

На правах рукописи

Шевцов Сергей Владимирович

**СТРУКТУРА, УПРУГИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОКСИДОВ ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ ТОНКОСТЕННОЙ
КЕРАМИКИ**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор, академик РАН
Солнцев Константин Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Горичев Игорь Георгиевич

доктор химических наук
Падалко Анатолий Георгиевич

Ведущая организация: Учреждения Российской академии наук
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится «___» _____ 2011 года в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.04 при Учреждении Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Учреждения Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2011 года.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.060.04,
кандидат технических наук

Комлев В.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Современные способы получения керамических материалов на основе оксидов металлов связаны со спеканием порошков этих оксидов. При этом возникают серьезные ограничения набора форм конечных изделий, в особенности, когда приходится изготавливать изделия тонкостенных конфигураций. Для спекания порошка используют также различные посторонние вещества (растворители, связки и др.), приводящие к увеличению содержания примесей в конечном материале.

Чтобы избавиться от описанных выше недостатков, был предложен принципиально новый путь создания тонкостенной оксидной керамики, основанный на контролируемом окислении металлических преформ. Важное достоинство этого подхода состоит в том, что после окислительного процесса образовавшаяся керамика сохраняет форму исходного металла.

Окисление металлов – химический процесс, которому посвящено огромное количество работ и который по праву может считаться одним из самых изученных. И обычно цель этих исследований состояла в защите металлов от окисления, предотвращении образования толстых оксидных слоев на поверхности или создании тонких оксидных пленок.

Авторами К.А. Солнцевым и др. была поставлена иная задача – не сохранить, а полностью окислить металл с получением наиболее термодинамически устойчивых оксидов в высших степенях окисления с сохранением конфигураций, заданных исходным металлическим образцом. Для этого был предложен новый подход, получивший название окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК). Преимуществом данного подхода явилось сочетание технологически доступного многообразия металлических преформ с термической и химической устойчивостью получаемой из оксидов металлов керамики.

Примененный подход оказался весьма прост, эффективен и экономичен. Он практически не имеет отходов и экологически чист (не приводит к образованию токсичных веществ).

Как правило, он подразумевает под собой один цикл нагревания-охлаждения. Связано это с тем, что термоциклирование частично окисленных преформ в связи с различием коэффициентов термического расширения различных фаз часто влечет за собой отслоение оксидного слоя от металла или же приводит к развитию микродефектов с ухудшением механических характеристик получающегося керамического изделия.

Одним из наиболее интересных направлений для получения рутильной керамики с применением подхода ОКТК явилось высокотемпературное окисление титана.

Рутил, полученный таким способом, может найти применение в качестве конденсаторной керамики, высокодобротного диэлектрического резонатора (в СВЧ оборудовании), при производстве полевых транзисторов или же каталитических мембран и мембран, разделяющих смесь газов.

Цель работы. Установление взаимосвязи между структурой и электрофизическими свойствами рутильной керамики, формирующейся в результате окисления титана с применением подхода окислительного конструирования тонкостенной керамики.

Задачи исследования:

1. Установление структурных особенностей рутила, полученного с применением подхода ОКТК.
2. Выявление влияния продолжительности окисления и предыстории титана на структуру образующегося рутила.
3. Исследование электрофизических и прочностных свойств рутильной керамики.
4. Установление влияния оксидного слоя (рутила) на процесс окисления титана в выбранном температурном интервале (750 - 900 °С).

Методы исследования.

Изучение микроструктуры материалов проводилось на растровом электронном микроскопе марки LEO 1420 фирмы Zeiss. Особенностью прибора является возможность установления элементного состава (определение содержания атомов элементов) с использованием системы энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 фирмы «OXFORD Instruments» (Великобритания). Исследования проводили в режиме вторичных электронов, разрешающая способность прибора 3,2 нм (при 20-30 кВ), максимальное увеличение до 30000, ускоряющее напряжение 1-30 кВ.

Фазовый состав исследовался с помощью дифрактометра XRD-6000 фирмы Shimadzu (Япония) в режиме на отражение (геометрия Брега-Брентано). Съемка образцов выполнена на монокроматическом $\text{Cu}_{K\alpha}$ излучении (длина волны $\lambda=1,54183 \text{ \AA}$, никелевый β -фильтр) в интервале углов (15-75) 2θ , град. Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 30 мА. Идентификацию качественного фазового состава выполняли с использованием стандартного программного обеспечения и банка JCPDS (интернациональный банк порошковых дифракционных стандартов). Плоскость

поверхности и расположение монолитного образца оксида по отношению к рентгеновским лучам строго контролировалось.

В качестве исследовательского оборудования при установлении упругих свойств применялись: прибор для измерения амплитудно-частотных характеристик АЧХ XI-46, синтезатор частоты Ч6-31, частотомер-периодомер ЧЗ-22. Принцип действия основан на возбуждении и измерении резонансных частот образцов исследуемой керамики, изготовленных в виде тел простой геометрической формы постоянного сечения.

Для исследования диэлектрических характеристик материалов в работе использован емкостной метод. В качестве исследовательского оборудования применялись приборы:

измеритель L,C,R цифровой E7-12 и измеритель иммитанса E7-14 (на частотах $10^1, 10^2, 10^3, 10^6$ Гц);
анализатор Agilent E4991A RF Impedance/Material Analyzer (в диапазоне частот от 1 до 3000 МГц)

Научная новизна, полученных результатов заключается в следующем:

- 1) В результате комплексного исследования получены новые знания о структуре образующегося высокотемпературного ОКТК-рутила.
- 2) Установлены особенности формирования микроструктуры ОКТК-рутила в процессе роста.
- 3) Установлена аномальность диэлектрических свойств рутила, полученного на линейном этапе кинетики окисления, в области низких частот измерения.
- 4) Охарактеризована роль оксидного слоя (рутила) в процессе высокотемпературного окисления.

Достоверность полученных результатов. Основные научные положения работы базируются на проведенном автором анализе литературных данных по тематике диссертации и результатам исследования экспериментальных образцов оксида.

Основные положения, представляемые к защите:

- 1) Взаимосвязь морфологии ОКТК-рутила с кинетикой окисления и материалом исходной металлической заготовки титана.
- 2) Результаты комплексного исследования микроструктуры, фазового состава, плотности, упругих и диэлектрических свойств монолитного ОКТК-рутила.
- 3) Структурные особенности и кинетика роста порошкообразного рутила, образующегося на границе металл/монолитный оксид.

Практическая ценность и теоретическая значимость:

- 1) Зафиксировано, что наряду с поляризацией упругого смещения, имеет место принципиально иной вид диэлектрической поляризации - релаксационная поляризация, подобная проявляющейся в полярных жидкостях и полимерах.
- 2) Установлено влияние кинетики процесса на структуру материала, что позволяет получать материал с заданными свойствами.

Апробация работы. Результаты исследования докладывались на следующих научных конференциях и симпозиумах:

международной конференции, ВолгГТУ, Волгоград, 2007

VII Междунар. науч. конф. "Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии" (Кисловодск). Северо-кавказский гос. ун-т, 2007

XV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ – 2007) г.Черноголовка, 4-8 июня 2007 г

V Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, ноябрь 2009г

VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, 17-19 ноября 2009г

XIII Международный, междисциплинарный симпозиум "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах" (ОМА-13), 9-15 сентября 2010 г

VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 8-11 ноября 2010г

Работа была поддержана ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, из них 5 статей, 1 текст доклада, 5 тезисов докладов.

Структура и объем. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованной литературы из 120 наименований и 3 приложений. Объем диссертации составляет 118 страниц (не включая приложений), в том числе 52 рисунка и 6 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируются цель и задачи исследования, определяется научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования, а также положения, выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор возможных способов получения порошкообразного рутила. Рассматриваются традиционные методы изготовления керамики. Особое внимание уделяется способу получения монолитного рутила, основанному на высокотемпературном окислении титана с применением подхода ОКТК, когда синтез керамических материалов происходит непосредственно в процессе окисления. Освещаются области применения рутила и керамики на его основе.

Во второй главе описывается получение рутила методом прямого окисления массивных образцов титана, с применением подхода ОКТК, на воздухе в интервале температур 750 - 900 °С.

Обосновывается выбор температурно-временного интервала процесса, формы заготовок. Начиная уже с температуры 750 °С процесс окисления идет достаточно быстро. Оксид на поверхности в ходе окисления массивных (объемных) образцов титана формирует плотную структуру. Хотя керамика образуется достаточно плотной, не происходит её скалывания с металлической поверхности на протяжении всего времени окисления, а даже наоборот – в определенных условиях (на этапе активного экспоненциального роста) она "прилипает" к металлическому остову. Ещё одной особенностью данного процесса является формирование после нескольких суток окисления порошкообразного слоя оксида на границе металл/монолитный оксид. Этот процесс роста со сложной кинетикой имеет в общем случае экспоненциально-линейную зависимость от времени протекания процесса. Следует также отметить, что само окисление достаточно длительно и может продолжаться десятки, а иногда и сотни суток, в зависимости от поставленных задач. Смена механизма окисления происходит в точке бифуркации, расположение которой очень сильно зависит от температуры процесса и геометрии образца, использованного для окисления.

Кинетика. В каждом опыте определялся исходный вес преформ G, вес преформ с образовавшимся слоем оксида G^+ , а также вес плотного монолитного оксида, который легко отделялся от металла при охлаждении преформы со скоростью более 2 градусов в минуту. При этом на границе раздела металл/оксид обнаруживалось порядка 0,01 – 0,05 г/см² мелкодисперсного (размер частиц порядка 1 – 3 мкм) порошка.

Отделяющийся от металла преформы монолитный оксид имеет толщину 1 – 5 мм. Анализ массовых соотношений полученного оксида, поглощенного преформой кислорода и вступившего в реакцию металла указывает на образование оксида титана в степени окисления +4. Так, на

примере одного из опытов, окислению подвергалась преформа в виде диска диаметром 60 и толщиной 36 мм весом $G = 457,6$ г. После завершения эксперимента вес преформы достиг значения $G^+ = 511$ г. Таким образом вес поглощенного преформой кислорода достиг величины $G_k = G^+ - G = 53,4$ г. Вес образовавшегося при этом оксида, отделенного от оставшегося металла преформы, оказался равным $G_p = 133$ г, а остаточный вес металла преформы, очищенного от оксида, $G^- = 378$ г. Из этих данных следует, что вес металла, вступившего в реакцию $G_m = G - G_k = 79,6$ г, а исходные компоненты прореагировали в соотношении $79,6/53,4 = 1,491$, что, в пределах точности эксперимента, обусловленной возможными потерями части оксида при отделении от металла преформы, находится в соответствии с уравнением реакции



Анализ первых участков полученных нами кинетических кривых показал, что на этом этапе возрастание массы поглощаемого преформой кислорода m_k в пределах точности измерений описывается экспоненциальным уравнением вида:

$$m_k = m_{0k} [1 - \exp(-kt)] , \quad (2)$$

где m_{0k} - предэкспоненциальный множитель, t – время в сутках (с), k – константа скорости процесса (с^{-1}).

