

Badanie możliwości otrzymywania monokryształów tlenków żelaza i niklu metodą transportu materiału w łuku elektrycznym prądu stałego *

W związku z rozwojem procesów przekształcania różnych rodzajów energii na energię elektryczną, dalszym rozwojem techniki jądrowej, elektroniki, techniki obliczeniowej itd., tzn. wszędzie tam, gdzie wykorzystuje się trudnotopliwość i odporność chemiczną tlenków w powiązaniu z specyficznymi fizyko-chemicznymi i elektrooptycznymi właściwościami, wzrasta ogromnie w ostatnich latach znaczenie monokryształów tlenkowych. Jednakże większość właściwości tlenków trudnotopliwych została zbadana w sposób niedostateczny. Wobec tego, że ich wyznaczanie przeprowadza się głównie na próbkach polikrystalicznych o różnej porowatości, stanowi to znaczne utrudnienie badań.

Jedno z podstawowych zadań współczesnej mikrometalurgii stanowi zatem doskonale nie znanych i poszukiwanie nowych metod otrzymywania monokryształów substancji trudnotopliwych, a w szczególności tlenków prostych i złożonych.

Monokryształy związków trudnotopliwych, w tym także monokryształy tlenków, otrzymuje się obecnie przede wszystkim metodami beztyglowej katalizacji ze stopionej fazy ciekłej /topienie strefowe, metoda Vermeila/. Zalety tych metod są ewidentne, ale równocześnie posiadają one szereg istotnych wad, z których najważniejsze, to skomplikowana konstrukcja i wysoki koszt stosowanej aparatury [1]. Zastosowanie metody Vermeila do otrzymywania monokryształów tlenków metali przejściowych jest wskutek złożonej regulacji atmosfery ochronnej związane z licznymi trudnościami [2,3], i dlatego przy wytwarzaniu monokryształów tlenków i ferrytów musimy ograniczać się do przestarzałych i mało efektywnych sposobów hodowania.

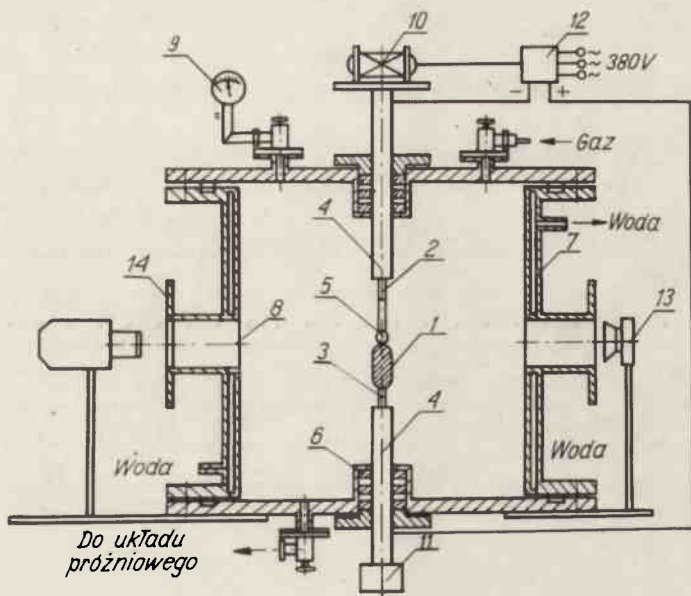
W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad prawidłowościami otrzymywania monokryształów tlenków żelaza i niklu metodą transportu materiału w łuku elektrycznym prądu stałego [4,5]. Istota metody polega na tym, że od momentu utworzenia się łuku elektrycznego prądu stałego między dwiema pionowymi elektrodami, materiał ka-

* Praca przygotowana na Konferencję Naukową nt. "Otrzymywanie i własności fizyczne związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych" /Cetuń. 7-9.X.1975 r./

tody jest przez szczelinę przenoszony do stopionej strefy na anodzie, zasilając ją i stale przemieszczając front krystalizacji w kierunku od źródła ciepła / tzn. łuku /. Na granicy rozdziła ciec - faza stała następuje obniżenie temperatury, w wyniku czego następuje krystalizacja.

