

ОПТИЧЕСКАЯ СУЛЬФИДНАЯ КЕРАМИКА

А. В. КЕРТМАН

Тюменский государственный университет

THE OPTICAL SULFIDE CERAMICS

A. V. KERTMAN

The possibilities for the manufacture of polycrystal optical ceramics on a base of rare-earth sulfide elements are considered. The methods for the synthesis of powder sulfides which are "active" for hot-pressing are described. The main causes which create non-transparent ceramics are discussed.

Дана краткая характеристика оптических материалов. Рассмотрены возможности создания поликристаллической оптической керамики на основе сульфидов редкоземельных элементов. Описаны методы синтеза порошков сульфидов, активных к горячему прессованию. Обсуждены основные причины, вызывающие непрозрачность керамики.

www.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во многих отраслях науки и техники используют разнообразные виды керамики, которые представляют собой поликристаллические материалы. Керамику получают спеканием природных глин, их смесей с различными минеральными добавками, а также некоторых оксидов металлов и бескислородных тугоплавких соединений. Само слово "керамика" к нам пришло из греческого (keramike — гончарное искусство), которое, в свою очередь, образовалось от keramos — глина. Поэтому вначале под керамикой понимали изделия из глины. Такие изделия были получены человеком еще в V тысячелетии до н.э. и используются в наше время как строительный материал для изготовления кирпича, облицовочных плиток, а также изделий из фарфора, полуфарфора, фаянса.

С развитием электротехники и электроники оксидная керамика нашла применение в качестве электроизоляторов, диэлектрических деталей конденсаторов и т.д. Однако низкие теплопроводность и термостойкость в сочетании с высокими значениями коэффициентов термического расширения резко ограничивают возможности применения оксидной керамики как конструкционного материала. Более стабильными физико-химическими свойствами обладают бескислородные керамические материалы, получаемые из порошков тугоплавких соединений, в частности сульфидов редкоземельных металлов (РЗМ), которые в последнее время используют для создания оптически прозрачной керамики, керамики с плотностью, близкой к теоретической, с повышенной механической прочностью, термостойкостью и кислотостойкостью. Под прозрачной понимают керамику, способную пропускать электромагнитное излучение. Если керамика пропускает инфракрасные (ИК) лучи, которые являются тепловыми и составляют небольшую часть всего спектра электромагнитных волн, то говорят, что она оптически прозрачна в ИК-диапазоне. Тепловые или ИК-лучи в шкале электромагнитных волн располагаются сразу за красным краем видимого спектра, примерно 0,7 мкм. Отсюда и название "инфра" (ниже красного). Так называемая фундаментальная или

аналитически полезная ИК-область длин волн начинается с 2,8 мкм и распространяется до 33 мкм. Следует заметить, что сам термин “прозрачная керамика” несколько условен, поскольку степень пропускания волн различной длины может быть разной. Тот диапазон длин волн, которые способна пропускать керамика, называется окном прозрачности и является одной из важнейших характеристик оптического материала, а сам материал — ИК-окном. Получение таких ИК-окон — сложный и трудоемкий процесс, в котором необходимо контролировать несколько параметров, таких, как форма и размер частиц, наличие посторонних примесей, химический и стехиометрический состав исходного порошка. Поэтому для получения керамики с заданными свойствами требуется дальнейшее развитие химических методов подготовки активных к спеканию порошков, а также методов их прессования в керамические изделия.

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

“Без оптического стекла нет ни познания природы, ни власти над ней”, — писал в 1921 году основоположник отечественной оптической науки и промышленности академик Д.С. Рождественский. Для современного уровня развития оптико-механической промышленности и оптики как науки эти слова еще более справедливы. Сейчас кроме оптического стекла существует достаточно большое количество различных оптических материалов. Какие же вещества и материалы называют оптическими?

Оптическими называют кристаллические или аморфные материалы, которые используют для передачи или преобразования света в различных участках спектрального диапазона. Существует несколько классификаций оптических материалов. Их различают по строению, свойствам, функциональному назначению, способу получения. По своему строению оптические материалы делят на моно- и поликристаллические,

аморфные, жидкие кристаллы, стеклокристаллические и оптические волокна. По этой классификации керамика относится к поликристаллическим материалам. В зависимости от химического состава различают оксидную, силицидную, нитридную, карбидную, фторидную, фосфидную, арсенидную, сульфидную керамику. Некоторые из них относят к отдельному классу так называемой оптической керамики, которая применяется в качестве ИК-окон.

