

УДК 546.65:542.65

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. Г. ДЕГЕН, И. А. БОНДАРЬ

**ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКИСИ ИТТРИЯ В ИНТЕРВАЛЕ
ТЕМПЕРАТУР 600 — 1600° С**

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 13 XI 1973)

Изучение поведения окиси иттрия при высоких температурах имеет определенное научное и практическое значение. Окись иттрия находит применение в различных разделах современной техники, благодаря своей чрезвычайной тугоплавкости, стойкости к действию агрессивных сред, высоким оптическим показателям. Этот материал является прекрасной диамагнитной матрицей высокой симметрии различных парамагнитных ионов [1—4].

Изучение характера кристаллизации окиси иттрия в зависимости от изменения температуры и времени термообработки позволит получить информацию о свойствах важного для практики материала. Нами проведено исследование процессов кристаллизации, характера и кинетики роста кристаллов Y_2O_3 . Образцы окиси иттрия, прошедшие термообработку при температурах от 600 до 1600° С, были исследованы с помощью электронной микроскопии, в отдельных случаях привлекались световая микроскопия и рентгенофазовый анализ. Препарирование порошкообразных объектов для электронной микроскопии осуществлялось методом супензий, наносимых на коллоидную пленку, укрепленную углем. Спеченные образцы готовились методом цеолитно-угольных реплик. Электронно-микроскопические

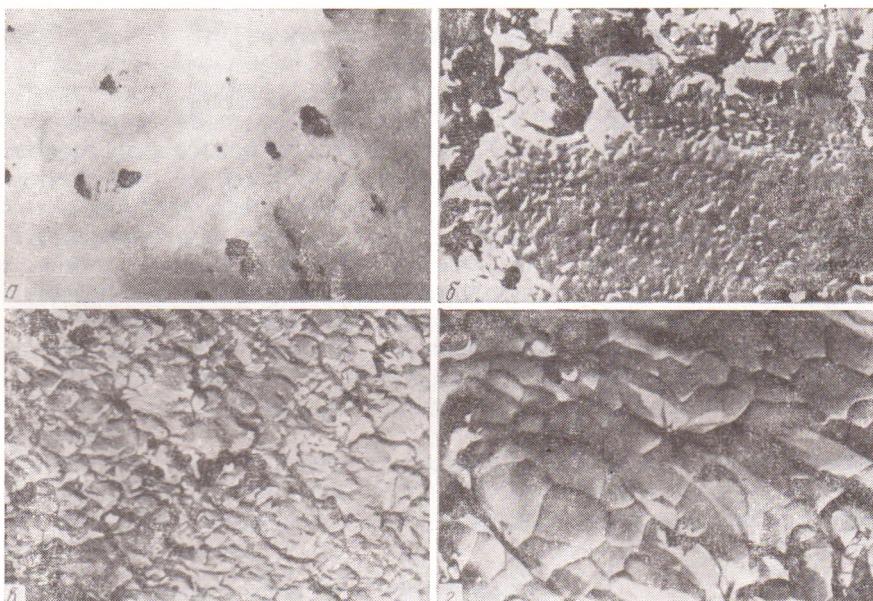


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов окиси иттрия, прошедших различную термообработку: *a* — 800°, *b* — 1000°, *c* — 1400°, *d* — 1600° С

снимки образцов Y_2O_3 , прошедших различную термообработку, представлены на рис. 1. Как показало исследование при температурах обжига 600—800°, зерна Y_2O_3 имеют округлую форму; при 1000° появляются углы, хотя грани имеют еще несколько округлую форму. Начиная с температуры 1200° зерна приобретают в сечении шестиугольную форму, которая сохраняется вплоть до 1600°. Кубическая структура Y_2O_3 хорошо видна на рентгенограмме (рис. 2).

