

WPŁYW WARUNKÓW HYDROTHERMALNEJ KRYSTALIZACJI NA MORFOLOGIĘ ZIAREN TLENKU ITRU

Henryk Tomaszewski, Helena Węglarz

Zbadano wpływ warunków hydrotermalnej krystalizacji żelu wodorotlenku itru na próż i wielkość ziaren tlenku itru. Ustalono, iż istnieje graniczna temperatura krystalizacji, powyżej której powstają wydłużone ziarna tego tlenku. Stwierdzono, iż rodzaj zastosowanego prekursora istotnie wpływa na wielkość tej progowej temperatury. Zaproponowano model mechanizmu hydrotermalnej krystalizacji tlenku itru.

1. WPROWADZENIE

Tlenek itru krystalizuje w odmianie regularnej (grupa przestrzenna $Ia3$ typu Mn_2O_3) stabilnej do punktu topnienia, mającego miejsce w temperaturze 2703 K. Dzięki swej chemicznej stabilności i odporności, w szczególności na środowiska zasadowe, tlenek itru znajduje szerokie zastosowanie, jako materiał na podłoża pracujące w wysokich temperaturach i agresywnych środowiskach, tygłe do topienia aktywnych metali i dysze do odlewania agresywnych stopów magnetycznych (temperatury rzędu 2000 K), składających się z pierwiastków ziem rzadkich i żelaza [1]. Wspomnieć również należy o zastosowaniu tlenku itru jako materiału na tygłe będące źródłem Y_2O_3 w procesie monokrystalizacji ze stopu, wysokotemperaturowych nadprzewodników typu YBCO [2].

Spiekanie czystych, handlowo dostępnych, proszków Y_2O_3 , do wysokich gęstości zachodzi w temperaturach powyżej 2073 K [1]. Stąd szereg prac poświęconych uzyskaniu aktywnych proszków tlenku itru [1,7,8]. Znaczne, bo około 200 stopniowe, obniżenie tej temperatury uzyskano dzięki zastosowaniu mikroproszków Y_2O_3 otrzymanych drogą krystalizacji w warunkach hydrotermalnych [2]. Pierwszy etap tego procesu polegał na strąceniu zasadą amonową żelu uwodnionego tlenku itru i przemyciu go wodą destylowaną. W drugim, przemycie żel, zdyspergowany w wodzie, ogrzewano w autoklawie do wybranej temperatury (473-523 K). Opisany wyżej

sposób otrzymywania mikroproszków w odniesieniu do dwutlenku cyrkonu, był opracowany i wcześniej zbadany przez K.Haberko [3], a następnie rozwinięty i stosowany w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych [4].

W toku prac nad hydrotermalną obróbką żeli wodorotlenku itru okazało się, iż pokrój otrzymywanych ziaren tlenku itru jest zależny od warunków krystalizacji (temperatura i czas). W pewnych warunkach, ziarna zmieniały swój pokrój z izometrycznego na wydłużony, igło- lub pręcikokształtny. Obserwacje związane z badaniem czynników wpływających na kształt i wielkość ziaren tlenku itru, stały się podstawą niniejszej pracy.

2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I PRZEPROWADZENIE BADAŃ

Punktem wyjściowym otrzymywania żelu wodorotlenku itru były dwa równoległe roztwory o stężeniu 0.1 molowym, przygotowane przez rozpuszczenie w wodzie destylowanej azotanu itru o poziomie czystości cz., produkcji ZOCh Lublin i chlorku itru otrzymanego przez rozpuszczenie tlenku itru o czystości 4N w roztworze kwasu solnego o stężeniu 1:1.

