с защитными покрытиями из Nb_2O_5 и Ta_2O_5 являются огнеупоры на основе SiO_2 . Такие огнеупоры хорошо изучены, и по ним имеется обширная литература [18–20]. Наиболее подробно свойства кварцевой керамики описаны в [21].

Существенным моментом при эксплуатации изделий из кварцевой керамики в условиях процесса прокалики гидрооксидов ниобия и тантала будет изменение ее свойств при образовании кристаллитовой фазы при температурах выше 1100°C , которое сопровождается изменением объема и ТКЛР. Зависимость между температурой выдержки и временем начала образования кристаллитовой фазы приведена на рис. 5.1 [18].

При лучистом наплавлении покрытий большую роль играет поведение расплава наносимого материала в зависимости от технологических параметров световых потоков (плотности мощности светового излучения и времени экспозиции) и теплофизических свойств материала основы (теплопроводности, массы), влияющих на скорость прогрева. Интегральный параметр, характеризующий момент растекания расплава по поверхности основы, называется *технологическим порогом смачивания*. Для определения порога смачивания на образец керамики помещали навеску пентаоксида ниобия или тантала и устанавливали его в фокальную зону ОП, а затем медленно увеличивали ток, протекающий через лампы. Начало процесса растекания капли расплава принималось за технологический порог смачивания огнеупора тем или иным расплавом.

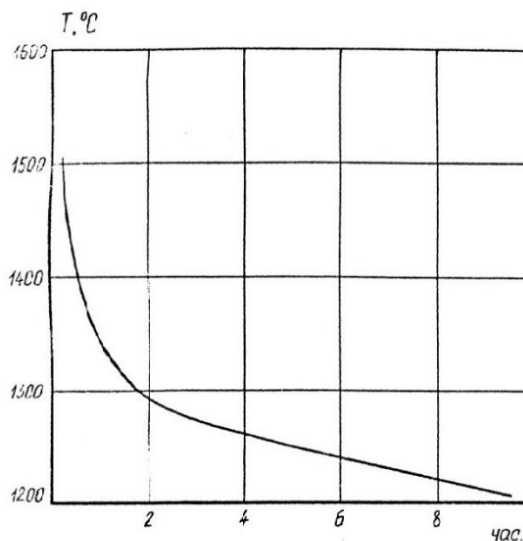


Рис. 5.1. Зависимость между температурой выдержки и временем начала образования кристаллитной фазы в SiO_2 [18]

Наиболее оптимально смачиваемой расплавами Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и LiNbO_3 основой для формирования изделий с защитными покрытиями из Nb_2O_5 и Ta_2O_5 оказалась кварцевая керамика.

Как уже упоминалось выше, при разработке керамических изделий для прокали гидрооксидов ниобия и тантала существенную роль будет играть термостойкость керамики, используемой для основного слоя. Известно, что материалы одного и того же химического состава могут обладать различной термостойкостью в зависимости от зернистости, пористости, структуры пор и т. д. [22]. Поэтому при выборе материала основы, кроме выбора подходящего химического состава, требуется провести отбор и подходящей структуры огнеупора.

Известно также, что термостойкость изделий из керамики зависит как от термостойкости керамического материала, так и от размера и формы конкретных изделий, коэффициента теплопередачи и т. п. Термостойкость, таким образом, не является только физическим свойством материала, из которого эти изделия изготовлены, но и характеризуется также факторами размеров и формы [23]. Термостойкость изделий из слоистых керамических материалов при прочих равных условиях обуславливается термостойкостью каждого слоя и разностью ТКЛР материалов слоев.

В работах [24–26] для повышения термостойкости слоистых изделий с основой из кварцевой керамики и наплавленным защитным покрытием из пентаоксида ниобия было предложено изготавливать основной слой из отдельных фрагментов, соединенных материалом покрытия. Уменьшение линейных размеров границы раздела между слоями при высокой термостойкости материалов слоев обеспечивало высокую термостойкость изделий. Однако дополнительное повышение термостойкости как упомянутых изделий из слоистой керамики, так и изделий из других керамик с защитными покрытиями остается актуальной задачей.

Для более глубокого понимания процесса разрушения слоистых керамических материалов и определения наиболее проблемных участков в конструкции слоистых изделий на основе кварцевой керамики защитным покрытием из пентаоксида ниобия было проведено математическое моделирование возникновения напряжений в образцах в форме пластин одинакового размера с двухсторонним защитным покрытием.

Вычислительный эксперимент проводился для тонкой пластины, состоящей из кварцевой керамики с пористостью 18 %, толщиной 5 мм и покрытой сверху и снизу пентаоксидом ниобия толщиной по 1,5 мм. Рассматривались пластины с цельной основой из SiO_2 и с основой, разделенной на различное количество фрагментов. Между фрагментами основы из кварцевой керамики формировались швы из пентаоксида ниобия. Поскольку результаты предварительного моделирования показали высокую концентрацию напряжений вблизи острых углов фрагментов, были проведены расчеты для фрагментов со сглаженными (скругленными) углами. Поперечное сечение образцов представлено на рис. 5.2.

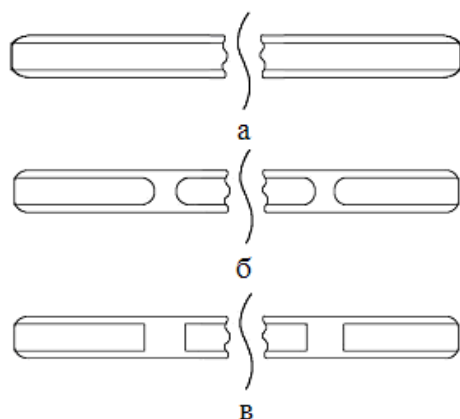


Рис. 5.2. Поперечное сечение пластины с основой из SiO_2 и двухсторонним покрытием из Nb_2O_5 :

a — цельная кварцевая основа; *б* — кварцевая основа, разбитая на сегменты без острых углов; *в* — кварцевая основа, разбитая на сегменты с острыми углами

Поскольку целью моделирования являлось исследование влияния разности коэффициентов термического расширения материалов основы и покрытия на возникновение напряжений в изделии, то для упрощения расчетов полагали, что температура принимает одинаковые значения по всему объему образца. Так как экспериментальные исследования показали, что наиболее интенсивное растрескивание образцов при их охлаждении от 1000 °С происходило вблизи температуры 800 °С, то расчеты проводили для указанного температурного интервала [27].

Во время моделирования использовалось среднее значение термических коэффициентов линейного расширения на отрезке температур от 1000 до 800 °С. Расчеты проводились на основе термоупругой модели Дюамеля — Неймана с использованием метода конечных элементов.

Для оценки напряжений, возникающих в пластине при ее охлаждении, использовались напряжения по Мизесу (интенсивность касательных напряжений). Вычислительный эксперимент показал наибольшую концентрацию напряжений вблизи углов фрагментов кварцевой керамики, поэтому дальнейшие расчеты проводились также для сглаженных углов фрагментов SiO_2 .

В температурном интервале от 1000 до 800 °С коэффициент теплового расширения SiO_2 ($\alpha = 5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) на порядок больше, чем для Nb_2O_5 ($\alpha_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ (КСР) $\approx 4,6 \cdot 10^{-8} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). Вследствие этого вдоль поперечного сечения пластины по площади SiO_2 возникают нормальные напряжения растяжения, а по площади Nb_2O_5 — нормальные напряжения сжатия. Известно [28–30], что предел прочности на растяжение огнеупоров примерно в 10–40 раз меньше, чем предел прочности на сжатие. Поэтому исследовались напряжения, возникающие во фрагментах SiO_2 .

Максимальные напряжения по Мизесу по площади SiO_2 наблюдались на границе SiO_2 с Nb_2O_5 . Поэтому исследовалась возможность уменьшения напряжений за счет фрагментирования основы из SiO_2 на ее границе с покрытием из Nb_2O_5 . На рисунке 5.3, а представлена зависимость среднего значения напряжений по Мизесу на границе фрагмента SiO_2 с Nb_2O_5 от количества фрагментов в образцах одинаковых размеров для острых и скругленных углов фрагментов SiO_2 . Также исследовалась зависимость напряжений по Мизесу, усредненных по площади SiO_2 , от размеров фрагмента (или количества разбиений керамики SiO_2), что показано на рисунке 5.3, б.

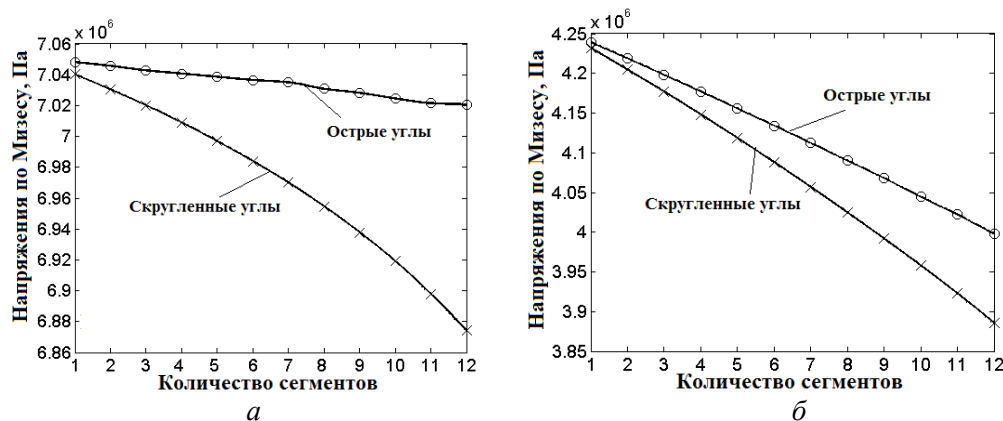


Рис. 5.3. Зависимость напряжений по Мизесу от количества разбиений основы SiO_2 , усредненных: а — по границе фрагмента SiO_2 с покрытием Nb_2O_5 ; б — по площади фрагмента SiO_2 для острых и скругленных углов фрагмента SiO_2

Таким образом, результаты вычислений подтверждают уменьшение средних напряжений по Мизесу по мере деления материала основы на части вдоль верхней границы SiO_2 с Nb_2O_5 и по площади SiO_2 (рис. 5.3, а). При этом результат значительно улучшается при скруглении углов фрагментов основы (рис. 5.3, б). После скругления углов фрагментов основы максимальное значение напряжений по Мизесу в Nb_2O_5 оказалось в шве между соседними фрагментами SiO_2 .

Исследования по уменьшению напряжений в образце позволили рекомендовать использовать толщину шва не меньше половины толщины фрагментов основы.

Исходя из приведенных выше рассуждений, термостойкость кольца из слоистой керамики с основой, изготовленной из фрагментов, должна быть выше термостойкости кольца таких же размеров и формы, но с монолитной керамической основой (рис. 5.4).

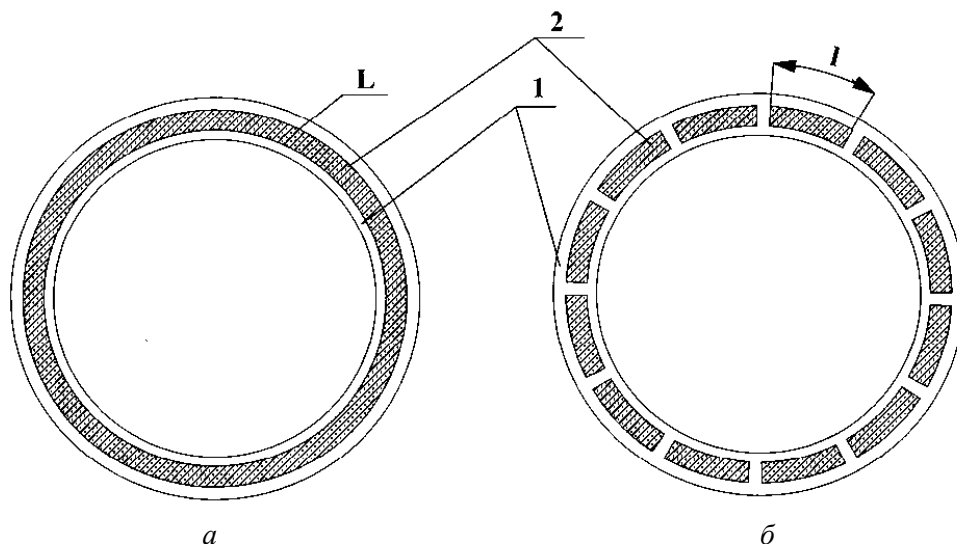


Рис. 5.4 Модель кольцеобразного слоистого материала с двухсторонним защитным покрытием:

- а* — основной слой изготовлен в виде монолитного кольца с длиной окружности L ;
б — основной слой изготовлен из блоков размером l , соединенных между собой материалом покрытия; 1 — покрытие;
 2 — основной слой

При проведении вышеизложенных рассуждений мы пренебрегали влиянием дополнительных границ между материалами покрытия и основы на поперечных участках швов, а также изменением формы, занимаемой материалом покрытия при формировании швов.

Для проверки возможности повышения термостойкости слоистой керамики с двухсторонним защитным покрытием при разделении монолитной керамической основы на фрагменты был также использован способ пайки блоков из кварцевой керамики расплавом пентаоксида ниобия [31, 32]. Для изготовления образцов кольца из кварцевой керамики разрезали на отдельные блоки, от которых отрезали часть блока, равную ширине соединительного шва. Из полученных блоков методом пайки собирали фрагментированную керамическую основу таким образом, чтобы кольца, собранные из блоков, по форме и размерам совпадали с исходными керамическими кольцами [33, 34]. Затем на полученную основу в фокальной зоне ОП наплавляли покрытие из Nb_2O_5 . Образец слоистого кольца с фрагментированной керамической основой и двухсторонним защитным покрытием показан на рис. 5.5.

