

УДК 539.234.546.83(045)

О.М. Заславський, канд. хім. наук

## СТАБІЛІЗАЦІЯ ФЛЮОРИТОПОДІБНОЇ СТРУКТУРИ В ОКСИДНИХ ВАКУУМНИХ КОНДЕНСАТАХ

НАУ, кафедра хімії та хімічної технології

*Розглянуто вплив вмісту оксиду-стабілізатора, радіуса катіона  $M'$  та температури осадження на стабілізацію флюоритоподібних твердих розчинів у вакуумних конденсатах на основі оксидів цирконію та гафнію, отриманих методом лазерного випаровування. Визначено оптимальні параметри нанесення ізотропних термостабільних покриттів. Отримані результати пояснено з урахуванням особливостей протікання надшвидкої вакуумної конденсації.*

### Вступ

Плівки на основі оксидів цирконію та гафнію знаходять широке використання як поліфункціональні покриття. Це, насамперед, високотемпературні шари багат шарових чвертьхвильових оптичних покриттів і термозахисні покриття, які застосовують в авіаційній та ракетній техніці. Однак галузі застосування таких матеріалів були б дещо обмеженими внаслідок високотемпературного поліморфізму  $ZrO_2$  та  $HfO_2$ , що відбувається зі зміною типу та об'єму кристалічних ґрат. Негативні наслідки поліморфізму оксидів цирконію та гафнію найчастіше усувають за рахунок стабілізації в широкому температурному інтервалі їх високотемпературних кубічних модифікацій.

Завдяки високій симетрії кристалічної структури виробі з оксидів цієї модифікації мають ізотропію властивостей і виявляють підвищену радіаційну стійкість.

### Аналіз досліджень і публікацій

Традиційний підхід до стабілізації високотемпературних модифікацій оксидів цирконію та гафнію полягає в введенні в їх кристалічні ґратки оксидів металів III групи Періодичної системи, що призводить до утворення на їх основі твердих розчинів зі структурою флюориту. Інший спосіб стабілізації зазначеної структури пов'язаний з підвищенням ступеня дисперсності кристалітів. При досягненні кристалітами критичного розміру, що дорівнює для  $ZrO_2$  50 нм [1], змінюються умови термодинамічної рівноваги фаз. За рахунок внеску надлишкової поверхневої енергії в загальну енергію кристалу вигідною стає кубічна модифікація – фазовий розмірний ефект [2].

**Мета** роботи – вивчення впливу оксидів РЗЕ (від ітрію до лютецію) на стабілізацію флюоритоподібних твердих розчинів у вакуумних конденсатах на основі оксидів цирконію та гафнію, визначення залежності кількості оксиду-стабілізатора від радіуса катіона, необхідної для повної стабілізації флюоритоподібної структури в усьому

інтервалі температур осадження, виявлення особливостей надшвидкої вакуумної конденсації в процесі формування в конденсатах флюоритоподібної структури, дослідження термічної стабільності отриманих у конденсатах твердих розчинів.

### Методика одержання зразків

Вихідні порошки оксидів цирконію, гафнію, ітрію, лантану та лантанодів кваліфікації „ос.ч.” ретельно диспергувалися. Для утворення бінарних композицій  $MO_2$  і  $M'_2O_3$  зважувались у відповідних мольних співвідношеннях з інтервалом у 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60 мольних відсотків оксиду-стабілізатора. Отримані суміші гомогенізували. З порошків пресували таблетки, які для надання їм механічної міцності відпалювали на повітрі. Рентгенографічно показано, що під час приготування таблеток перетворень в їх матеріалі не відбувалося.

Випаровування таблеток проводили в камері, де створювався вакуум із залишковим тиском  $10^{-3}$  Па. Як джерело енергії використовували оптичний квантовий генератор, який працював у режимі вільної генерації. Когерентне випромінювання з енергією в імпульсі 300 Дж вводилося в камеру через кварцове вікно і фокусувалося лінзою на підкладках з полікристалічної молібденової фольги. Підкладки підігрівалися безінерційним танталовим нагрівачем в інтервалі температур 200–1500 °С через кожні 100 °С. Нагрівач вимикався в момент лазерного імпульсу. Контроль температури проводили Pt-Pt(Rh) термопарами. Нанесення плівок відбувалось за один лазерний імпульс. Їх товщина становила близько 0,5 мкм.