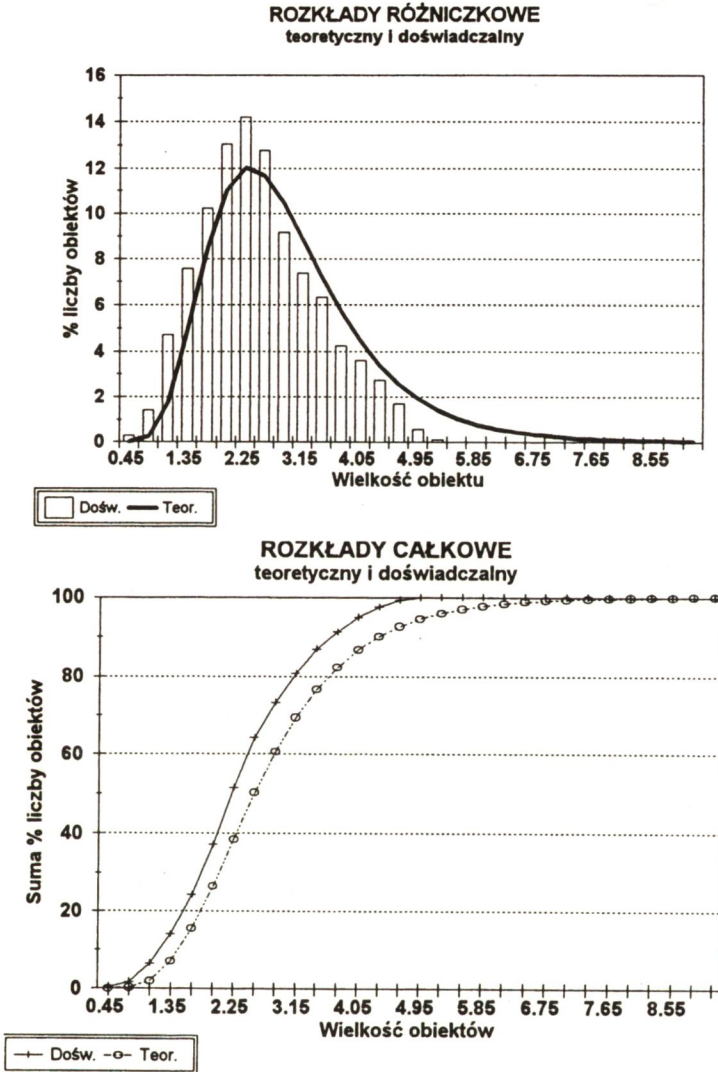
W obu przypadkach, jako czynnik wytrącający, zastosowano zasadę amonową o czystości cz.d.a., produkcji POCh Gliwice. Dla całkowitego przebiegu reakcji strącania, kontrolowano pH roztworu, utrzymując go na poziomie pH=9, czyli znacznego nadmiaru jonów wodorotlenkowych.

Wytrącony żel wodorotlenku itru przemywano wodą destylowaną i dekantowano, aż do uzyskania pH roztworu równego 7.5. Obróbkę hydrotermalną żeli prowadzono przy zastosowaniu autoklawu typu LA-500 produkcji Kombinatu MLW Lipsk w Niemczech.

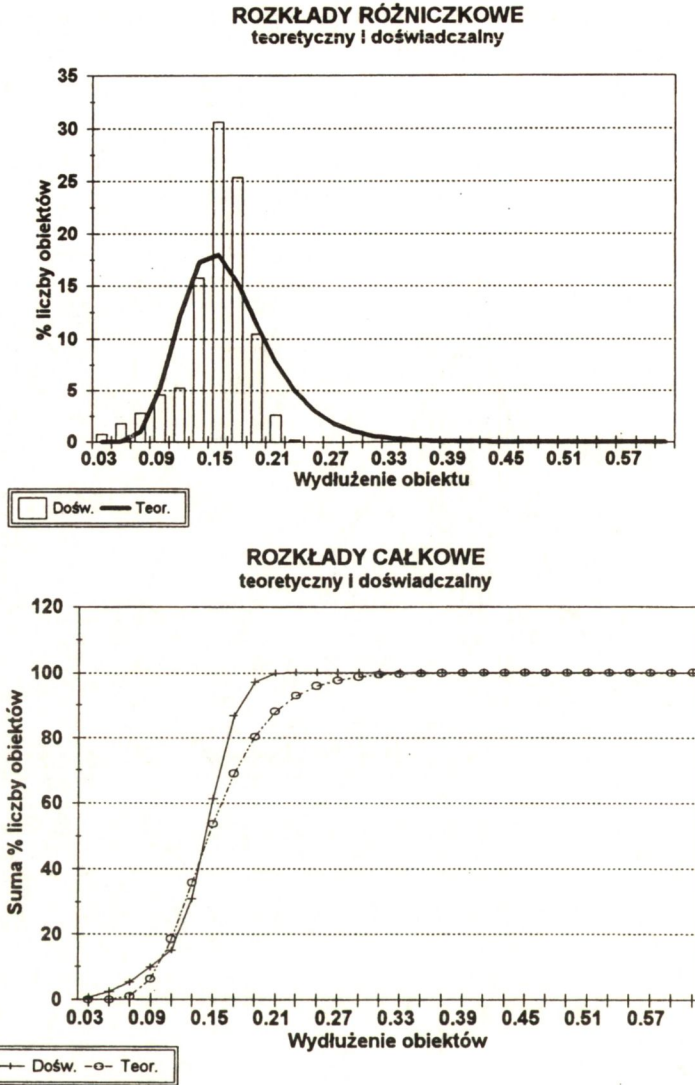
W tym celu, badaną próbkę żelu w ilości około 50 G, w przeliczeniu na tlenek itru, umieszczano w naczyniu teflonowym o pojemności 1500 ml i zalewano wodą destylowaną do stałej objętości 1000 ml, po czym całość umieszczano w komorze autoklawu wypełnionej wodą destylowaną do wysokości 2/3 zanurzonego naczynia teflonowego. Następnie, po uszczelnieniu komory pokrywą, prowadzono ogrzewanie w temperaturach 473, 498 i 523 K, stosując czasy przetrzymywania w temperaturze maksymalnej od 0 do 120 min. Studzenie próbek po procesie krystalizacji każdorazowo przebiegało wraz ze studzeniem autoklawu. Po wystudzeniu otrzymane proszki ponownie kilkakrotnie przemywano wodą destylowaną i suszono w temperaturze 393K.