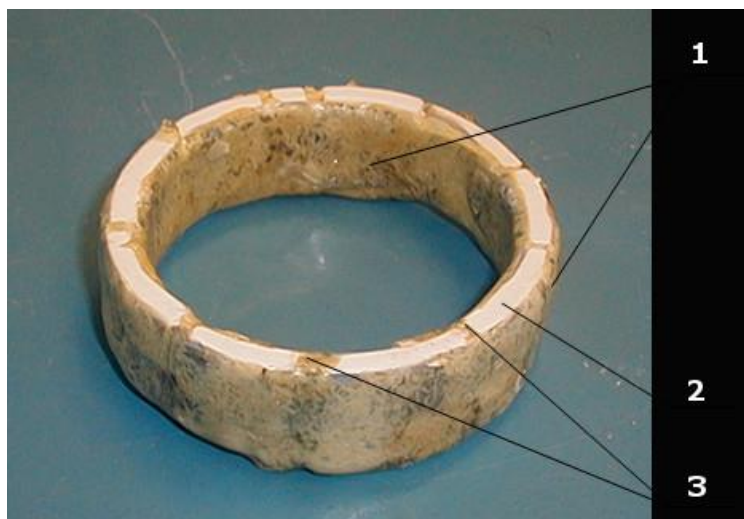


Рис. 5.5. Кольцо с фрагментированной основой из кварцевой керамики и двухсторонним покрытием из Nb_2O_5 :
 1 — покрытие из Nb_2O_5 ; 2 — керамическая основа из кварцевой керамики;
 3 — соединительные швы

Изготовленные таким методом кольца выдерживали любые градиенты температур, достижимые в фокальной зоне ОП «Кристалл-М» без каких-либо признаков разрушения и растрескивания.

Результаты математического моделирования показали снижение максимальных значений напряжений при разбиении основы слоистого керамического материала на фрагменты и, следовательно, подтвердили повышение термостойкости слоистой керамики при изготовлении фрагментированной основы. Кроме того, сглаживание острых углов фрагментов должно приводить к дополнительному снижению максимальных напряжений, а значит, к повышению термостойкости. Эти выводы и были положены в основу экспериментальной проверки возможности повышения термостойкости слоистой керамики методом исследования акустической эмиссии (АЭ) при быстром охлаждении образцов в рассматриваемом диапазоне температур.

При разработке керамических изделий большую роль играет оценка и сравнение термостойкости конкретных изделий и образцов, имеющих нестандартные форму и размеры и изготовленных из разных материалов и по различным методикам, при отсутствии информации о влиянии факторов размера и формы. Одним из методов оценки их термостойкости является анализ сигналов АЭ, возникающих при термическом нагружении керамических образцов [35–39].

Экспериментальная оценка термостойкости проводилась на установке регистрации АЭ [37]. Данная установка специально разработана для имитации условий термического нагружения, максимально приближенных к условиям работы реального изделия из исследуемой керамики. Она позволяет получить данные о количестве импульсов АЭ, возникающих в материале при резком охлаждении на воздухе. Таким образом, для характеристики термостойкости использовали количество импульсов АЭ.

На основе результатов, полученных при математическом моделировании, были изготовлены образцы одинаковых размеров и формы. Это позволило исключить воздействие факторов размера и формы, влияющих на термостойкость образцов. Использовали четыре типа образцов в виде пластин: из кварцевой керамики с покрытием; без покрытия; с покрытием и фрагментированной основой с острыми углами; с покрытием и фрагментированной основой со сглаженными углами. Образцы изготавливались методом наплавления покрытия в ОП [38–40]. Для каждого образца проводилось пять циклов «нагрев — охлаждение», что позволило проверить повторяемость результатов. Длительность записи сигналов АЭ составляет 8 мин. Как информативный параметр АЭ, характеризующий термостойкость, принимали количество импульсов АЭ, превышающих общий фон на $\sim 20\%$.

Усредненные результаты количества импульсов АЭ для каждого типа образцов представлены на рис. 5.6.

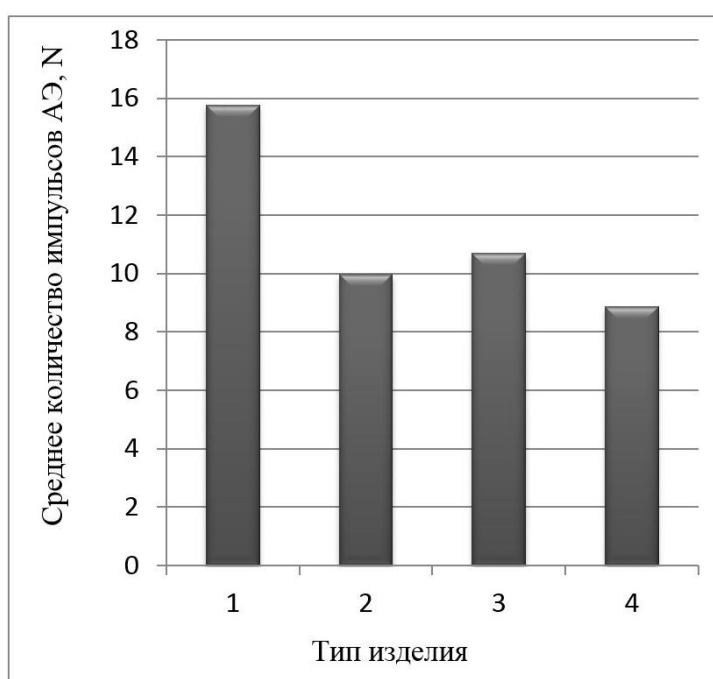


Рис. 5.6. Среднее количество импульсов АЭ для разных типов образцов:

- 1 — кварцевая керамика с покрытием; 2 — цельная кварцевая основа;
- 3 — кварцевая основа, собранная из сегментов с острыми углами;
- 4 — кварцевая основа, собранная из сегментов без острых углов

Оказалось, что образцы, имеющие структурированную основу, имеют в $\sim 1,5$ раз меньше сигналов (импульсов) АЭ по сравнению со сплошным образцом, имеющим покрытие из пентаоксида ниобия. Кроме того, было обнаружено уменьшение среднего числа импульсов АЭ приблизительно на 15% у образцов, не имеющих острых углов на границах сегментов кварцевой основы, что подтверждает результаты математического моделирования (рис. 5.6).

На первом этапе при отработке методики наплавления покрытий и проведении исследования термостойкости образцов различных керамик с наплавленными защитными покрытиями из пентаоксида ниобия были изготовлены кюветы, которые показали хорошие результаты на операции прокаливания гидрооксида ниобия [41]. Общий вид первых тиглей и кювет с защитным покрытием из пентаоксида ниобия, прошедших успешные испытания на операции прокаливания гидрооксида ниобия на опытном производстве ИХТРЭМС КНЦ РАН, представлен на рис. 5.7.



Рис. 5.7. Опытные образцы кюветы объемом 100 см^3 и тиглей объемом 30 см^3 из кварцевой керамики с покрытием из Nb_2O_5

На основании полученных результатов предложена конструкция более объемного контейнера (рис. 5.8) повышенной термостойкости, основа которого состоит из сегментов кварцевой керамики со сглаженными углами, соединенных материалом покрытия и наплавленным покрытием из пентаоксида ниобия или тантала.

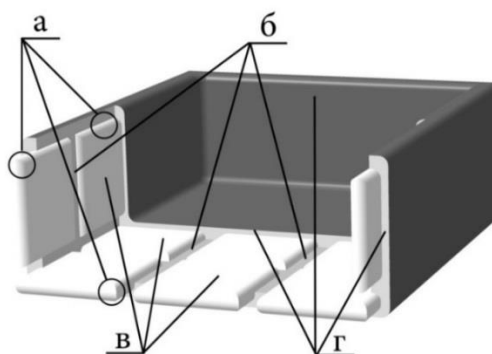


Рис. 5.8. Контейнер со структурированной кварцевой основой и защитным покрытием из пентаоксида ниобия (тантала):
а — сглаженные углы; *б* — швы, соединяющие сегменты кварцевой керамики;
в — сегменты кварцевой керамики;
г — защитное покрытие из пентаоксида ниобия (тантала)

Изготовление основы керамических изделий из фрагментов позволяет уменьшить не только фактор размера, но и существенно снизить влияние фактора площади поверхности раздела между слоями, который оказался решающим при рассмотрении термостойкости изделий из кварцевой керамики с двухсторонним защитным покрытием из пентаоксида ниобия (тантала).

Этапы сборки контейнеров объемом один литр и партия готовых контейнерных изделий с крышками представлены на рисунках 5.9 и 5.10.



а



б

Рис. 5.9. Этапы сборки керамического контейнера объемом один литр с организованной макроструктурой керамической основы и двухсторонним покрытием из Nb₂O₅:

а — подготовка плоских деталей кюветы из отдельных фрагментов;
б — собранные четверти кюветы с нанесенным внутренним покрытием



Рис. 5.10. Партия слоистых керамических контейнеров из слоистой керамики объемом один литр с крышками

Предложенный способ сборки кварцевой основы из отдельных фрагментов позволил изготавливать контейнеры объема, существенно большего чем один литр (линейные размеры $\sim 230 \cdot 280 \cdot 115$ мм и рабочий объем $\sim 4,5$ л). Контейнер имеет днище и четыре стенки, состоящие из отдельных блоков кварцевой керамики толщиной 8 мм, соединенных между собой швами толщиной 3–5 мм из наплавленного с использованием КСП пентаоксида Nb_2O_5 . Толщина защитного покрытия из пентаоксида ниобия, полученного с использованием КСП, не менее 2 мм. Длина радиуса скругления ребер блоков составляет 3 мм, а вершины блоков имеют сглаженную форму.

Следует заметить, что только совокупное использование технологических приемов (использование слоистой керамики, подбор материала основы и покрытия, обработка материала покрытия КСП с формированием микро- и наноструктур фрактального типа и образованием частично островной кристаллической структуры Nb_2O_5 , демпфирующих тепловое расширение, разбиение материала основы на фрагменты со сглаженными углами, возникновение анизотропии механических свойств по глубине материала покрытия (см. главу 4)) имело синергетический эффект и позволило создать керамические материалы и контейнеры со сверхвысокой стойкостью к тепловым ударам в широком диапазоне температур ($T_{\text{комн.}} \leftrightarrow 1000$ °С). Ограничение рабочего температурного диапазона контейнеров температурой 1000 °С связано с тем, что при более высоких температурах начинается спекание керамического покрытия и, соответственно, «залечивание» микро- и наноструктур (микро- и нанотрещин) фрактального типа. Это приводит к изменению теплофизических характеристик материала покрытия и его растрескиванию при термических ударах.

Разработанные керамические контейнеры с защитным покрытием из пентаоксида ниобия (тантала) [42] были внедрены в технологию кристаллов LiNbO_3 на участке синтеза шихты ниобата лития лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН и операции прокаливания пентаоксида ниобия (тантала) в цехе синтеза шихты завода по выращиванию монокристаллов ОАО «Северные кристаллы» (Апатиты). Контейнеры из слоистой керамики с организованной макроструктурой основного слоя из кварцевой керамики и двухсторонним покрытием из пентаоксида ниобия (тантала) в 50–70 раз дешевле аналогичных по объему платиновых контейнеров, ранее использовавшихся на данной операции. Они могут быть длительное время использованы при термоциклировании до 1000 °С в процессах проковки гидроксида и пентаоксида ниобия (тантала). Ресурс работы таких изделий при указанных условиях составляет более 10 000 ч и более 1000 циклов нагрев-охлаждение. К настоящему времени максимальный ресурс окончательно не установлен. По-видимому, он существенно больше 10 000 ч. Наплавленное покрытие из Nb_2O_5 обеспечивает необходимую чистоту обрабатываемого высокочистого пентаоксида ниобия (тантала). Использование разработанных слоистых керамических контейнеров позволило высвободить в лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН и цехе синтеза шихты ОАО «Северные кристаллы» (Апатиты) на операции прокаливания пентаоксида ниобия (тантала) контейнеры из платины и в последнем случае направить их на другие участки производства монокристаллов ниобата и танталата лития. Следует также отметить, что в случае незначительных повреждений покрытия слоистых контейнеров они сравнительно просто могут быть «залечены», например, с использованием компактной водородной горелки.

5.3. Создание цилиндрических изделий (царг) из термостойкой слоистой керамики с организованной макроструктурой основного слоя и разработка провальной шахтной печи для непрерывного процесса термохимической обработки высокочистых соединений ниобия и тантала

Результаты ресурсных испытаний полностью подтвердили пригодность разработанного слоистого керамического материала для изготовления больших изделий сложной формы, которые могут применяться при термохимической обработке высокочистых соединений ниобия (тантала) при температурах до 1000 °С. При этом чистота конечного продукта не уступала чистоте продукта, полученного при прокатке в платиновых контейнерах. Контейнеры из разработанного материала могут быть успешно использованы вместо платиновых тиглей в традиционной «муфельной» технологии прокатки или для прокатки в тоннельных печах. Однако большая масса контейнеров из слоистой керамики, а также громоздкость и хрупкость делали их использование недостаточно удобным при массовом производстве. Для обеспечения производства высокочистых соединений ниобия и тантала в расширенном промышленном масштабе была разработана провальная шахтная печь. Принципиальная схема работы провальной шахтной печи показана на рис. 5.11. В процессе работы исходный материал подается на вход шахты, а на выходе отбирается готовый продукт. При согласовании скорости подачи исходного материала на вход шахты и непрерывного отбора готового продукта необходимо лишь подобрать эти параметры таким образом, чтобы время прохождения шихты через центральную горячую зону печи соответствовало времени прокатки в обычных условиях.

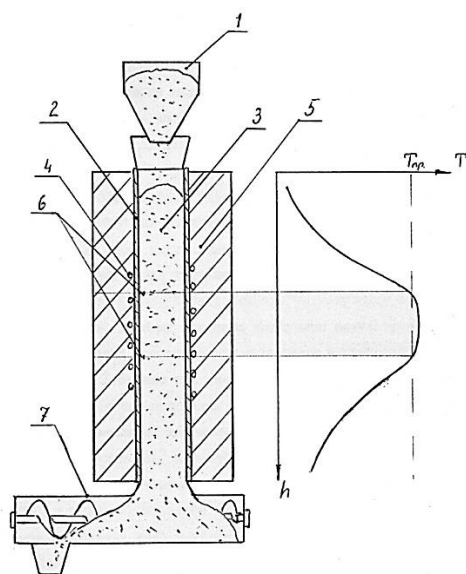


Рис. 5.11. Принципиальная схема провальной шахтной печи:

- 1 — загрузочный бункер; 2 — шахта печи; 3 — обрабатываемая шихта;
4 — нагревательный элемент; 5 — теплоизоляция; 6 — границы горячей зоны;
7 — шнековое разгрузочное устройство

Таким образом, если принять для расчета схему печи, изображенную на рис. 5.11, то ее производительность может быть оценена по формуле

$$M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = \frac{V_{\text{г.з.}}}{\tau_{\text{пр.}}}, \quad (5.1)$$

где $M_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ — масса пентаоксида ниобия, получаемая в единицу времени; $V_{\text{г.з.}}$ —

объем горячей зоны в загруженном состоянии с температурой $T_{\text{г.з.}}$, большей или равной температуре проковки $T_{\text{пр.}}$; $\tau_{\text{пр.}}$ — время проковки при заданной температуре; $T_{\text{пр.}}$ и $\tau_{\text{пр.}}$ необходимо брать из условий реализации процесса в обычных заводских условиях.