Omawiany sposób otrzymywania monokryształów, niezależnie od prostoty technologii, odznacza się jeszcze i tą zaletą, iż łuk elektryczny jest równocześnie wykorzystywany do uzyskania wysokiej temperatury i transportu substancji. Metodę tę można zatem z powodzeniem stosować do otrzymywania monokryształów materiałów trudno-
topliwych. Jeśli dodatkowo uwzględnimy tę okoliczność, że proces nie wymaga użycia tygla, stanowiącego źródło zanieczyszczenia wsadu przy wysokich temperaturach, to metodę należy uważać za perspektywiczną i obiecującą.

Eksperymenty przeprowadzano na urządzeniach przedstawionych schematycznie na rys. 1.



Rys. 1. Urządzenie do otrzymywania monokryształów tlenków trudno-
topliwych

- 1 - rosnący kryształ, 2 - używana elektroda /katoda/, 3 - podłoże /anoda/, 4 - uchwyt elektrody, 5 - obszar wyładowania łukowego, 6 - uszczelnienia, 7 - reaktor, 8 - okienko obserwacyjne, 9 - manometr, 10 - silnik rewersyjny, 11 - układ regulacji ręcznej, 12 - układ automatycznego sterowania, 13 - zestaw do fotografowania, 14 - układ optyczny

Doskonałość strukturalna otrzymywanego monokryształu zależy, jak wiadomo, w dużym stopniu od fluktuacji temperatury w procesie krystalizacji [1]. Osiągnięcie stabilnego reżimu cieplnego w łuku elektrycznym komplikuje się ze względu na wysoką temperaturę i niemożność dokładnej jej kontroli.

W naszym przypadku stałość temperatury łuku uzyskiwano przez stabilizację jego mocy, co osiągnięto przy pomocy układu niezależnej automatycznej stabilizacji natężenia prądu i napięcia. Układ ten zapewnia ustalenie w łuku prądu od 1 do 50 A / $\pm 1\%$ / oraz napięcie łuku z dokładnością ± 7 mV; odpowiada to stałości szczeliny między elektrodami ± 2 μm .

Reaktorem jest w naszym przypadku cylindryczna, chłodzona wodą, komora, wykonana ze stali nierdzewnej. Taka konstrukcja umożliwia prowadzenie procesu wzrostu przy różnych ciśnieniach gazu ochronnego, co z kolei pozwala na regulację stechiometrii rosnącego kryształu. Dwa chłodzone wodą uchwyty elektrod - jeden od układu regulacji ręcznej i drugi od silnika rewersyjnego, który jest połączony z układem automatycznego sterowania - wprowadzono do komory przy pomocy uszczelnienia Wilsona; wewnątrz komory zainstalowano piec oporowy, który można w razie potrzeby nasunąć na elektrody, aby dokonać ich wstępnego rozgrzewu. Reaktor posiada dwa okienka obserwacyjne; jedno z nich jest niezbędne przy ustalaniu pożądanej szczeliny między elektrodami, obserwacji technologicznego procesu wzrostu kryształu i kontroli układu automatyki, drugie - dla fotografowania procesu.

Do wykonania elektrod należy używać materiału o dostatecznie wysokiej wytrzymałości, tak aby mogły wytrzymać naprężenia mechaniczne i termiczne, powstające zarówno przy zapłonie łuku, jak i jego dalszym paleniu się. Poza tym, dla zapewnienia przepływu prądu elektrycznego, materiał elektrodowy powinien posiadać możliwie niski opór elektryczny.

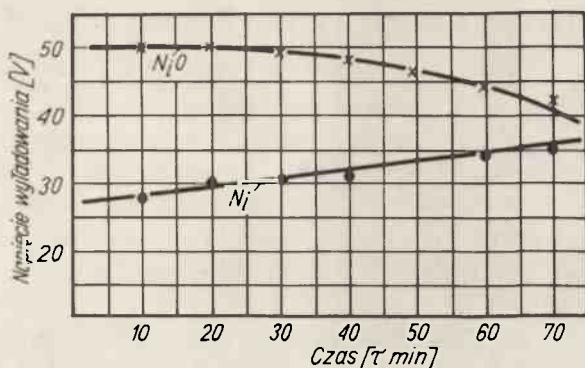
Kolejność operacji przy przeprowadzeniu badań przedstawia się następująco: elektrody wyjściowe montuje się w uchwytach i umieszcza w reaktorze; następnie wytwarza się w nim niezbędne ciśnienie gazu ochronnego, za pomocą układu regulacji ręcznej zapala się łuk i ustala pożądaną szczelinę między elektrodami. Po utworzeniu się na końcach elektrod stopionych półkolistych "czapeczek", szczelinę korygowano za pomocą silnika elektrycznego, włączano układ automatycznej regulacji napięcia i natężenia prądu i uzyskiwano wzrost monokryształu.