По достижении точки перехода (бифуркации) t_6 практически прекратившееся к этому моменту поглощение преформой кислорода возобновляется со скоростью k_d , определяемой соотношением:

$$k_d = dm_k/dt. \quad (3)$$

С этой, почти постоянной за достигнутое время наблюдения, скоростью процесс продолжается до полного превращения всего металла преформы в оксид.

На рис. 1 представлены кинетики окисления, характерные для температур: (а) – 850, (б) – 900, (в) – 960 °С. Для температуры 850°, в рассмотренном временном интервале кинетика окисления представляет собой лишь экспоненциальную зависимость. Для 900° и 960° кинетика описывается экспоненциально-линейной зависимостью, на которой достаточно явно заметна точка бифуркации (перехода от одного механизма к другому).

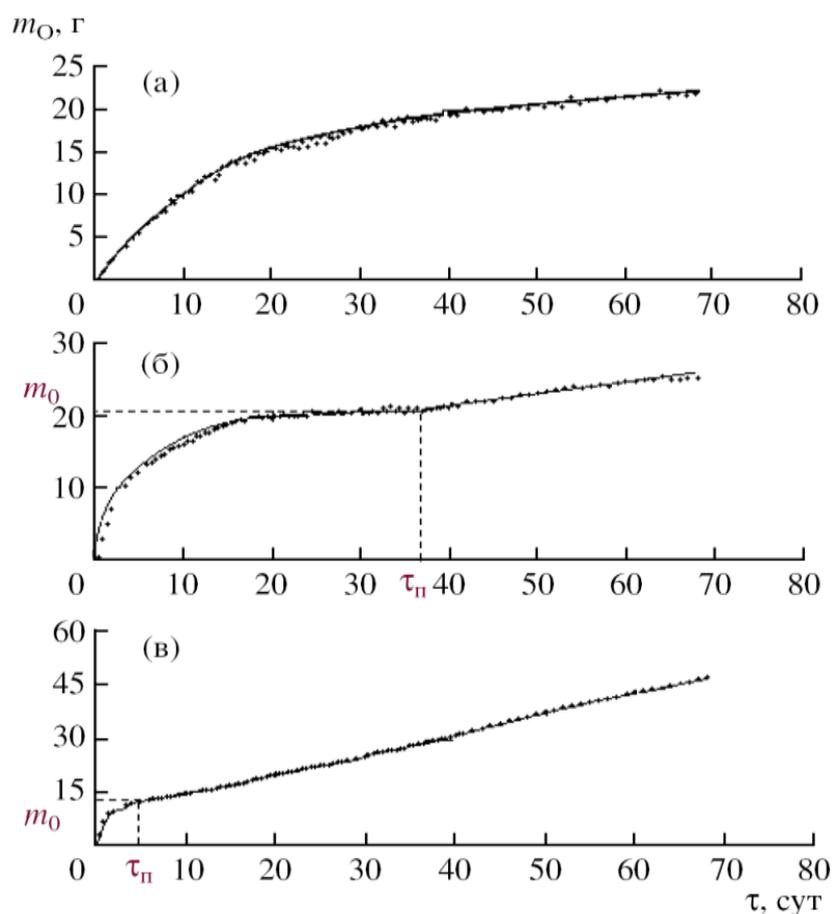


Рис. 1. Кинетическая зависимость окисления титана при температурах: а – 850, б – 900, в – 960 °С.

Освещаются методы, использованные при изучении свойств полученных оксидов. Представлено описание оборудования и доработки, которые необходимо было произвести для исследования ОКТК-керамики.

Представлена доработанная ячейка для РФА с учетом необходимой для исследования геометрии образцов. В дальнейшем ее применение позволило исследовать монокристаллы толщиной до 10 мм (рис. 2, 3). Модернизированная ячейка была отъюстирована под прибор с использованием кремниевого стандарта.



Рис. 2. Стандартный держатель, поставляемый с дифрактометром XRD-6000.

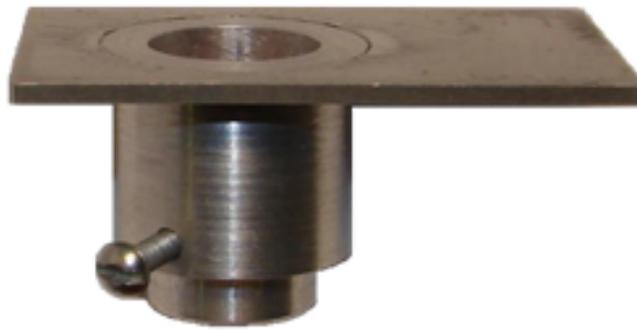
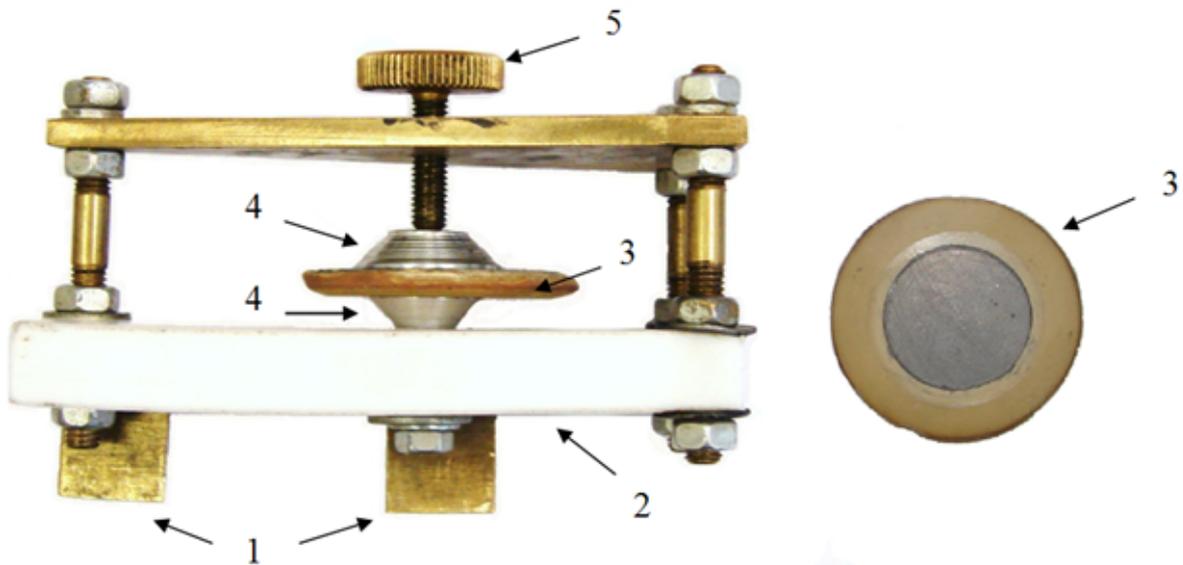


Рис. 3. Держатель для изучения монокристаллических материалов с регулируемой толщиной образца до 10мм.

Представлена конструкция изготовленной измерительной ячейки для проведения диэлектрических исследований (рис. 4).



*Рис. 4. Ячейка для измерения диэлектрических свойств образцов ОКТК-рутила:
1 - контакты для подключения ячейки к устройствам приборов Е7-12 и Е7-14;
2- плата из фторопласта; 3 - исследуемый образец (вид со стороны высокопотенциального электрода); 4 - контакты-зажимы образца; 5 - нажимной винт).*

Описаны методики обработки поверхностей образцов для послойных исследований.

В третьей главе приводятся результаты исследования плотности, фазового состава, микроструктуры, упругих свойств, диэлектрических характеристик в различных частотных диапазонах.

Монолитный оксид. Были получены образцы монолитного рутила, взятого на экспоненциальном участке кинетической кривой окисления титана марки ВТ1-0 при 875 °С. Момент изъятия образца из реакционного пространства соответствовал этапу завершения активного роста оксида (позиция 1 на рис. 5). Был проведен анализ микрофотографий РЭМ, сделанных в различных областях образца (по толщине образца вдоль оси роста оксида). Он показал, что слои рутила наросшие внутрь (рост оксида происходил за счет диффузии кислорода через рутил к границе с металлом), имеют большие по размерам поры, превосходящие в 4-14 раз таковые для слоя рутила образовавшегося снаружи.

В керамике, полученной на более позднем этапе окисления (позиция 2 на рис. 5), характеризуемой линейной кинетикой роста, прослеживаются некоторые изменения макроструктуры. Распределение пор остается схожим с рутилом, упомянутым выше. Но удалось обнаружить, что рутил, росший наружу, имеет в два раза меньшую пористость (как по размеру, так и по количеству), чем аналогичный рутил в позиции 1.

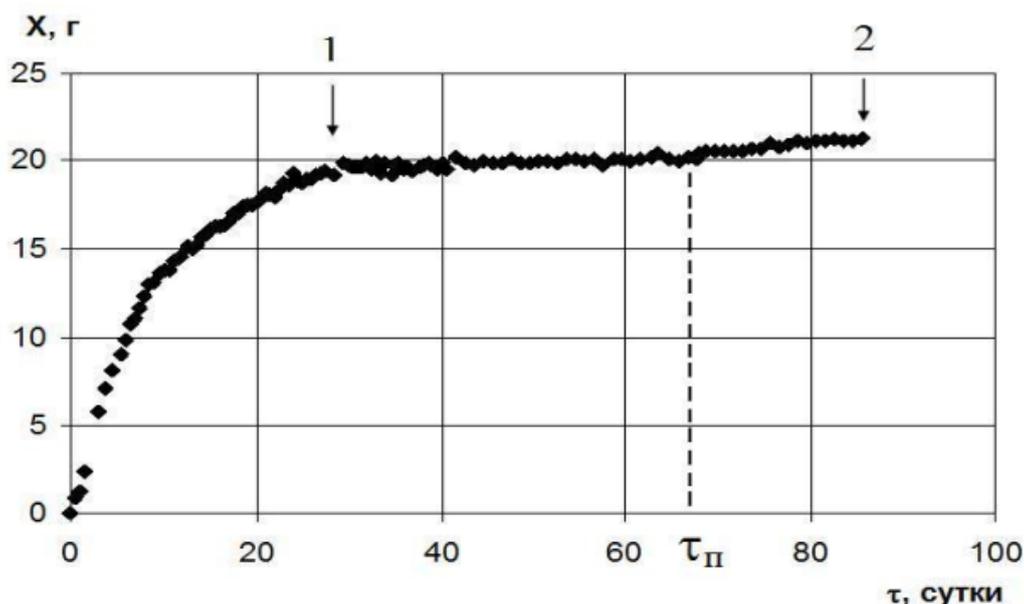


Рис. 5. Кинетика поглощения кислорода преформами из титана марки ВТ1-0 в процессах образования ОКТК-рутила при 875 °С (стрелками 1 и 2 отмечены моменты окончания окисления образцов №1 и №2 соответственно).