Объем горячей зоны находится очевидным способом из геометрии шахты при знании положения верхней и нижней изотерм $T_{\text{г.з.}} = T_{\text{пр.}}$. Скорость прохождения шихты через выходное сечение шахты легко регулируется скоростью отбора готового продукта, например, с помощью шнекового разгрузочного устройства.

Для изготовления шахты провальной печи была выбрана керамика на кварцевой основе с защитным покрытием из пентаоксида ниобия как наиболее подходящая по своим теплофизическим и физико-химическим свойствам, прошедшая успешные испытания в условиях реального производства.

Конструкция разработанной керамики с организованной макроструктурой основного слоя и методы ее получения допускают изготовление изделий сложной формы путем сборки основы из плоских фрагментов, в том числе и труб. Методика изготовления трубчатых элементов шахтной печи описана в работе [34].

Возможности установки «Кристалл-М» позволили организовать изготовление колец из плоских фрагментов кварцевой керамики и наплавление на них покрытия. Возможность сборки труб из колец рассматривалась еще в работах [41, 43]. Для этих целей была разработана специальная оснастка для сборки труб методом пайки с помощью КСП на установке «Кристалл-М». Схема сборки царги шахтной печи из колец с организованной макроструктурой из плоских фрагментов с двухсторонним покрытием из Nb_2O_5 приведена на рис. 5.12.

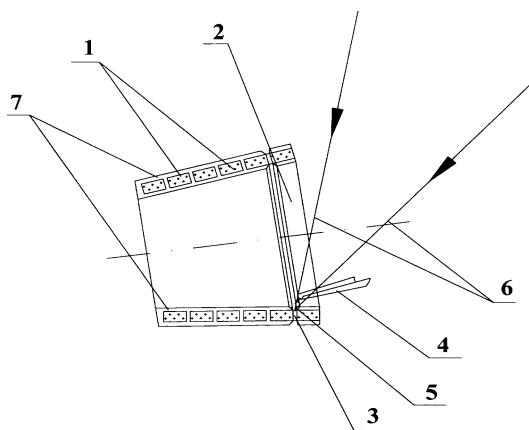


Рис. 5.12. Схема сборки царги из керамических колец:
1 — керамические фрагменты основы; 2 — припаяемое кольцо; 3 — шов;
4 — лоток для подачи наплавленного материала; 5 — фокальная зона;
6 — концентрированный световой поток; 7 — покрытие

Изготовление керамических царг для шахтной печи и разработка провальной шахтной печи для прокалики высокочистого гидроксида ниобия дают возможность использовать эту технологию в крупномасштабном промышленном производстве. Разработка такой аппаратуры не только исключила бы применение контейнеров из платины, но и повысила бы эффективность внедрения изделий из слоистой керамики, позволила бы механизировать процесс прокалики, существенно снизить электропотребление и высвободить значительные производственные площади.

Образцы трубчатых элементов, изготовленных в процессе разработки шахтной печи, представлены на рис. 5.13.



Рис 5.13. Опытные образцы царг, изготовленных из слоистой керамики, с фрагментированной кварцевой основой, организованной макроструктурой и двухсторонним покрытием из Nb_2O_5

Разнообразие форм и размеров изготовленных трубчатых элементов потребовалось для создания шахт провальной печи различной геометрии. Два варианта таких шахт высотой 1 м, которые были использованы при разработке провальной печи для термохимической обработки высокочистого гидроксида ниобия, представлены на рис. 5.14.

При разработке провальной печи была проведена предварительная оценка ее конструктивных параметров с учетом тепломассообмена при прокаливании гидроксида ниобия по выбранному принципу непрерывной термообработки [44–46].

По термостойкости шахта должна выдерживать скорости нагрева до температуры 1100 °С в течение 1,5 ч, длительную выдержку и охлаждение от указанной температуры до комнатной также в течение 1,5 ч.

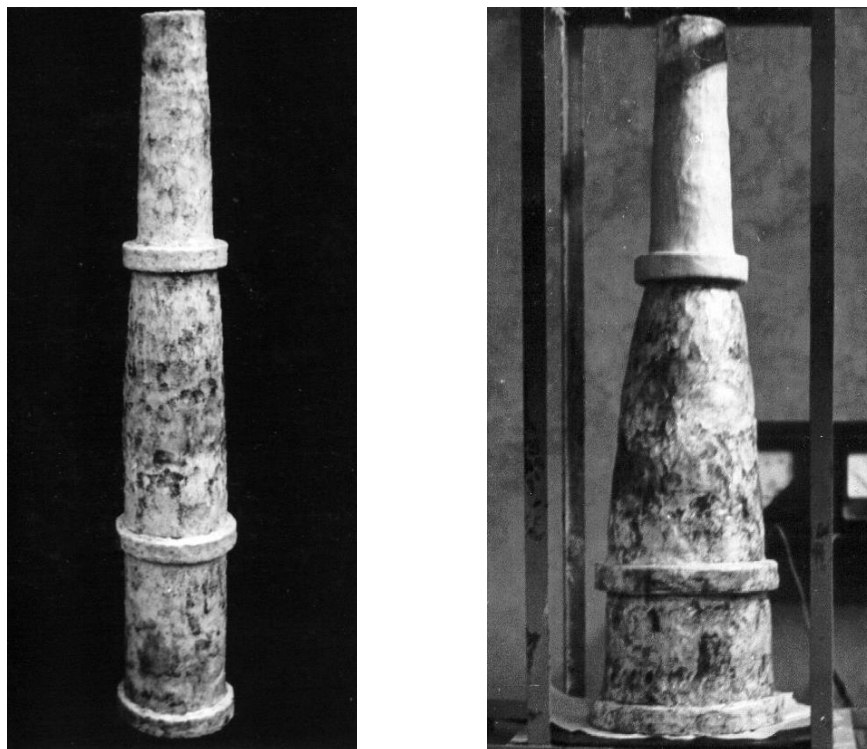


Рис. 5.14. Шахты опытных провальных печей высотой 1 м, изготовленные из слоистой керамики, с фрагментированной кварцевой основой, организованной макроструктурой и двухсторонним покрытием из Nb_2O_5

Без учета ограничений на энергопотребление и рассеивание тепла в окружающую среду проводились оценочные расчеты необходимой мощности нагревателей и толщины теплоизоляции при различных компоновках печи. Из полученных вариантов выбирался наиболее оптимальный. Единственными требованиями, положенными в основу оценочных расчетов, были: 1) возможность создания горячей зоны с температурой от 900 до 1000 °С с рабочим объемом 1 л при выбранных размерах шахты; 2) наружная температура стенки шахты в горячей зоне $t_{\text{ст. ш.}} = 1100$ °С; 3) температура кожуха печи по требованиям техники безопасности $t_{\text{кож.}}$ не должна была превышать 80–100 °С.

Толщина необходимой теплоизоляции в стенке печи оценивалась по модели цилиндрического сечения горячей зоны, изображенной на рис. 5.15.

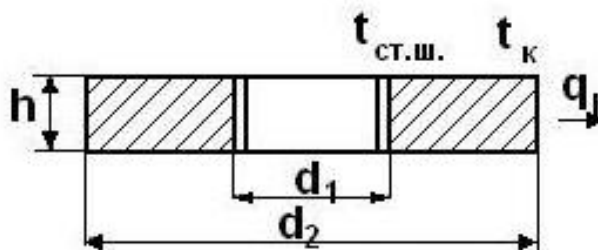


Рис. 5.15. Схема расчетной модели для оценки толщины теплоизоляции стенки печи

В этом случае тепловой поток q_h через стенку слоя высоты h в единицу времени задается формулой [47]

$$q_h = \frac{2\pi K(t_{\text{ст. ш.}} - t_{\text{кож.}})}{\ln \frac{d_2}{d_1}}, \quad (5.2)$$

где $t_{\text{ст. ш.}}$ и $t_{\text{кож.}}$ — температуры стенки шахты и кожуха печи; d_1 и d_2 — внутренний и наружный диаметры цилиндрического слоя; K — коэффициент теплопроводности материала стенки.

Для теплообмена на кожухе печи справедливо выражение

$$q_{\text{кож.}} = \alpha_{\text{кож.}} \cdot \Delta T, \quad (5.3)$$

где $q_{\text{кож.}}$ — плотность теплового потока, численно равная потоку тепла через единицу площади поверхности кожуха в единицу времени; $\alpha_{\text{кож.}}$ — коэффициент теплопередачи между кожухом печи и окружающей средой; ΔT — разность температур кожуха печи и окружающей среды.

Поскольку $q_h = \pi d_2 \cdot q_{\text{кож.}}$, то получаем

$$q_h = \alpha_{\text{кож.}} \cdot \Delta T. \quad (5.4)$$

Подставляя выражение (5.4) в (5.2) получаем

$$d_2 \ln \frac{d_2}{d_1} = \frac{2 K(t_{\text{ст. ш.}} - t_{\text{кож.}})}{\alpha_{\text{кож.}} \cdot \Delta T} \quad \text{или}$$

$$d_2 \ln d_2 = d_2 \ln d_1 + \frac{2 K(t_{\text{ст. ш.}} - t_{\text{кож.}})}{\alpha_{\text{кож.}} \cdot \Delta T}. \quad (5.5)$$

Отсюда, зная K для материала стенки (для шамота ШЛ-4 $K \approx 0,08 \div 2,6 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·град)) [48], задавая значения d_1 , подставляя значения $t_{\text{ст. ш.}} = 1100$ °С, $t_{\text{кож.}} = 80$ °С, $\alpha_{\text{кож.}} = 2,27$ Вт/(м·град), коэффициент теплоотдачи между алюминиевой стенкой и воздухом при температуре 30 °С, $\Delta T = (80^\circ - 30^\circ) = 50$ °С и находя d_2 из графиков для функций

$$f_1 = d_2 \ln d_2 \quad \text{и} \quad f_2 = d_2 \ln d_1 + \frac{2 K(t_{\text{ст. ш.}} - t_{\text{кож.}})}{\alpha_{\text{кож.}} \cdot \Delta T}, \quad (5.6)$$

можно определить толщину необходимого слоя теплоизоляции

$$D_{\text{из.}} = \frac{d_2 - d_1}{2}. \quad (5.7)$$

Поскольку значение коэффициента теплопроводности композиции из кварцевой керамики с покрытием из пентаоксида ниобия неизвестно и тем более неизвестна зависимость этого коэффициента от температуры, провести расчет теплообмена через стенку шахты печи не представляется возможным. Поэтому было принято априори существование внутри шахты горячей зоны объемом 1 л с температурой на верхней и нижней границах $t_{\text{г. з.}} = 1000$ °С, получающей энергию от стенки температурой 1100 °С. В этом случае тепловой баланс нагревателей в установившемся квазистационарном режиме, оцениваемый по схеме, приведенной на рис. 5.16, выразится формулой

$$Q_{\text{нагр.}} = Q_{\text{из.}} + Q_{\text{верх.}} + Q_{\text{нижн.}} + Q_{\text{фаз. п.}}, \quad (5.8)$$

где $Q_{\text{нагр.}}$ — тепловая мощность, выделяемая на нагревателях; $Q_{\text{из.}} = q_h \cdot H$ — тепловые потери в единицу времени через теплоизоляцию в окружающую среду от слоя ограничиваемого высотой горячей зоны (H); $Q_{\text{верх.}}$ — теплота, теряемая в единицу времени через верхнее сечение шахты печи; $Q_{\text{нижн.}}$ — теплота, теряемая в единицу времени через нижнее сечение шахты печи; $Q_{\text{фаз. п.}}$ — теплота, поглощаемая при фазовых превращениях в единицу времени.

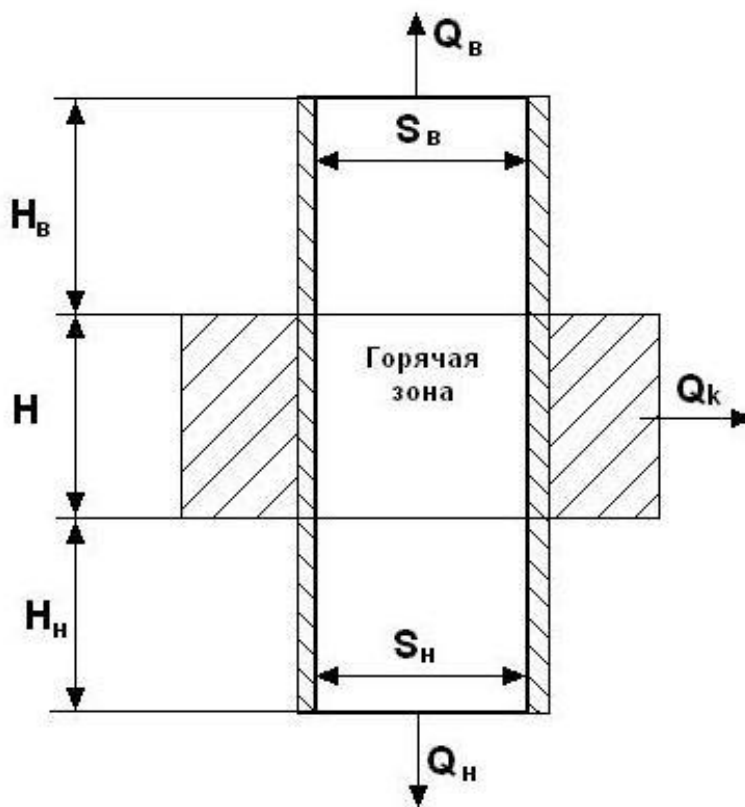


Рис. 5.16. Схема расчетной модели для оценки необходимой тепловой мощности электронагревателя печи

Принимая для оценки мощности нагревателей максимально упрощенную модель (рис. 5.16) из теории теплообмена можно записать

$$Q_{\text{верх.}} = S_{\text{верх.}} \cdot \frac{K_{\text{верх.}}}{H_{\text{верх.}}} \cdot (T_{\text{г.з.}} - t_{\text{верх.}}) + \sum_i C_i \cdot M_i \cdot (T_{\text{г.з.}} - 25 \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (5.9)$$

где $K_{\text{верх.}}$ — коэффициент теплопроводности загружаемой шихты; $H_{\text{верх.}}$ — высота столба загружаемой шихты над горячей зоной; $S_{\text{верх.}}$ — площадь верхней границы горячей зоны; $t_{\text{верх.}}$ — температура верхней поверхности шихты, $^\circ\text{C}$; C_i — средняя теплоемкость при постоянном давлении i -х компонентов, которые выделяются при разложении шихты и удаляются через верхнее сечение шахты; M_i — масса соответствующих компонентов, выделяющаяся в единицу времени.

