

УДК 541.124.2+546.623-31+621.762.5

ТЕРМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ 2-МЕРНЫХ НЕАВТОНОМНЫХ ФАЗ И УПЛОТНЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 1995 г. В. В. Гусаров, А. А. Малков, А. А. Малыгин, С. А. Суворов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)

Поступила в редакцию 21.03.94 г.

Экспериментальные исследования твердофазного спекания поликристаллических систем, ползучести материалов, твердофазного синтеза неорганических соединений и т.п. показывают, что в подавляющем большинстве случаев перечисленные процессы активируются только при достижении определенной температуры, известной как температура Таммана [1 - 4]. Вместе с тем теоретическое описание указанных процессов, основанное на диффузионных моделях с аррениусовским непрерывным характером температурной зависимости, не позволяет объяснить и предсказать скачкообразное увеличение скорости процессов при повышении температуры. В работах [5 - 7] показано, что температура существенного повышения скоростей процессов в твердофазных системах коррелирует с температурой плавления 2-мерных неавтономных фаз. Для пояснения используемой в работе терминологии отметим, что понятие "неавтономная фаза" определено Дефэем (1934 г.) и активно применялось в работе [8] при анализе поверхностных состояний. Так как возможно более широкое применение данного понятия, например к системам пространственно сопряженных регулярных фаз [9], дислокациям и т.п., неавтономные фазы будем подразделять по числу линейно независимых неколлинеарных направлений, по которым система сохраняет свою трансляционную инвариантность, на 1-, 2- и 3-мерные. Эффективность использования данной терминологии продемонстрировалась в работах [7, 10 - 14]. В качестве 2-мерных неавтономных фаз в поликристаллических системах выступают межзеренные и межфазные, включая поверхностные, образования. Температура плавления 2-мерных неавтономных фаз в первом приближении может быть рассчитана на основании выражения [6]

$$T_{m(2-n)} = \frac{1 - \alpha_H}{1 - \alpha_S} T_m, \quad (1)$$

где α_H и α_S – некоторые параметры, зависящие от энтальпийных и энтропийных свойств вещества [6], T_m – температура плавления автономной

фазы того же состава (К). Для большого числа соединений $(1 - \alpha_H)/(1 - \alpha_S) = 0.65 \pm 0.05$ [6], т.е. по величине $T_{m(2-n)}$ практически совпадает с температурой Таммана ($T_T \approx 2/3 T_m$) [1]. Так как температура плавления 2-мерных неавтономных фаз и температура активации твердофазных процессов совпадают, можно заключить, что плавление 2-мерных неавтономных фаз в поликристаллических системах является ключевым превращением, управлять которым значит в существенной мере управлять скоростью эволюции поликристаллической системы. Как следует из уравнения (1), основной параметр, регулирующий значение $T_{m(2-n)}$, – химический состав 2-мерных неавтономных фаз. Технологически изменение состава неавтономных фаз осуществляется введением малых добавок, концентрирующихся на поверхности зерен. Выбор способа введения примесного компонента зависит от разницы поверхностных энергий основной и примесной фаз ($\Delta\sigma$), а также от трансформационных и транспортных свойств неавтономной фазы: скорости трансформации автономная фаза–неавтономная фаза и величины реологических характеристик, в частности вязкости жидкой неавтономной фазы. Например, скорости релаксации достижения локально-равновесного состояния в приповерхностных областях основного компонента находятся в полном соответствии со значениями $\Delta\sigma$ компонентов в системах $MO_n-FeO_{1.5}$ (M – Be, Al, Si). Характеристика исходного состояния указанных систем приведена в табл. 1. Кинетику релаксационного процесса (рис. 1, 2) исследовали методом мессбауэровской спектроскопии по методике [15]. Как следует из полученных кинетических данных (рис. 1), существенное увеличение скорости указанного релаксационного процесса происходит в диапазоне температур 1270 - 1370 К, перекрывающемся с рассчитанными значениями $T_{m(2-n)} = 1200 \pm 100$ К для 2-мерной неавтономной фазы, состоящей из оксида железа(III). Высокие скорости установления локального равновесия в приповерхностных областях для системы BeO–FeO_{1.5} (рис. 2) с большой разницей в поверхностных

