
Раздел I

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ТВЕРДЫХ ТЕЛ, СМАЧИВАНИЕ, АДГЕЗИЯ

УДК 621.791.3

А. В. Дуров, В. П. Красовский, Ю. В. Найдич*

КИНЕТИКА ДЕСТИХИОМЕТРИЗАЦИИ ZrO_2 - и HfO_2 -КЕРАМИК ПРИ КОНТАКТЕ С АКТИВНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ РАСПЛАВАМИ

Материалы на основе диоксидов циркония и гафния теряют кислород при взаимодействии с активными металлическими расплавами. Исследована кинетика распространения области с дефицитом по кислороду в объеме ZrO_2 - и HfO_2 -керамик при контакте с эвтектическим расплавом медь—титан в вакууме для температур 900 и 1000 °С. Рассчитаны коэф-фициенты диффузии фарбенцентров (кислородных вакансий, удерживающих электроны), они составляют величины порядка 10^{-5} — 10^{-4} см², что соответствуют литературным данным о диффузии кислорода в исследуемых материалах.

Ключевые слова: диоксиды циркония и гафния, нестехиометрия, смачивание, контактное взаимодействие с металлом.

Введение

При контакте металлического расплава, содержащего компоненты с высоким сродством к кислороду, с ZrO_2 происходит обеднение диоксида циркония кислородом с образованием нестехиометрических фаз, электронейтральность оксида обеспечивается формированием фарбенцентров, которые окрашивают материал в темный цвет. При этом в случае ZrO_2 -керамики наблюдается четкая граница между темной областью, характеризующейся дефицитом кислорода, и светлой областью, содержащей стехиометрический ZrO_2 . Кинетика распространения темной области в объеме ZrO_2 -керамики при контакте с активными металлическими расплавами изучена в работе [1]. Для HfO_2 -керамики наблюдалось

* А. В. Дуров — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев; В. П. Красовский — доктор химических наук, заведующий отделом, там же; Ю. В. Найдич — академик НАН Украины, доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, там же.

аналогичное явление — образование вблизи контакта с активным металлическим расплавом и распространение в глубь материала темной области с четкой границей.

Цель настоящей работы — исследовать кинетику распространения темной области в ZrO_2 - и HfO_2 -керамиках в одинаковых условиях, чтобы сравнить, как данный эффект проявляется у разных оксидов. Также нужно отметить, что в работе [1] измерения размеров темной области проводили на остывших образцах, потому для большей чистоты результатов в данных исследованиях использовали изображения образцов, полученные непосредственно в процессе эксперимента.

Материалы и методы исследований

Исследовали керамики из диоксида циркония и диоксида гафния, стабилизированных 3% (мол.) оксида иттрия. Керамические образцы изготовлены в форме стержней размерами $4 \times 5 \times 50$ мм. В качестве активного металлического расплава использовали сплав медь—титан с содержанием 27% (ат.) Ti, что соответствует эвтектическому составу [2]. Такая композиция содержит достаточно высокую концентрацию титана, как активного компонента, а также обладает относительно низкой температурой плавления $885\text{ }^\circ\text{C}$, что позволяет проводить исследования в широком температурном интервале.

Эксперименты осуществляли в вакууме, керамические стержни удерживали вертикально с помощью специального устройства и опускали в исследуемый металлический расплав, который находился в тигле из фторида кальция, поскольку данный материал очень слабо взаимодействует с титансодержащими металлическими расплавами [3].

Образцы фотографировали цифровой камерой непосредственно в условиях эксперимента, размер темной области измеряли на полученных изображениях, используя средства Adobe Photoshop.

Результаты и их обсуждение

Некоторые из полученных изображений для эксперимента с ZrO_2 при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рис. 1. Кинетику распространения темной области изучали для температур 900 , 1000 и $1100\text{ }^\circ\text{C}$, хотя следует отметить, что для $1100\text{ }^\circ\text{C}$ граница области была нечеткая, из-за чего сложно измерить ее размер с достаточной точностью. Для более низких температур граница была четкой, благодаря чему измерена протяженность темной области от контакта с металлом до границы. Результаты измерений представлены на рис. 2 в виде графиков зависимости размеров темной области от времени выдержки. Четко заметно, что перемещение границы темной области замедляется со временем. Это можно расценивать как признак диффузионной природы данного процесса. Также видно, что с повышением температуры процесс ускоряется. Это тоже существенно.