Ze względu na dodatnie wartości swobodnej energii Gibbsa w tworzeniu azotków żelaza i niklu, doświadczenia nad otrzymywaniem monokryształów przeprowadzono w powietrzu /przy nie uszczelnionym reaktorze/.

W charakterze elektrod wyjściowych /katod/ stosowano sprasowane uprzednio i spieczone pręty z proszku NiO /czystość klasy "cz"/ oraz elektrody metalowe /Fe-armco, Ni elektrolityczny, przetapiany w próżni/.

We wszystkich przypadkach, z wyjątkiem doświadczeń specjalnych, anodami były elektrody metalowe.

Dla uzyskania dobrego kontaktu elektrycznego, gdy korzystano z katody NiO, miejsce styku jej z uchwytem pokrywano cienką warstwą srebra.



Rys. 2. Czasowa zależność napięcia łuku podczas hodowania monokryształów NiO

Ze względu na to, że tlenek niklu posiada wysoką oporność elektryczną, w miarę narastania kryształu obserwujemy zmianę oporu elektrycznego, a zatem i szczeliny między elektrodami.

Dlatego też, dla zachowania stałości temperatury, konieczne jest okresowe korygowanie szczeliny. Na rysunku 2 pokazano zmianę napięcia w funkcji czasu przy stałej szczelinie, dla przypadku katod wykonywanych z metalicznego niklu i tlenku niklu. W czasie wzrostu monokryształu Fe_3O_4 wspomniane zjawisko nie występowało.

Dla uzyskania wzrostu kryształu pierwszorzędne znaczenie posiada geometria tworzących się na elektrodach faz ciekłych. Z uwagi na to, że przy danej szczelinie wydzielane ciepło jest proporcjonalne do prądu, w miarę zwiększenia tego ostatniego zmienia się kształt faz ciekłych na końcach elektrod.

Przy określonych prądach ciecz przyjmuje ściśle półkolisty kształt. W takich warunkach wzrost łuk stabilizuje się i w wyniku krystalizacji na anodzie tworzy się monokrystaliczna warstwa.

Ilustrację wyżej omówionego zjawiska stanowi rys. 3, wykonany w trakcie otrzymywania monokryształu Fe_3O_4 . Wynika z niego, że przy natężeniu prądu wynoszącym 8 A /rys. 3a/ faza ciekła na katodzie nie występuje /łuk jest w tym przypadku niestabilny/. Oprócz tego nie zaobserwowano transportu materiału z jednej elektrody na drugą i, co za tym idzie, wzrostu monokryształu. Przy natężeniu prądu wynoszącym 16 A /rys. 3b/ faza ciekła na katodzie przybiera takie rozmiary, że siły napięcia powierzchniowego nie utrzymują jej i zaczyna się kropłowy transport materiału. Zjawisko to pociąga za sobą niepożądane szybki i nierównomierny transport materiału do stopionej strefy anody oraz naruszenie stabilnej równowagi cieplnej na granicy

ciecz - faza stała; wzrost monokryształu zostaje w ten sposób zakłócony. Przy wszy-
stkich pośrednich wartościach natężenia prądu obserwuje się łuk stabilny /rys. 3b i
3c/i w wyniku krystalizacji strefy stopionej, na anodzie rośnie monokryształ /średnica
katody we wszystkich przypadkach wynosiła 10 mm/.

Dla umożliwienia wzrostu monokryształu decydującym czynnikiem jest zatem obec-
ność na końcach elektrod stref stopionych o określonym kształcie, co zapewnia loka-
lizację łuku i jego stabilność.