Можно утверждать, что и на экспоненциальном этапе роста оксида, после завершения активного роста оксида (после 28 суток), и на линейном — происходит не только образование новых слоев оксида на поверхностях уже сформированного рутила, но и достраивание внешней его части до более плотного материала. Другими словами происходит зарастание уже имеющихся пустот.

Образующийся материал по данным РФА имеет структуру рутила (TiO₂) с тетрагональной кристаллической решеткой (рис. 6).

Детальный анализ образующегося при ОКТК монолитного рутила позволил обнаружить изменения в структуре материала в зависимости от его толщины. На дифрактограммах прослеживается резкое изменение соотношения основных аналитических пиков с межплоскостными расстояниями $d \sim 3,25 \text{ \AA}$ ($2\theta = 27^\circ$) и $d \sim 2,48 \text{ \AA}$ ($2\theta = 36^\circ$) – отражений (110) и (101) соответственно, если рассматривать переход от слоя, граничащего с кислородом, к слою, прилегающему к металлу. Изменение соотношения пиков может быть обусловлено двумя обстоятельствами: частичным переходом рутила в низшие окислы с одной стороны и/или изменением текстуры (ориентировки кристаллов).

В ходе исследования не было выявлено новообразованных пиков, характерных для низших оксидов.

В подтверждение предположения о текстурированности необходимо было избавиться от нее, если таковая имела место быть в структуре образца. Для этого часть исследуемого образца была переведена в порошок и также исследован ее фазовый состав. Получившаяся дифрактограмма полностью совпала с дифрактограммой порошка рутила из картотеки JCPDS (карточка № 21-1276).

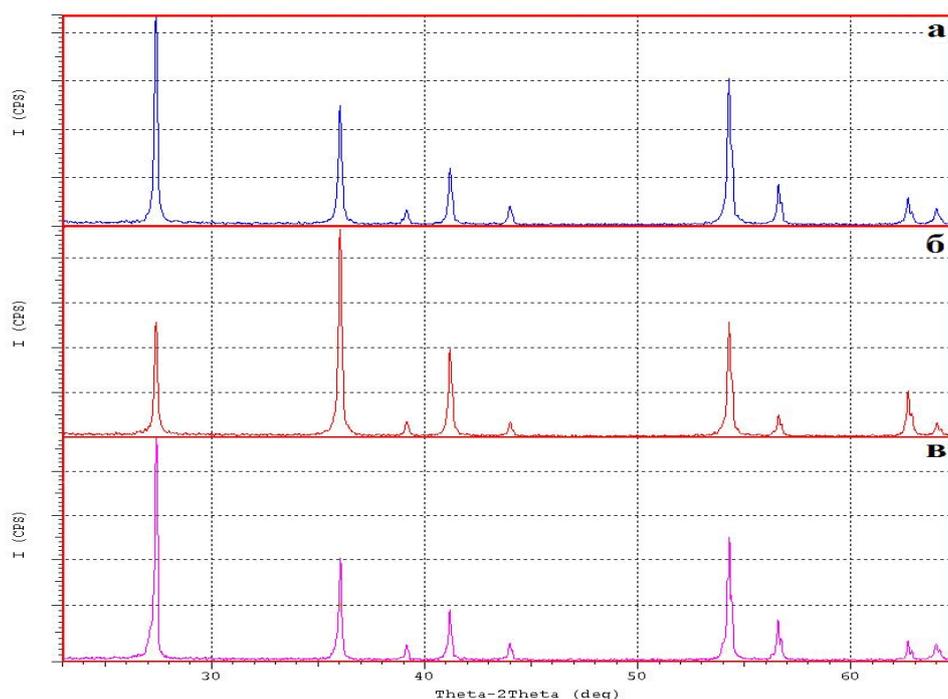


Рис. 6. Дифрактограммы монолитного ОКТК-рутила, полученного при окислении на воздухе титановой преформы в виде диска диаметром 60 и толщиной 7 мм при $T=875 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 670 ч (28 сут), снятые с поверхностей оксида в областях, граничащих с кислородом (а), металлом (б), и дифрактограмма образца в порошкообразной форме (в).

Расчет параметров кристаллической ячейки рутила показал, что закономерного изменения не происходит. Все значения параметров несколько завышены по отношению к стандартной порошкообразной пробе (рис. 7). По-

видимому, в процессе роста слоя рутила по мере его утолщения создаётся барьер для диффузии одного из компонентов реакции. В связи с этим, уже образованная структура претерпевает изменения, заключающиеся в переориентации кристаллитов, из которых состоит оксид, что приводит к образованию межкристаллитных каналов для транспорта недостающего компонента в зону реакции.

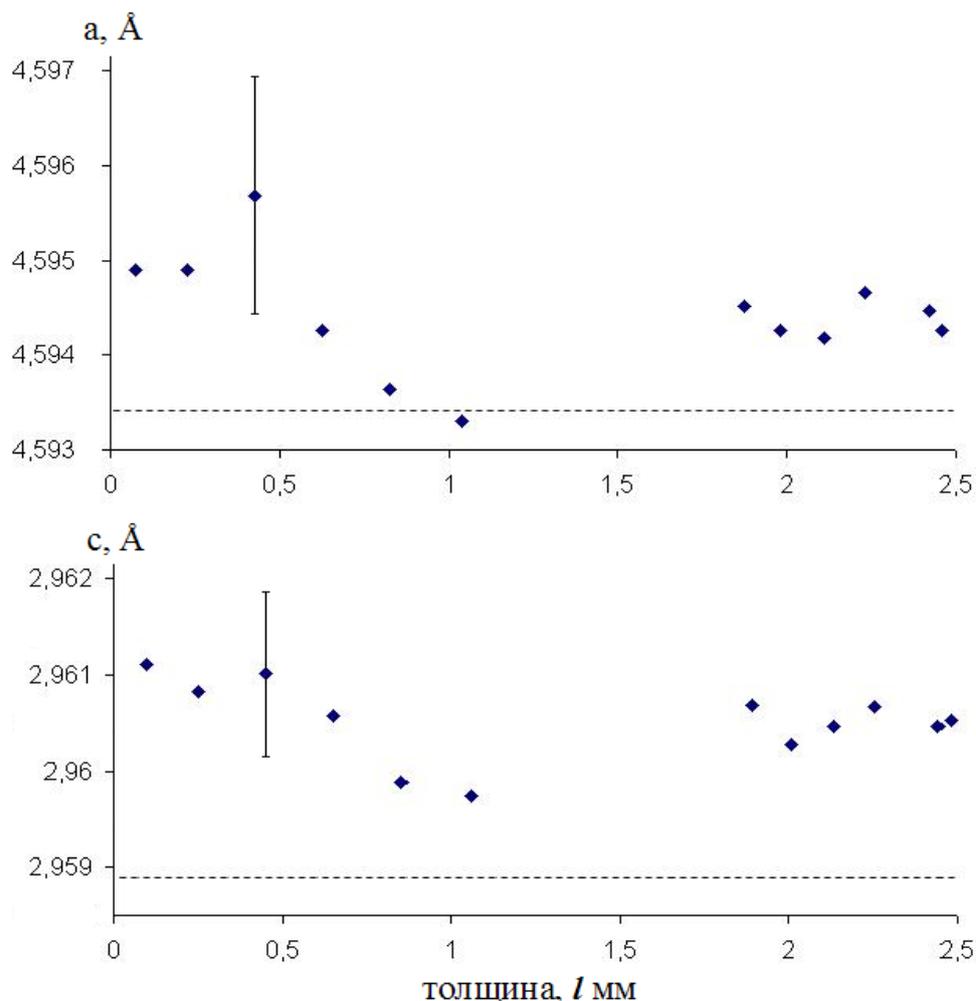


Рис. 7. Параметры кристаллической ячейки (a, c) ОКТК-рутила (пунктирные линии соответствуют значениям параметров рутила, получаемого прессованием из порошков)

Как было обнаружено в процессе ОКТК, рост монолитного оксида осуществляется в обе стороны от первоначальной границы титана. Это, в свою очередь, может приводить к изменениям в структуре образующегося оксида в зависимости от его толщины. Исследования структуры РЭМ монолитного слоя рутила были проведены на сколах образцов в направлении роста оксида. Были проведены эксперименты с преформами размером $d = 15$ мм и $l = 30$ мм из титана марок ВТ1-0, ВТ1-00, монокристаллического (выращенным по

Чохральскому), иодидного, литого (полученного электро-дуговой переплавкой сплава BT1-00).

На всех образцах титана исследование РФА выявило наличие только лишь фазы рутила.

Этап завершения окисления для всех образцов титана соответствовал линейному механизму окисления, кроме монокристалла, для которого линейный механизм еще не начался (рис. 8).

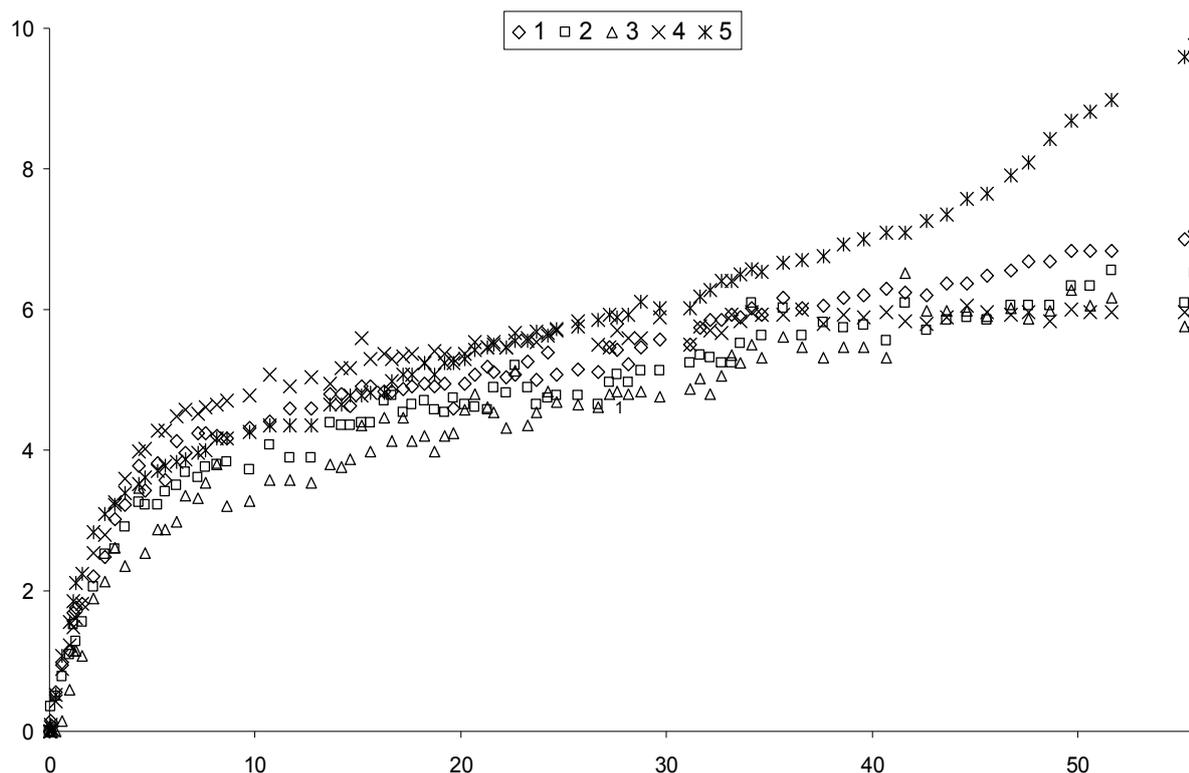


Рис. 8. Кинетика окисления разных образцов титана: 1 – иодидный, 2 – BT1-0, 3 – BT 1-00, 4 – монокристалл, 5 – литой.