Obserwacje mikroskopowe tak otrzymanych proszków tlenku itru prowadzono przy zastosowaniu mikroskopu skaningowego OPTON DSM 950. Na podstawie uzyskanych zdjęć mikroskopowych wykonano analizę kształtu i wielkości ziaren metodą komputerową. W przypadku ziaren o wydłużonym kształcie za ich wielkość przyjmowano długość dłuższego boku. Dodatkowo obliczano wydłużenie względne, będące stosunkiem krótszego boku do przekątnej. Warto tu zwrócić uwagę, iż dla

kwadratu wartość ta wynosi 0.7. Wydłużenia względne poniżej tej wartości, wskazywać więc będą na istotne wydłużanie się ziaren. Uzyskane wyniki przedstawiano w postaci rozkładów różniczkowych i całkowych. Przykładowe wykresy przedstawiono na rys. 1 i 2.



Rys. 1. Różniczkowy i całkowity rozkład wielkości ziaren proszku tlenku itru otrzymanego przez hydrotermalną obróbkę w temperaturze 523K (czas przetrzymania 120 minut) żelu wodorotlenku itru z azotanu itru.



Rys. 2. Różniczkowy i całkowity rozkład wydłużenia względnego ziaren proszku tlenku itru otrzymanego przez hydrotermalną obróbkę w temperaturze 523K (czas przetrzymania 120 minut) żelu wodotlenku itru z azotanu itru.

Badane proszki tlenku itru poddano także rentgenowskiej analizie fazowej przy zastosowaniu dyfraktometru DRON 2, a także wykonano analizę DTA (differential thermal analysis - analiza termiczna różnicowa) (RIGAKU DENKI).

3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

3.1. WPŁYW TEMPERATURY OBRÓBKI HYDROTHERMALNEJ

Obserwacje mikroskopowe proszków tlenku itru, otrzymanych przez obróbkę hydrotermalną wodorotlenku w temperaturach 473-523 K przy stałym czasie przetrzymywania, równym 120 minut, wskazują (tabela 1), iż pokrój i wielkość ziaren tlenku itru są wyraźnie zależne, zarówno od temperatury krystalizacji, jak i od rodzaju wyjściowej soli itrowej.

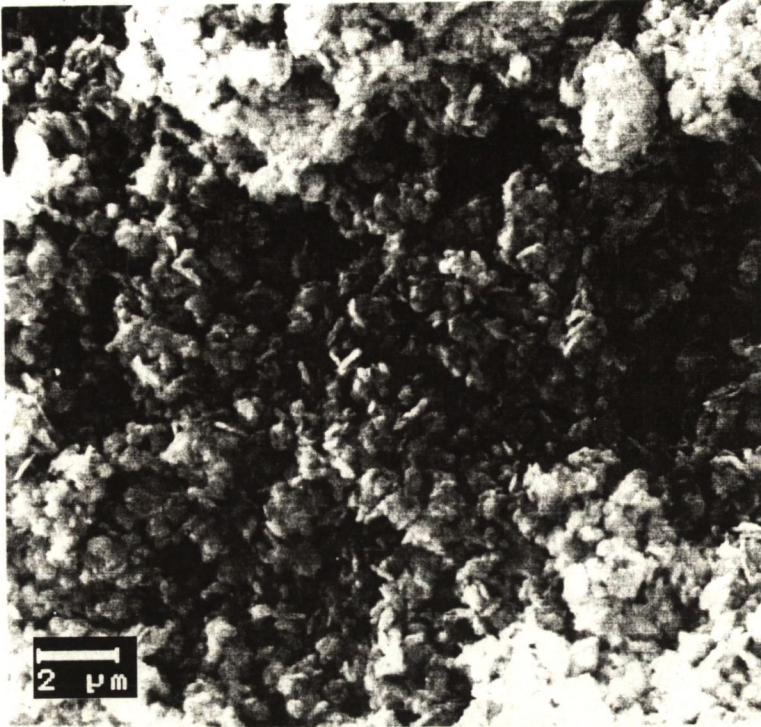
Tabela 1. Wielkość i wydłużenie ziaren tlenku itru w funkcji temperatury krystalizacji (czas krystalizacji stały, równy 120 minut) i typu prekursora.