Na specjalną uwagę zasługuje wzrost monokryształu tlenku niklu przy wykorzystaniu
metalicznego niklu w charakterze katody. W odróżnieniu od wszystkich pozostałych
przypadków, w trakcie procesu obserwuje się tutaj zmiany ilości i kształtu cieczy na
katodzie - początkowo tworzy się kropka o dużych rozmiarach, która po upływie
pewnego czasu ostro zmniejsza swą objętość, stopniowo redukuje się i całkowicie znika.
Takie okresowe zjawisko obserwujemy w trakcie całego procesu.

W rezultacie tego zjawiska dochodzi do izotermicznego zakłócenia pola krystaliza-
cji, wskutek czego następuje krystalizacja ciała stałego, złożonego z wielkiej ilości
monokrysztalicznych bloków o różnych orientacjach.

Zostało dowiedzione eksperymentalnie, że przy stałej szczelinie między elektrodami
średnica rosnącego kryształu Fe_3O_4 jest funkcją natężenia prądu. Znając wielkość
prądu roboczego można zatem dobrać uprzednio optymalną średnicę podłoża - anody,
po czym, zmieniając na niej ilość i kształt cieczy, zlokalizować źródło ciepła i usta-
bilizować reżim pracy łuku.

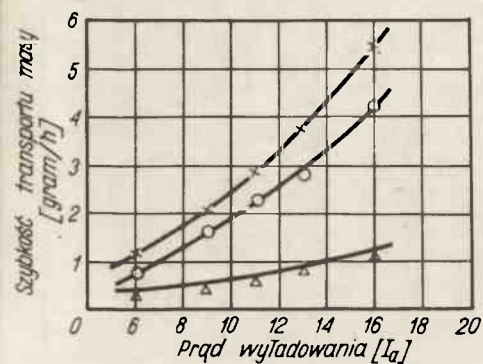
Jak wynika z uzyskanych rezultatów, w miarę jak zwiększa się natężenie prądu
dla wszystkich badanych szczelin między elektrodami, ubytek wagi katody następuje
szybciej, niż wzrastanie wagi anody; następują wówczas znaczne straty materiału.
Jeszcze wyraźniej widać tę prawidłowość przy większych szczelinach między elektro-
dami.

Przy stałych wartościach natężenia prądu szybkość ubytku wagi katody zmniejsza
się w miarę wzrostu szczeliny między elektrodami, przy czym dla każdej konkretnej
wartości natężenia prądu charakter tej zależności zmienia się od liniowego /przy ma-
łych wartościach natężenia prądu/ do krzywoliniowego. Taką prawidłowość obserwuje
się również w zależności przyrostu wagi na anodzie od wielkości szczeliny. We wszy-
stkich przypadkach straty materiału rosną ze zwiększaniem się szczeliny między elektro-
dami.

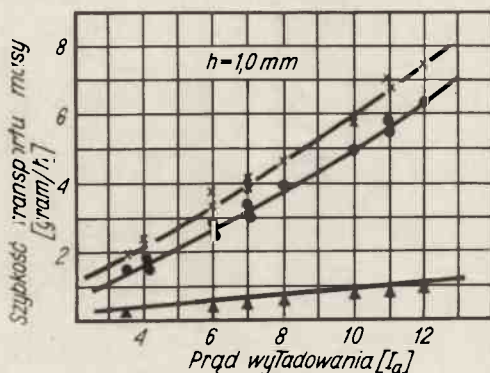
Analogiczną zależność wzrostu monokryształu obserwujemy też i dla NiO , z tą
jednakże różnicą, że przy niskich wartościach natężenia prądu /3-8 A/ zaznacza
się pewna tendencja do zwiększenia ubytku wagi katody.

Przedstawione wyżej dane dla jednego z parametrów wzrostu kryształów Fe_3O_4 i NiO
zostały zilustrowane na rys. 4-9. Jak z nich wynika, przy danym natężeniu prądu
za optymalny dla wzrostu kryształu Fe_3O_4 należy uważać stosunek D_{katody} do $D_{anody} =$
 $= 0,6 = const.$ Gdy $\frac{D_{katody}}{D_{anody}} > 0,6$ - faza ciekła na katodzie nie występuje

natomiast wówczas, gdy $D_{\text{katody}}/D_{\text{anody}} < 0,6$ - obserwuje się kroplowe przenoszenie materiału. Monokryształy Fe_3O_4 i NiO otrzymywano odpowiednio przy parametrach: $l = 8-16 \text{ A}$; $h = 1-2,5 \text{ mm}$ oraz $l = 3-10 \text{ A}$; $h = 0,5-2 \text{ mm}$.