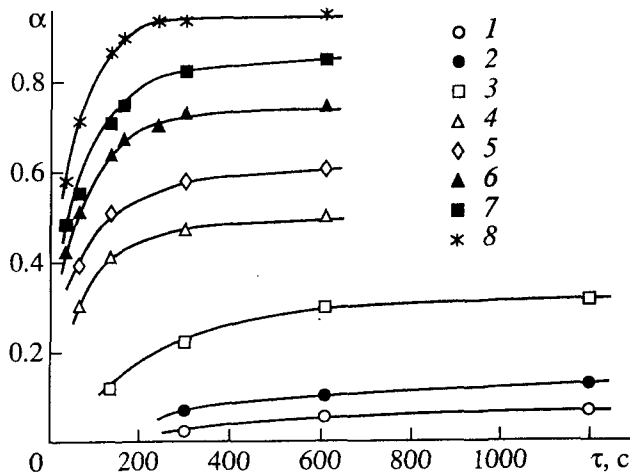


Рис. 1. Зависимости доли оксида железа(III), перешедшего в 2-мерную неавтономную фазу в системе $\text{BeO}-\text{FeO}_{1.5}$, от времени термообработки (исходное состояние образца представлено в табл. 1, кривые 1 - 8 отвечают изотермическому отжигу при 1070, 1170, 1270, 1370, 1420, 1470, 1520, 1570 К соответственно).

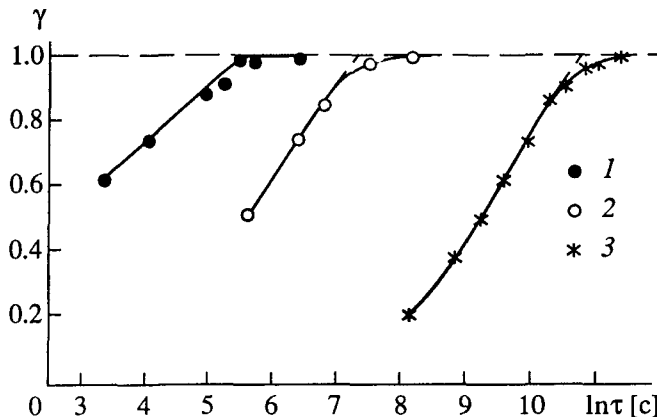


Рис. 2. Временные зависимости относительной доли оксида железа(III), перешедшего в 2-мерную неавтономную фазу в системах $\text{BeO}-\text{FeO}_{1.5}$ (1), $\text{AlO}_{1.5}-\text{FeO}_{1.5}$ (2), $\text{SiO}_2-\text{FeO}_{1.5}$ (3) при температуре 1570 К (исходное состояние образцов представлено в табл. 1, $\gamma = \alpha/\alpha_{\text{max}}$, где α – мол. доля оксида железа, локализованного в 2-мерной неавтономной фазе).

энергиях основного и примесного компонентов позволяют сделать вывод об относительной независимости скоростей твердофазных процессов в подобных системах от способа введения добавки, что подтверждается результатами работ [11 - 17]. В случаях, когда разность поверхностных энергий основного и примесного компонентов мала (системы $\text{AlO}_{1.5}-\text{FeO}_{1.5}$, $\text{AlO}_{1.5}-\text{SiO}_2$, $\text{AlO}_{1.5}-\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2-\text{FeO}_{1.5}$ в табл. 2) и, следовательно, скорость релаксационного процесса невелика (рис. 2), степень пространственного сопряжения составляющих в исходной смеси, определяющаяся способом введения добавки, должна играть решающую роль.

Рассмотрим данный случай на примере спекания глинозема. Поверхностная энергия зерен $\alpha\text{-AlO}_{1.5}$ относительно невелика по сравнению с веществами, известными как активные спекающиеся добавки для оксида алюминия, а в некоторых случаях и меньше значения поверхностной энергии добавки (табл. 2). Следовательно, скорость релаксационного процесса в приповерхностных областях зерен оксида алюминия будет в значительной степени определяться методом вве-

дения добавки. Способом, обеспечивающим максимальную степень пространственного сопряжения компонентов и сохраняющим фазовое и структурное состояние основного компонента, является метод молекулярного наслаивания (МН) [20, 21]. Противоположным по степени пространственного сопряжения методом введения добавок является механическое смешение (МС) порошкообразных компонентов. Указанными способами были приготовлены смеси на основе оксида алюминия (глинозем марки ГК ГОСТ 6912-87) с малыми добавками диоксида титана (табл. 3). Спекание изучали путем измерения усадки образцов при линейном нагревании со скоростью 3 К/мин. Исследование осуществляли с помощью высокотемпературного dilatометра фирмы Opton (модель 1600 D) в интервале температур 300 - 1850 К. Различие в плотности исходных образцов не превышало 2% (см. табл. 3). Полученные данные приведены на рис. 3. Анализируя результаты измерений усадки образцов, отметим, что в образцах, приготовленных методом МН, начало усадки фиксируется при определенной температуре, совпадающей с температурой плавления 2-мерной неавтономной фазы, состоящей из

