

УДК 539.234:546.62+669.15:620.186.1

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ СКЛАДНИХ СПОЛУК МЕТОДОМ НАДШВИДКОГО ЗАГАРТУВАННЯ

О.М. Заславський, доктор хімічних наук
Національний університет біоресурсів і природокористування України

Т.А. Великанова, кандидат хімічних наук
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Методами трансмісійної електронної мікроскопії, дифракції рентгенівських променів і електронів досліджені особливості синтезу складних сполук в бінарних оксидних $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ і металічних Fe–Mo системах методами лазерного випаровування в вакуумі і спінінгування. Встановлено кореляцію між будовою відповідних діаграм стану і можливістю синтезу складних сполук методом надшвидкого загартування розплавів, яка свідчить, що синтезовані можуть бути лише сполуки, які утворюються за дистектичним механізмом.

Вступ. Теоретичним підґрунтям створення нових функціональних матеріалів були і лишаються діаграми стану відповідних за хімічним складом багатокомпонентних систем. При отриманні матеріалів традиційними методами їх фазовий склад повною мірою визначається відповідним фазовим полем на діаграмі стану.

Однак застосування нових технологій, що дозволяють отримувати речовини в наностані, вносять суттєві корективи в можливість використання традиційних діаграм стану для прогнозування структури об'єктів. Одним з перспективних сучасних методів отримання унікальних наноматеріалів зі специфічними структурами і властивостями є надшвидке загартування розплаву. Слід зазначити, що структуроутворенню швидкозагартованих зразків притаманні свої специфічні особливості, незалежно від апаратного способу реалізації цього методу.

Для програмованого одержання матеріалів з визначеними властивостями

необхідно встановити кореляцію між будовою діаграми стану і структурою швидкозагартованих зразків.

З іншого боку, виявлення цієї кореляції дозволить використовувати метод надшвидкого загартування як новий потужний інструмент при побудові і уточненні діаграм стану.

Метою даної роботи було встановлення взаємозв'язку між можливістю синтезу складних сполук методом надшвидкого загартування з механізмом їх утворення у відповідності до діаграми стану.

В бінарних оксидних системах $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ утворюються широкі поля флюоритоподібних твердих розчинів. При співвідношенні компонентів 2:1 в елементарній комірці флюоритоподібних твердих розчинів спостерігається упорядкування атомів оксигену, що призводить до утворення цирконатів і гафнатів лантанодів $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$ зі структурою пірохлору [1]. Утворення сполук зі



структурою пірохлору є можливим тільки для лантаноїдів, які мають великий катіонний радіус, – для ряду La–Cd. Для церію і празеодіму взаємодія між компонентами ускладнюється зміною зарядності катіону лантаноїда. Термічна стабільність і механізм утворення сполук $\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})_2\text{O}_7$ різний. Термічна стабільність падає зі зменшенням катіонного радіусу лантаноїду. Впевнено можна вважати, що лише цирконат і гафнат лантану стабільні аж до температури ліквідусу і утворюються за дистектичною реакцією, решта сполук утворюється за рахунок перитектичних реакцій або твердофазного упорядкування первинних флюоритоподібних розчинів. Зрозуміло, що їх синтез вимагає довготривалої термічної витримки зразків за температур, менших від температури їх розупорядкування [2].

При теоретичному розрахунку діаграми стану системи Fe–Mo [3], що є однією з обмежуючих для багатоконпонентних систем Fe–C–M–M', складові якої використовуються при отриманні високолегованих інструментальних сталей, було показано можливість існування, за певних умов, інтерметаліду $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$. Він має декілька поліморфних модифікацій, які ізоструктурні поліморфним модифікаціям елементарного мангану. На загальноприйнятій діаграмі стану цієї системи [4] такий інтрметалід не позначений і в зразках отриманих традиційними методами не зафіксований.

Методи дослідження. Отримання зразків. Зразками для дослідження слугували: оксиди вакуумні конденсати, а також швидкозагартовані стрічки системи Fe–Mo.

Суміш порошків оксидів цирконію, гафнію та лантаноїдів, кваліфікації «ос. ч», взятих у мольних співвідношеннях 2:1, ретельно диспергували, відпалювали на повітрі за температури 300 °С для вилучення вологи та пресували в таблетки, які, для надання механічної міцності, відпалювалися на повітрі впродовж 5 год при 900 °С.