Дослідження плівок проводили рентгенографічно, електроннографічно, методами трансмісійної електронної мікроскопії та мікродифракції. Зразки для досліджень в електронному мікроскопі виготовляли у такий спосіб.

На конденсат наносили спеціальний носій, після чого його відокремлювали від молібденової підкладки шляхом її розчинення в селективному розчиннику.

Після промивання і висушування конденсат на носії диспергували в етиловому спирті, а потім після осадження великих частинок виділяли на предметну сітку дрібну фракцію. Як еталон при дифракційних дослідженнях використовували вакуумноосаджені плівки золота.

### Результати дослідження

У результаті проведеного дослідження було встановлено, що незалежно від радіуса катіона  $M'$  при молекулярному вмісті оксиду-стабілізатора більше 7 % тверді розчини зі структурою флюориту утворюються в конденсатах в усьому інтервалі температур осадження. Зі збільшенням концентрації оксиду-стабілізатора параметри кристалічних ґрат флюоритоподібних твердих розчинів на основі  $HfO_2$  у вакуумних конденсатах систем  $HfO_2-M'_2O_3$ , одержаних при температурі осадження 1400 °С, лінійно зростають (рис. 1).

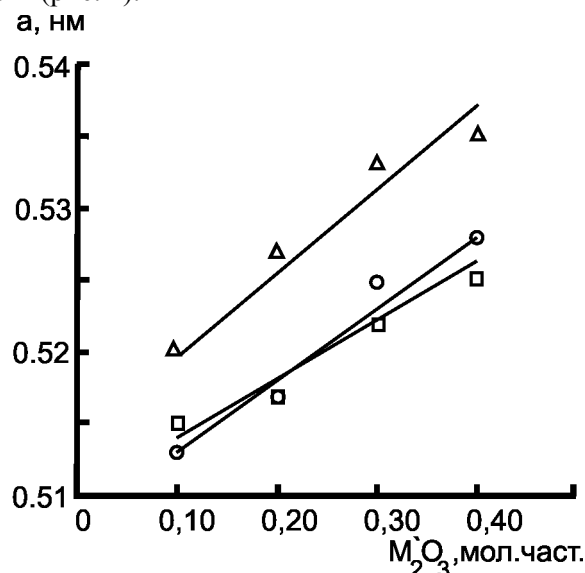


Рис. 1. Залежність параметрів кристалічних ґрат твердих розчинів від концентрації  $M'_2O_3$ :  $\Delta$  –  $Sm_2O_3$ ;  $\square$  –  $Dy_2O_3$ ;  $O$  –  $Tb_2O_3$

Це свідчить про адитивність зміни властивостей таких твердих розчинів залежно від співвідношення компонентів в конденсатах. У більшості досліджених систем гетерогенна область сумісного існування флюоритоподібних твердих розчинів і твердих розчинів на основі С-форми оксидів РЗЕ рентгенографічно встановлена не була. Причиною цього можуть бути експериментальні складності рентгенографічної ідентифікації таких споріднених структур або розширення граничної розчинності компонентів один в одному, пов'язане з особливостями методу лазерного випаровування. Дослідження конденсатів методом мікродифракції показало, що область співісну-

вання твердих розчинів двох типів значно звужена відносно до діаграм стану відповідних систем. У вакуумних конденсатах при вмісті оксиду-стабілізатора більше 7 % величина катіонного радіуса на стабілізацію флюоритоподібних твердих розчинів суттєво не впливає.

Значення параметрів кристалічних ґрат таких твердих розчинів на основі  $ZrO_2$  зі структурою флюориту у вакуумних конденсатах системи  $ZrO_2-M'_2O_3$ , одержаних при температурі осадження 1400 °С, закономірно змінюється в ряді РЗЕ залежно від радіуса їх катіонів (рис. 2).