В таблице 1 приведено содержание примесей по основным элементам для использованных образцов титана в массовых частях на миллион (1 ppm = 0,0001%)

Для полноты картины микрофотографии представлены с двух характеристических областей образцов: а) внешняя, контактирующая с кислородом; б) внутренняя, граничащая с металлом.

Микроструктура рутила, полученного окислением литого титана, оказалась наименее пористой среди всех (рис. 9), при этом поры расположены хаотично и имеют размер 1÷5 мкм.

Таблица 1.

Примесный состав, определенный с помощью искровой масс-спектрометрии.

| Элемент | BT1-0 | BT1-00 | Литой | Монокристалл | Иодидный |
|-----------|-------|--------|-------|--------------|----------|
| F | 2 | 2 | 2 | 2 | 9 |
| Mg | 3 | 10 | 0,1 | 0,1 | 3 |
| Al | 4000 | 5000 | 3000 | 50 | 10 |
| Si | 8 | 4 | 6 | 0,5 | 0,1 |
| P | 4 | 0,05 | 2 | 0,06 | 0,1 |
| S | 0,6 | 0,9 | 2 | 0,9 | 2 |
| Cl | 5 | 20 | 0,7 | 0,4 | 0,9 |
| V | 10 | 7 | 5 | 0,1 | 0,1 |
| Cr | 100 | 100 | 60 | 0,1 | 10 |
| Mn | 400 | 30 | 6 | 5 | 20 |
| Fe | 300 | 400 | 30 | 4 | 7 |
| Ni | 70 | 60 | 80 | 0,9 | 1 |
| Cu | 10 | 10 | 4 | 0,1 | 3 |
| As | 10 | 7 | 5 | 0,1 | 0,1 |
| Zr | 10 | 20 | 20 | 5 | 1 |
| Sn | 8 | 8 | 30 | 0,5 | 0,1 |

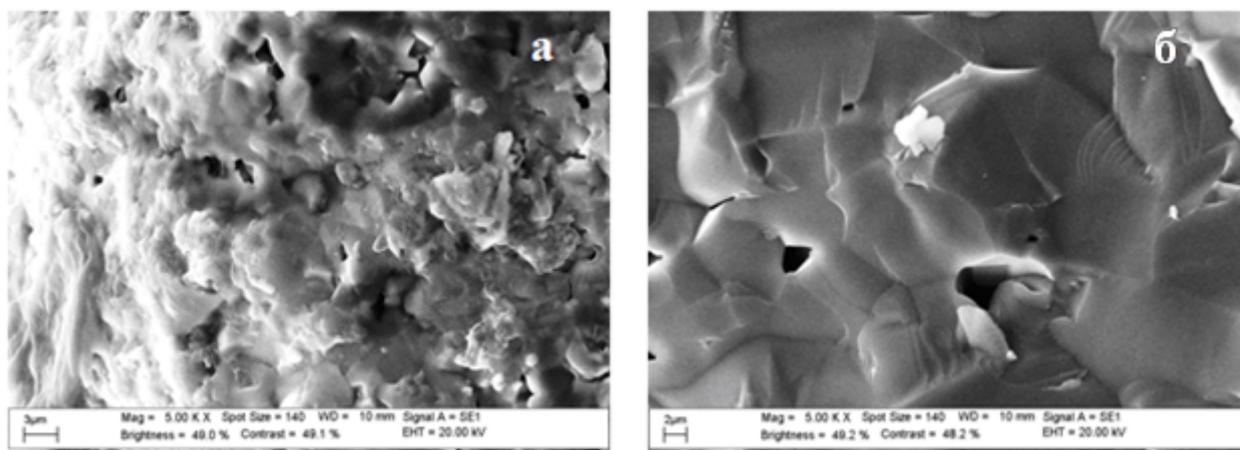


Рис. 9. Микрофотографии монолитного рутила, полученного на литой заготовке титана (а, б – внешний и внутренний слой соответственно, увеличение $\times 5000$).

Для титана марок *BT1-00* (рис. 10) и *BT1-00* (рис. 11) в одинаковых условиях эксперимента образуется идентичная структура монолитного слоя оксида. Она характеризуется большим количеством пор в сравнении с литым титаном при сохранении их размера, причем характер их расположения в материале достаточно однороден. Помимо этого, в слое оксида, расположенном

над исходной поверхностью титана, просматривается слоистость структуры вдоль оси роста рутила.

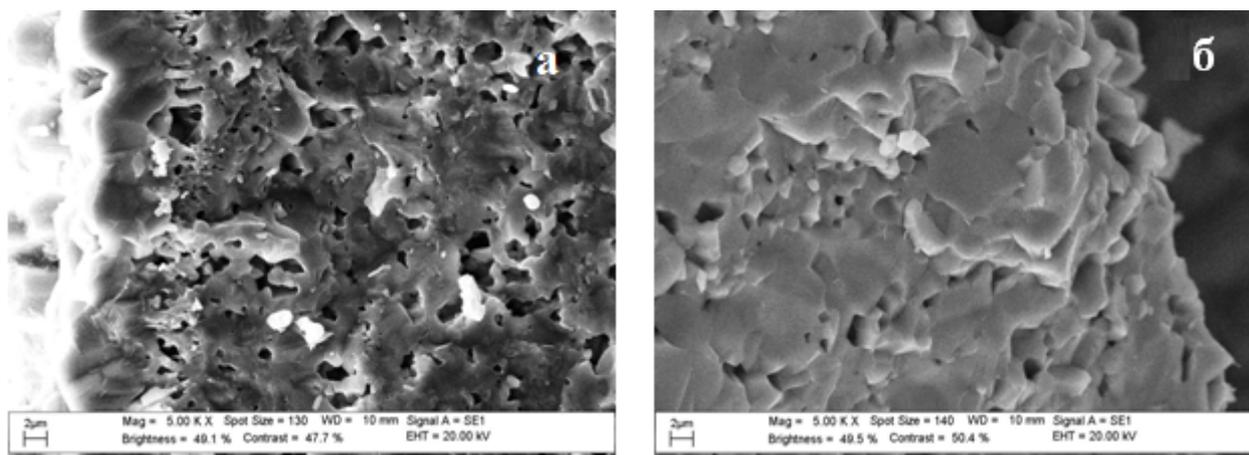


Рис. 10. Микрофотографии монокристаллического рутила, полученного на заготовке титана из сплава ВТ1-0 (а, б – внешний и внутренний слой соответственно, увеличение $\times 5000$).

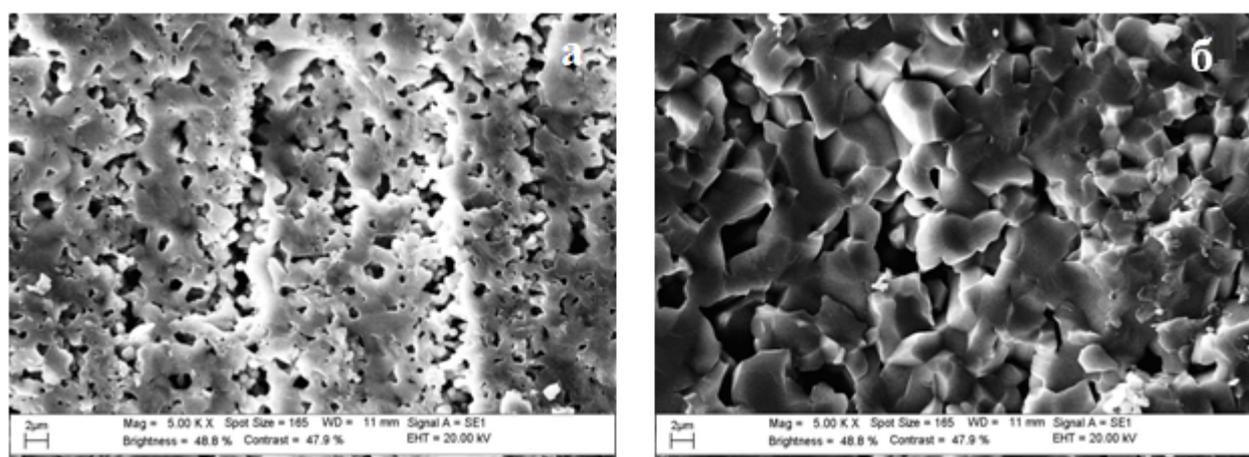


Рис. 11. Микрофотографии монокристаллического рутила, полученного на заготовке титана из сплава ВТ1-00 (а, б – внешний и внутренний слой соответственно, увеличение $\times 5000$).

Для *иодидного* титана микроструктура монокристаллического слоя представляет нечто среднее между рассмотренными выше случаями: часть рутила, располагающаяся под исходной границей металла, имеет плотную структуру, сродни структуре рутила на литом титане (размер пор 1-2 мкм); часть рутила расположенная над исходной поверхностью титана, схожа с рутилом на образцах титана марок ВТ1-00 и ВТ1-0 (размер пор 1-5 мкм). Но слоистость части рутила над исходной поверхностью в данном образце имеет наиболее выраженный характер (толщина слоев 10-15 мкм), что достаточно хорошо

видно на микрофотографиях при различной кратности увеличения (рис. 12а, 12б).