В целом кинетика потемнения схожа для ZrO_2 и HfO_2 , хотя в случае диоксида гафния температурная зависимость выражена сильнее. Это может быть вызвано различием катионных масс [4]: ионы гафния тяжелее ионов циркония, потому меньше смещаются при тепловых колебаниях,

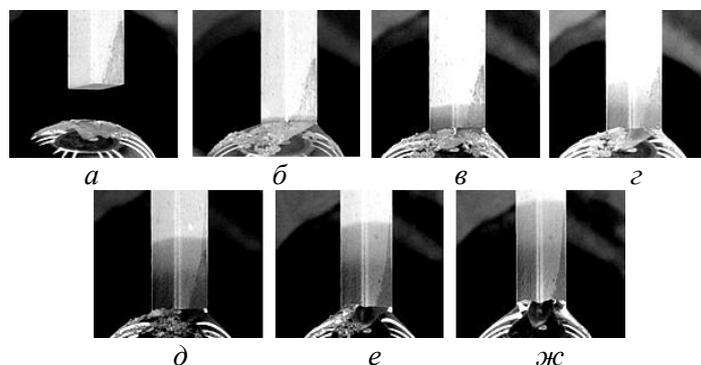


Рис. 1. Распространение темной области в объеме ZrO_2 -керамики при контакте с расплавом $Cu-27Ti$ при $1000\text{ }^\circ C$ в вакууме: *a* — перед экспериментом; *б* — время контакта 30 с; *в* — 3 мин; *г* — 10 мин; *д* — 15 мин; *е* — 30 мин; *ж* — 40 мин

Fig. 1. Spreading of the dark zone in ZrO_2 -ceramic bulk at the contact with $Cu-27Ti$ melt at $1000\text{ }^\circ C$ in the vacuum: *a* — before the experiment; *б* — time of the contact 30 s; *в* — 3 min; *г* — 10 min; *д* — 15 min; *е* — 30 min; *ж* — 40 min

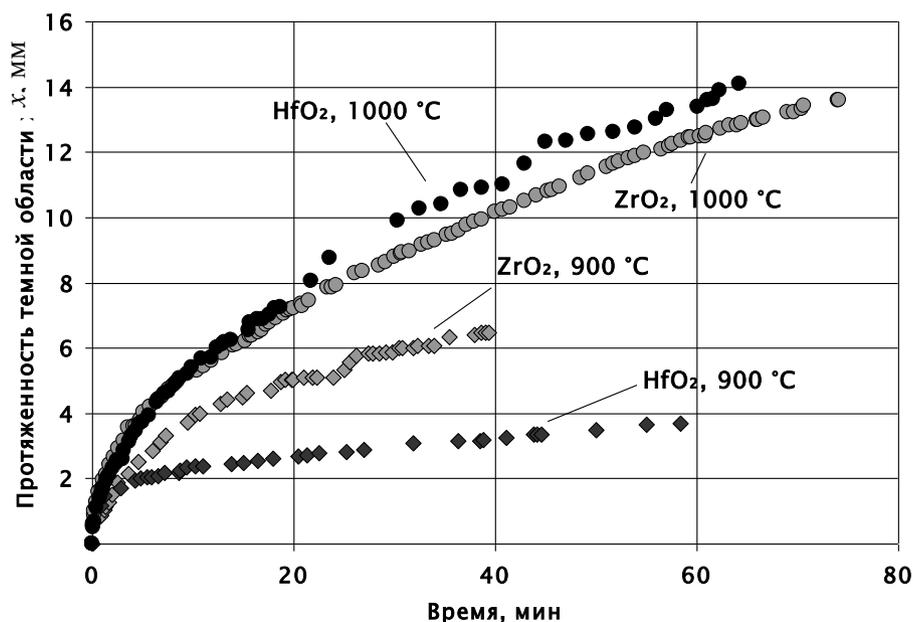


Рис. 2. Кинетика распространения темной области при контакте ZrO_2 - и HfO_2 -керамик с расплавом $Cu-27Ti$ при 900 и $1000\text{ }^\circ C$

Fig. 2. The kinetic of the dark zone spreading at the contact of the ZrO_2 - and HfO_2 -ceramic with $Cu-27Ti$ at 900 and $1000\text{ }^\circ C$

из-за чего снижается вероятность образования достаточного промежутка между катионами для перемещения в вакансию соседнего кислородного аниона. В работе [4] также отмечено, что указанное различие умень-

шается с повышением температуры, это подтверждено описанными экспериментами.