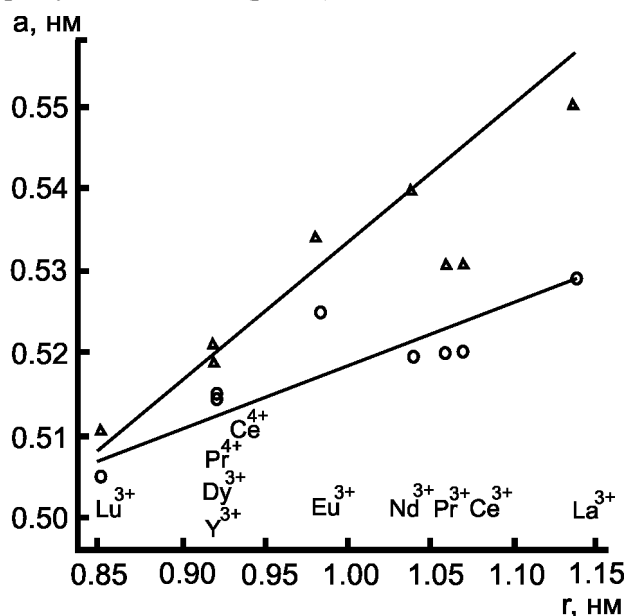


Рис. 2. Залежність параметрів кристалічних ґрат твердих розчинів від радіуса катіона  $M'$ :  $O$  – 0,2 мол. част.  $M'_2O_3$ ;  $\Delta$  – 0,4 мол. част.  $M'_2O_3$

Відхилення від лінійної залежності для параметрів твердих розчинів, що містять оксиди церію, празеодиму та європію, може бути пояснено змінним ступенем зарядності катіонів цих елементів у вакуумних конденсатах. Для ілюстрації цього припущення на рис. 2 показано розміри чотиризарядних катіонів церію та празеодиму, що значно наближає величини параметрів кристалічних ґрат відповідних флюоритоподібних твердих розчинів до загальної закономірності.

У той самий час, в областях молекулярних концентрацій до 7 %  $M'_2O_3$  стабілізація флюоритоподібних твердих розчинів значною мірою залежить від температури осадження і розміру катіона  $M'$ . Чим більший радіус катіона, тим менша кількість оксиду-стабілізатора потрібна для утворення виключно флюоритоподібних твердих розчинів в усьому інтервалі температур осадження. При низьких вмістах оксидів  $M'_2O_3$  і температурах осадження 1000 °С та вище флюоритоподібні тверді розчини з катіоном невеликого

розміру співіснують із моноклинним  $ZrO_2$  або  $HfO_2$

Електроннографічно було встановлено, що з підвищенням вмісту  $M'_2O_3$  в конденсатах перехід між моноклинними модифікаціями оксидів цирконію та гафнію і флюоритоподібними твердими розчинами на основі їх кубічних модифікацій відбувається через тетрагональну фазу, яка внаслідок низької інтенсивності деяких відбивань не може бути однозначно ідентифікована рентгенографічним методом.

Найкращу стабілізаційну здатність виявляють оксиди з великими радіусами катіонів –  $M'=La, Ce, Pr$ , але фазоутворення в конденсатах таких систем дуже ускладнено за рахунок зміни зарядності катіонів церію і празеодиму утворення сполук  $M'_2Zr(Hf)_2O_7$ , що мають структуру пірохлору.

Утворення в конденсатах гетерогенних областей співіснування двох типів твердих розчинів призводить до неоднорідності їх мікроструктури та їх властивостей.

Дослідження на електронному мікроскопі показали збільшення розмірів кристалітів з підвищенням температури осадження.

При температурах, вищих ніж  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , кристаліти набувають чіткого огранування.

Мікроструктура конденсатів практично не залежить від вмісту оксиду-стабілізатора (рис. 3, а, б), але габітус і розмір кристалітів суттєво залежать від типу  $M'_2O_3$  (рис. 3, а, в).