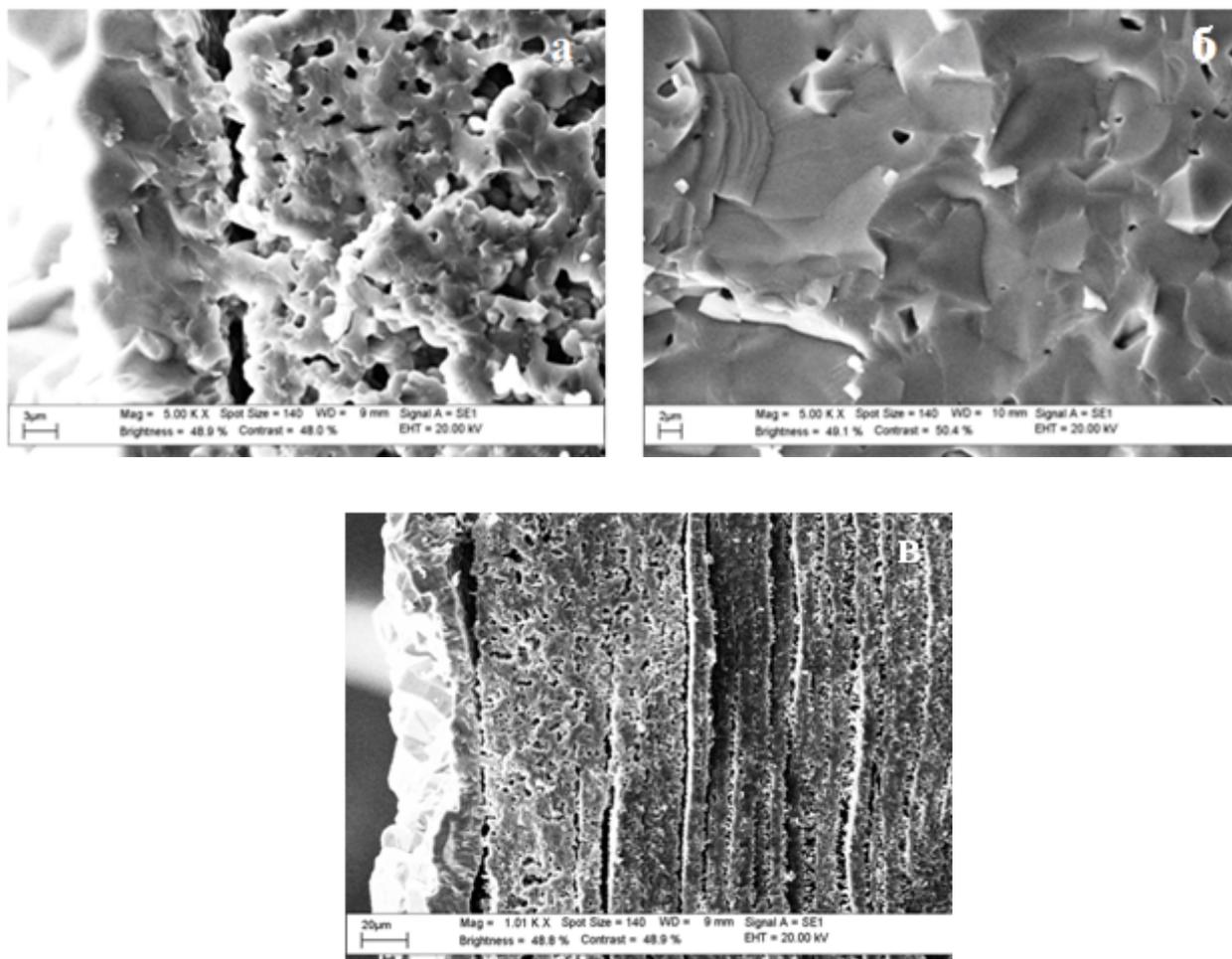


Рис. 12. Микрофотографии монокристаллического рутила, полученного на заготовке иодидного титана (а, б – внешний и внутренний слой соответственно, увеличение $\times 5000$, в – внешний слой с увеличением $\times 1000$).

На монокристалле титана, также как и на иодидном титане, окислением получен слой рутила, который может быть условно разделен на две части: располагающаяся под исходной границей металла часть наиболее монолитна, размер пор 3-7 мкм, и оксид, выросший над исходной поверхностью – более пористый с размером пор 1-3 мкм (рис. 13). Как и для иодидного, на монокристаллическом титане оксид, располагающийся над исходной границей металла, обнаруживает ярко выраженную слоистость. Толщина этих слоев (из «спеченных» частиц размером порядка 2 мкм) находится в пределах 10-15 мкм, но также встречаются слои с толщиной в 3-4 мкм.

В целом, выраженной зависимости микроструктуры монокристаллического рутила от предыстории обнаружить не удалось.

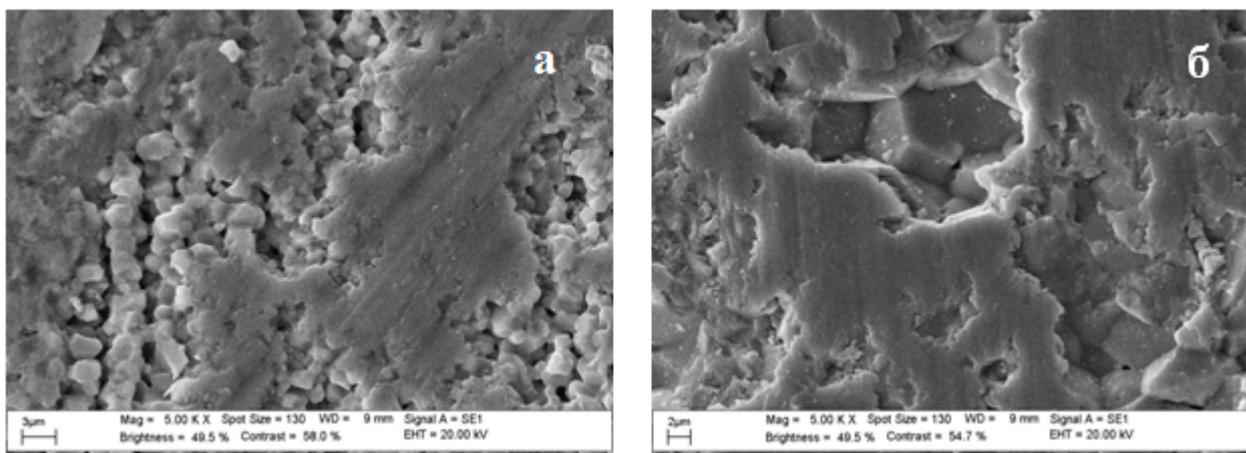


Рис. 13. Микрофотографии монолитного рутила, полученного на заготовке монокристаллического титана (а, б – внешний и внутренний слой соответственно, увеличение $\times 5000$).

Диэлектрические исследования. Объектом для исследования диэлектрических характеристик послужила оксидная керамика с образцов титана, окисленных при температуре $875\text{ }^{\circ}\text{C}$, но на различной стадии окисления – образцы №1 и №2 (рис. 5 на стр. 11). Результаты измерений, приведенные на рис. 14, свидетельствуют о том, что диэлектрические свойства образцов ОКТК-рутила существенно отличаются от диэлектрических свойств рутила, полученного по традиционной технологии (прессованием из порошков), для которого в интервале частот $10\text{-}10^6$ диэлектрическая проницаемость остается равной 100. Эти отличия, в первую очередь, заключаются в очень сильной зависимости величин ϵ_1 и $\text{tg}\delta$ от частоты и свидетельствуют о принципиальных различиях в механизмах диэлектрической поляризации, наблюдаемых в традиционном и ОКТК-рутиле. В ОКТК-рутиле, наряду с поляризацией упругого смещения, имеет место принципиально иной вид диэлектрической поляризации – релаксационная поляризация, подобная проявляющейся в полярных жидкостях и полимерах. Об этом свидетельствуют, в частности, величина и дисперсия диэлектрической проницаемости и соответствующие этой дисперсии изменения $\text{tg}\delta$ в области низких частот (ниже 10^6 Гц).

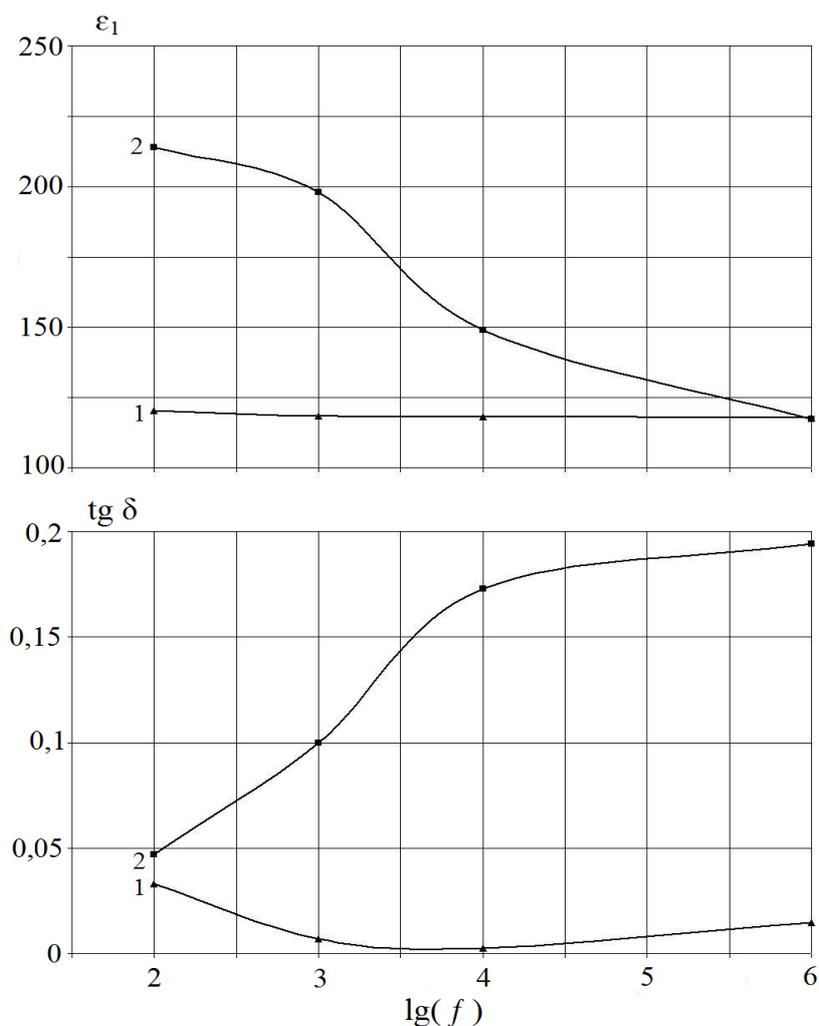


Рис. 14. Частотные зависимости диэлектрической проницаемости (ϵ_1) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) образцов №1 и №2 монолитного ОКТК-рутила.

Отличия в диэлектрическом поведении исследованных образцов №1 и №2 монолитного ОКТК-рутила свидетельствуют о том, что наблюдавшаяся нами диэлектрическая релаксационная поляризация обусловлена подвижностью слабо связанных ионов кислорода, находящихся в межкристаллитном или межзеренном пространстве структуры ОКТК-рутила, образование которого возможно после завершения экспоненты, в условиях линейной кинетики окисления.

Как следует из сопоставления дифрактограмм на рис. 6 (на стр. 12) и рис. 15, все выявленные пики принадлежат исключительно рутилу (TiO_2) с тетрагональной кристаллической решёткой. Общая тенденция в изменении соотношения основных аналитических пиков с межплоскостными расстояниями $d \sim 3,25 \text{ \AA}$ и $d \sim 2,48 \text{ \AA}$ (отражения (110) и (101) соответственно) такова, что можно говорить о наличии некоторого преимущественного направления ориентации кристаллитов в процессе роста оксида, о текстурировании оксида.