Випаровування таблеток проводили в вакуумній камері з залишковим тиском 10^{-3} Па. Джерелом енергії слугував оптичний квантовий генератор з енергією в імпульсі 300 Дж, який працював у режимі вільної генерації. Конденсація парової фази відбувалася на підкладках з полікристалічної молібденової фольги. Підкладки підігрівали в інтервалі температур 200–1500 °С безінерційним танталовим нагрівачем. Нагрівач вимикали в момент лазерного імпульсу. Нанесення плівок відбувалось за один лазерний імпульс. Досліджували конденсати товщиною ~0,5 мкм. Застосована швидкість конденсації забезпечували її проходження за механізмом $\text{P} \rightarrow \text{P} \rightarrow \text{K}$ (пара-рідина-кристал), через утворення на поверхні підкладки високотемпературного розплаву [5].

Швидкозагартовані стрічки одержували методом спінінгування. Вихідними компонентами слугували прутковий молібден (99,96%) та залізо зонного переплаву. Литі сплави у вигляді зливків масою 100 г виготовляли методом дугової плавки на мідному водоохолоджуваному поді дугової печі в гетерованій розплавленим титаном атмосфері аргону з використанням невитратного вольфрамового електроду. Спінінгування проводили на установці для надшвидкого гартування з використанням методу плоского литва на мідний барабан-холодильник, що швидко обертається. Попередньо отримані дуговим плавленням вихідні литі сплави системи Fe–Mo розплавляли у кварцовому тиглі в середовищі аргону струмами високої частоти. Розплав перегрівали на ~200 К відносно температури ліквідусу сплаву і під дією надлишкового тиску інертного газу ~20 КПа виливали на бічну поверхню мідного диску, що обертався з лінійною швидкістю ~27 м/с при постійному обдуві інертним газом зони контакту розплаву з барабаном-холодильником. Товщина спінінгованих стрічок складала 30 мкм.

Температуру перегріву визначали за допомогою оптичного пірометра. Структуру досліджуваних матеріалів вивчали дифракційними методами та методом трансмісійної електронної мікроскопії. Фазовий склад встановлювали повнопрофільним аналізом картин рентгенівської дифракції, одержаних з використанням дифрактометра ДРОН-4 у фільтрованому $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні (для зразків оксидних вакуумних конденсатів) та дифрактометра ДРОН УМ1 у $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні з монохроматором, встановленим на вторинному пучку (для зразків спінінгованих стрічок системи Fe-Mo). Мікроструктуру досліджуваних матеріалів та їх фазовий склад (включаючи високодисперсні складові) встановлювали в результаті аналізу картин дифракції електронного випромінювання, одержаних методом трансмісійної електронної мікроскопії з використанням апаратного комплексу SELMI ПЭМ-125К при прискорюючій напрузі 100 кВ (для оксидних вакуумних конденсатів) та приборного комплексу JEM-100 (для спінінгованих стрічок системи Fe-Mo ; кут нахилу зразка від фіксованої осі $\pm 45^\circ$, стала прилада 22,5 та 32,3). Для електронно-мікроскопічних досліджень плівки вакуумних конденсатів відокремлювали від молибденових підкладок у селективному травнику; спінінговані металічні стрічки ферум-молибденових сплавів потоншували іонним травленням.

Результати дослідження та їх обговорення. В усіх досліджених зразках вакуумних конденсатів систем $\text{Zr(Hf)O}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$ рентенографічно та електронографічно зафіксовано синтез цирконатів і гафнатів лантаноїдів при випаровуванні механічної суміші оксидів. Цирконат і гафнат лантану існує гомогенно у зразках, отриманих за температур осадження вищих від 500°C (рис.1).

За нижчих температур зразки є аморфними.