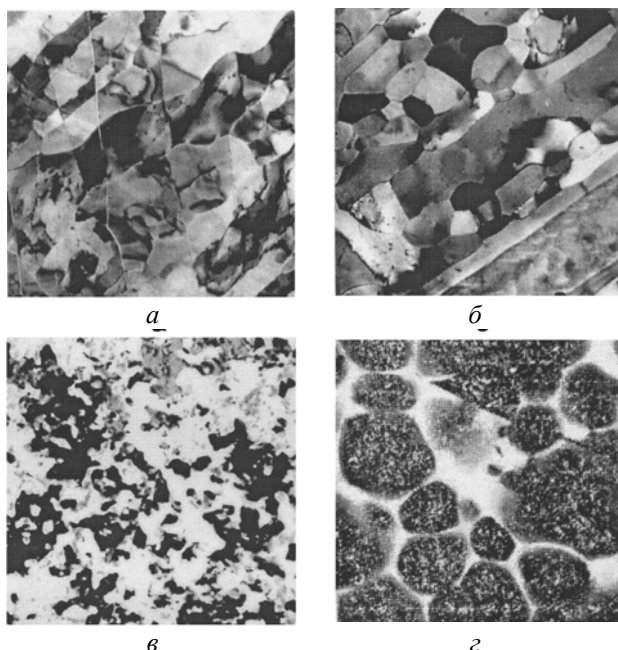


Рис. 3. Мікроструктура вакуумних конденсатів:  
а –  $ZrO_2-10\%Y_2O_3$ ,  $T_{0c}=1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\times 25000$ ;  
б –  $ZrO_2-40\%Y_2O_3$ ,  $T_{0c}=1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\times 25000$ ;

в –  $HfO_2-40\%CeO_2$ ,  $T_{0c}=1300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\times 36000$ ;

г –  $ZrO_2-10\%Y_2O_3$ , після термообробки,  $\times 36000$

Вплив ступеня дисперсності кристалітів значно перевищує вплив катіонного радіуса на мінімальну кількість оксиду-стабілізатора, необхідну для стабілізації флюоритоподібних твердих розчинів в усьому інтервалі температур осадження.

Термічну обробку одержаних конденсатів проводили у вакуумі при температурі  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 5, 10, 50, 350 год. Було встановлено, що незалежно від концентрації і типу оксиду-стабілізатора на першій фазі термообробки відбувається укрупнення кристалітів. При цьому щільність і адгезійні властивості покриттів не погіршуються. У подальшому процеси, які відбуваються в конденсатах, залежать від будови відповідної діаграми стану системи типу  $Zr(Hf)O_2-M'_2O_3$  та кількості оксиду-стабілізатора. При молекулярному вмісті оксиду-стабілізатора до 10 % флюоритоподібні тверді розчини у вакуумних конденсатах зазнають розпад з утворенням моноклинних оксидів цирконію або гафнію. Для оксидів з великим радіусом катіона термічний вплив може призвести до часткового або повного упорядкування флюоритоподібних твердих розчинів з утворенням сполук  $Ln_2Zr(Hf)_2O_7$  зі структурою пірохлору. В обох випадках гомогенність флюоритоподібних твердих розчинів у конденсатах втрачається. І лише у тому разі, коли склад флюоритоподібних твердих розчинів потрапляє в область гомогенності на діаграмі стану, єдиним результатом термічного впливу є укрупнення кристалітів в конденсатах (рис. 3, а, г). Суттєві зміни у структурі конденсатів починаються лише після 10 год термічного впливу, а рекристалізаційні процеси не закінчуються і після п'ятидесятигодинної термообробки.

### Результати дослідження

При використанні як джерела енергії для випаровування механічної суміші тугоплавких речовин лазерного імпульсу великої потужності цей процес відбувається конгруентно незалежно від тиску насиченої пари компонентів. Пара необмежено перемішується у вакуумі, а потім конденсується на значно більш холодній і масивній металевій підкладці. За рахунок великої енергії пари її конденсація відбувається через рідку фазу за механізмом П-Р-К [3]. Швидкість остигання і кристалізації високотемпературного оксидного розплаву на поверхні металевій підкладці тим більша, чим нижча температура [4]. При температурах  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  і нижче розплав охолоджується зі швидкістю  $10^7\text{ K/s}$ , процеси утворення зародків кристалітів переважають над процесами росту

кристалітів. Це призводить до утворення конденсатів з високодисперсною структурою.