Таблица 1. Характеристика смесей, подвергнутых изотермической термообработке в интервале 1070 - 1570 К (примесный компонент – гематит, дисперсность <63 мкм)

Смесь	Fe_2O_3 , мол. доли	Структура основного компонента; реактив	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
$\text{BeO} + \text{FeO}_{1.5}$	0.01	Бромеллит; нитрат бериллия, "х. ч.", ТУ 6-09-2358-77	11 ± 2
$\text{AlO}_{1.5} + \text{FeO}_{1.5}$	0.01	Корунд; Al_2O_3 "х. ч." для спектрального анализа, ТУ 6-09-2358-77	6.5 ± 0.4
$\text{SiO}_2 + \text{FeO}_{1.5}$	0.006	Аморфный; аэросил А300 ГОСТ 14922-77	300 ± 20

Примечание. $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность основного компонента.

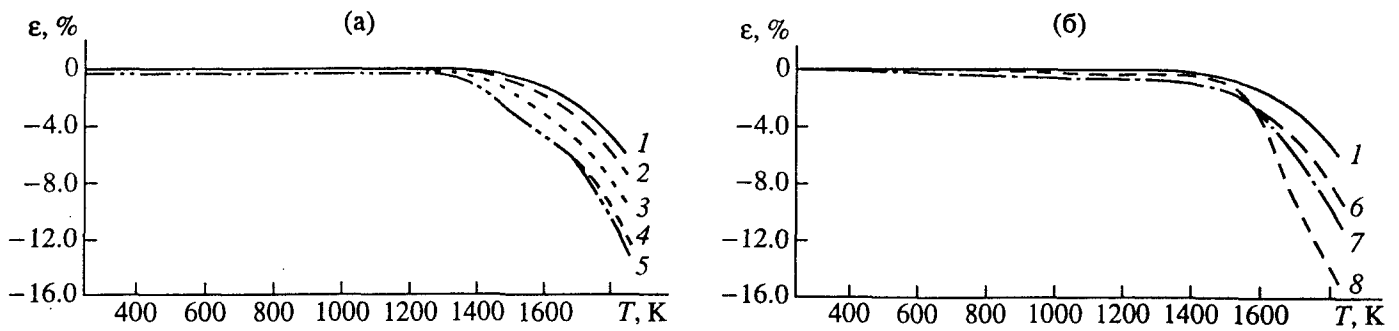


Рис. 3. Относительное удлинение образцов, полученных методом МН (а) и МС (б), в процессе термообработки (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 3).

оксида титана, $T_{m(2-n)} = 1380 \pm 100$ К. Образцы, полученные путем МС, имеют менее выраженный эффект начала усадки: указанный процесс растянут по температуре и времени и смещен в область более высоких температур на 50 - 100 К. Такие различия связаны с тем, что по достижении 1380 К все автономные фазы порошкообразного мате-

Таблица 2. Разность поверхностных энергий компонентов некоторых оксидных систем при различных температурах

Система	$\Delta\sigma^*$, Дж/м ²		
	1200 К	1400 К	1600 К
BeO-AlO _{1.5}	1.05	1.02	1.00
BeO-FeO _{1.5}	1.31	1.27	1.24
MgO-AlO _{1.5}	1.11	1.05	1.01
MgO-FeO _{1.5}	1.37	1.30	1.25
MgO-SiO ₂	1.34	1.28	1.22
MgO-TiO ₂	1.43	1.36	1.31
AlO _{1.5} -FeO _{1.5}	0.26	0.25	0.24
AlO _{1.5} -SiO ₂	0.23	0.23	0.22
AlO _{1.5} -TiO ₂	0.32	0.31	0.30
SiO ₂ -FeO _{1.5}	0.03	0.03	0.03

* Значения $\Delta\sigma$ рассчитаны по данным работ [18, 19].