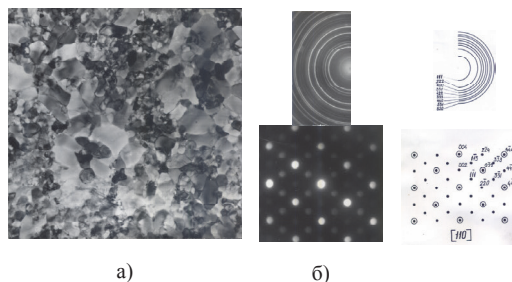


Рис. 1. Мікроструктура цирконату лантану, отриманого методом лазерного випаровування при температурі осадження $1300^\circ\text{C} \times 25000$ (а) та картини електронної дифракції і мікродифракції (б) від цих зразків

Цирконати і гафнати неодиму, самарію, європію і гадолінію синтезуються за температур осадження, вищих від $1100-1200^\circ\text{C}$. Натомість, дифракційні відбиття, притаманні структурі пірохлору, співіснують з відбиттями первинного флюоритоподібного розчину. З підвищенням температури осадження відбувається перерозподіл інтенсивності відбиттів – для фаз зі структурою флюориту вона зменшується, але зростає для фаз зі структурою пірохлору.

Мікроструктура зразків більш дисперсна (рис. 2), однак в ній також чітко простежуються кристаліти зі стиком кутів 120° . Такий габітус є характерним для цирконатів і гафнатів лантаноїдів.

Параметр кристалічної ґратки синтезованих сполук закономірно зменшується зі зменшенням катіонного радіуса ланта-

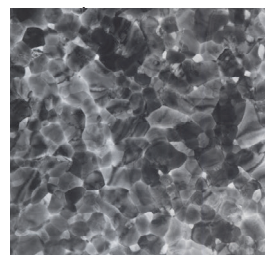


Рис. 2. Мікроструктура зразків вакуумних конденсатів $\text{HfO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$, одержаних при температурі осадження $1300^\circ\text{C} \times 30000$

ноїду: 1,08 нм у $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 1,06 нм у $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 1,03 нм у $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

У вакуумних конденсатах систем $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ $\text{Ln}=\text{Tb--Lu}$, утворення сполук зі структурою пірохлору не зафіксовано. За всіх температур осадження утворюються флюоритоподібні тверді розчини з ще меншими кристалітами (рис. 3).

У спінінгованих металічних стрічках разом з фазами, визначеними діаграмою стану (μ -фаза, σ -фаза і утворені ізоструктурними ОЦК-твердими розчинами на основі компонентів – збагачена ферумом $\alpha 1$ -фаза, молібденом $\alpha 3$ -фаза, а також $\alpha 2$ -фаза проміжного складу), методами рентгенографії та електронної дифракції зафіксовано утворення ω -фази зі структурою β – Mn.

Розрахований за рентгенівськими відбиттями період її кубічної кристалічної ґратки становить 0,6364 нм.

Мікроструктура зразків є високодисперсною, що не дозволяє методом дифракційної електронної мікроскопії провести ідентифікацію фаз. На рис. 4 наведено картину дифракційних відбиттів від кристалітів ω -фази у суперпозиції з відбиттями кристалітів матриці.

Отже, при високошвидкісному лазерному випаровуванні конденсація відбувається за механізмом $\text{P} \rightarrow \text{R} \rightarrow \text{K}$ (пара-рідина-кристал). Розплав, що утворюється на поверхні молібденової підкладки, вистигає зі швидкістю тим більшою, чим нижча

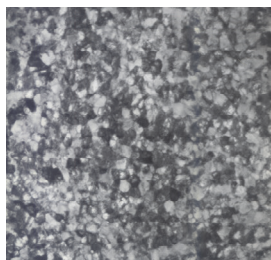


Рис. 3. Мікроструктура флюоритоподібних твердих розчинів у вакуумних конденсатах системи $\text{ZrO}_2 - \text{Lu}_2\text{O}_3$, одержаних за температури осадження 1300 °С $\times 30000$



Рис. 4. Електронна дифракція від зразків спінінгованих стрічок $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$

її температура. Максимальна швидкість остигання сягає значень 107 К/с.

У конденсатах гомогенно синтезуються тільки цирконат і гафнат лантану, які за діаграмою стану, мають найвищу, серед сполук цього ряду, термічну стабільність і плавляться конгруентно. В процесі структуроутворення конденсатів вони викристалізуються з розплаву, при досягненні ним температури ліквідусу.