Temperatura krystalizacji, K	Rodzaj prekursora			
	Chlorek itru		Azotan itru	
	Wielkość ziaren, μm	Wydłużenie względne	Wielkość ziaren, μm	Wydłużenie względne
473	0.81 ± 1.42	0.71 ± 1.10	0.63 ± 1.60	0.69 ± 1.08
498	0.77 ± 1.60	0.65 ± 1.16	10.89 ± 1.32	0.06 ± 1.50
523	3.34 ± 1.47	0.17 ± 1.91	2.3 ± 1.49	0.14 ± 1.34
543	-	-	2.31 ± 1.66	0.38 ± 2.43

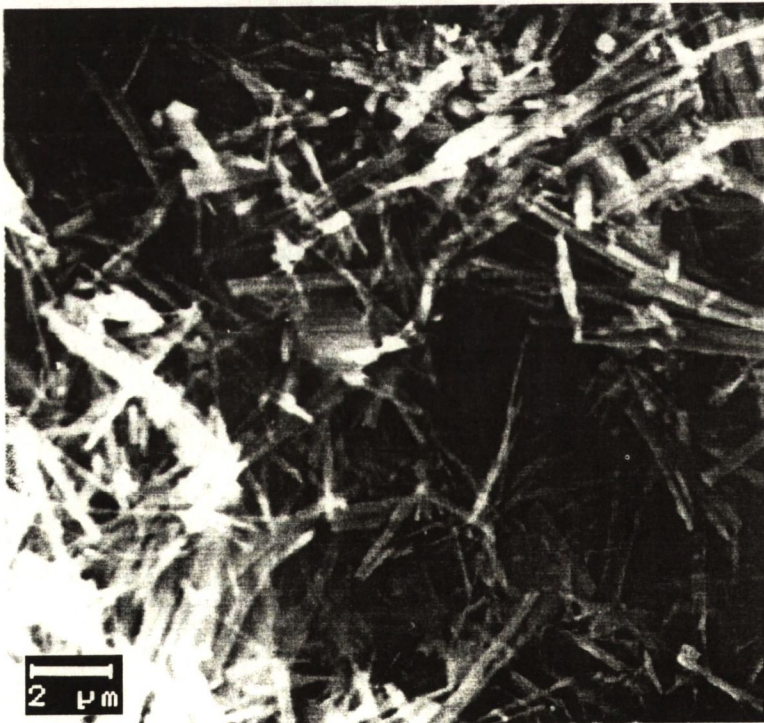
Przedstawione wartości wielkości ziaren i wydłużenia względnego stanowią średnie geometryczne łącznie z odchyleniem geometrycznym.

W przypadku prekursora chlorkowego, ziarna tlenku itru otrzymanego w temperaturze 473 i 498 K charakteryzują się regularnym izometrycznym kształtem i średnią wielkością rzędu 0.6-0.8 μm (patrz rys. 3). Jak widać z rys. 4, podwyższenie temperatury krystalizacji do 523K powoduje wyraźną zmianę pokroju ziaren tlenku, z izometrycznego na igłowy, co potwierdzają wartości wydłużenia względnego (tabela 1).

Istotnie inny wpływ ma temperatura krystalizacji na proszki otrzymane z prekursora azotanowego. Pokrój izometryczny zachowują proszki otrzymane tylko w temperaturze 473 K. Natomiast już w temperaturze 498 K, powstają proszki o wydłużonym pręcikowym kształcie, istotnie dłuższe, aniżeli w przypadku prekursora chlorkowego. Dalsze podniesienie temperatury krystalizacji, do 523 K, zachowuje pręcikowy kształt ziaren, lecz prowadzi do zmniejszenia ich długości i wzrostu wartości wydłużenia względnego.



Rys. 3. Ziarna tlenku itru otrzymanego przez hydrotermalną obróbkę w temperaturze 498 K (czas przetrzymania 120 minut) żelu wodorotlenku itru strącanego z chlorku itru.



Rys. 4. Ziarna tlenku itru otrzymanego przez hydrotermalną obróbkę w temperaturze 523 K (czas przetrzymania 120 minut) żelu wodorotlenku itru strącanego z chlorku itru.