Диффузия в объеме твердого тела происходит в соответствии с известным соотношением

$$x^2 = 2Dt, \quad (1)$$

где x — расстояние; D — коэффициент диффузии; t — время.

Чтобы проверить, соответствует ли данному соотношению распространение темной области при контакте ZrO_2 - и HfO_2 -керамик с активным металлическим расплавом, построена зависимость квадрата длины темной области от времени, представленная на рис. 3. Полученные зависимости близки к прямолинейным, особенно на начальных этапах распространения темной области, то есть распространение темной области соответствует соотношению (1) и может быть объяснено процессами диффузии, в частности распространением Farbencentров. По полученным данным рассчитаны коэффициенты диффузии процесса распространения темной области. Результаты представлены в таблице.

Поскольку причиной потемнения исследуемых материалов является присутствие в их структуре Farbencentров, которые представляют собой кислородные вакансии, полученные результаты расчетов соответствуют коэффициентам диффузии вакансий. Диффузия анионов в ZrO_2 и HfO_2 происходит по вакансионному механизму, то есть должно выполняться соотношение

$$D_{\text{кислородных анионов}} = D_{\text{вакансий}} \cdot N_{\text{вакансий}}, \quad (2)$$

где $D_{\text{кислородных анионов}}$ — коэффициент диффузии кислородных анионов; $D_{\text{вакансий}}$ — коэффициент диффузии вакансий по кислороду; $N_{\text{вакансий}}$ — концентрация вакансий по кислороду.

Для потемнения оксида требуется очень небольшая концентрация Farbencentров [5], при их концентрации $10^{17}/\text{см}^3$ или $10^{-6}\%$ (мол.) материал характеризуется черным цветом. Можно сделать вывод, что на границе темной области, где исследуемые оксиды обладают скорее серым

Коэффициенты диффузии Farbencentров в объеме ZrO_2 - и HfO_2 -керамик при контакте с расплавом — Cu—27Ti для разных температур

Diffusion coefficients of the Farbencentere in ZrO_2 - and HfO_2 -ceramic fule at the contact to the Cu—27Ti melt for different temperatures

Температура, °C	Коэффициент диффузии, мм ² /с ($\cdot 10^{-5}$)	
	ZrO_2 -керамика	HfO_2 -керамика
900	8,88	1,95
1000	20,7	25,7

цветом, чем черным, содержание Farbencentров очень невелико. Концентрация же вакансий соответствует концентрации Y_2O_3 , то есть для исследуемых материалов она составляет 3,5% (мол.). Таким образом, может быть рассчитан $D_{\text{кислородных анионов}}$, он составляет порядка 10^{-6} – 10^{-5} $см^2/с$, что соответствует литературным данным о диффузии кислородных анионов вдоль границ зерен в ZrO_2 -керамике [6].

Также необходимо отметить, что, хотя расплав $Cu-27Ti$ смачивает оба исследуемых материала и достигается краевой угол смачивания около 5° , для растекания требуется время выдержки около 10 мин, поскольку на начальных этапах оксиды смачиваются значительно хуже. На экспериментальных образцах образуются области разного цвета последовательно от зоны контакта с активным металлическим расплавом: темная, серая и белая (рис. 1 и 4). Заметна взаимосвязь между смачиванием керамики расплавом $Cu-27Ti$ и ее цветом (рис. 1): хотя потемнение керамики начинается непосредственно в момент ее контакта с активным металлическим расплавом, он не смачивает поверхность оксида до тех пор, пока она не приобретет темный цвет, соответствующий высокой степени нестехиометрии. Таким образом, максимальное смачивание соответствует максимальной концентрации Farbencentров. Эти данные согласуются с предположениями в работе [1].