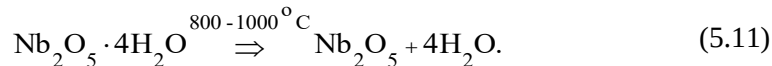
Для $Q_{\text{нижн.}}$ получим, соответственно, формулу

$$Q_{\text{нижн.}} = S_{\text{нижн.}} \cdot \frac{K_{\text{нижн.}}}{H_{\text{нижн.}}} \cdot (T_{\text{г.з.}} - t_{\text{нижн.}}) + C_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \cdot M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \cdot (T_{\text{г.з.}} - 25^\circ\text{C}), \quad (5.10)$$

где $K_{\text{нижн.}}$ — коэффициент теплопроводности пентаоксида ниобия; $H_{\text{нижн.}}$ — высота столба шихты ниже горячей зоны; $t_{\text{нижн.}}$ — температура шихты на выходе из шахтной печи; $C_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ — теплоемкость пентаоксида ниобия; $M_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ — масса

пентаоксида ниобия, образующаяся в единицу времени (производительность печи).

Основными процессами, отвечающими за поглощение тепла при фазовых превращениях в обрабатываемой шихте, будут: 1) парообразование при сушке влажной шихты; 2) паровыделение при разложении гидроксида ниобия по реакции



Остальными реакциями из-за незначительного количества входящих в них компонентов можно пренебречь.

Однако из-за отсутствия в литературе данных о стандартной энтальпии образования гидрата окиси ниобия оценить тепловой эффект при реакции дегидратации не удалось. Поэтому для получения хотя бы ориентировочных значений энергозатрат в рассматриваемом процессе пришлось ограничиться приблизительной моделью тепловых процессов, протекающих в обрабатываемой шихте. Шихта рассматривалась как механическая смесь воды и пентаоксида ниобия. При таком подходе учитываются теплота нагрева всей массы воды от 25 до 100 °С, теплота парообразования при температуре 100 °С и теплота нагрева паров воды от 100 до 200 °С (ожидаемая температура верхней границы шахты), которые можно включить в $Q_{\text{верх.}}$. Теплота нагрева Nb_2O_5 от 25 до 1000 °С входит в состав $Q_{\text{нижн.}}$, и в нашем приближении формула (5.8) принимает вид

$$Q_{\text{нагр.}} = Q_{\text{из.}} + Q_{\text{верх.}} + Q_{\text{нижн.}} \quad (5.8^*)$$

или

$$Q_{\text{нагр.}} = q_h \cdot H + \left[S_{\text{верх.}} \cdot \frac{K_{\text{верх.}}}{H_{\text{верх.}}} \cdot (T_{\text{г.з.}} - t_{\text{верх.}}) + M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \left(\Delta H_{\text{вода } 25-100^\circ\text{C}} + \Delta H_{\text{вода } 100^\circ\text{C пар}} + \Delta H_{\text{пар } 100-200^\circ\text{C}} \right) \right] + \left[S_{\text{нижн.}} \cdot \frac{K_{\text{нижн.}}}{H_{\text{нижн.}}} \cdot (T_{\text{г.з.}} - t_{\text{нижн.}}) + M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \cdot \Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_5 25-1000^\circ\text{C}} \right], \quad (5.8.1)$$

где $\Delta H_{\text{вода } 25-100^\circ\text{C}} = 314 \text{ кДж/кг}$; $\Delta H_{\text{вода } 100^\circ\text{C пар}} = 2257 \text{ кДж/кг}$; $\Delta H_{\text{пар } 100-200^\circ\text{C}} = 115 \text{ кДж/кг}$ [49]; $\Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_5 25-1000^\circ\text{C}} = 525 \text{ кДж/кг}$ [28].

Найти в технической литературе данные по теплопроводности гидроксида ниобия также не удалось. Поэтому при оценке тепловых потерь при теплоотводе через верхнее и нижнее сечение шахты по аналогии с другими пористыми оксидами с близкими теплофизическими характеристиками брались средние значения $K_{\text{верх.}} = K_{\text{нижн.}} = 5 \text{ Вт/(м·град)}$.

Принимая, что удельный насыпной вес шихты Nb_2O_5 приблизительно равен $1,3 \text{ г/см}^3$, объем горячей зоны $V = 1 \text{ л}$, время прохождения шихты через горячую зону (время прокалки) $\tau = 8 \text{ ч}$ с учетом поправки 15 % на простои печи при технологическом обслуживании для производительности печи, получаем

$$M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = \frac{1,3}{8} \cdot 1000 \approx 0,16 \left(\frac{\text{кг}}{\text{час}} \right) \approx 100 \left(\frac{\text{кг}}{\text{месяц}} \right). \quad (5.12)$$

При влажности загружаемой шихты гидрооксида ниобия $\sim 40 \%$ общая масса воды, удаляемой из шихты за 1 ч, составит

$$M_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,2 \left(\frac{\text{кг}}{\text{час}} \right). \quad (5.13)$$

Подставляя полученные значения в (5.8.1) и вычисля значения $H_{\text{верх.}}$, $H_{\text{ниж.}}$, $S_{\text{верх.}}$, $S_{\text{ниж.}}$ из геометрии рассматриваемой шахты, можно оценить необходимую мощность электронагревателя печи.

Из-за отсутствия точных данных для расчета такой подход хотя и приближителен, но достаточен для оценки предпочтительности той или иной компоновки печи и мощности нагревателей.

Была проведена эскизная проработка вариантов конструкции печи. Наиболее простым вариантом конструкции является цилиндрическая форма шахты. Поскольку при одинаковых свойствах дисперсных порошков вероятность зависания существенно зависит от диаметра шахты [50], было решено увеличить диаметр шахты до 100 мм при высоте печи 1 м. Вследствие технологических трудностей очень сложно изготовить шахту в виде сплошной трубы. Поэтому возможный вариант ее изготовления представлял собой четыре цилиндрических трубы длиной по 250 мм (рис. 5.17). Соединение участков в условиях разрабатываемой конструкции могло быть реализовано посредством раструбов, ориентированных к низу печи. В этом случае по мере продвижения шихты по стволу шахты возможно ее частичное попадание на внешнюю сторону шахты через щели в местах соединения трубчатых элементов. В процессе работы щели должны будут забиваться шихтой и перестанут оказывать какое-либо влияние на эксплуатацию печи. Для рассматриваемой конструкции шахты, используя методику, описанную выше, было получено, что при толщине теплоизоляции из шамота ШЛ-4 $D = 80\text{--}100 \text{ мм}$ при мощности нагревателя до 3 кВт могла быть реализована горячая зона с температурой до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и высотой $H = 200 \text{ мм}$ ($V = 1,5 \text{ л}$).

Были также предусмотрены конструктивные решения для предотвращения нештатных ситуаций при эксплуатации печи, поскольку при осуществлении процесса прокалки гидрооксида ниобия в провальной печи можно было ожидать зависание шихты в верхней части горячей зоны, где должно происходить разложение гидрооксида ниобия с интенсивным выделением паров воды. В связи с этим для снижения вероятности зависания шихты было предложено выполнить верхний участок шахты в виде обратного конуса. Геометрические размеры такой шахты, соответствующие реализации требований технического задания, приведены на рис. 5.18 и составили: верхний внутренний диаметр конического участка — 60 мм, нижний диаметр конического участка — 100 мм. В этом случае при толщине теплоизоляции 80–100 мм и мощности нагревателя до 3 кВт также могла быть получена рабочая горячая зона высотой $H = 200 \text{ мм}$ и объемом $V = 1,5 \text{ л}$.

Однако, поскольку ожидалось сильное газовыделение в процессе прокалики гидрооксида ниобия, было решено на стыке верхнего и среднего участков шахты сделать ступеньку для дополнительного снижения вероятности зависания порошка.

Кроме того, в ребре ступеньки выполнен небольшой кольцевой коллектор для сборки газов. Предусматривается также возможность прокладки каналов через теплоизоляцию печи к месту стыковки верхнего и среднего участков шахты для обеспечения газоотвода через стыковочный зазор. Схема третьего варианта конструкции шахты изображена на рис. 5.19. Из оценки ее теплофизических характеристик ожидалось, что при толщине теплоизоляции из ШЛ-4 $D = 100\text{--}120$ мм, высоте горячей зоны $H = 200$ мм и при мощности нагревателя до 4 кВт можно будет получить требуемую по характеристикам горячую зону объемом $V = 2,5$ л.

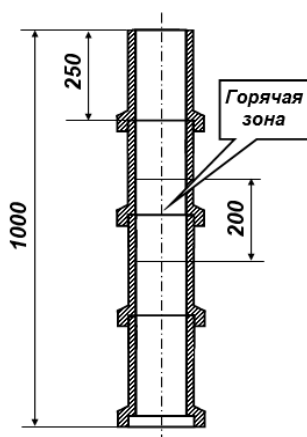


Рис. 5.17. Вариант изготовления шахты печи в виде сплошной трубы

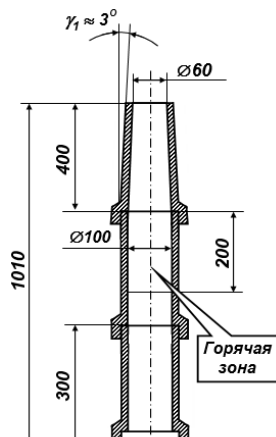


Рис. 5.18. Вариант изготовления шахты печи с верхним участком в виде обратного конуса

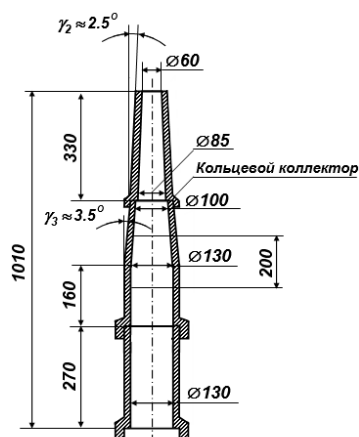


Рис. 5.19. Вариант изготовления шахты печи со ступенькой на стыке верхнего и среднего участков шахты

Была проведена оценка общей компоновки провальной печи. В результате анализа литературных источников и оценочных расчетов теплофизических характеристик конструкций шахты было принято решение изготавливать печь с третьим вариантом конструкции шахты (рис. 5.19). Нагреватель печи предполагалось выполнить из силитовых стержней $6 \times 160 \times 130$, установленных в виде колодца квадратного сечения вокруг горячей зоны. Предусматривалась также установка силитовых нагревателей выше и ниже горячей зоны для создания тепловых затворов, препятствующих охлаждению зоны прокалики. Для регулировки скорости прохождения шихты на выходе из печи предусматривалось шнековое разгрузочное устройство. Загрузка должна была осуществляться вручную.

Был изготовлен и испытан опытный образец провальной шахтной печи. Для сканирования колец и больших деталей царги в фокусе ОП, а также для сборки трубчатых элементов были изготовлены специальные приспособления. Причем изготовление конических трубчатых элементов шахты

потребовало отдельных приспособлений для конических колец каждого типоразмера. Изготовленные керамические детали шахты приведены на рис. 5.20, шахта печи в сборке — на рис. 5.21.



Рис. 5.20. Керамические детали шахты провальной печи

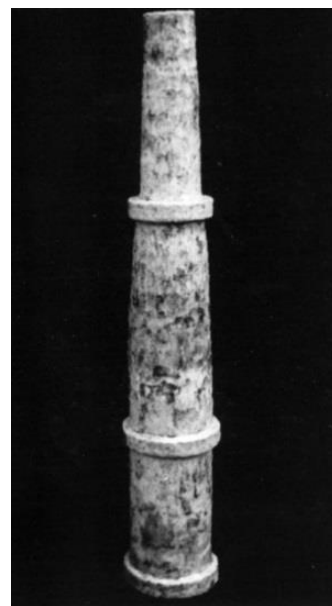


Рис. 5.21. Шахта провальной печи в сборке

Конструкция печи поясняется на рис. 5.22. Печь имеет форму параллелепипеда с квадратным сечением. Вокруг шахты расположена теплоизоляционная кладка из шамота ультралегковеса ШЛ-4 без раствора минимальной толщиной 110 мм. Для устранения конвективной теплопередачи в щелях между кирпичами, между стенкой кожуха печи и шамотной кладкой проложен слой волокнистой теплоизоляции из каолиновой ваты. По касательной к стенке шахты в теплоизоляции выполнены сквозные каналы, в которых установлены силитовые нагреватели. В рабочем состоянии силитовые нагреватели закрыты экранами. Над входным отверстием в шахту печи расположена загрузочная воронка. На выходе шахты установлено шнековое разгрузочное устройство. Схема размещения силитов и теплоизоляции в первоначально испытанном варианте печи и соответствующий им профиль температуры приведены на рис. 5.22. Каждая группа параллельно расположенных силитов запитывалась от плеча автотрансформатора (рис. 5.23). Регулировка температурного режима печи осуществлялась по показаниям контрольной термопары, установленной на наружной стенке шахты в центре горячей зоны.

В программу испытаний печи входили следующие этапы: 1) загрузка печи гидрооксидом ниобия; 2) определение тепловой инерции печи; 3) снятие температурного распределения температур по оси шахты; 4) подбор скорости прохождения шихты через шахту, необходимой для получения конечного продукта — пентаоксида ниобия.

Для проведения испытаний печь была загружена гидрооксидом ниобия влажностью 40 % по уровень 25 см ниже горловины шахты. Объем загрузки ~ 15 л.