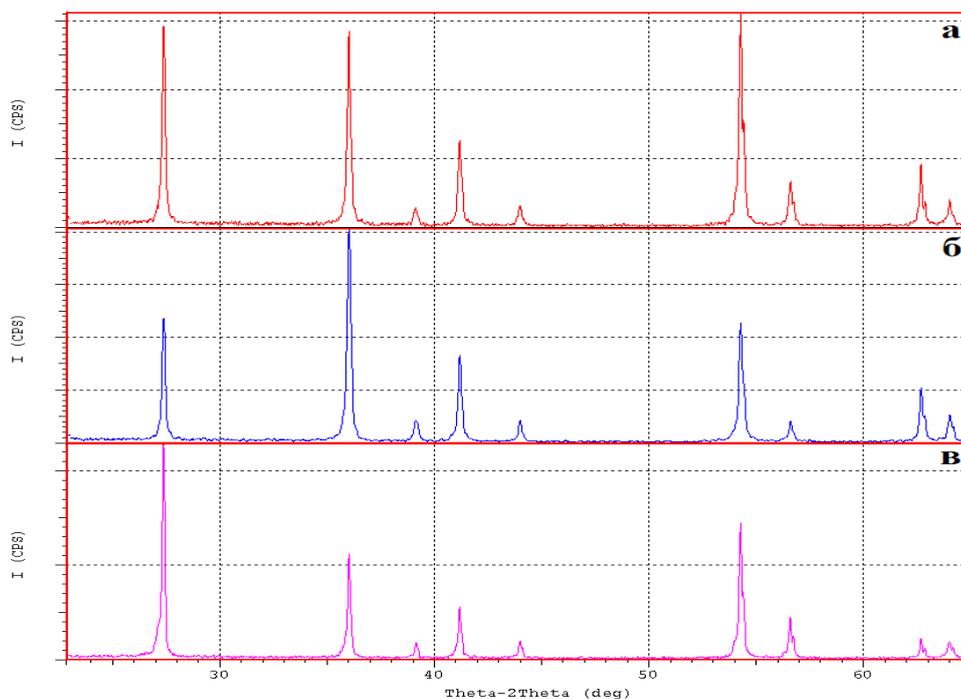


Рис. 15. Дифрактограммы образца №2 снятые. снятые на границе с кислородом (а), металлом (б) и образца в порошкообразной форме (в).

Расчет периодов элементарной кристаллической тетрагональной ячейки рутила осуществляли области углов (62-65) 2θ , град. (рис. 16).

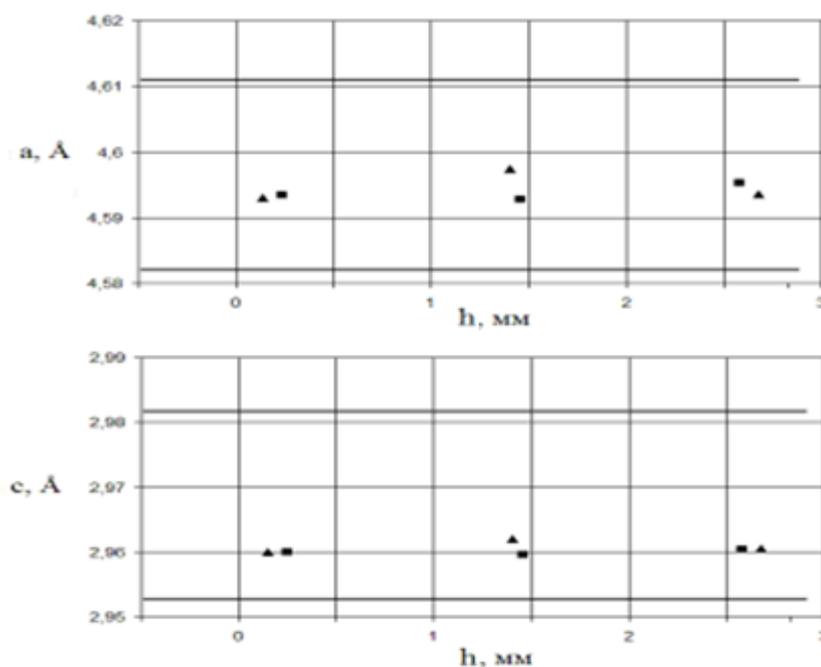


Рис. 16. Изменения состава рутила (n) по толщине образцов №1 и №2 (а) и параметров кристаллической решетки (б). Ноль по шкале абсцисс соответствует границе раздела «металл-оксид», h – толщина оксидного слоя, горизонтальные линии показывают предел изменения параметров элементарной ячейки рутила (по данным JCPDS).

Результаты измерения плотности (ρ), модуля упругости (E), модуля сдвига (G) и коэффициента Пуассона (μ) полученной керамики в сравнении с известными литературными данными для рутильной керамики представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Свойства ОКТК-рутила и рутила, полученного по традиционной технологии.

| Образец \ Параметр | ρ , (г/см ³) | $E \cdot 10^{-5}$, кГ/см ² | $G \cdot 10^{-5}$, кГ/см ² | μ |
|--------------------|-------------------------------|--|--|----------|
| ОКТК-рутил | 3,68-3,71 | 3,8-6,7 | 1,45-2,26 | 0,14-0,4 |
| Рутил | 4,26 [8] | 7-10 [8,9] | 2,45-3,5 [8,9] | 0,28 [8] |

Прочносвязанная с металлом керамика. В определенных условиях керамический слой сохраняет с титановой основой прочную связь. Это, например, происходит, если прекратить окисление и медленно охладить образец на этапе активного роста оксида в начале экспоненциальной стадии кинетики окисления. На рисунке 17 представлены полученные на растровом электронном микроскопе микрофотографии образца, окисленного при температуре 800 °С и времени 30 суток титана ВТ1-0.

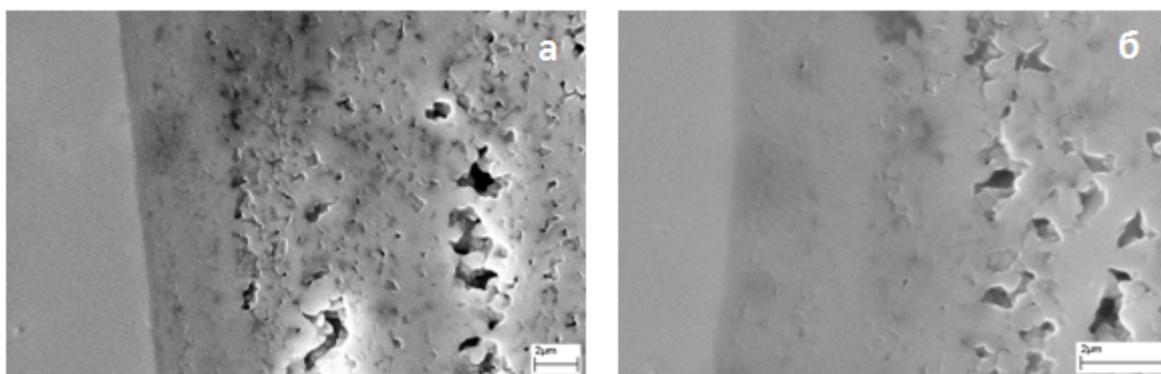


Рис. 17. Микрофотографии РЭМ границы титана и керамики (слева титан, справа рутил) при различном увеличении: а – $\times 10000$, б – $\times 20000$.

В слое керамики четко выделяется область, непосредственно контактирующая с металлом. У нее практически отсутствует пористость, ширина слоя достигает 5 мкм. Этот слой осуществляет плавный переход от

одной фазы к другой (от металла к пористому оксиду), соединяя их в единое целое.

Микротвердость для этого образца представлена на рис. 18.

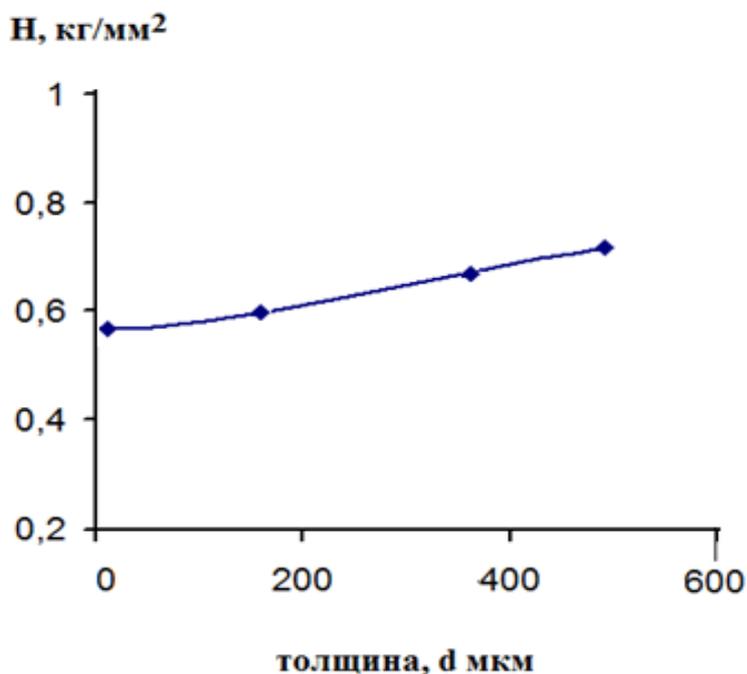


Рис. 18. Значения микротвердости рутила для образца металл-керамика.

По мере приближения к металлу микротвердость оксида уменьшается линейно вплоть до слоев находящейся в непосредственном контакте с титаном. На расстоянии ~ 200 мкм от границы с металлом значение микротвердости рутила сопоставимо с литературными данными ($0,6 - 0,65$ кг/мм²), а еще через 200 мкм возрастает до $0,7-0,75$ кг/мм².

Порошкообразный рутил. При окислении объемного образца титана при температурах $750 - 875$ °С уже после нескольких суток эксперимента происходит образование порошкообразного слоя оксида на границе между металлом и монолитным рутилом.

Для более детального изучения были поставлены эксперименты на серии образцов титана с одинаковой предысторией и формой заготовки. В качестве такового был выбран литой титан с формой диска диаметром 60 и толщиной 20 мм. Все образцы помещались в одну печь и окислялись при температуре 875 °С. Окисление каждой заготовки прекращалось в определенный момент, характеризующийся особым положением на кинетической кривой окисления (рис. 19). Времена окисления составили 5, 14, 20 и 55 суток соответственно (образцы №1, 2, 3, 4).