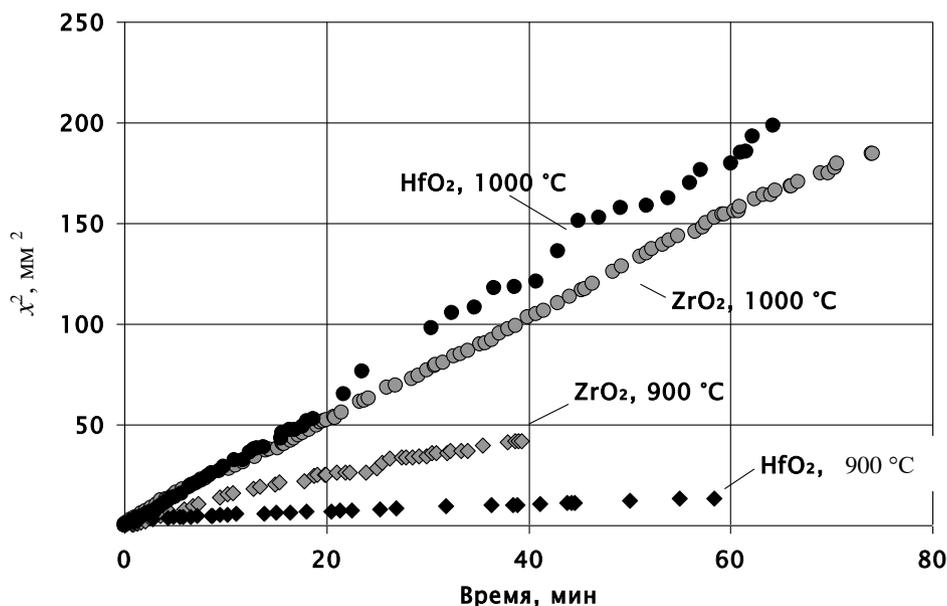


Рис. 3. Зависимость квадрата протяженности темной области от времени контакта при взаимодействии ZrO_2 - и HfO_2 -керамик с расплавом $Cu-27Ti$ для разных температур

Fig. 3. The dependence of the square of the dark zone length on the contact time during the interaction of ZrO_2 - and HfO_2 -ceramics with $Cu-27Ti$ melt for different temperatures

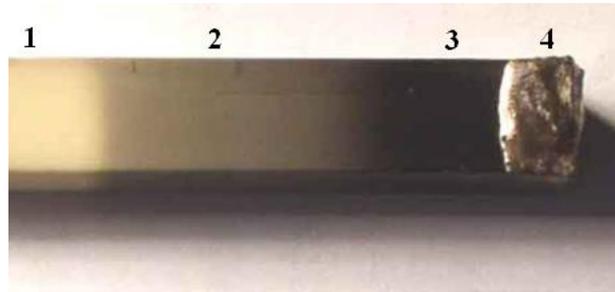


Рис. 4. Образец ZrO_2 -керамики после эксперимента по исследованию кинетики распространения темной области при контакте с расплавом $Cu-27Ti$ в вакууме, $1000\text{ }^\circ C$: 1 — стехиометрический ZrO_2 ; 2 — серая область (низкий дефицит кислорода); 3 — темная область (высокий дефицит кислорода); 4 — застывший сплав $Cu-27Ti$

Fig. 4. A sample of ZrO_2 -ceramic after the experiment to investigate of the kinetic of the dark zone spreading the at contact with the $Cu-27Ti$ melt in vacuum, $1000\text{ }^\circ C$: 1 — stoichiometric ZrO_2 ; 2 — gray area (low oxygen deficiency); 3 — dark area (high oxygen deficiency); 4 — solidified $Cu-27Ti$ alloy

Выводы

Исследована кинетика дестехиометризации ZrO_2 - и HfO_2 -керамик при температурах 900 и $1000\text{ }^\circ C$. Процесс соответствует параболическому закону и интенсифицируется при повышении температуры. Для HfO_2 температурная зависимость выражена сильнее, чем для ZrO_2 , вероятно, вследствие различных масс катионов. Подтверждена диффузионная природа процесса, рассчитанные коэффициенты диффузии близки к литературным данным.