Размер зерен оценивался по их площади методом узловых точек

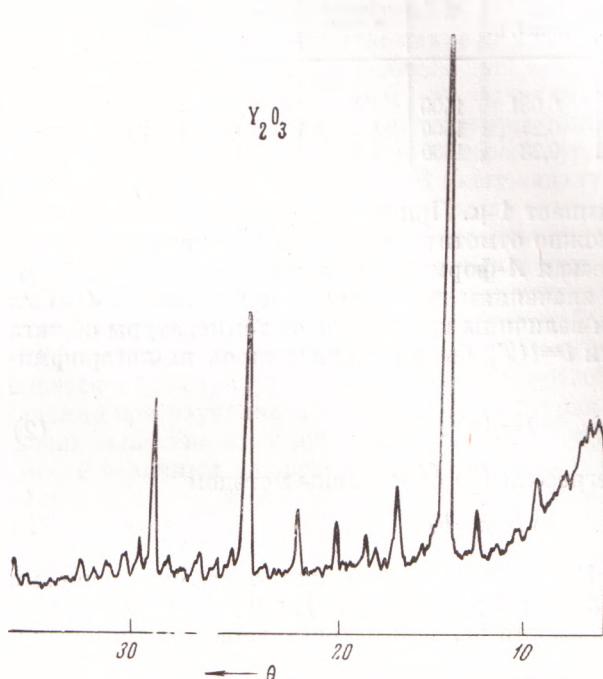


Рис. 2

Рис. 2. Рентгенограмма оксида иттрия

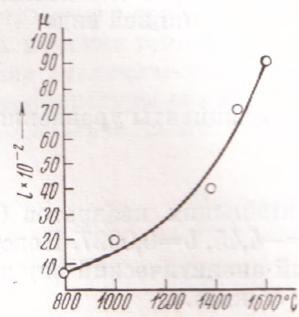


Рис. 3

Рис. 3. График зависимости величины кристаллов от температуры обжига

Салтыкова (5). Подсчет точек приводился по электронно-микроскопическим снимкам. Расчетная формула имеет вид:

$$\bar{F} = \frac{2S \cdot 10^6}{B^2 \bar{m}} \mu^2, \quad (1)$$

где \bar{F} — площадь среднего зерна в μ^2 , S — площадь, на которой производится подсчет числа узловых точек в μ^2 , \bar{m} — среднее число узловых точек, B — увеличение снимка. Определение средней площади зерна проводилось с точностью до 5%. Для изометрических зерен, к которым можно отнести Y_2O_3 , попечник равен корню квадратному из площади. В табл. 1 представлены данные средней площади и попечника зерна Y_2O_3 в зависимости от температуры обжига.

Как видно из данных табл. 1, в температурном интервале 800—1000° происходит быстрый рост кристаллов. Размер по попечнику увеличивается почти в 3 раза. В области температур 1000—1200° увеличения размера кристаллов почти не происходит. Как отмечалось ранее, при морфологических исследованиях кристаллов Y_2O_3 именно в этом температурном интервале происходит перестройка внешней формы кристаллов: появляются углы и грани. Округлая форма кристаллов сменяется полиздрической. Морфологические изменения зерен Y_2O_3 являются следствием внутренних перестроек в решетке Y_2O_3 и, по-видимому, в этом причина торможения роста кристаллов. При повышении температуры обжига выше 1200° вновь наблюдается увеличение размера зерен. Во всем исследуемом интервале темпера-

Таблица 1

Значения площади и поперечника зерна Y_2O_3 в зависимости от температуры обжига

T , $^{\circ}\text{C}$	Время обжига t , час	E , μ^2	Средний поперечник зерна l , μ	T , $^{\circ}\text{C}$	Время обжига t , час	E , μ^2	Средний поперечник зерна l , μ
800	96	0,008	0,081	1400	8	0,14	0,37
1000	90	0,065	0,27	1500	5	0,66	0,80
1200	8	0,073	0,28	1600	2	0,85	0,91

тур величина зерен не превышает 1μ . При сопоставлении наших данных с результатами работы ⁽⁶⁾ можно отметить, что в том и другом случае наблюдается мелкокристаллическая A -форма Y_2O_3 , имеющая весьма дефектную структуру. По средним значениям поперечника кристаллов Y_2O_3 был построен график зависимости величины кристаллов от температуры обжига (рис. 3). Кривая зависимости $l=l(T)$ была аппроксимирована логарифмической функцией вида

$$l=Ae^{bt}. \quad (2)$$

Коэффициенты уравнения регрессии (3) определены методом

$$\ln l=a+bT \quad (3)$$

наименьших квадратов ⁽⁷⁾. Их численные значения оказались равными $a=-4,45$, $b=0,0027$. Подставляя их в уравнение (2), получаем окончательный аналитический вид зависимости величины кристаллов l от температуры обжига.