Rys. 4. Zależność szybkości transportu masy od natężenia prądu łuku podczas wzrostu monokryształu Fe_3O_4 / $h = 1 \text{ mm}$ /



Rys. 5. Zależność szybkości transportu masy od natężenia prądu łuku podczas wzrostu monokryształu NiO /katoda Ni /

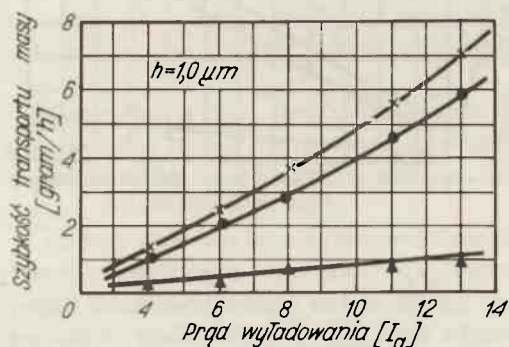
Na drodze eksperymentalnej dowiedziono, że zmiana parametrów wzrostu /natężenie prądu, szczelina między elektrodami, ciśnienie tlenu w układzie/ nie wpływa na skład fazowy otrzymanego monokryształu tlenku. Za pomocą rentgenostrukturalnej i chemicznej analizy ustalono skład otrzymanych produktów, który odzwierciedla stechiometrię Fe_3O_4 i NiO .

Przy otrzymywaniu kryształów syntetycznego magnetytu jego powierzchnia we wszystkich przypadkach była pokryta warstwą $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ o określonej grubości /grubość zależy od natężenia prądu/, którą łatwo oddzielić od zasadniczego produktu. Powstawanie wymienionej fazy jest przypuszczalnie uwarunkowane utlenieniem zestawionego produktu anodowego w procesie jego stygnięcia.

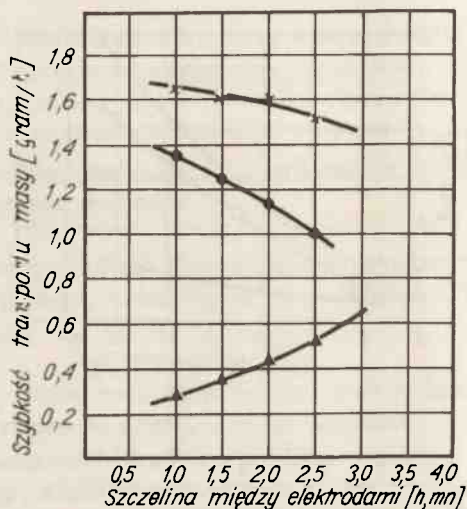
Wzrost monokryształu przy dolnym położeniu anody zaobserwowano dla wszystkich, stosowanych w omówionych doświadczeniach wartości natężenia prądu i szczeliny między elektrodami.

Kiedy anoda znajduje się nad katodą, otrzymanie monokryształu jest możliwe tylko przy określonych wartościach natężenia prądu i geometrii elektrod /np. dla Fe_3O_4 $l = 5 \text{ A}$, $D_{\text{an}} = 8 \text{ mm}$, $D_{\text{kat}} = 5 \text{ mm}$ /.

Podczas badań procesu stosowano również zarodzie. W tym przypadku, z powodu małych rozmiarów kryształów, ich wzrost rozpoczynano przy niskich wartościach natężenia prądu, powiększając go w procesie hodowania. Stosowana przy tym stożkowa katoda zapewniała obecność fazy ciekłej w trakcie całego procesu.



Rys. 6. Zależność szybkości transportu masy od natężenia prądu łuku podczas wzrostu monokryształu NiO /katoda NiO/



Rys. 7. Zależność szybkości transportu masy od szczeliny między elektrodami podczas wzrostu monokryształów Fe_3O_4
/I = const = 8 A/