РЕЗЮМЕ. Матеріали на основі діоксидів цирконію та гафнію втрачають кисень під час взаємодії з активними металевими розплавами. Досліджено кінетику розповсюдження області з дефіцитом по кисню в об'ємі ZrO_2 - та HfO_2 -керамик після контакту з евтектичним розплавом мідь—титан у вакуумі для температур 900 та $1000\text{ }^\circ C$. Розраховано коефіцієнти дифузії фарбенцентрів (кисневих вакансій, що утримують електрони), вони складають величини порядку 10^{-5} — 10^{-4} см^2 , що відповідає літературним даним щодо дифузії кисню у досліджуваних матеріалах.

Ключові слова: діоксиди цирконію і гафнію, нестехіометрія, змочування, контактна взаємодія з металом

1. *Найдіч Ю. В.* Закономірності та особливості змочування та контактної взаємодії оксидноцирконієвих матеріалів з металевими розплавами / Ю. В. Найдіч, О. В. Дуров, Б. Д. Костюк // Доп. Національної академії наук України. — 2004. — 8. — С. 106—112.

2. Collection of Phase Diagrams [Электронный ресурс] — Режим доступа до ресурсу: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Cu—Ti.jpg&dir=FTlite
3. *Красовский В. П.* Контактное взаимодействие титаносодержащих расплавов с дифторидами щелочно-земельных металлов / В. П. Красовский, Б. В. Феночка, Ю. Н. Чувашов // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1992. — Вып. 28. — С. 26—30.
4. *Zhang W.* Theoretical prediction of ion conductivity in solid state HfO₂ / [W. Zhang, W.-Z. Chen, J.-Y. Sun, Z.-Y. Jiang] // Chin. Phys. B. — 2013. — **22**, No. 1. — P. 016601 (1—6).
5. *Schulman J. H.* Color centers in solids / J. H. Schulman, W. D. Compton. — Oxford : Pergamon Press, 1962. — 368 p.
6. *Knoner G. I.* Enhanced oxygen diffusivity in interfaces of nanocrystalline ZrO₂·Y₂O₃ / [G. I. Knoner, K. Reimann, R. Rower et al.] // Proc. National Academy of Sciences USA. — 2003. — **1;100**, No. 7. — P. 3870—3873.

Поступила 02.10.19

Durov O. V., Krasovskii V. P., Naidich Y. V.

Materials based on zirconium dioxide and hafnium dioxide lose oxygen when interacting with active metal melts, that is, containing elements with high affinity for oxygen, such as titanium. As a result, non-stoichiometric phases with oxygen deficiency (ZrO_{2-x}, HfO_{2-x}) are formed, the electroneutrality of the crystal is maintained due to the formation of farben-centers, i.e. oxygen vacancies holdштп electrons. A characteristic sign of the farben centers in the crystal structure presence is a significant darkening. Moreover, in the volume of ceramic (polycrystalline) materials the dark zone is characterized by a sufficiently strict board, it allowed to study the kinetics of its propagation directly under the experimental conditions, i.e., in contact with an active metal melt. The propagation of the oxygen-deficient zone in the volume of ZrO₂- and HfO₂-ceramics was studied, and the eutectic of the copper-titanium system was chosen as the active metal melt in contact with the ceramics. The experiments were carried out in vacuum, the temperatures were 900 and 1000 °C. It has been established that the dependences of the size of the dark zont on the exposure time obey the parabolic law, which is characteristic of diffusion processes. Also, an increase in temperature accelerates the spread of the dark region, and the temperature dependence for hafnium dioxide is more pronounced than for zirconium dioxide, it is consistent with published data on the mobility of oxygen anions in the materials under study. Thus, the propagation of the dark region is indeed a diffusion of farben centers. The diffusion coefficients of the farben centers were calculated; they are of the order of 10⁻⁵—10⁻⁴ cm², it corresponds to published data on the properties of ceramic materials based on zirconium dioxide and hafnium dioxide.

Keywords: *zirconia, hafnia, non—stoichiometry, wetting, contact interaction.*