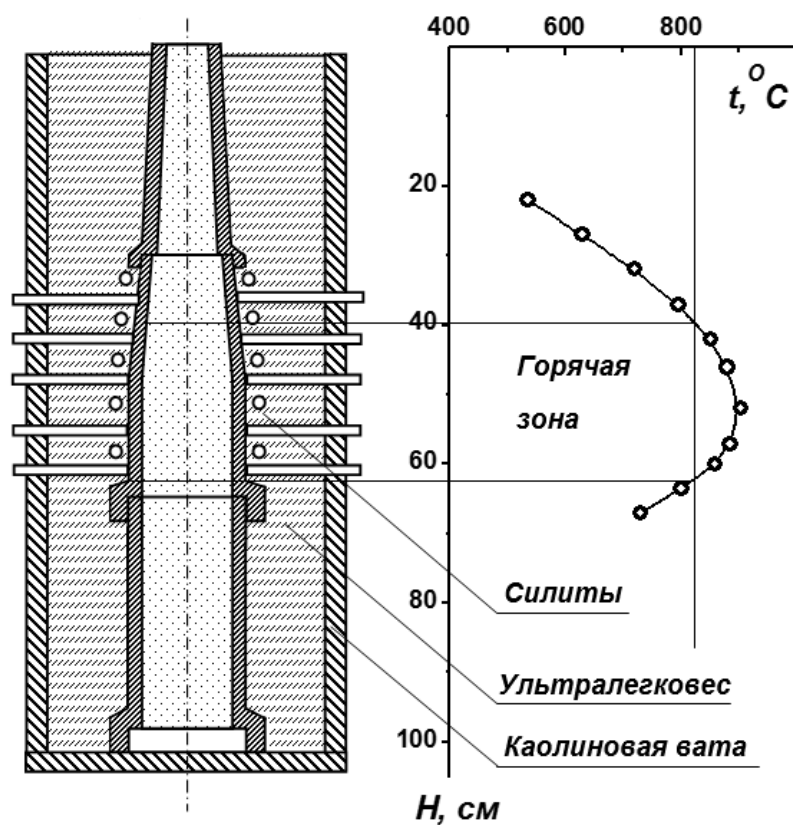


Рис. 5.22. Принципиальная конструкция провальной печи

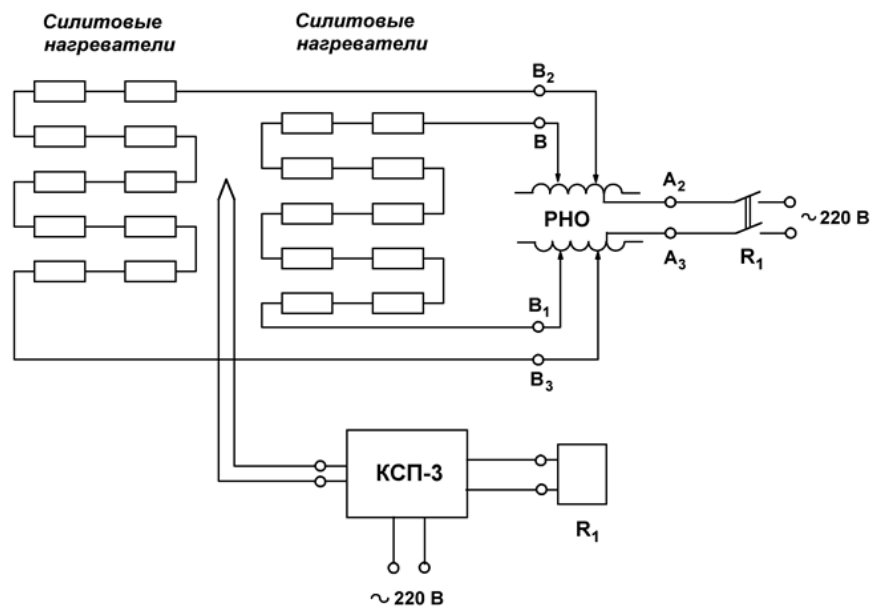


Рис. 5.23. Принципиальная электрическая схема электропитания провальной печи

При установке тока 12 А в обеих группах силитовых нагревателей температура 1100 °С на контрольной термопаре устанавливалась через ~ 1,5 ч. Однако прогрев печи продолжался. Печь выходила на квазистационарный режим работы через ~ 2,5–3 ч. После выключения печь остывала до температуры 100 °С в течение ~ 7–8 ч.

После разогрева тепловой режим печи поддерживался при токе в обеих группах силитов по 8 А при напряжении 180 В. Таким образом, мощность, потребляемая печью в загруженном состоянии, не превышала 3 кВт.

После разогрева печи в нее помещали термопарный зонд. Перемещая зонд по оси печи, снимали профиль температур. Распределение температуры по оси печи при температуре контрольной термопары $t_k = 1000$ °С для первого варианта испытываемой печи представлено на рис. 5.22.

Было установлено, что при загрузке печи гидрооксидом ниобия до уровня 15 см ниже верхнего края горловины происходило интенсивное паровыделение, однако выброса шихты не происходило.

В процессе отработки вариантов конструкции и технологии прокалки были изготовлены и испытаны три различных варианта провальной шахтной печи с объемом высокотемпературной горячей зоны $V = 1,5, 2$ и $2,5$ л. Температура наружных стенок шахты в горячей зоне поддерживалась на уровне 1000, 1050 и 1100 °С. Результаты испытаний показали, что для всех исследованных вариантов в процессе прокалки в горячей зоне шахты может происходить зависание шихты.

Причем установлено, что при прокалке влажной шихты гидрооксида ниобия в провальной шахтной печи возможно зависание двух различных типов: 1) зависание, обусловленное насыщением верхних слоев шихты парами воды, выделяющимися в процессе дегидратации; 2) зависание сухой шихты пентаоксида ниобия в нижней части горячей зоны печи при температурах выше 600–700 °С.

От зависания первого типа легко избавиться повысив температуру верхней границы шихты до 300–400 °С. При этом выделяющиеся пары будут удаляться через входное отверстие шахты, не конденсируясь в верхних холодных слоях загруженного материала. Причем оказалось, что температура на верхней границе шихты (зависит от уровня загрузки) оказывает очень сильное влияние на вероятность зависания. Интенсивное газовыделение при прокалке гидрооксида ниобия во всех исследованных случаях не приводит к выбросу загруженного материала.

Одним из факторов, который может усиливать процесс спекания шихты пентаоксида ниобия в горячей зоне, — наличие проводимости теплоизоляции, материала стенки шахты и самой шихты при температурах прокалки. Хорошо известно, что протекание токов через порошки способствует их интенсивному спеканию [51]. Хотя абсолютные значения токов в проведенных экспериментах не могут быть больше 10–100 мА ($U \sim 100$ В, $R \sim 10$ кОм), концентрация тока на маленьких площадях контактов между зернами порошка может приводить к значительным плотностям тока и способствовать появлению каких-то начальных стадий спекания.

Одним из путей борьбы с зависанием является изменение конструкции шахты, например, увеличение угла наклона стенок шахты в высокотемпературной зоне. Возможна также комбинация методов, снижающих возможность спекания прокаливаемой шихты.

Использовать во время прокалки какой-либо механический зонд или вибрационное воздействие для разрушения спекающегося материала в горячей зоне нельзя из-за опасности загрязнения обрабатываемого продукта и угрозы повреждения шахты. Поэтому для борьбы с зависанием шихты был выбран путь изменения геометрии шахты — увеличение угла наклона стенок шахты в горячей зоне [50]. Для увеличения угла наклона стенок шахты в горячей зоне были изготовлены царги большего диаметра для горячей зоны и выходного участка печи. При этом угол наклона стенки в области горячей зоны составил $\sim 10^\circ$ (рис. 5.24).



Рис. 5.24. Царги увеличенного диаметра для горячей зоны и выходного участка печи

Кроме того, были устранены все возможные контакты нагревателей с керамикой шахты и с огнеупорной теплоизоляцией в горячей зоне. Для этого вокруг горячей зоны и вокруг нагревателей были сформированы воздушные камеры (зазоры), а в местах возможного контакта силитов с теплоизоляцией были установлены алундовые изоляторы.

Поскольку вероятность образования «пробки» из шихты зависит от положения верхнего уровня обрабатываемого материала в шахте, то для снижения влияния положения верхнего уровня потребовалось провести полную автоматизацию процессов подачи исходной шихты и выгрузки конечного продукта. При соблюдении указанных условий работы зависание шихты в шахтной печи удалось устранить.

Схема и общий вид окончательного варианта опытной провальной печи для непрерывной прокалки гидрооксида ниобия высокой чистоты марки ОсЧ8-2 представлены на рис. 5.25.

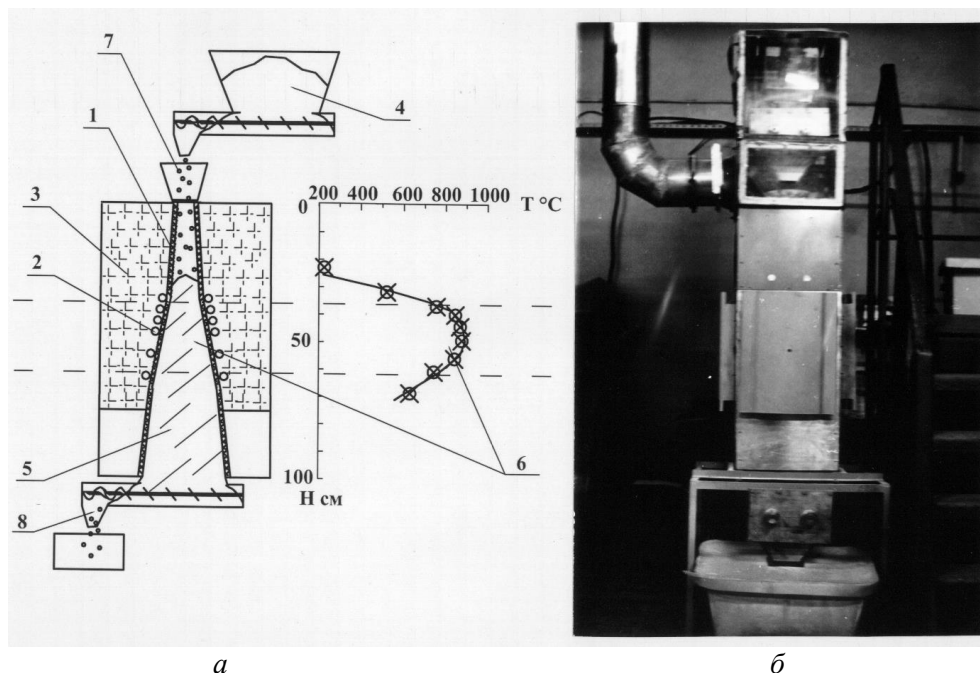


Рис. 5.25. Схема и общий вид опытной шахтной печи с расчетной производительностью до 5000 кг высокочистого пентаоксида ниобия, запущенной на заводе «Красный химик» (Санкт-Петербург):
а — схема полупромышленной провальной печи и градиент температуры по высоте шахты; *б* — общий вид полупромышленной провальной печи:
 1 — шахта; 2 — нагреватель; 3 — теплоизоляция; 4 — загрузочный бункер; 5 — порошок Nb_2O_5 ; 6 — зона прокалики; 7 — подача шихты $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 8 — разгрузка прокаленного материала

На основе успешных испытаний разработанной опытной провальной печи была разработана большая провальная шахтная печь производительностью до 25 000 кг высокочистого пентаоксида ниобия в год. Для ее создания требовалось изготовление трубчатых элементов шахты больших размеров. Для этих целей была разработана специальная оснастка и на установке «Кристалл-М» из слоистой термостойкой керамики по описанной выше методике были изготовлены детали шахты большой провальной печи. Общий вид изготовленных элементов и шахта приведены на рис. 5.26. Габаритные характеристики царг из слоистой керамики приведены в табл. 5.1.

На сегодняшний день царги большой шахтной печи являются максимально большими изделиями, изготовленными из такой термостойкой слоистой керамики с организованной макроструктурой основного слоя из кварцевой керамики и двухсторонним защитным покрытием из высокочистого Nb_2O_5 , нанесенного по разработанной методике наплавлением с помощью концентрированного светового излучения.

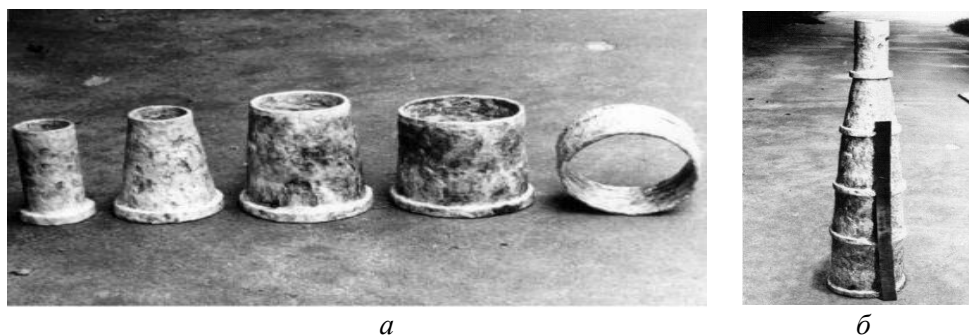


Рис. 5.26. Царги и шахта промышленной провальной шахтной печи с проектной производительностью до 25 000 кг/год высокочистого пентаоксида ниобия марки ОсЧ8-2:
а — царги большой шахтной печи; *б* — шахта большой шахтной печи

Таблица 5.1

Габаритные характеристики царг большой шахтной печи

№ п/п	Внутренний диаметр, мм		Наружный диаметр, мм			Высота царги, мм		Масса, кг
	вход. отв.	выход. отв.	вход. отв.	выход. отв.	диаметр раструба	без раструба	с раструбом	
1	104–107	108	125–128	141–145	156–169	288–290	302–305	4,7
2	112–114	185–190	135–136	217–220	223–235	302–305	317–320	7,6
3	186–188	242–244	210–211	272–274	287–289	333	348–350	11,3
4	243–246	260–262	266–269	288–291	302–306	293–295	308–310	11,7
5	257–260	288–290	280–283	315–318	330–334	294–297	310–312	12,82

Выводы

Возможности разработанных материалов и методики наплавления защитных покрытий с помощью КСП, а также перспективы использования изделий из разработанной керамики более детально обсуждены в работах [52, 53]. Проверка правильности модели повышения термостойкости, заложенной в основу разработки материала и изделий из слоистой керамики с двухсторонним защитным покрытием, была проведена методами математического моделирования и исследованием акустической эмиссии опытных образцов в условиях резкого термического нагружения. Результаты таких исследований подтвердили правильность выбранного направления для разработки изделий из слоистой керамики с высокочистыми защитными покрытиями. Экспериментальная проверка подтвердила, что образцы слоистой керамики с фрагментированной основой из кварцевой керамики и с двухсторонним покрытием из Nb_2O_5 , а также изделия в форме контейнеров и труб обладают более высокой термостойкостью, нежели аналогичные по форме образцы из слоистой керамики с монокристаллической основой. Такие образцы и изделия выдерживают воздействие высокоградиентных температурных полей в фокальной зоне концентраторов световой энергии, тогда как подобные изделия с монокристаллической основой в аналогичных условиях гарантированно растрескиваются.