3.2. WPŁYW CZASU OBRÓBKI HYDROTHERMALNEJ

W przypadku proszku tlenku itru otrzymanego z wodorotlenku strącanego z roztworu chlorku, w temperaturze krystalizacji równej 498 K, nie zaobserwowano wpływu czasu krystalizacji na pokrój ziaren, zaś tylko nieznaczny na ich wielkość (tabela 2). Po 15 minutach krystalizacji uzyskane ziarna charakteryzują się pokrojem izometrycznym i wielkością $0.69 \mu\text{m}$, zaś po 120 minutach również izometrycznym pokrojem o wielkości $0.77 \mu\text{m}$. Wartości wydłużenia względnego dla obu proszków potwierdzają ich izometryczny kształt (odpowiednio 0.7 i 0.65).

Tabela 2. Wielkość i wydłużenie ziaren tlenku itru otrzymanego z prekursora chlorkowego, w funkcji czasu i temperatury krystalizacji.

Czas krystalizacji, min	Temperatura krystalizacji, K			
	498		523	
	Wielkość ziaren, μm	Wydłużenie względne	Wielkość ziaren, μm	Wydłużenie względne
15	0.69 ± 1.60	0.69 ± 1.08	1.70 ± 1.78	0.32 ± 2.08
30			2.67 ± 2.00	0.24 ± 2.73
60			3.55 ± 1.51	0.16 ± 1.50
90			3.60 ± 1.59	0.15 ± 1.46
120	0.77 ± 1.57	0.65 ± 1.16	3.72 ± 1.47	0.17 ± 1.91

Przedstawione wartości wielkości ziaren i wydłużenia względnego stanowią średnie geometryczne łącznie z odchyleniem geometrycznym.

Wyraźny wpływ czasu krystalizacji na wielkość i kształt ziaren zaobserwowano natomiast w temperaturze 523K. Dla wszystkich czasów krystalizacji uzyskane ziarna miały wydłużony kształt. Ze wzrostem czasu przetrzymywania, jak widać z tabeli 2, wielkość dłuższego boku ziarna wzrasta od około $1.7 \mu\text{m}$ po 15 minutach, do około $3.7 \mu\text{m}$ po 120 minutach krystalizacji. Wielkość wydłużenia względnego osiąga swoje minimum dla 60 minut krystalizacji, co oznacza największą wartość dłuższego wymiaru ziarna, po czym następuje nieznaczny przyrost wielkości boku krótszego.

Krystalizacja wodorotlenku itru otrzymanego przez strącanie azotanu itru prowadzi, jak wspomniano wcześniej, już w temperaturze 498 K do wydłużonego, pręcikokształtnego pokroju ziaren. Przykładową fotografię takich ziaren przedstawia rys.5. Ze wzrostem czasu przetrzymywania w tej temperaturze ziarna wydłużają się od około $3.3 \mu\text{m}$ po 15 minutach krystalizacji do około $11 \mu\text{m}$ w czasie 120 minut (tabela 3). Długość

ziaren najwyraźniej wzrasta między 60 a 120 minutami krystalizacji.



Rys. 5. Ziarna tlenku żelaza otrzymanego przez hydrotermalną obróbkę w temperaturze 498 K (czas przetrzymania 60 minut) żelu wodorotlenku żelaza strącanego z azotanu żelaza.

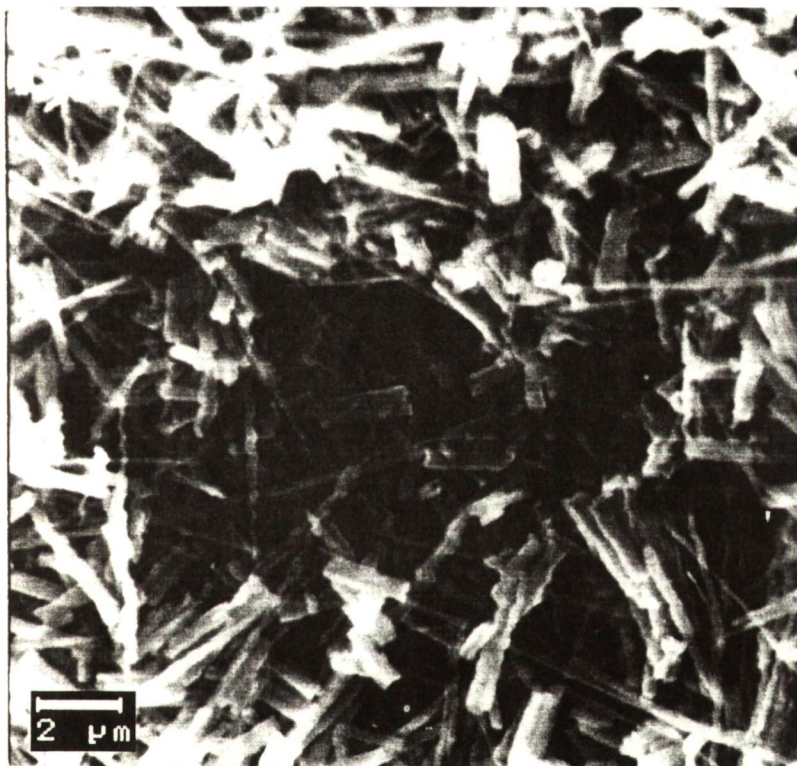
Tabela 3. Wielkość i wydłużenie względne ziaren tlenku żelaza otrzymanego z prekursora azotanowego w funkcji czasu i temperatury krystalizacji.