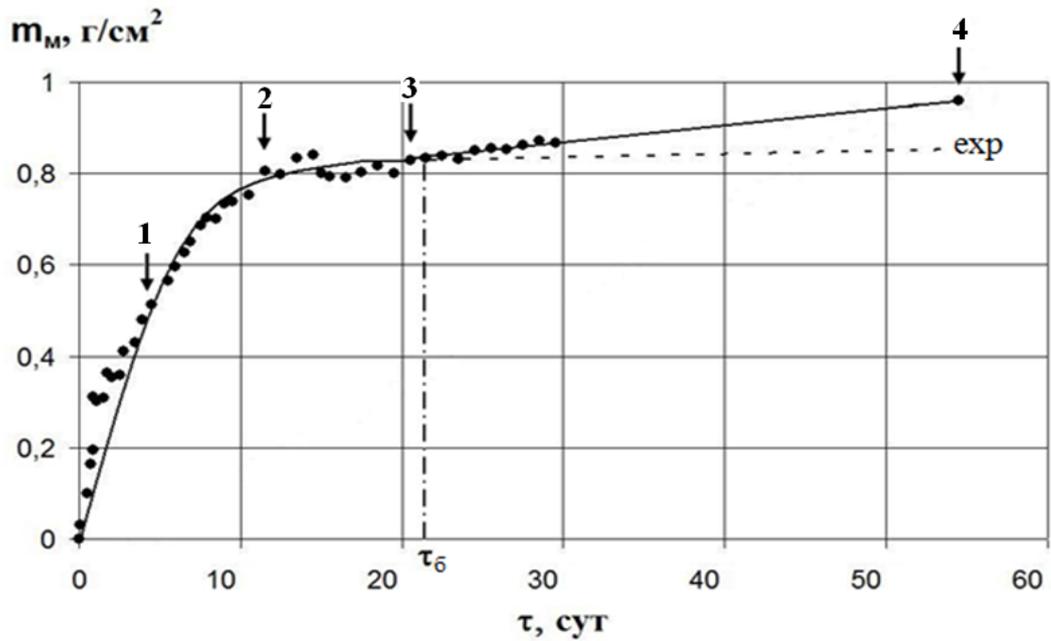


Рис. 19. Кинетика окисления титана при 875 °С : m_m – приведенная к единице поверхности масса оксида; τ_b – точка бифуркации; обозначения 1, 2, 3, 4 указывают на этапы кинетической кривой, при которых производилось извлечение образцов из печи (5, 14, 20 и 55 суток соответственно); пунктирной линией продлена теоретическая кривая экспоненты.

На рис. 20 представлена кинетическая зависимость роста исследуемого порошкообразного слоя.

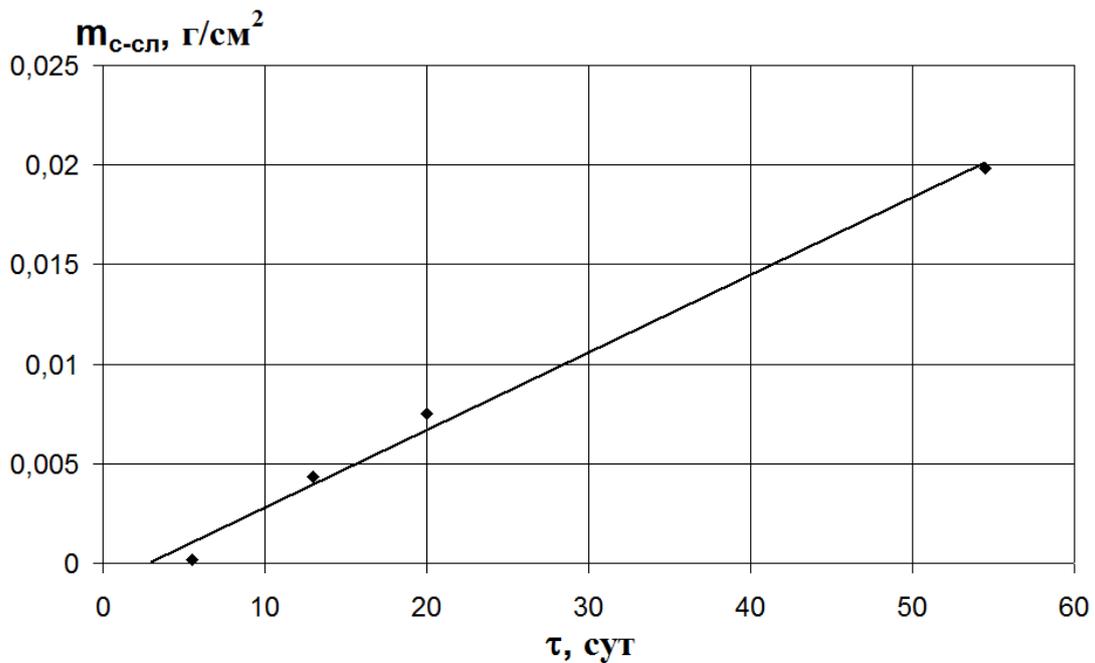


Рис. 20. Кинетика привеса массы порошкообразного рутила на единицу поверхности.

Появление слоя белого порошкообразного рутила в очень малых количествах происходит уже после первых 5 суток окисления, на стадии активного роста монокристаллического рутила. В дальнейшем его содержание по мере развития процесса окисления титана увеличивается, и при отделении его от металла и оксида он скалывается конгломератами в виде чешуек все большего размера (с визуально более плотной структурой). Причем, как следует из графика на рис. 20, в рассмотренном временном интервале зависимость приведенной массы от времени имеет линейный характер с достаточно большим коэффициентом корреляции ($R^2 = 0,992$).

Структура полученных образцов порошкообразного слоя была исследована методом РФА. В процессе пробоподготовки структура материала не нарушалась. Дифрактограммы образцов полностью соответствуют порошкообразному рутилу из картотеки JCPDS.

С помощью растрового электронного микроскопа были получены их микрофотографии, представленные на рис. 21. Исследование проводилось с учетом возможного влияния на микроструктуру в процессе роста различных фаз, находящихся в непосредственном контакте с порошком (отдельно рассматривались области слоя на границе с металлом и монокристаллическим рутилом).

В процессе исследования удалось выявить, что часть порошкообразного слоя, находящегося в непосредственном контакте с металлом, отличается от другой части, контактировавшей с монокристаллическим рутилом, размером частиц (кристаллитов), составляющих этот слой. Так, для области, граничащей с титаном, характерны зерна рутила меньших размеров, чем в зоне, прилегающей к монокристаллическому рутилу.

Для той части порошкообразного слоя, которая граничит с металлом, этот размер частиц составляет 0,2-0,3 мкм (рис. 21а-г) и в ходе окисления сохраняется примерно постоянным. В то же время для другой части слоя, прилегающей к монокристаллическому оксиду, наблюдается рост размера частиц от 0,3 мкм до 3-5 мкм (рис. 21д-ж).

Данный слой является в некотором роде индикатором хода процесса окисления металлической преформы. Наличие очень большого количества кристаллитов размером в сотни нанометров у границы с металлом говорит о развитом зародышеобразовании. Характер же пористости, незначительное уплотнение формирующихся слоев частиц, слоистая структура материала, по всей видимости, объясняются постоянным движением зоны начала реакции (поверхности металла) к центру образца.

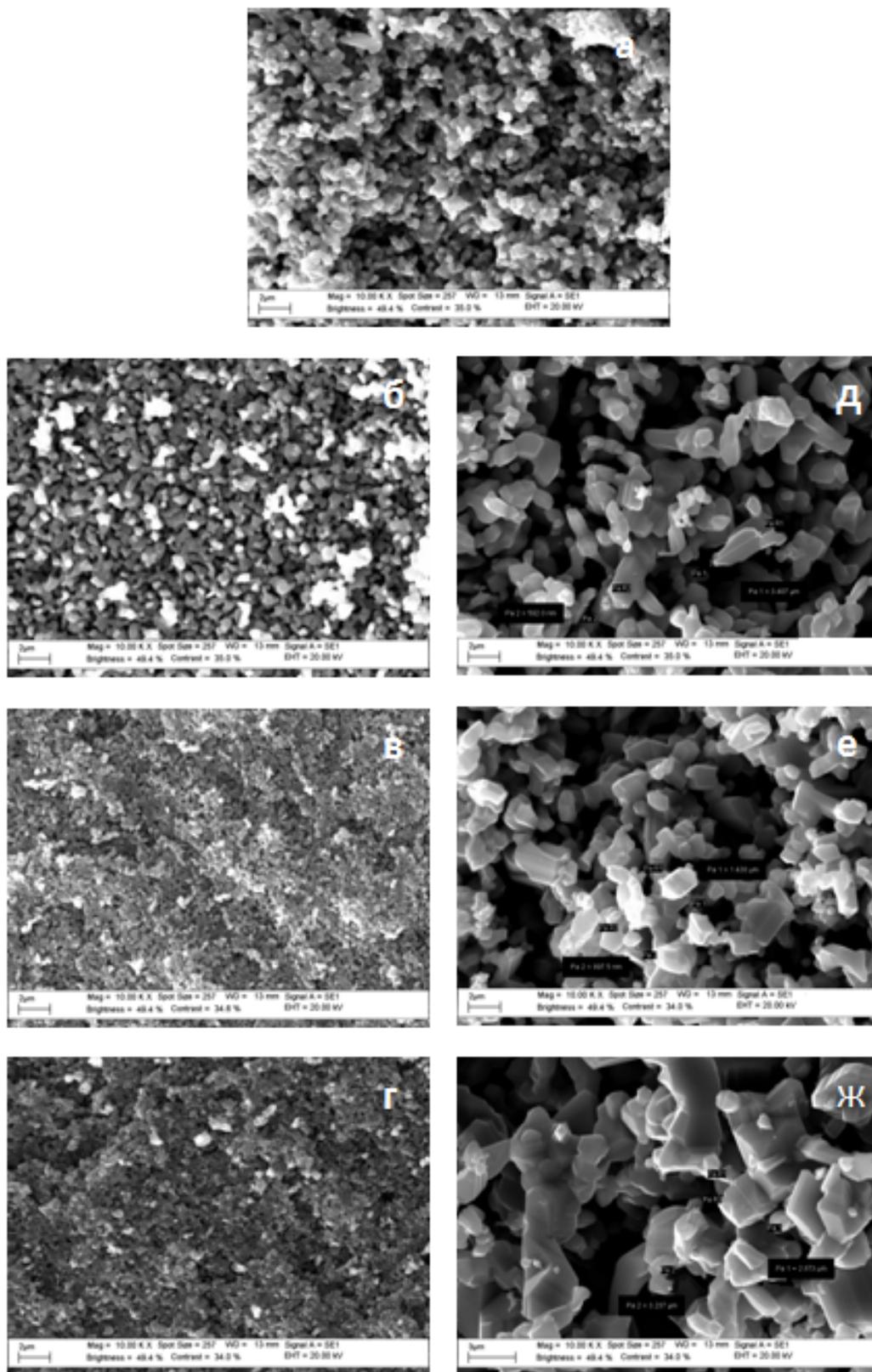


Рис. 21. Микрофотографии ($\times 10^4$) РЭМ С-слоев, полученных в ходе ОКТК при 875 °С: (а) – образец №1; на границе с титаном: (б) – образец №2, (в) – образец №3, (г) – образец №4; на границе с монокристаллическим TiO_2 : (д) – образец №2, (е) – образец №3, (ж) – образец №4.

Для выявления влияния предыстории титана на характер поведения порошкообразного слоя в процессе окисления, также как и для монолитного рутила, были исследованы образцы, полученные из образцов титана различного происхождения: ВТ1-0, ВТ1-00, монокристаллического (выращенного по Чохральскому), иодидного и литого. Проведенные исследования РФА свидетельствуют о наличии в порошкообразном слое только рутила для всех образцов титана. В таблице 3 приведены параметры кристаллической решетки рутила в этом слое.