Литература

1. Балабанов Ю. И., Агулянский А. И., Агулянская Л. А. О возможности снижения содержания фтора в пятиокиси ниобия // Журнал общей химии. 1983. Т. 53, вып. 11. С. 2434–2437.
2. Методы получения особо чистых веществ / Б. Д. Степин и др. Л.: Химия, 1969. 480 с.
3. Nähn R. // Herstellung von Reich Niob Ers Metall. 84, Bd. 37, № 9. S. 444–448 // Экспресс информация «Производство редких металлов». Зарубежный опыт. 52029. 1985. Вып. 6.
4. Техника и технология нанесения покрытий: учеб. пособие / В. Я. Фролов и др. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. 387 с.
5. Промышленное применение процессов воздушно-плазменного напыления покрытий / В. С. Клубникин и др. Л.: ЛДНТП, 1987. 22 с.
6. Повышение эффективности напыления и свойства многокомпонентных газотермических покрытий / В. И. Копылов и др. // Физ.-хим. механика материалов. 1991. № 4. С. 100–105.
7. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: справочник / Н. Н. Рыкалин и др. М.: Машиностроение, 1985. 496 с.
8. Миркиш Л. И. Физические основы обработки материалов лучами лазера. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1975. 383 с.
9. Тромб Ф., Фокс М. Обработка материалов при высокой температуре с помощью центробежных печей, использующих солнечную энергию // Сб. перев. под ред. В. А. Баума. М.: Иностран. лит., 1960. С. 93–134.
10. Tromb F., Foëx M. Sur une Novella Methodier d'attacher des Refractaires en vue de leur Analyse au moyen de fours centrifuges chauffés par le rayonnement solaire // Comptes Rendus Acad. Sci. Chimie Minérale. 1957. Vol. 246, № 3. P. 354–356.
11. Формирование высокотемпературных покрытий концентрированным потоком лучистой энергии / Ю. А. Полонский и др. // Использование солнца и других источников лучистой энергии в материаловедении. Киев: Наукова думка, 1983. С. 188–191.
12. Формирование градиентных структур в условиях высокотемпературного окисления при поверхностной светотермической обработке / И. А. Подчерняева и др. // Порошковая металлургия. 2000. № 3/4. С. 119–124.
13. Подчерняева И. А. Физико-химические критерии выбора структурных составляющих композиционных материалов для формирования тугоплавких покрытий в условиях концентрированных потоков энергии // Порошковая металлургия. 1993. № 8. С. 75–80.
14. Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. К.: Наукова думка, 1965. 483 с.
15. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. М.: Химия, 1972. 276 с.
16. Петров Ю. Б. Оптические печи и их применение для выращивания монокристаллов // Электротермия. 1964. В. 38. С. 37–45.
17. Методы получения особо чистых веществ / Б. Д. Степин и др. Л.: Химия, 1969. 480 с.
18. Пивинский Ю. Е., Горобец Ф. Т. Высокоплотная кварцевая керамика // Огнеупоры. 1968. № 8. С. 45–51.
19. Ромашин Н. И., Прудникова Н. И. Прочность кварцевой керамики при высоких температурах // Огнеупоры. 1971. № 4. С. 43–45.

20. Исследование некоторых свойств кварцевой керамики в широком интервале температур / Р. Я. Попильский и др. // Огнеупоры. 1971. № 4. С. 45–51.
21. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. М.: Металлургия, 1974. 264 с.
22. Кингери У. Д. Введение в керамику: пер с англ. М.: Стройиздат, 1967. 499 с.
23. Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров. М.: Металлургия, 1982. 215 с.
24. Воронов Г. В., Старцев В. А. Огнеупорные материалы и изделия в промышленных печах и объектах вспомогательного назначения. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2006. 303 с.
25. Фролов А. А. О возможности повышения термостойкости слоистых керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 7. С. 13–17.
26. Фролов А. А. Организация макроструктуры слоистой керамики с целью получения изделий повышенной термостойкости // Новые огнеупоры. 2004. № 9. С. 52–55.
27. Kirkova O., Voynich E., Frolov A. Investigation of thermal shock resistance enhancement for layered ceramics with quartz substrate and two-sided niobium pentoxide coating using computer simulation // Proceedings of The Eighth Students' Meeting, SM — 2009 Processing and Application of Ceramics (Novi Sad, Serbia, December 2–5, 2009). P. 54.
28. Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов: справочник. Л.: Энергия, 1978. 333 с.
29. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. М.: Металлургия, 1974. 213 с.
30. Фролов А. А., Павликов В. Н., Григорьев О. Н. Керамика с низким т. к. л. р. для нанесения защитного покрытия из Nb_2O_5 // Стекло и керамика. 2004. № 6. С. 21–23.
31. Фролов А. А. Организация макроструктуры слоистой керамики с целью получения изделий повышенной термостойкости // Новые огнеупоры. 2004. № 9. С. 52–55.
32. Пат. 73227 Україна, МКл В23К 1/20, МКл В 23 К 26/00. Спосіб з'єднання керамічних деталей / Фролов О. О. Друковано 15.06.2005, Бюл. 6.
33. Фролов А. О возможности повышения термостойкости слоистых керамических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2004. № 7. С. 13–17.
34. Фролов А. А. Получение из керамики с защитным покрытием трубчатых элементов провальной печи для термохимической обработки высокочистых соединений ниобия // Новые огнеупоры. 2004. № 12. С. 19–23.
35. Исследование термического разрушения огнеупоров с применением акустико-эмиссионного метода / И. П. Цибин и др. // Огнеупоры. 1984. № 7. С. 15–20.
36. Гогоци Г. А., Дроздов А. В., Радин Н. Н. Автоматизированная система исследования термостойкости керамических и огнеупорных материалов // Проблемы прочности. 1984. № 6. С. 111–113.
37. Войнич Е. В., Фролов А. А. Установка для сравнительной оценки термостойкости керамических образцов методом регистрации акустической эмиссии // Новые огнеупоры. 2009. № 5. С. 50–54.
38. Микро- и наноструктуры, упругие свойства и термостойкость керамики с защитным покрытием из пентаоксида ниобия, обработанного

- концентрированным световым потоком / М. Н. Палатников и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, вып. 2. С. 79–83.
39. Фролов А. А. Керамические материалы для получения высокочистых соединений ниобия и тантала // Стекло и керамика. 1992. № 7. С. 14–15.
 40. Влияние концентрированного светового потока на формирование микро-, наноструктур и тепловое расширение керамических Ta_2O_5 и Nb_2O_5 / М. Н. Палатников и др. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46, № 6. С. 761–768.
 41. Керамические материалы для технологии высокочистых оксидов ниобия и тантала / А. А. Фролов и др. // Высокочистые вещества. 1989. № 1. С. 102–105.
 42. Пат. 2 433 105 Рос. Федерация, МПК С 04 В 35/00, 37/00, 41/87 (2006.01). Огнеупорное керамическое изделие / Фролов А. А., Щербина О. Б., Палатников М. Н., Калинин В. Т., Киркова Е. Г., Войнич Е. В.; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук. № 2010118782/03; заявл. 11.05.2010; опубл. 10.11.2011, Бюл. № 31.
 43. Фролов А. А. Разработка слоистых керамических материалов, предназначенных для термохимической обработки высокочистых соединений ниобия и тантала: дис. ... канд. тех. наук. К., 2003. С. 164.
 44. Фролов А. А., Фролова Е. Г. Оценка тепломассообмена при прокаливании гидрооксида ниобия в провальной шахтной печи // Тезисы докладов и сообщений V Минского международного форума по тепло- и массообмену (Минск, Белоруссия, 24–28 мая 2004 г.). Т. 2. С. 453–454.
 45. Фролов А. А., Фролова Е. Г. Оценка потребляемой мощности при разработке провальной шахтной печи, предназначенной для термохимической обработки гидрооксида ниобия // Химическая промышленность. 2004. Т. 81, № 11. С. 577–583.
 46. Фролов А. А. Провальная печь для непрерывного процесса термохимической обработки высокочистых соединений ниобия // Хімічна промисловість України. 2002. № 6. С. 50–54.
 47. Яворский Б. М., Детлаф А. И. Справочник по физике. М.: Наука, 1990. 624 с.
 48. Казанцев Е. И. Промышленные печи. М.: Металлургия, 1975. 368 с.
 49. Ривкин С. А., Александров А. А. Термодинамические свойства воды и водяного пара. М.: Энергоатомиздат, 1984. 80 с.
 50. Решетнев Е. К. Истечение сыпучих материалов из бункеров закладочных комплексов. М.: Наука, 1987. 119 с.
 51. Райченко А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. М.: Металлургия, 1987. 128 с.
 52. Фролов А. А., Палатников М. Н., Балабанов Ю. И. Разработка керамических изделий с защитными покрытиями для термохимической обработки высокочистых соединений ниобия и тантала // Наука и развитие технобиосферы Заполярья: опыт и вызов времени: мат-алы междунар. конф. (Апатиты, 29 ноября — 1 декабря 2005 г.). С. 131–133.
 53. Синтез гранулированной шихты для выращивания кристаллов ниобата лития и разработка керамических изделий с защитными покрытиями для термической обработки высокочистых гидрооксидов и пентаоксидов ниобия и тантала / М. Н. Палатников и др. // Труды Всероссийской научной конференции с международным участием «Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов» (Апатиты, 8–11 апреля 2008 г.). С. 75–78.

Глава 6

ПОЛУЧЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ И НАНОСТРУКТУР НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГРАДИЕНТНОГО НАГРЕВА В ОПТИЧЕСКОЙ ПЕЧИ

Локальность нагрева и высокие температуры, достижимые в фокальной зоне ОП, большие градиенты температур на поверхности обрабатываемого вещества, возможность использования защитной атмосферы и создания с помощью охлаждаемых экранов больших градиентов температуры в объеме рабочей камеры [1–4] позволяют использовать КСИ для испарения и конденсации самых тугоплавких веществ в вакууме, защитной или активной атмосфере [5–7], проводить быструю закалку обрабатываемого, в том числе и сублимированного, материала [6–8]. Такие возможности КСИ делают его перспективным для исследования процессов образования наноструктурных фаз при испарении и конденсации тугоплавких материалов. Для оценки возможностей КСИ при получении веществ в наноструктурном состоянии был выбран нитрид бора, который является структурным аналогом углерода и склонен к образованию нанотрубок [9–13]. Нитрид бора (BN) при обычных температурах является полупроводником с широкой запрещенной зоной, ширина которой уменьшается при повышении температуры. Экспериментально измеренная запрещенная зона нанотрубок из BN изменяется от $\sim 4,5$ до $5,5$ эВ в зависимости от метода получения и измерения [10, 11, 14–16]. Кроме того, существует возможность изменения ширины запрещенной зоны при легировании, например, углеродом [17, 18]. Такие свойства делают нитрид бора перспективным материалом для создания наноструктурных электродов высокотемпературных термоэмиссионных преобразователей [16, 19]. Поэтому представляет интерес исследование возможности получения наноструктурного нитрида бора методом испарения — конденсации под воздействием КСИ [5, 8, 10].

6.1. Испарение нитрида бора в фокальной зоне оптической печи

Для испарения исходного BN была использована ОП «Кристалл-М». Энергетические характеристики установки описаны в главе 1. Схема проведения эксперимента по получению наноструктурного BN показана на рис 6.1 [5, 20].

В качестве исходного материала был взят графитоподобный порошок BN марки CH070802 производства фирмы Chemprig, имеющий форму пластинок толщиной порядка $\sim 0,1$ мкм и максимальным линейным размером до ~ 1 мкм. Структура исходного порошка представлена на рис. 6.2.

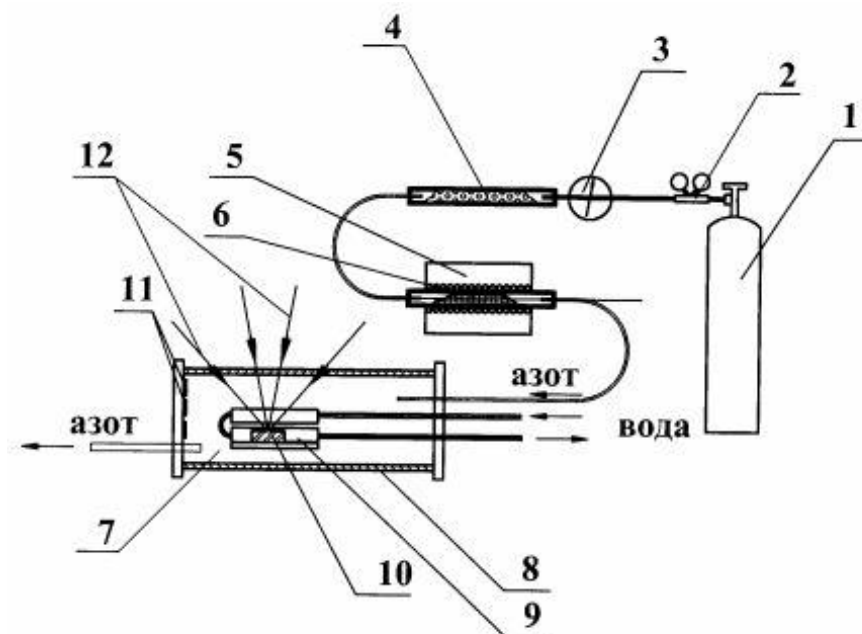


Рис. 6.1. Схема проведения эксперимента по получению наноструктурного BN:

1 — баллон с газообразным азотом; 2 — редуктор; 3 — манометр;
 4 — стеклянная камера, заполненная KOH; 5 — печь; 6 — медная стружка;
 7 — рабочая камера; 8 — кварцевая труба; 9 — водоохлаждаемые медные
 экраны; 10 — исходный образец BN; 11 — пластины из титановой фольги;
 12 — концентрированный световой поток