$$l=86 \cdot l^{-0,0027T}. \quad (4)$$

Оценка достоверности функциональной зависимости величины кристаллов l от температуры обжига (T) проводилась путем вычисления коэффициента корреляции r по формуле

$$r = \sqrt{\frac{\left(n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{\left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2\right] \left[n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2\right]}}, \quad (5)$$

где $x=T^{\circ}\text{C}$, $y=\ln l$, $n=1, 2, \dots, 6$. Его значение составило 0,95, что означает, что полученная зависимость l от T вида (4) достоверна на 95%.

Далее нами были определены значения скоростей роста кристаллов Y_2O_3 в предположении, что зависимость величины кристаллов от времени имеет линейный характер.

Значения скоростей роста кристаллов Y_2O_3 ($\mu/\text{мин}$) в зависимости от температуры обжига:

T , $^{\circ}\text{C}$	800	1000	1200	1400	1500	1600
Скорость роста 10^{-4} , $\mu/\text{мин}$	0,14	0,5	5,7	7,6	27	76

График зависимости скорости роста кристаллов от температуры обжига представлен на рис. 4. В аналитической форме он может быть аппроксимирован логарифмической функцией вида

$$\ln V=a+bT. \quad (6)$$

Коэффициенты a и b , определенные методом наименьших квадратов, имеют значения: $a=17,4$; $b=-0,0078$. При соответствующей подстановке уравнение (6) принимает вид

$$V=368 \cdot 10^5 l^{-0,008T} \quad (7)$$

Коэффициент корреляции уравнения (7) $r=0,97$. Это значит, что наше предположение о линейной зависимости величины кристаллов от времени справедливо. Экспоненциальный вид зависимости скорости роста кристаллов от температуры обжига (7) свидетельствует о диффузно-контролируемом процессе роста кристаллов Y_2O_3 . В нашу задачу не входило выяснение физического смысла коэффициентов уравнения (6), равных соответственно $A=368 \cdot 10^5$ и $b=-0,008$, однако определение их численных значений может послужить в дальнейшем основой определения энергии активации процесса роста кристаллов Y_2O_3 .

Таким образом, кристалломорфологическая картина окиси иттрия резко меняется в температурном интервале $1000-1200^\circ$, что имеет существенное значение при изучении поведения окиси иттрия при высоких температурах и взаимодействия его с другими окислами. Получение аналитической зависимости величины и скорости роста кристаллов от температуры обжига позволяет провести количественную их оценку и прогнозировать оптимальные условия обжига.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
10 XI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Forest, G. Ban, J. Electrochem. Soc., v. 118, № 12, 1999 (1971). ² Л. Б. Боровкова, Е. С. Лукин, Д. Н. Полубояринов, Отнеупоры, № 9, 47 (1972). ³ Л. С. Коцыгов, В. И. Зингер, Б. И. Коган, Сборн. Редкие элементы, сырье и экономика, в. 6, М., 1971, стр. 144. ⁴ R. A. Buchanan, K. A. Wickersheim et al., J. Appl. Phys., v. 39, № 9, 4342 (1969). ⁵ С. А. Салтыков, Стереометрическая металлография, М., 1970, стр. 261. ⁶ E. Kostić, M. M. Ristić, J. Mater. Sci., v. 7, № 11, 1322 (1972). ⁷ P. Линденберг, Теория вероятностей и математическая статистика, Рига, 1972.

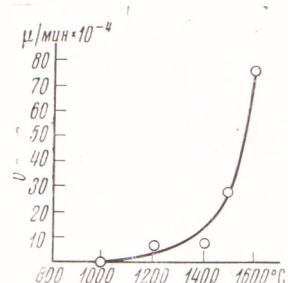


Рис. 4. График зависимости скорости роста кристаллов от температуры обжига