Czas krystalizacji, min	Temperatura krystalizacji, K			
	498		523	
	Wielkość ziaren, μm	Wydłużenie względne	Wielkość ziaren, μm	Wydłużenie względne
15	3.34 ± 2.29	0.33 ± 2.42	4.14 ± 1.48	0.07 ± 1.82
30	3.07 ± 1.86	0.14 ± 1.42	3.50 ± 1.59	0.14 ± 1.61
60	3.89 ± 1.84	0.14 ± 1.44	3.32 ± 1.55	0.14 ± 1.92
90	5.53 ± 1.92	0.12 ± 1.82	2.92 ± 1.60	0.15 ± 1.64
120	10.89 ± 1.32	0.06 ± 1.50	2.30 ± 1.32	0.14 ± 1.34

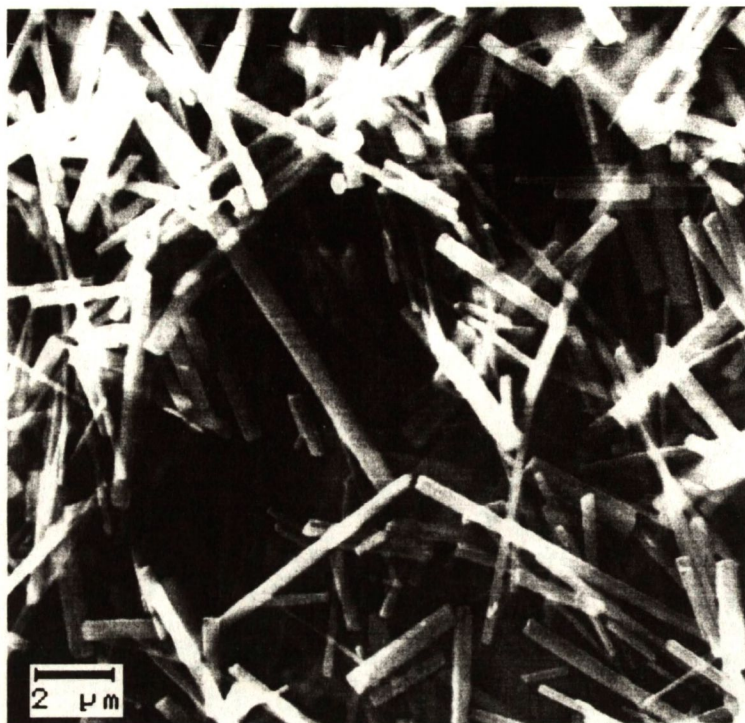
Przedstawione wartości wielkości ziaren i wydłużenia względnego stanowią średnie geometryczne łącznie z odchyleniem geometrycznym.

Odmienne wpływa wydłużenie czasu obróbki hydrotermalnej na długość ziaren otrzymanych w temperaturze 523 K (tabela 3). Długość ziaren zmienia się od około 4 μm po 15 minutach do 2.3 μm po 120 minutach krystalizacji. Natomiast wielkość wydłużenia względnego powyżej 30 minut krystalizacji praktycznie się nie zmienia.