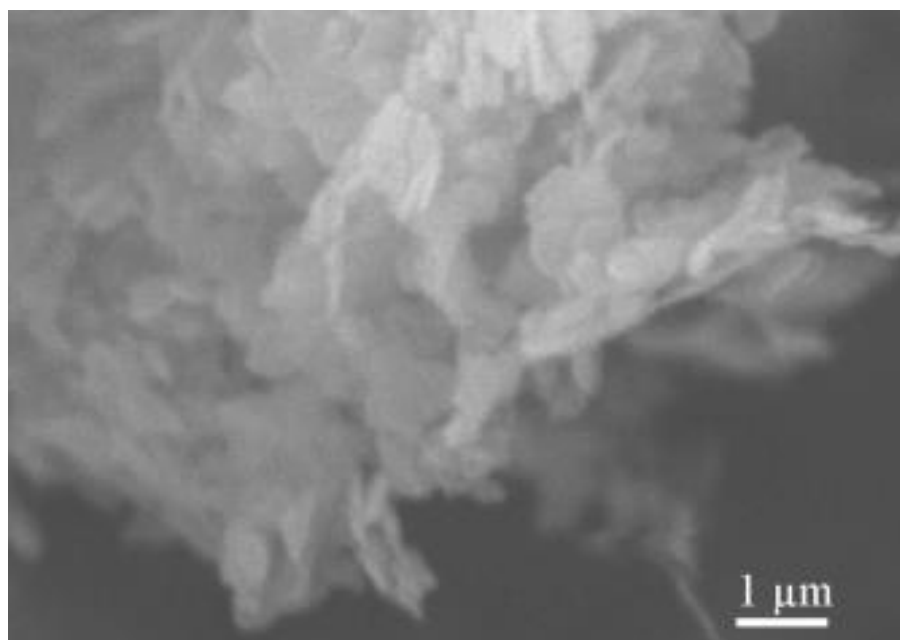


Рис. 6.2. Структура исходного порошка нитрида бора

Электронно-микроскопический анализ полученных наноструктур производили на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-У. Образцы из графитоподобного порошка BN изготавливали прессованием в виде штабиков диаметром 20 мм и высотой 15 мм. Штабики устанавливали на медном водоохлаждаемом экране 9 внутри кварцевой камеры 7 (рис. 6.1). Камеру размещали на рабочем столе установки таким образом, чтобы поверхность образца находилась в центре общей фокальной зоны трех радиационных излучателей. Испарение материала образца проводили при токе через каждую лампу $I = 150$ А, что соответствует плотности потока энергии в фокальной зоне установки $E \sim 0,7 \cdot 10^4$ кВт/м² (при отсутствии кварцевой стенки камеры). Камеру продували газообразным осушенным и очищенным от кислорода азотом. При проведении эксперимента давление азота в газовой магистрали поддерживали на уровне немного выше атмосферного (~ 10 мм ртутного столба). Перед подачей в камеру азот для осушки пропускали через КОН (рис. 6.1, 4), а для связывания кислорода — через медную стружку (рис. 6.1, 6), нагретую до 500 °С. При вышеуказанных условиях экспозиция образца в фокальной зоне составляла 1 ч. Вид рабочей камеры во время и после проведения эксперимента представлен на рис. 6.3, а, б.

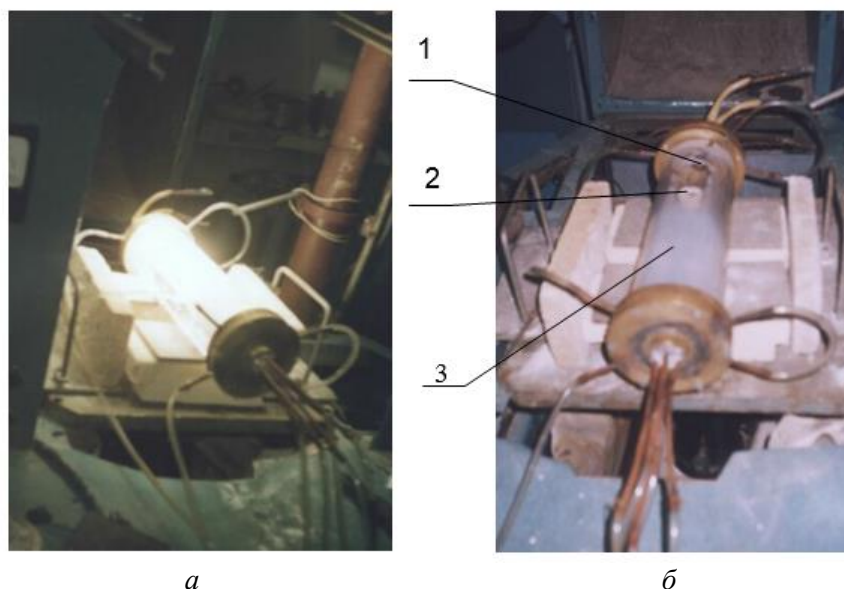


Рис. 6.3. Рабочая камера для получения нанодисперсных материалов методом испарения в фокальной зоне оптической печи:

а — в процессе; б — после проведения эксперимента;

1 — зона максимальной концентрации нанотрубок; 2 — штабик BN;

3 — зона преимущественной концентрации нанопорошков

На торцевой водоохлаждаемой стенке размещали пластинки из титановой фольги. В процессе эксперимента испаряемый материал осаждался на титановых подложках, водоохлаждаемых медных боковых экранах и обдуваемом кварцевом баллоне рабочей камеры. Белый слой осажденного на баллоне материала хорошо виден на рис. 6.3, б.

6.2. Исследование образцов нитрида бора, полученных в оптической печи

Для исследования полученного материала были использованы следующие объекты: 1) осадки нитрида бора на титановых подложках, расположенных в «холодной» зоне (у торцевой водоохлаждаемой стенки камеры 11, рис. 6.1); 2) осадок на водоохлаждаемых медных экранах (9, рис. 6.1.); 3) материал, осажденный на охлаждаемой воздухом стенке кварцевой камеры (3, рис. 6.1.); 4) образцы структур нитрида бора, сформированные вблизи зоны и в самой зоне воздействия КСИ.

Из осевшего на водоохлаждаемых экранах и кварцевой камере нитрида бора была приготовлена спиртовая суспензия, из которой методом седиментации выделены фракции различных размеров для исследования. Титановые пластинки с осажденным BN не подвергали дополнительной обработке. Исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа Superprobe 733 (Япония, Jeol) показали, что при данных условиях BN осаждается в виде нитевидных образований диаметром порядка 10^{-2} мкм и длиной ≈ 1 мкм и в виде агломератов частиц размером ≈ 500 нм (рис. 6.4).

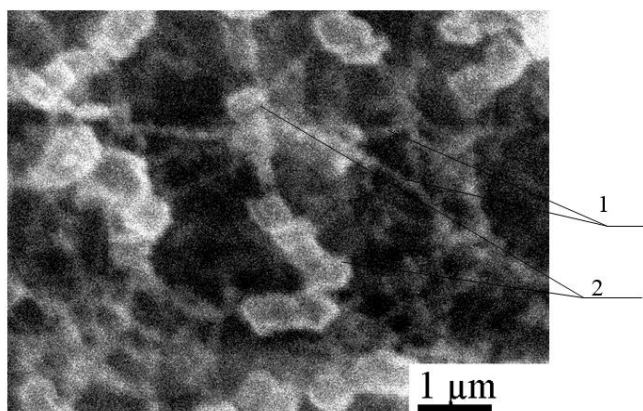


Рис. 6.4. Структуры BN, осажденные на титановой подложке:
1 — нитевидные образования; 2 — агломераты частиц. Изображение получено с использованием сканирующего электронного микроскопа

При этом нитевидные нанообъекты (нановолокна или нанотрубки) сосредоточены преимущественно на титановых подложках. В массе материала, осевшего на охлаждаемых поверхностях экранов и кварцевой камеры, заметны лишь отдельные удлиненные объекты и некоторое количество агломератов частиц. На рис. 6.5, *а, б* представлены наноструктуры диаметром порядка 50 нм, выделенные из осажденного материала методом седиментации из водяной взвеси. Получить дифракционные картины от них не удалось.

На поверхности керамических образцов BN в результате испарения исходного материала образовался кратер (рис. 6.6, *а, б*). На стенках этого кратера сформировались нитевидные кристаллы (усы) длиной до 1 мм при видимом поперечном сечении $\sim 0,1\text{--}0,3$ мм (рис. 6.6). При этом на дне и на стенках кратера образуются также черные капли оплавленного материала. По результатам

исследований, приведенных в работе [11, 21], капли материала могут быть отнесены к графитоподобному нитриду бора, обогащенному бором. Образование в зоне испарения оплавленных капель материала с содержанием бора, превышающим стехиометрический состав BN, позволяет сделать вывод по крайней мере о частичной диссоциации BN при испарении. Кроме того, после испарения бора происходит его азотирование в газовой фазе и уже на кромках кратера BN осаждается в виде нитевидных структур. Многообразие структур, получаемых при осаждении испаренного BN [5, 20, 21], позволяет сделать вывод о том, что перенос BN в азотной атмосфере в описанных выше условиях эксперимента может происходить как в молекулярном виде, так и в виде нано- и микрочастиц.

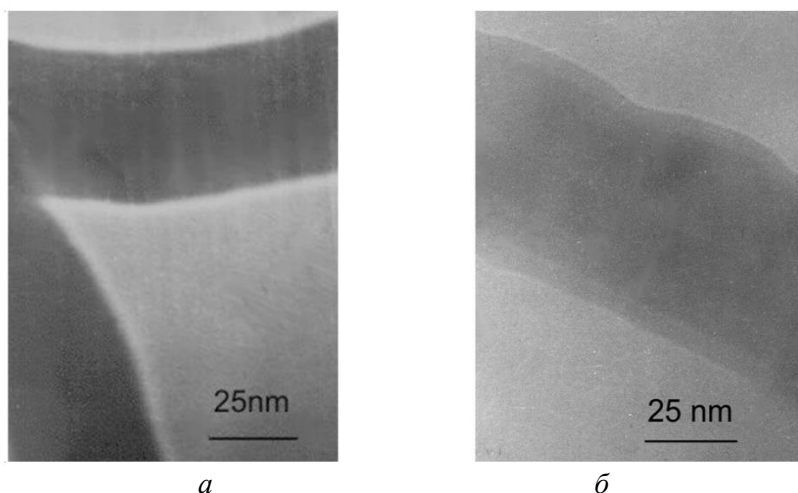


Рис. 6.5. Нанотрубки BN, выделенные из осажденного материала (а, б).
Изображение получено с использованием просвечивающего электронного микроскопа универсального (ПЭМ-У)

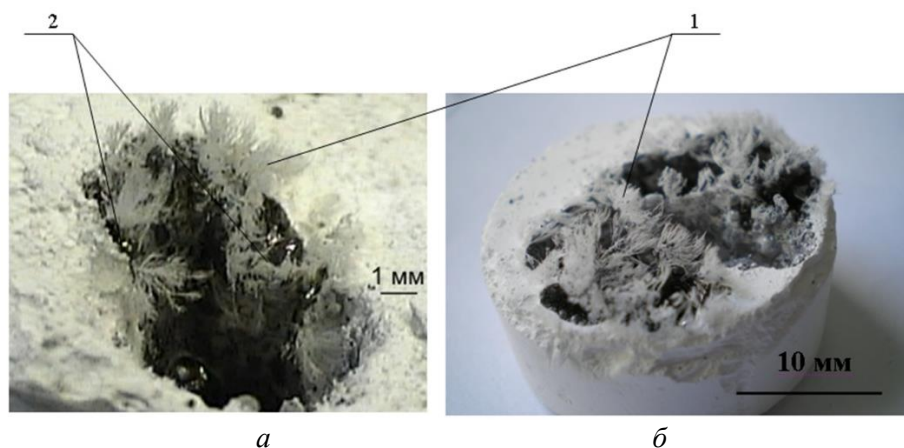


Рис. 6.6. Верхняя часть таблеток BN после экспозиции в фокальной зоне оптической печи. Форма кратера:
а — после линейного сканирования в фокальной зоне (ширина кратера ~ 5 x 8 мм);
б — после поверхностного сканирования; 1 — сростки нитевидных кристаллов;
2 — застывшие капли оплавленного материала, обогащенного бором

Дальнейшее исследование сростков нитевидных кристаллов (усов) на оптическом микроскопе показало, что они имеют сложную разветвленную дендритоподобную структуру с постепенно уменьшающимися размерами. Структура нитевидных кристаллов BN при различных увеличениях представлена на рис. 6.7, *а–г*.

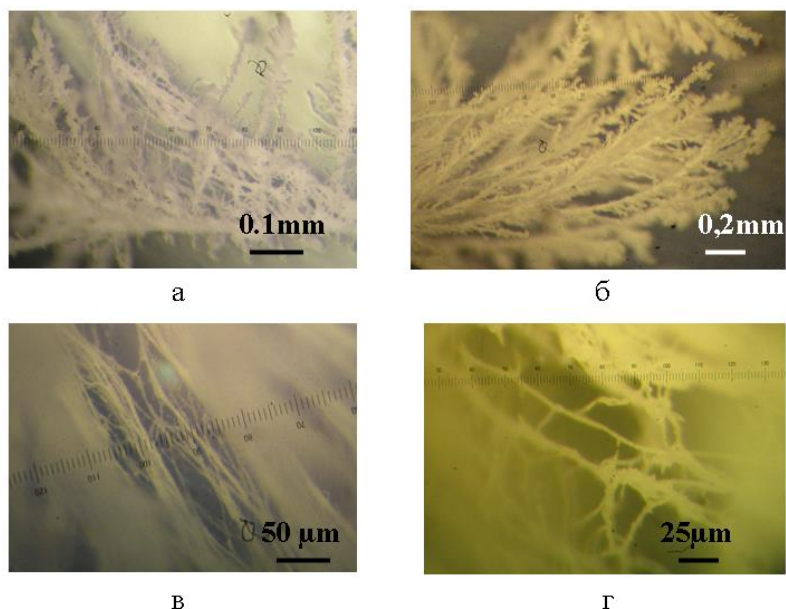


Рис. 6.7. Структура нитевидных кристаллов BN при различных увеличениях (*а–г*)

Изучение тонкой структуры нитевидных кристаллов BN проводили на трансмиссионном электронном микроскопе. Для этого сростки кристаллов дробили, отделяли крупные фракции методом седиментации взвеси в ацетоне, а полученную ультрадисперсную суспензию осаждали на предметную сеточку. Полученные образцы содержали вытянутые структуры размерами 50–300 нм и относительно плоские частицы. Структуры в виде волокон представлены на рис. 6.8.