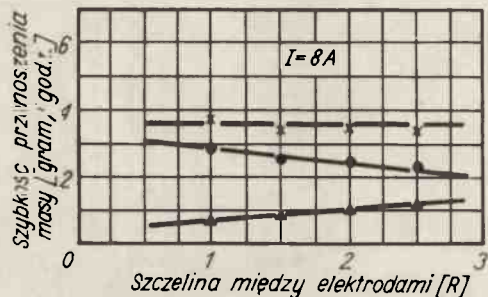
Na rysunku 10 przedstawiono rezultaty doświadczeń nad wpływem ciśnienia tlenu na szybkość wzrostu monokryształu Fe_3O_4 . W miarę wzrostu ciśnienia do wielkości $PO_2 = 0,4$ atm daje się zauważyć zwiększenie wzrostu monokryształu. Dalsze podnoszenie ciśnienia nie zwiększa jednak szybkości wzrostu; pozostaje ona w tym przypadku stała. Niezależnie od PO_2 skład otrzymanego produktu był we wszystkich przypadkach identyczny.

W tabeli 1 podano wyniki chemicznych i rentgenograficznych analiz otrzymanych produktów i zahartowanych próbek faz ciekłych na końcach elektrod /katoda, anoda/.

Uzyskane wyniki potwierdzają fakt częściowego rozkładu stopionego tlenku niklu przy stosowanych temperaturach wzrostu monokryształu [6]; zarówno na katodzie, jak i na anodzie widać wówczas niewielki nadmiar niklu w porównaniu ze stechiometrycznym składem tlenku /obecność na rentgenogramach niklu wraz z liniami NiO wiąże



Rys. 8. Zależność szybkości transportu masy od szczeliny między elektrodami podczas wzrostu monokryształów NiO /ka- toda Ni; $I = \text{const} = 8 \text{ A}$ /



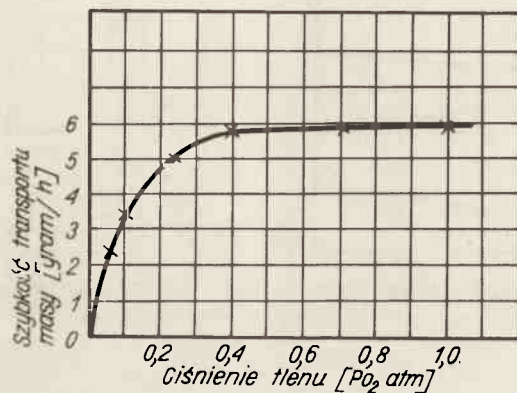
Rys. 9. Zależność szybkości transportu masy od szczeliny między elektrodami podczas wzrostu monokryształów NiO /ka- toda NiO; $I = \text{const} = 8 \text{ A}$ /

się z wydzieleniem fazy metalicznej podczas hartowania fazy ciekłej, gdyż w stałym NiO nie występują fazy o zmiennym składzie/.

Z istnieniem niestechiometrycznej fazy ciekłej oraz zmianą jej składu przy zastosowaniu w charakterze elektrod metalicznego niklu wiąże się, oczywiście, i specyfika przebiegu procesu. Zaobserwowane zjawisko okresowej ostrej zmiany kropli zachodzi widocznie wówczas, gdy przy danej wyjściowej mocy rozruchu zapewnia się wytworzenie na katodzie pierwotnej fazy ciekłej, w której przeważa w znacznym stopniu nikiel /w porównaniu ze stechiometrycznym składem NiO/. Jednakże w trakcie procesu ciecz dodatkowo utlenia się do składu, odpowiadającego równowagowemu składowi tlenu częściowo zdysocjowanego w temperaturze procesu. Dochodzi wówczas do podwyższenia temperatury krystalizacji cieczy; początkowo podawana moc okazuje się przy tym niewystarczająca dla podtrzymania fazy ciekłej o wyjściowej geometrii: kropla ściąga się i zmniejsza swą objętość. W związku z przechodzeniem materiału katody na anodę cieczy ubywa, a opisane zjawisko powtarza się.

Przy otrzymywaniu monokryształów Fe_3O_4 wyniki rentgenograficznych analiz faz ciekłych /Tab. I/ nie odzwierciedlają, oczywiście, rzeczywistego obrazu. Zgodnie z obliczeniami termodynamicznymi, przy stosowanych w doświadczeniach temperaturach, fazy ciekłe powinny składać się z FeO; zaobserwowana niezgodność wynika prawdopodobnie z wtórnych procesów utleniania, które zachodzą w czasie przygotowania próbek dla analiz rentgenograficznych. Należy zatem przypuszczać, że, podobnie jak to ma miejsce w przypadku NiO, skład otrzymywanego monokryształu Fe_3O_4 jest uwarunkowany dotlenianiem ciekłego FeO w trakcie krystalizacji.