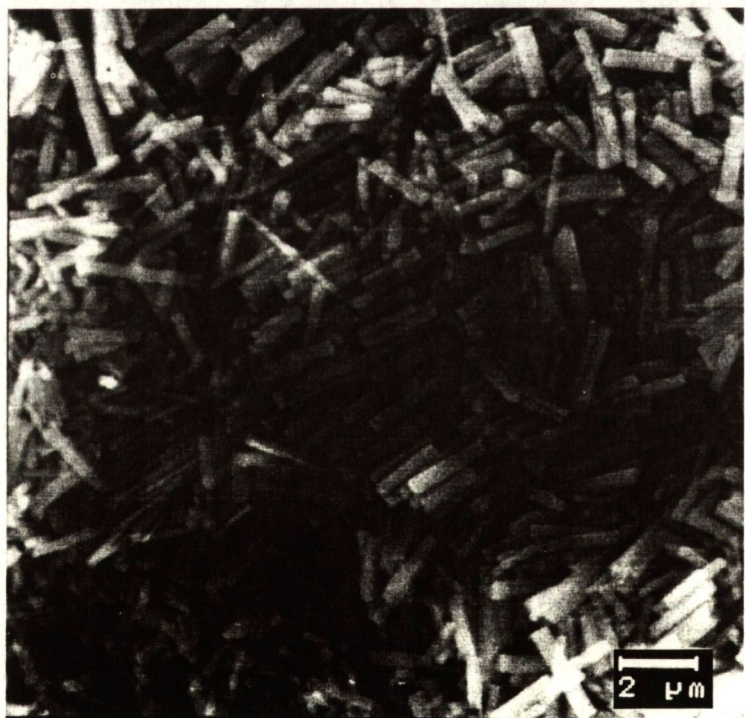
Jak widać z rys.6-8, długie ziarna igło- i pręcikokształtne po 15 minutach, stają się głównie pręcikokształtne po 30 minutach krystalizacji, o coraz bardziej jednorodnej długości, by po 120 minutach, stać się jednolicie długimi pręcikami, jednak istotnie krótszymi, niż na początku tego procesu. Te ostatnie, używając sformułowań potocznych, sprawiają wrażenie równo pociętej "słomianej szezki".



Rys. 6. Ziarna tlenku itru otrzymanego przez hydrotermalną obróbkę w temperaturze 523 K (czas przetrzymania 15 minut) żeluz wodorotlenku itru strącanego z azotanu itru.



Rys. 7. Ziarna tlenku itru otrzymanego przez hydrotermalną obróbkę w temperaturze 523 K (czas przetrzymania 30 minut) żelu wodorotlenku itru strącanego z azotanu itru.



Rys. 8. Ziarna tlenku itru otrzymanego przez hydrotermalną obróbkę w temperaturze 523 K (czas przetrzymania 120 minut) żelu wodorotlenku itru strącanego z azotanu itru.

3.3. ANALIZA TERMICZNA RÓŻNICOWA I RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA PROSZKÓW PO OBRÓBCE HYDROTHERMALNEJ

Analiza DTA i TG (thermogravimetric - termogravimetria) proszków tlenku itru po obróbce hydrotermalnej wykazuje znaczne ubytki masy w temperaturach 703-763 K, które za pomocą RTG (radioisotope thermoelectric generator - generator radioizotopowy z przetwornikiem termoelektrycznym) zidentyfikowano jako rozkład resztkowych ilości wodorotlenku itru. Doświadczalnie ustalono, iż wygrzewanie w temperaturze 1373 K daje stabilne proszki tlenku itru, zachowujące wyjściowy, izometryczny, czy też wydłużony pokrój ziaren.

3.4. MECHANIZM HYDROTHERMALNEJ KRYSZALIZACJI TLENKU ITRU

Na podstawie obserwacji dokonanych w trakcie badań nad krystalizacją tlenku itru można zaproponować jakościowy model zachodzenia tego procesu.

Pierwszym etapem krystalizacji żelu wodorotlenku itru jest zawsze powstawanie izometrycznych ziaren tlenku itru, co obserwuje się w temperaturze 473 K i niższych, bez względu na czas krystalizacji i rodzaj prekursora. Zmiany wielkości ziaren tlenku w funkcji czasu krystalizacji, bez zmiany ich kształtu, wskazywać mogą na klasyczny mechanizm rozpuszczania się najmniejszych ziaren i sprzężone z tym wytrącanie się rozpuszczonej substancji na ziarnach większych. W miarę wzrostu temperatury krystalizacji do 498K w przypadku prekursora azotanowego i 523 K w przypadku prekursora chlorkowego, obserwuje się powstawanie wydłużonych ziaren tlenku itru. Powstawanie wydłużonych form, za Nishizawą [5] i Bućko [6], można przypisać spontanicznemu łączeniu się izometrycznych ziaren tlenku w wyniku uprzednio powstałych kontaktów fazowych pomiędzy sąsiadującymi izometrycznymi cząstkami. Jedynym możliwym mechanizmem rozbudowywania tego typu kontaktów staje się ponownie rozpuszczanie i wytrącanie. Trudnym do przyjęcia wydaje się pogląd, przyjmujący istnienie tylko jednego mechanizmu krystalizacji (rozpuszczania i wytrącania), z racji braku uprzywilejowanego kierunku w układzie, w którym krystalizuje Y_2O_3 , a jest nim układ regularny.