Кристалізація розплаву відбувається відповідно до правила послідовних шаблів Освальда, тобто спочатку кристалізуються високотемпературні метастабільні фази, а потім вони переходять у низькотемпературні термодинамічно стабільні.

Висока швидкість остигання розплаву призводить до загартування метастабільних станів – перенасичених твердих розчинів, високотемпературних модифікацій, а їх подальша кінетична стабілізація відбувається за рахунок фазового розмірного ефекту.

При температурах осадження, більших ніж 1000 °С, процес остигання розплаву відбувається повільніше і домінуючим стає процес росту кристалітів. Дія фазового розмірного ефекту при низькому вмісті оксидів-стабілізаторів послаблюється, більш імовірним стає утворення оксидів цирконію та гафнію в термодинамічно стабільній моноклінній модифікації. За рахунок процесів упорядкування утворюються пірохлорні структури навіть у тих випадках, коли складні сполуки з цією структурою не кристалізуються безпосередньо з розплаву, а утворюються в твердій фазі.

Термічний вплив веде до укрупнення кристалітів, припинення дії фазового розмірного ефекту, а у кінцевому випадку призводить систему у термодинамічно рівноважний стан. Але, завдяки високій кінетичній стабільності, термічна стабільність високодисперсних конденсатів може бути досить високою. Такі системи потребують високої енергії активації, або досить довгого термічного впливу для переходу в термодинамічно рівноважний стан. Конденсати, одержані методом лазерного випаровування, завдяки високому ступеню дисперсності можуть зберігати працездатність протягом тривалого часу енергетичного

впливу без деградації їх структури і, як наслідок, без зміни їх експлуатаційних властивостей.

#### Висновок

Використання оксидів-стабілізаторів з великим радіусом катіона, хоча і зменшує їх кількість, необхідну для стабілізації флюоритоподібної структури в усьому інтервалі температур нанесення конденсатів, неефективно внаслідок утворення сполук зі структурою пірохлору, що веде до зменшення структурної однорідності конденсату.

Зменшення температури осадження, завдяки утворенню високодисперсних кристалітів у конденсатах, призводить до зниження необхідної кількості оксиду-стабілізатора. Це дозволяє наблизити властивості твердих розчинів у конденсатах до властивостей, що притаманні індивідуальним оксидам цирконію та гафнію, але при тривалих і значних енергетичних впливах на конденсати в них буде відбуватися укрупнення кристалітів, що призведе до втрати структурної однорідності.

#### Література

1. *El-Shanshoury I.A., Rudenko V.A., Ibrahim I.A.* Polymorphic behavior of thin evaporated films of zirconium and hafnium oxides // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1970. – Vol. 53, N5. – P. 264–268.
2. *Полежаев Ю.М.* Низкотемпературные кубическая и тетрагональная формы двуокиси циркония // *Жур. физ. химии.* – 1967. – Т. 41, №11. – С. 2958–2959.
3. *О механизме вакуумной конденсации при высокоскоростных методах испарения / Л.С. Палатник, Ю.А. Быковский, П.А. Панчева и др.* // *Докл. АН СССР.* – 1980. – Т. 254, №3. – С. 632–635.
4. *Заславський А.М.* Нанесення оксидних конденсатів заданої структури методом лазерного випаровування в вакуумі: Зб. наук. пр. – К.: Вид.-полігр. центр „Київ. ун-т”, 2003. – С.76–80.

Стаття надійшла до редакції 18.01.06.

Рассмотрено влияние содержания оксида-стабилизатора, радиуса катиона  $M'$  и температуры осаждения на стабилизацию флюоритоподобных твердых растворов в вакуумных конденсатах на основе оксидов циркония и гафния, полученных методом лазерного испарения. Определены оптимальные параметры нанесения изотропных термостабильных покрытий. Полученные результаты объяснены с учетом особенностей протекания высокоскоростной вакуумной конденсации.

The influence of the oxide-stabilizer content,  $M'$ -cation radius and film deposition temperature on the stabilization of the fluorite-like solid solutions in the zirconium and hafnium oxides-based vacuum condensates, obtained by Laser-evaporating method, was investigated. The optimum parameters of the coating of the isotropic thermostable coverings was determined. This results were explained by using of the high-speed condensation in vacuum theory.