Na rysunkach 11 i 12 pokazano lauegramy otrzymanych monokryształów Fe_3O_4 i NiO .

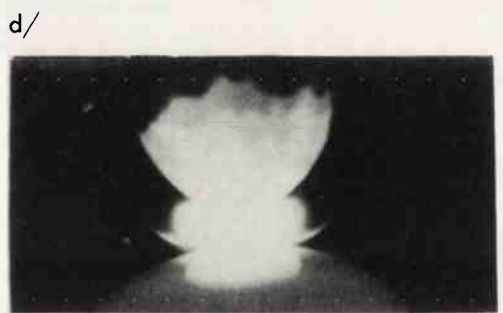
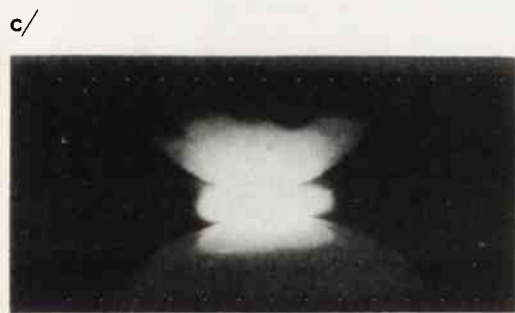
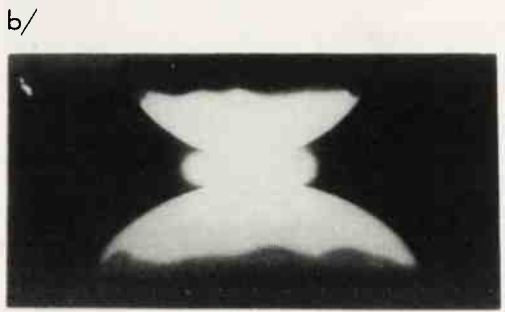
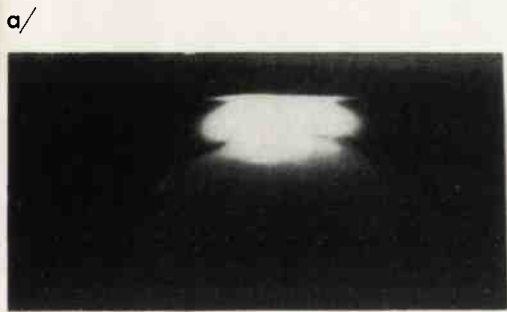


Rys. 10. Zależność szybkości transportu masy od ciśnienia tlenu w układzie podczas wzrostu monokryształów Fe_3O_4

Tabela 1

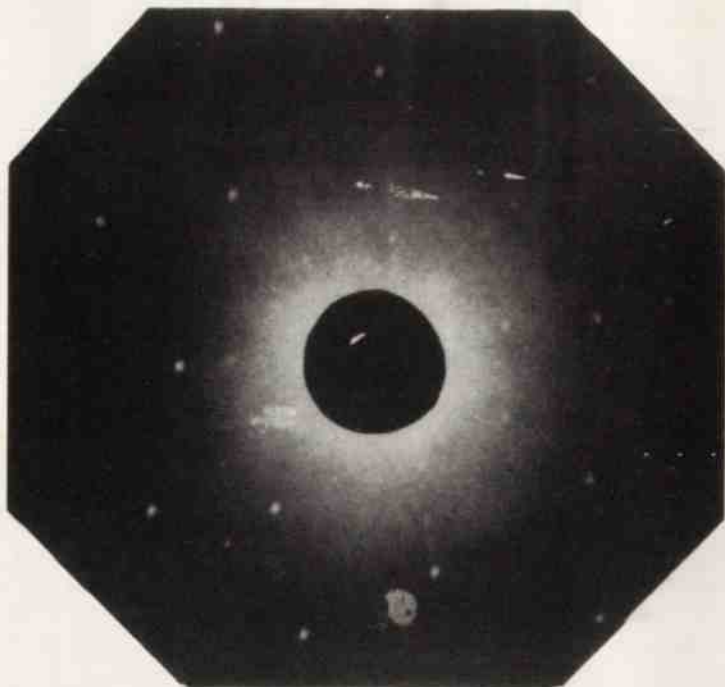
Rentgenostrukturalna analiza fazowa i analiza chemiczna otrzymanych produktów i zahartowanych próbek cieczy na końcach elektrod