Таблица 3. Характеристика образцов на основе оксида алюминия после обжига с постоянной скоростью нагревания

№ образца	TiO ₂ , мас. доли	Способ введения TiO ₂	ρ^* , %
1	0	-	58.1
2	0.0010	1 цикл МН	57.3
3	0.0018	4 цикла МН	57.9
4	0.0022	6 циклов МН	56.8
5	0.0029	8 циклов МН	55.9
6	0.0010	МС	58.8
7	0.0020	МС	57.6
8	0.0050	МС	59.4

* Плотность прессованных образцов до обжига в % от теоретической.

риала (глинозема марки ГК, модифицированного диоксидом титана методом МН) оказываются покрытыми слоем жидкой неавтономной фазы, обогащенной диоксидом титана. В отличие от рассмотренного случая в образце, приготовленном путем МС, жидкая неавтономная фаза, обогащенная диоксидом титана, образовавшаяся в местах контакта зерен оксида алюминия и диоксида титана, достаточно медленно транспортируется, покрывая поверхность частиц глинозема, вследствие относительно небольших значений $\Delta\sigma$ (AlO_{1.5}-TiO₂) (см. табл. 2).

Отметим, что характеристические времена релаксации (τ_p) для процесса перехода оксида железа из автономной фазы в 2-мерную неавтономную, возникающую в связи с введением добавок оксидов бериллия, алюминия и кремния (рис. 2), составляют 2.5×10^2 , 1.5×10^3 и 4.5×10^4 с соответственно. Сопоставляя данные по разности поверхностных энергий компонентов в системах AlO_{1.5}-TiO₂ и AlO_{1.5}-FeO_{1.5} и результаты кинетического исследования перехода оксида железа(III) из автономной фазы в 2-мерную неавтономную, сопряженную с зернами оксида алюминия, можно ожидать, что время релаксации для аналогичного процесса в системе AlO_{1.5}-TiO₂ будет того же порядка, т.е. 10^3 с. Результаты дилатометрических измерений указывают на задержку начала активной усадки образцов 6 - 8 по сравнению с образцами 2 - 5 (табл. 3), составляющую $\sim 10^3$ с (рис. 3). Отмеченные закономерности количественно подтверждают сделанный ранее вывод о том, что спекание активизируется только после того, как 2-мерная неавтономная фаза, сопряженная с автономными фазами основных компонентов, перейдет в жидкое состояние. Одновременно с релаксационным установлением локального равновесия вдоль поверхности зерен оксида алюминия по нормали к поверхности зерен идет выравнивание химических потенциалов компонентов в автономной и неавтономной фазах. Это выравнивание можно подразделить на два процесса: уменьшение энергии Гиббса жидкой 2-мерной неавтономной фазы на основе

диоксида титана (А) и автономной фазы (Б). Такое разделение вызвано различиями в механизмах переноса и в скоростях протекания процессов. Первый процесс заключается в переходе компонентов из автономной фазы, пространственно сопряженной с 2-мерной неавтономной фазой, в неавтономную. Этот процесс протекает быстро, так как не требует перемещения частиц на большие расстояния вследствие относительно небольших размеров неавтономной фазы в данном направлении [12]. Особенно быстрым процесс будет при температурах $T > T_{m(2-n)}$ и толщинах расплавленной неавтономной фазы на основе диоксида титана, меньших локально-равновесных значений [12], так как в этом случае он состоит в растворении твердых фаз в жидкой неавтономной фазе. Если толщина расплавленной пленки из диоксида титана на поверхности порошкообразных частиц соответствует значению локально-равновесной толщины, то процесс перехода компонентов автономных фаз в неавтономную фазу будет сопряжен с транспортом ионов титана в твердую автономную фазу. Это, в силу диффузионной затрудненности массопереноса в кристаллах оксида алюминия, существенно замедлит процесс, сделав его сопоставимым по временам релаксации с процессом Б в силу однотипности лимитирующей стадии (диффузия примеси в твердой автономной фазе). При толщине 2-мерной неавтономной фазы на основе диоксида титана при $T \approx T_{m(2-n)}$, составляющей ≈ 1 нм [12], и максимальной толщине слоя диоксида титана, наносимого за один цикл МН, равной 0.23 нм, количество циклов МН для создания титаноксидного слоя, отвечающего по толщине нетрансляционному размеру локально-равновесной 2-мерной неавтономной фазы, должно быть не менее пяти.

Увеличение доли оксида алюминия в 2-мерной неавтономной фазе, понижая за счет смешения компонентов энергию Гиббса, увеличивает ее локально-равновесную толщину [12]. Одновременно возрастает вязкость жидкой неавтономной фазы, что замедляет процесс спекания порошков глинозема, модифицированных диоксидом титана, по сравнению со случаями, когда неавтономная фаза состоит главным образом из TiO_2 .