$\text{Ln}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_7$ $\text{Ln}=\text{Nd, Sm, Eu, Gd}$, які у відповідності до діаграми стану утворюються шляхом упорядкування флюоритоподібних твердих розчинів у твердій фазі, в конденсатах синтезуються без утворення області гомогенності. З первинного розплаву викристалізуються флюоритоподібні тверді розчини. У вже кристалічних конденсатах під час їх вистигання відбуваються вторинні процеси упорядкування, що призводять до утворення структур пірохлорів. Оскільки час вистигання конденсатів вкрай малий, процеси упорядкування не добігають кінця і цирконати та гафнати лантанодів співіснують з первинними флюоритоподібними розчинами. Чим вища температура підкладки, тим повільніше вистигає система підкладка–конденсат, тим більше часу проходить вторинне упорядкування флюоритоподібних твердих розчинів і вища ступінь їх перетворення.

Оскільки в спінінгованих стрічках FeMo методами дифракції рентгенівських променів і електронів було зафіксовано утворення манганоподібної фази, можна

стверджувати, що вона повинна бути присутньою на діаграмі стану. ω -фаза плавиться конгруентно, але на відміну від $\text{La}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_7$, є високотемпературною фазою і не існує за температур, суттєво менших від температури ліквідусу. Викристалізувавшись з первинного розплаву, вона, при зменшенні температури, зазнає перетворень і саме тому ніколи не була зафіксована у зразках, отриманих традиційними методами. При надшвидкому ж охолодженні ці перетворення не встигають відбутися і високотемпературна ω -фаза загартовується у спінінгованих стрічках.

Висновки

Методом надшвидкого загартування розплаву можливим є синтез тільки таких сполук, які за діаграмою стану утворюються за дістектичною реакцією. Вторинне упорядкування фаз відбувається лише у випадку, коли це не потребує довготривалого термічного впливу і не характеризується великою енергією активації.

Виявлені закономірності дають можливість стверджувати, що на діаграмі стану системи Fe–Mo ω -фаза (інтерметалід $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$ зі структурою β – Mn) існує за високих температур, які наближаються до температури ліквідусу, і плавиться конгруентно.

Література

1. Бандуркин Г.А., Джуринский Б.Ф., Тананаев И.В. Особенности кристаллохимии соединений редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
2. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / Глушкова В.Б., Кравчинская М.В., Кузнецов А.К., Тихонов П.А. – Л.: Наука, 1984. – 176 с.
3. Марганцеподобные метастабильные фазы в системе Fe–Mo: экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование. II. Термодинамическое моделирование метастабильных состояний в системе Fe–Mo / Т. А. Великанова, М. В. Карпец, М. А. Турчанин и др. // Порошковая металлургия. – 2010. – № 3/4. – С. 102-112.
4. Binary Alloy Phase Diagrams: Ed. by T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kasperzak. – 2nd ed., 3 vols. – Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. – 3589 p.
5. Даниленко В.М., Заславский А.М. Моделирование температурного режима нанесения оксидных плёнок методом лазерного распыления // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 1999. – Вып. 34. – С. 89-95.

АННОТАЦІЯ

Заславський А.М., Великанова Т.А. Особенности синтеза сложных соединений методом сверхскоростной закалки // Биоресурсы и природопользование. – 2015. – 7, № 1–2. – С. 39–43.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции рентгеновских лучей и электронов исследованы особенности синтеза сложного состава в бинарных оксидных $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ и металлических Fe–Mo системах методами лазерного испарения в вакууме и спиннингования. Обнаружена взаимосвязь между строением соответствующих диаграмм состояния и возможностью синтеза сложных соединений методом сверхбыстрой закалки расплавов, которая заключается в том, что синтезированными могут быть только те соединения, которые образуются по дистектическому механизму.

SUMMARY

O. Zaslavskii, T. Velikanova. Peculiarities of complex compounds synthesis by ultrarapid tempering // Biological Resources and Nature Management. – 2015. – 7, № 1–2. – P. 39–43.

Peculiarities of complex compounds synthesis in binary oxide $\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ and metalline Fe – Mo systems by laser evaporation in vacuum and spinning have been determined by transmission electron microscopy, X-Ray and electron diffraction. Correlation between respective structures of state diagrams and possibilities of complex compounds synthesis by ultrarapid tempering of melts, which means, that only those compounds, which are generated by distectic mechanism, can be synthesized, has been found.