Rodzaj zastosowanego prekursora, jak się wydaje, wpływa zarówno na szybkość wytwarzania się kontaktów między izometrycznymi ziarnami, prowadzących do powstawania wydłużonych form, jak i na kinetykę rozpuszczania i krystalizacji (tworzenie się kompleksów aktywnych). Ten drugi mechanizm wyraźnie widać z porównania wielkości ziaren dla tej samej temperatury krystalizacji, równej 523K. Graniczna temperatura, w której pojawiają się wydłużone formy tlenku itru, w przypadku prekursora azotanowego wydaje się być o 25 K niższa, niż dla prekursora chlorkowego. Różnice wywołane przez rodzaj prekursora pozostają jednak trudne do pełnego wyjaśnienia.

Podsumowując powyższe można stwierdzić, że w trakcie obróbki hydrotermalnej

bezpostaciowego żelu wodorotlenku itru mogą zaistnieć dwa różne procesy wzrostu ziaren tlenku itru: rozpuszczanie się ziaren mniejszych w połączeniu z krystalizacją ziaren większych i koalescencją.

4. WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych prac, zaobserwowano istotny wpływ temperatury i czasu obróbki hydrotermalnej żelu wodorotlenku itru, zarówno na kinetykę wzrostu ziaren tlenku itru, jak i na pokrój tych ziaren. Zaproponowany model hydrotermalnego wzrostu ziaren tlenku przyjmuje obecność mechanizmu rozpuszczania i krystalizacji oraz koalescencji ziaren prowadzącej do powstawania wydłużonych form. Zaobserwowano również wyraźny wpływ typu prekursora na wielkość temperatury krystalizacji, w której pojawiają się igło lub pręcikokształtne ziarna tlenku. Różnica ta zdaje się wynosić 25 K. Ostatnie obserwacje pozostają trudne do jednoznacznego wyjaśnienia i wymagają dalszych prac.

5. PODZIĘKOWANIE

Autorzy dziękują pani mgr Marcie Pawłowskiej za wykonanie badań mikroskopowych i panu mgr. Andrzejowi Gładkiemu za wykonanie pomiarów wielkości i kształtu ziaren Y_2O_3 .

BIBLIOGRAFIA

- [1] Micheli A.L., Dungan D.F., Mantese J.V.: High-density yttria for practical ceramic applications. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 75, 1992, 3, 709-711
- [2] Węglarz H., Tomaszewski H.: Opracowanie ceramiki na bazie Y_2O_3 o wysokiej gęstości i obniżonej temperaturze spiekania. Raport ITME, 1993
- [3] Haberko K.: Preparatyka i właściwości mikroproszków dwutlenku cyrkonu. Zeszyty Naukowe AGH nr 931, Seria Ceramika z.47, Kraków 1983
- [4] Tomaszewski H.: Odporna na pękanie ceramika korundowa. Zeszyty Naukowe AGH nr.1372, Seria Ceramika z.59, Kraków 1990
- [5] Nishizawa H., Yamasaki N., Matsuoka K., Mitsushio M.: Crystallization and transformation of zirconia under hydrothermal conditions. *J.Amer.Ceram.Soc.*, 65, 1982, 7, 343- 346
- [6] Bućko M.: Mikrostruktura spieków Al_2O_3 - ZrO_2 a ich właściwości mechaniczne. Rozprawa doktorska, AGH, Kraków 1993

- [7] Ciftcioglu M., Akinc M., Burkhardt L.: Effect of agglomerate strength on sintered density for yttria powders containing agglomerates of monosize spheres. J.Amer.Ceram.Soc., 70, 1987, 11, C329-C334
- [8] Hours Th., Berger P., Charpin J., Larbot A., Guizard Ch., Cot L.: Preparation and characterization of yttrium oxide by a sol-gel process. Amer.Ceramic Bull., 71, 1992, 2, 200- 202

SUMMARY

EFFECT OF HYDROTHERMAL CRYSTALLIZATION CONDITIONS ON MORPHOLOGY OF YTTRIA GRAINS

The effect of crystallization conditions on the shape and size of yttria grains was studied. It was found, that there is a critical crystallization temperature, above which extended yttria grains appear. This critical temperature is dependent on the type of used precursor. The model mechanism of hydrothermal crystallization of yttria has been proposed.

СОДЕРЖАНИЕ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ ЗЁРЕН ОКСИДА ИТТРИЯ

Исследовано влияние условий гидротермальной обработки гидроксида иттрия на форму и размер зёрен оксида иттрия.

Установлено, что существует критическая температура кристаллизации около которой возникают удлинённые зёрна оксида. Потверждено, что критическая температура зависит от типа прекурсора.

Предложена модель механизма гидротермальной кристаллизации оксида иттрия.