Описанные механизмы трансформационных и транспортных процессов в оксидных системах, протекающих при спекании материалов, подтверждаются данными о характере изменения при термообработке линейных размеров спрессованных образцов глинозема, модифицированного диоксидом титана (рис. 3).

ВЫВОДЫ

Выбор эффективных методов введения добавок, активирующих твердофазные процессы, определяется величиной разности поверхностных

энергий основного и примесного компонентов ($\Delta\sigma$). Если $\Delta\sigma > 1$ Дж/м², эффективность действия добавки на твердофазные процессы в системе относительно инвариантна к способам введения примесной составляющей. Когда $\Delta\sigma \leq 0.5$ Дж/м², наиболее эффективны способы введения активирующей добавки, обеспечивающие максимальное пространственное сопряжение компонентов, в частности метод МН.

Количество вводимого примесного компонента, обеспечивающее максимальное активирующее действие, определяется долей локально-равновесных 2-мерных неавтономных фаз в системе в температурном диапазоне проведения активируемого процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тамман Г. Металловедение. Химия и физика металлов и их сплавов. М.; Л.: ОНТИ, Глав. ред. лит.-ры по черной металлургии, 1935. 440 с.
2. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.
3. Гориков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высш. шк., 1988. 400 с.
4. Андриевский Р.А. Особенности спекания тугоплавких соединений // Актуальные проблемы порошковой металлургии / Под ред. Романа О.В., Аруначала В.С. М.: Металлургия, 1990. С. 100 - 105.
5. Гусаров В.В., Суворов С.А. Фазообразование и свойства материалов в системах $BeO-AlO_{1.5}-MeO_n$ (Me - 3d-элемент, Ga). Черкассы, 1988. 104 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 06.08.88. № 787-ХП.
6. Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689 - 1694.
7. Гусаров В.В., Суворов С.А. Трансформации неавтономных фаз и уплотнение поликристаллических систем // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 7. С. 1478 - 1488.
8. Defay R. Prigogine I. Tension superficielle et adsorption. Liège: Éditions Desoer, 1951. 295 s.
9. Гусаров В.В. Термодинамика систем сопряженных и пространственно разделенных регулярных фаз переменного состава // Тез. докл. VI Всесоюз. симп. по изоморфизму. М., 1988. С. 64.
10. Гусаров В.В., Суворов С.А. Трансформационно-транспортные процессы в поликристаллических системах и ползучесть материалов // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 10. С. 2377 - 2380.
11. Гусаров В.В., Суворов С.А. Высокоскоростное термическое уплотнение материалов // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 525 - 530.
12. Гусаров В.В., Суворов С.А. Толщина 2-мерных неавтономных фаз в локально-равновесных поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 7. С. 1529 - 1534.

13. *Gusarov V.V., Malkov A.A., Malygin A.A., Suvorov S.A.* The Powder Compounds with Nanostructures on the Surface (Syntesis, Properties, Applications) // II Intern. Conf. on Nanometers Scale Science and Technol. M., 1993. P. 10.
14. *Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А.* Образование титаната алюминия в композициях с высоким уровнем пространственного и структурного сопряжения компонентов // Журн. общ. химии. 1994. Т. 64. № 4. С. 554 - 557.
15. *Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А.* Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 6. С. 1652 - 1654.
16. *Семин Е.Г., Лукин Ю.Н., Андреева Н.А.* Динамика уплотнения и роста зерен оксида бериллия в присутствии оксида железа // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 623 - 627.
17. *Семин Е.Г., Головлев Г.А., Гусаров В.В. и др.* Кинетика уплотнения и роста зерен оксида бериллия в присутствии оксида алюминия // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 793 - 799.
18. *Брюс Р.* Вычисление свободной поверхностной энергии керамических материалов // Керамика. Сб. тр. I и II конф. Британского и Голландского керамических обществ. М.: Металлургия, 1967. С. 184 - 192.
19. *Брюс Р.* Вычисление средней свободной поверхностной энергии и влияние некоторых переменных // Керамика. Сб. тр. I и II конф. Британского и Голландского керамических обществ. М.: Металлургия, 1967. С. 193 - 205.
20. *Алесковский В.Б.* Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. 101 с.
21. *Кольцов С.И.* Принципы и проблемы химического конструирования твердых веществ // Актуальные проблемы химии твердых веществ.: Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ, 1992. С. 7 - 15.