Таблица 3.

Параметры кристаллической решетки порошкообразного рутила полученного на различных образцах титана (- отмечены данные JCPDS).*

| Образец\параметр | c, Å | a, Å |
|-------------------------------------|---------|---------|
| монокристалл | 2,9605 | 4,5962 |
| иодидный | 2,9606 | 4,5964 |
| ВТ-1-0 | 2,9616 | 4,5966 |
| ВТ-1-00 | 2,9612 | 4,5972 |
| литой | 2,9616 | 4,5980 |
| ошибка | ±0,0015 | ±0,0025 |
| *Ti _{0,912} O ₂ | 2,9562 | 4,5925 |
| *Ti _{0,992} O ₂ | 2,9574 | 4,5922 |
| *TiO ₂ | 2,9592 | 4,5933 |

На рис. 22 представлены микрофотографии РЭМ полученных порошков. Аналогичная зависимость размера зерен рутила от местонахождения в порошкообразном слое наблюдалась и при окислении остальных исследованных образцов титана, за исключением монокристаллического. Это, на наш взгляд, является следствием незавершенности экспоненциального этапа кинетики процесса окисления.

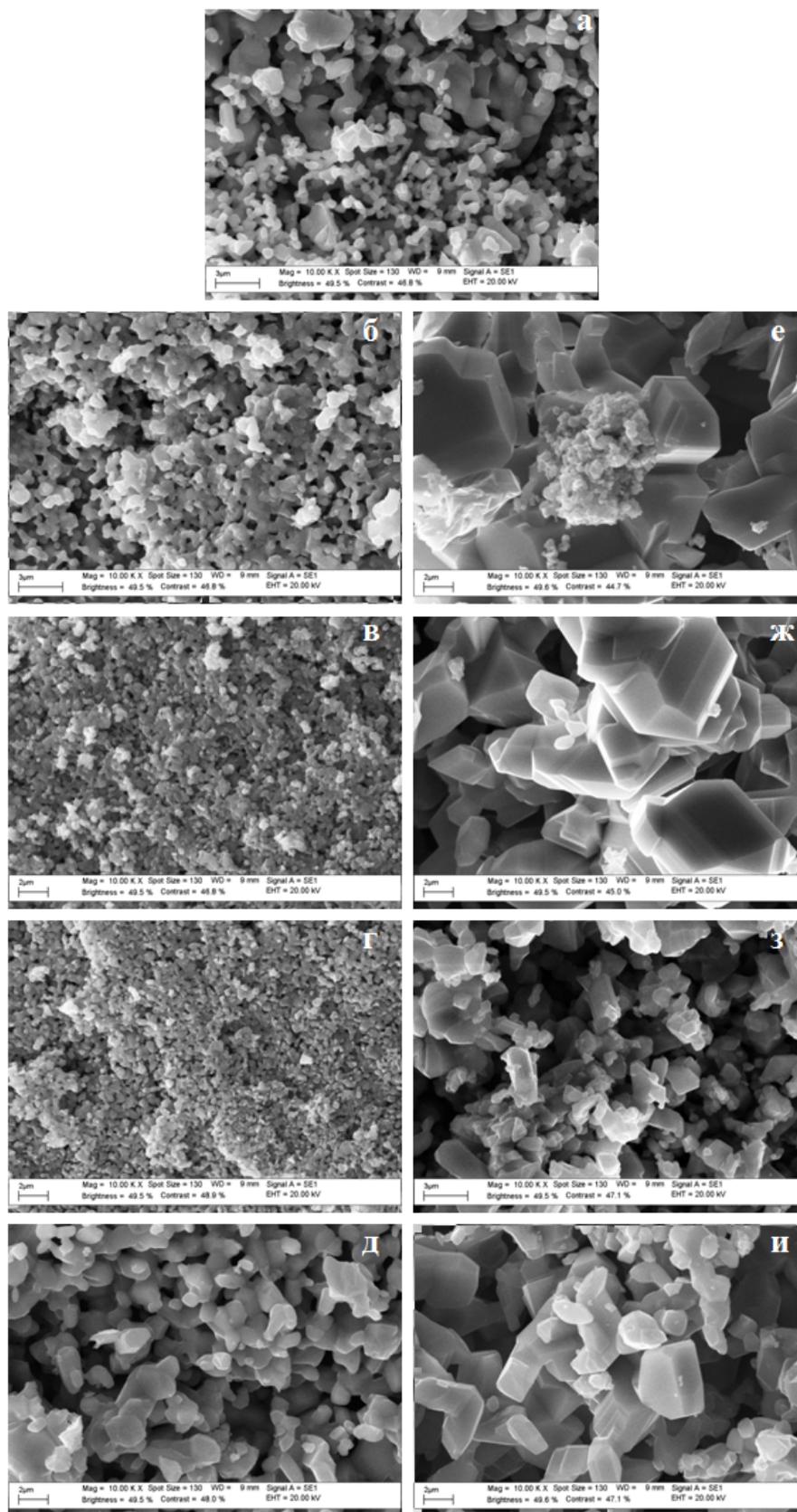


Рис. 22. Микрофотографии порошков рутила, образовавшихся при окислении следующих образцов титана: (а) – монокристалла титана; на границе с металлом: (б) – из литого титана, (в) – из ВТ1-0, (г) – из ВТ1-00, (д) – из иодидного титана; на границе с монокристаллическим TiO_2 : (е) – из литого титана, (ж) – из ВТ1-0, (з) – из ВТ1-00, (и) – из иодидного титана.

ВЫВОДЫ

- 1) Установлено, что при применении подхода ОКТК к окислению объемных образцов титана на обоих участках кинетической кривой окисления (экспоненциальном и прямолинейном) рост оксида происходит одновременно по двум механизмам как за счет транспорта атомов металла на поверхность, так и транспорта атомов кислорода через слой рутила к реакционной поверхности металла. При этом, в обоих случаях, формируется монолитный рутил, имеющий поликристаллическую пористую структуру.
- 2) Установлено, что в процессе роста оксида со стороны металла происходит его текстурирование вдоль кристаллографического направления (101), а полученный рутил обладает рядом свойств, отличающихся от ранее известного рутила.
- 3) Определено, что значения плотности, модулей упругости и сдвига монолитного ОКТК-рутила меньше, чем у рутила, полученного прессованием из порошков, что связано с наличием закрытой пористости.
- 4) Диэлектрическая поляризация ОКТК-рутила в области низких частот (10^2 - 10^6 Гц) аналогична дипольно-ориентационной поляризации в жидких диэлектриках и полимерах. Показано, что этот вид поляризации, совершенно не свойственный кристаллическим веществам с ионной связью, к каким относится рутил, обусловлен тепловым движением слабо связанных ионов кислорода, находящихся в межкристаллитном и межзеренном пространствах структуры ОКТК-рутила.
- 5) Граница между металлом и монолитным рутилом, представляет собой слой порошкообразного рутила, выполняющий в процессе окисления функцию реактора, в котором происходит зародышеобразование и рост кристаллитов. Кинетика роста слоя описывается линейным законом, а структура слоя позволяет судить о глубине протекания реакции.
- 6) Установлено, что рост компактного оксида сопровождается ростом размера зерен порошкообразного слоя, граничащих с монолитным рутилом, от 0,2 до нескольких микрон, в то время как размер зерен части, прилегавшей к металлу, сохраняется постоянным $\sim 0,2$ мкм.
- 7) Показано, что различия в предыстории исходных преформ титана (BT1-0, BT1-00, иодидного, литого и монокристаллического, выращенного по Чохральскому) не оказывают существенного влияния на структуру образующегося монолитного рутила. При этом особо надо отметить, что кинетическая кривая окисления образца монокристаллического титана, в

отличие от других образцов, не достигает линейного этапа на выбранном временном интервале.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИСЕРТАЦИИ

1. Солнцев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Стецовский А.П. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием тонкостенной керамики // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 8. – С. 969–975.
2. Шевцов С.В. Фазовый состав и некоторые физические свойства оксида титана, получаемого с применением подхода окислительного конструирования тонкостенной керамики // Перспективные материалы. – 2008. – Спец. вып. 5 (ноябрь). – С. 380–382.
3. Шевцов С.В., Стецовский А.П., Аладьев Н.А., Шворнева Л.И., Шашкеев К.А., Солнцев К.А. Особенности диэлектрической поляризации рутила, полученного окислительным конструированием тонкостенной керамики // Перспективные материалы. — 2008. — №6. — С. 64 — 69. Библиогр.: с. 69.
4. Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Закономерности формирования структуры С-слоя, образующегося при синтезе рутила в процессах высокотемпературного окисления массивных титановых преформ // Перспективные материалы. — 2010. — №1. — С. 5 — 9
5. Солнцев К.А., Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А. Явление бифуркации в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики при высокотемпературном окислении массивных титановых преформ // Неорганические материалы. — т. 46, — № 2, — 2010, — С. 217-222.
6. Шевцов С.В., Стецовский А.П., Солнцев К.А. Некоторые физические свойства рутила, получаемого по технологии ОКТК // Новые перспективные материалы и технологии их получения НПМ-2007: сб. науч. тр. международной конференции, ВолгГТУ, Волгоград, 2007, с. 87-88.
7. Шевцов С.В., Шворнева Л.И., Стецовский А.П., Солнцев К.А. Состав и структура диоксида титана, полученного методом окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК) // Труды VII Междунар. науч. конф. “Химия твердого тела и современные микро- и

- нанотехнологии” (Кисловодск). Северо-кавказский гос. ун-т, 2007. С. 467–469.
8. Аладьев Н.А., Ферро Д., Стецовский А.П., Шевцов С.В., Солнцев К.А. Электронно-микроскопические исследования структурных превращений на границе Me-RO_2 при окислительном конструировании рутила // XV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (РЭМ – 2007) г.Черноголовка, 4-8 июня 2007 г.
 9. Шевцов С.В. Особенности структуры монокристаллического рутила, полученного окислением (ОКТК) титана различных марок // VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, 17-19 ноября 2009г./ Сборник статей под ред. академика РАН Ю.В. Цветкова и др.-М: Интерконтакт Наука, 2009, 570с
 10. Шевцов С.В., Аладьев Н. А., Шворнева Л.И. Влияние окисления титана с применением подхода ОКТК на диэлектрическую поляризацию образующегося рутила // 13-й Международный, междисциплинарный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах” ОМА-13, Ростов-на-Дону, п. Лоо, 9-15 сентября 2010 г./ Труды симпозиума. Том II. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2010.- 262с
 11. Шевцов С.В. Исследование структуры порошкообразного ОКТК-рутила, образующегося в результате окисления титана при 875 °С // VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 8-11 ноября 2010г./ Сборник статей под ред. академика РАН Ю.В. Цветкова и др.-М: Интерконтакт Наука, 2010, с. 519-520