Próbka	Teoretyczna ilość metalu w tlenku [% wag./]	Ilość metalu w próbce [% wag./]	Skład fazowy
monokryształ Fe_3O_4	72,36	72,5	Fe_3O_4
monokryształ NiO /katoda Ni/	78,59	78,6	NiO
monokryształ NiO /katoda NiO/	78,59	78,6	NiO
ciecz na elektrodach /Fe/	-	-	Fe_3O_4 ; FeO
ciecz na katodzie /początkowa kropla/	-	87,0	NiO + Ni
ciecz na katodzie Ni /kropla przy normalnym procesie wzrostu/	-	80,3	NiO + Ni
ciecz na katodzie NiO	78,59	80,5	NiO + Ni
ciecz na anodzie /katoda Ni/	-	81,2	NiO + Ni
ciecz na anodzie /katoda NiO/	-	80,6	NiO + Ni

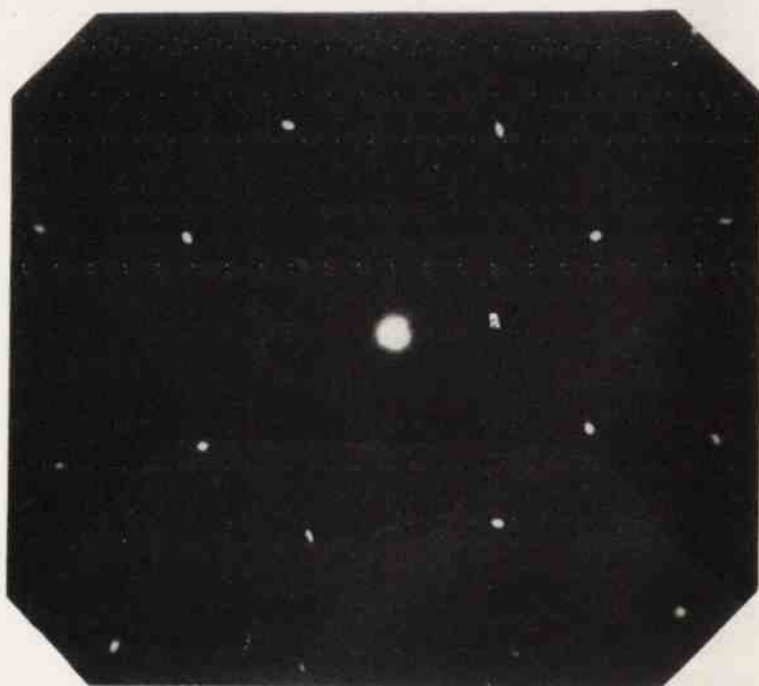


*

Rys. 3. Faza ciekła na końcach elektrod przy natężeniach prądu a/ 8 A; b/ 11 A;
c/ 13 A; d/ 16 A; $/D_{\text{katody}} = 10 \text{ mm}/$



Rys. 11. Lauegram monokryształu Fe₃O₄



Rys. 12. Lauegram monokryształu NiO

PODSUMOWANIE

1. Skonstruowano urządzenie do otrzymywania monokryształów tlenków trudno topliwych metodą transportu materiału w łuku prądu stałego.
2. Zbadano prawidłowości otrzymywania monokryształów Fe_3O_4 i NiO i ustalono optymalne parametry ich wzrostu.

Tłumaczył: Edward Zalewski

Literatura

1. Šeftal N. N. /red/: Processy rosta i vyrascivaniija monokristallov. Moskwa 1963
2. Takeisi T. /red/: Ferrity. Izd. Metallurgija. Moskwa 1964
3. Vilke K. T.: Metody vyrascivaniija kristallov. Izd. Nedra. Leningrad 1968
4. Drabble I. R., Palmer A. W.: J. Appl. Phys. 37, 1966, s. 1778
5. Drabble I. R.: J. Cryst. Growth 3/4, 1968, s. 804
6. Fiziko-chimičeskije svojstva okislov. Izd. Metallurgija. Moskwa 1968