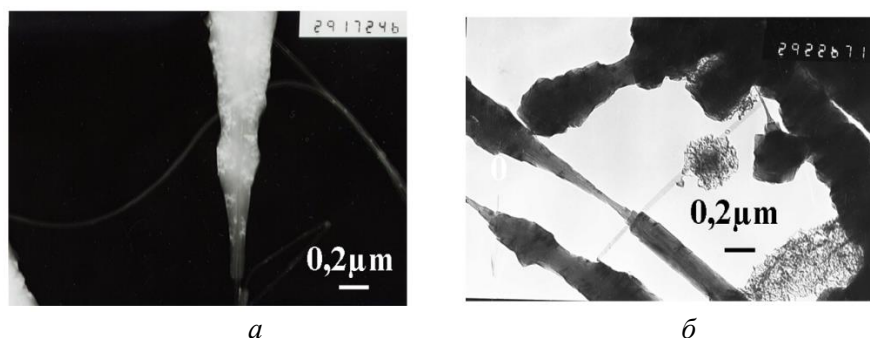


Рис. 6.8 Электронно-микроскопические фотографии структур, выделенных из массива нитевидных кристаллов BN:
а — заостренное волокно; *б* — структура волокон

Таким образом, в полученном осадке обнаружены волокна и нанотрубки. При этом среди выделенных структур различаются заостряющиеся волокна с внутренним каналом диаметром около 50 нм и диаметром острия 100–200 нм (рис. 6.8, *а*). На рис. 6.8, *б* видно, что в зоне уменьшения диаметра волокон BN присутствуют четко выраженные ступеньки. Такие же ступеньки встречаются и на концах волокон. Поскольку при сканировании поверхности таблетки BN в фокальной зоне растущие нитевидные кристаллы перемещались из высокотемпературной зоны в холодную и обратно, то они попеременно находились как в зоне роста нитевидных кристаллов, так и в зоне травления (испарения). Поэтому нельзя однозначно утверждать, чему соответствуют ступенчатые структуры: условиям наращивания толщины волокна или его травлению (испарению материала).

На рис. 6.9, *а–г* представлены пластинчатые поликристаллическая и монокристаллическая структуры, выделенные из массива сростков нитевидных кристаллов, показанных на рис. 6.7, *б*.

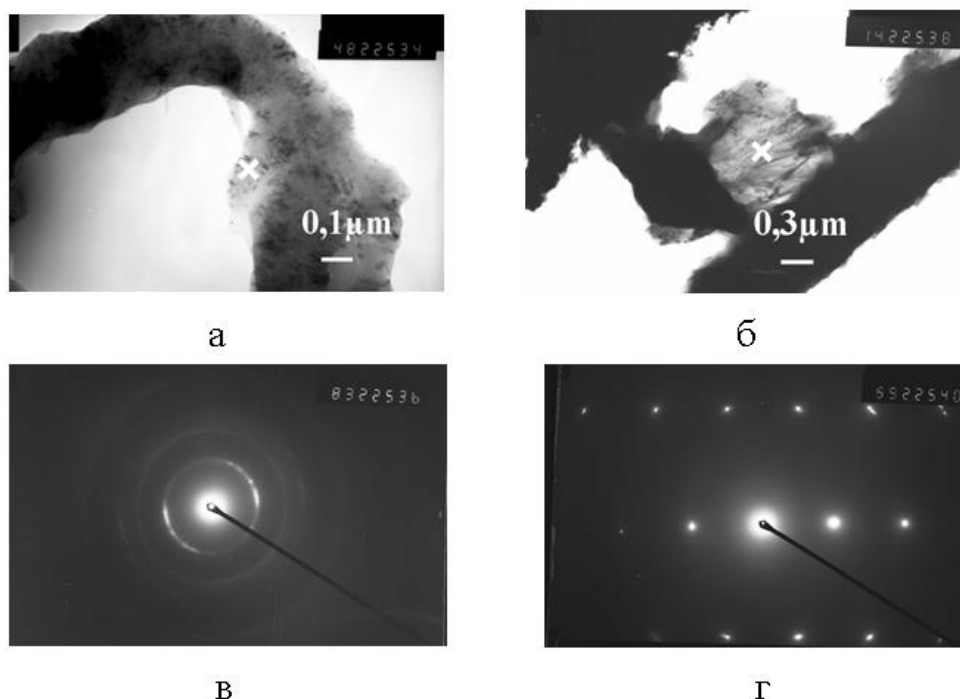


Рис. 6.9. Пластинчатые поликристаллическая (*а*) и монокристаллическая (*б*) структуры, выделенные из массива сростков нитевидных кристаллов; электронограммы (*в* и *г*), соответствующие структурам *а* и *б* соответственно.

Крестиками обозначены центр области снятия электронограмм

Получить электронограммы от осажденного из газовой фазы материала (рис. 6.4) и выделенных из него нановолокон (рис. 6.5) не удалось. Но поскольку перенос материала на подложки происходил в потоке азота при температурах более низких, нежели температуры вблизи фокальной зоны, то можно утверждать, что осажденный материал представляет собой различные модификации BN.

6.3. Оценка влияния нитевидных кристаллов нитрида бора на эмиссионные свойства катодов

Эмиссионные свойства поверхности зависят от работы выхода электронов из материала катода и от напряженности электрического поля вблизи его поверхности. В то же время при прочих равных условиях присутствие на поверхности электрода игольчатых неровностей должно приводить к концентрации электрического поля вблизи острия неровностей, что должно усиливать эмиссию электронов с поверхности катода. Для оценки влияния нитевидных структур BN на эмиссионную способность были проведены сравнительные испытания макетов катодов из ниобия с закрепленными на их поверхностях нитевидными кристаллами BN и без них. Общий вид макетов катодов представлен на рис. 6.10.

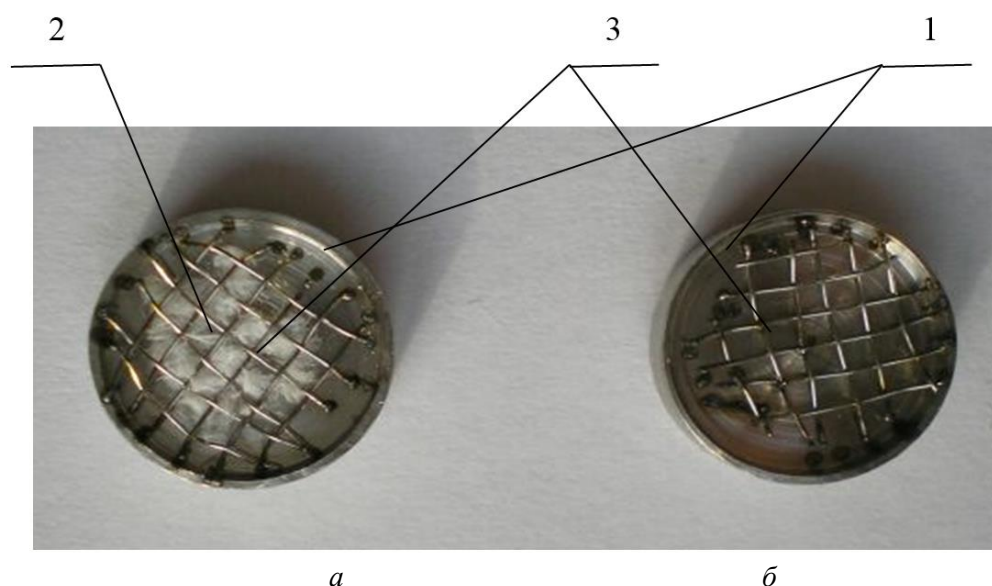


Рис. 6.10. Макеты ниобиевых катодов:

a — катод с закрепленными на его поверхности нитевидными кристаллами;
б — катод для проведения сравнительных испытаний, где 1 — ниобиевое основание, 2 — нитевидные кристаллы BN, 3 — сетка из нержавеющей стали

Сростки нитевидных кристаллов BN закрепляли на поверхности катодов с помощью сетки из нержавеющей стали. Сетку фиксировали на поверхности катода с помощью лазерной сварки. Диаметр катодов составлял 10 мм.

Испытания эмиссионной способности в атмосфере аргона при разрядении порядка 10^{-2} торр. Стенд для испытаний представлен на рис. 6.11.

Сравнительные испытания показали, что на макете катода с нитевидными кристаллами разряд зажигается при меньшем электрическом поле и при напряжении 500 В, эмиссионный ток в 5 раз выше, чем для макета катода без нитевидных кристаллов BN.

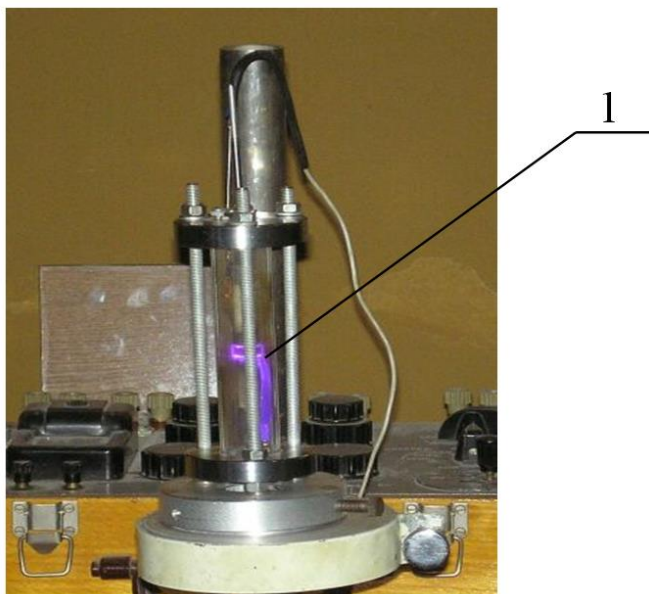


Рис. 6.11. Стенд для испытания эмиссионной способности катодов:
1 — эмиссионный разряд

Выводы

Показано, что ОП с кварцевой камерой, которые позволяют получать на поверхности образца плотности потока энергии до $1,5 \cdot 10^4$ кВт/м², можно использовать для испарения в защитной атмосфере самых тугоплавких материалов, в том числе и BN. При этом испарение BN в описанных условиях сопровождается частичной диссоциацией исходного нитрида бора с последующим азотированием в газовой фазе и образованием не только крупнодисперсных частиц, но и наноструктурного BN.

Высокие градиенты температуры вблизи зоны испарения исходного материала способствуют формированию разветвленных усов нитрида бора с поли- и монокристаллическими участками различной стехиометрии в зависимости от локальных условий осаждения.

Таким образом, в условиях фокальной зоны ОП можно получить разветвленные конусообразные волокна, изменяющие свой диаметр от десятых долей мм до десятков нанометров. Такие структуры перспективны для использования в качестве концентраторов электрического поля в устройствах, работающих на высокотемпературных эмиттерах электронов.

Литература

1. Solar processing of materials: Opportunities and new frontiers / G. Flamant et al. // Solar Energy. 1999. Vol. 66, No. 2. P. 117–132.
2. Solar Generation of the Fullerenes / L. P. F. Chibante et al. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, Iss. 34. P. 8696–8700.
3. Formation of Fullerenes in Highly Concentrated Solar Flux / C. L. Field et al. // J. Phys. Chem. 1993. Vol. 97, Iss. 34. P. 8701–8702.

4. Оптические печи / Г. Г. Лопатина и др. М.: Металлургия, 1969. 215 с.
5. Frolov A. A., Andrievskaja E. R., Lopato L. M. The application of concentrated light radiation for development of technological methods of the high-temperature melting of oxide compounds // Proceedings of the International Conference “Science for Material in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges” (Kyev, Ukraine, 2002, November 4–8). P. 312–313.
6. Laser induced modification of surface structures / L. L. Sartinska et al. // Appl. Surface Science. 2007. Vol. 253, Iss. 9. P. 4295–4299.
7. Batsanov S. S., Blokhina G. E., Deribas A. A. The effects of explosions on materials // J. Struct. Chem. USSR. 1965. Vol. 6. P. 209–213.
8. Гиваргизов Е. И. Рост нитевидных и пластинчатых кристаллов из пара. М.: Наука, 1977. 304 с.
9. Бацанов С. С. Е-фаза нитрида бора — это фуллерен // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 117–119.
10. Pouch J. J., Alterovitz S. A. Synthesis and Properties of Boron Nitride // Materials Science Forum 54 & 55, Aedermannsdorf, Switzerland, 1990. Zurich: Trans Tech Publications Ltd., 1990. P. 424–426.
11. CVD Growth of Boron Nitride Nanotubes / O. R. Lourie et al. // Chem. Mater. 2000. Vol. 12. P. 1808–1810.
12. Optical properties of graphite and boron nitride / J. Zupan et al. // Solid State Phys. 1972. Vol. 5. P. 3097–3100.
13. Boron Nitride Nanotubes: Pronounced Resistance to Oxidation / Y. Chen et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, Iss. 11. P. 2430–2432.
14. Kim Y.-H., Chang K. J., Louie S. G. Electronic Structure of Radially Deformed BN and BC₃ Nanotubes // Phys. Rev. 2001. Vol. 63. 205408.
15. Головачева А. Ю., Дьячков П. Н. Влияние собственных дефектов на электронное строение BN-нанотрубок // Письма в ЖЭТФ. 2005. Т. 82, № 11. С. 834–838.
16. Xiang H. J., Chen Z. Y., Yang J. Electronic and Piezoelectric Properties of BN nanotubes from hybrid density functional method // arXiv:cond-mat/0510412. 2005. Vol. 1, Iss. 16. P. 1–11.
17. B₄₈B₂C₂ und B₄₈B₂N₂, zwei Nichtmetallboride mit der Struktur des sog. I tetragonalen Bors / K. Ploog et al. // J. Less-Common Metals. 1972. Vol. 29, No. 2. P. 161–169. Diffraction data card file ASTM 1990 № 25-0098.
18. Spectroscopy and Time-Resolved Photoluminescence of BN and B_xC_yN_z Nanotubes / J. Wu et al. // Zettl. Lawrence Berkeley National Laboratory. Paper. 2004. Vol. 18. LBNL-54367.
19. Koo K. H., Mazzoni M. S. C., Louie S. G. Absorption of BN nanotubes under the influence of a perpendicular electric field // Phys. Rev. 2004. Vol. 69. 201401(R).
20. Получение нитрида бора в наноструктурном состоянии / Л. Л. Сартинская и др. // Металлофизика и новейшие технологии. 2006. Т. 28, № 6. С. 739–747.
21. Структурные превращения нитрида бора под воздействием концентрированного светового потока / Л. Л. Сартинская и др. // Труды 4-й Междунар. конф. МЕЕ — 2006 «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» (Жуковка — Большая Ялта, Автономная Республика Крым, Украина, 18–22 сентября 2006 г.). С. 181.



**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА**
РОССИЯ, 184209, Мурманская область, г.Апатиты, ул.Ферсмана, 26а

ISBN 978-5-91137-387-0