В зависимости от химического состава и способа изготовления оптические материалы обладают различными физико-химическими свойствами. Так, оптические среды на основе оксидных соединений имеют узкие полосы пропускания в ИК-области (табл. 1). Они обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью и стабильностью физико-химических параметров в условиях внешних воздействий. Химически чистые щелочногалоидные кристаллы имеют более высокие оптические характеристики, однако наряду с этим определены ограничения в их применении связаны с низкими механическими свойствами, а также растворимостью в воде и химической активностью.

Особенно интересны оптические среды на основе халькогенидов, в которых широкое окно прозрачности сочетается с высокими термомеханическими и физико-химическими характеристиками.

СУЛЬФИДНЫЕ ФАЗЫ КАК МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИК-ОКОН

В последнее время достаточно широко используют оптическую керамику на основе MgF_2 , ZnS , $ZnSe$ в виде поликристаллических образцов. Эти вещества имеют исключительные оптические свойства, но не во всех случаях обладают необходимыми механическими и химическими свойствами. Поэтому активно ведется поиск материалов с большей твердостью, менее хрупких, с высокой термостойкостью и более широкой областью прозрачности. К таковым в первую очередь относятся

Таблица 1. Физико-химические характеристики некоторых ИК-материалов

Состав	Интервал пропускания, мкм	Размер зерна, мкм	Микротвердость, МПа	Коэффициент термического расширения $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	Теплопроводность (293 K), Вт/(см · K)
$Y_3Al_2(AlO_4)_3$	0,24–6,00	Монокристалл	1320	8,2	0,13
$Y_3Fe_2(FeO_4)_3$	1,1–1,5	Монокристалл	1200	14	6,7–8,0
CaF_2	0,15–12	Монокристалл	82	18,4	—
ZnS	0,4–14	0,65	363	7,4	17,2
		2,5	243		
		8,0	164		
La_2S_3	0,5–25	0,65	590	10,0	—
		11,0	343		
$CaLa_2S_4$	8–12	4,8	527	14,8	1,7
$SrLa_2S_4$	8–14	9,0	489	14,4	—

полупроводниковые сульфиды редкоземельных металлов, такие, как La_2S_3 , Ce_2S_3 , Gd_2S_3 , Tb_2S_3 , Tm_2S_3 , Yb_2S_3 .

Полупроводниковый сульфид лантана в зависимости от условий получения при равновесном давлении летучего компонента, которым является сера, существует в виде трех полиморфных модификаций: ромбической структуры $\alpha\text{-La}_2\text{S}_3$, которая при 1170 К переходит в $\beta\text{-La}_2\text{S}_3$ тетрагональной структуры, а при 1570 К образуется кубическая модификация $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ (структурный тип (СТ) Th_3P_4). Нужно заметить, что кристаллическая структура вещества оказывает значительное влияние на его оптические свойства. Использование в керамических материалах веществ с кубической структурой позволяет достичь светопропускания до 80%, поскольку показатель преломления таких веществ одинаков во всех направлениях. В керамике с некубической структурой вследствие анизотропии оптических свойств светопропускание понижается. Поэтому для создания оптической керамики на основе La_2S_3 обычно используют его γ -модификацию.

Одним из путей повышения механических и физико-химических свойств керамики на основе полупроводниковых сульфидов РЗЭ является их легирование сульфидами щелочноземельных металлов MeS , которые образуют с $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ соединения состава MeLn_2S_4 (СТ Th_3P_4). Возможность образования соединений указанного состава по реакции



вытекает из дефектной структуры γ -фазы полупроводникового сульфида лантана. Существующие пустоты в кристаллической решетке La_2S_3 могут быть заполнены ионами La^{3+} . При этом образуется непрерывная область твердого раствора внедрения $\text{La}_2\text{S}_3\text{--La}_3\text{S}_4$, которая на диаграмме состояния системы $\text{LaS--La}_2\text{S}_3$ (рис. 1) [1] обозначена темно-синим цветом. Кроме одноименных ионов катионные вакансии можно заполнить близкими по размерам ионами щелочноземельных металлов ($r\text{La}^{3+} = 0,106$ нм, $r\text{Ca}^{2+} = 0,104$ нм, $r\text{Sr}^{2+} = 0,120$ нм). В результате такого замещения образуются непрерывные области твердых растворов со структурой типа Th_3P_4 ,

описываемых формулой $\left[\text{La}_{\frac{8-2x}{3}}\text{Me}_x(\text{V}_{\text{Ln}})_{\frac{1-x}{3}}\right]\text{S}_4$, где $x = 0\text{--}1$. Полное замещение вакансий приводит к образованию фазы состава MeLa_2S_4 (СТ Th_3P_4). Возможность образования указанных твердых растворов подтверждена исследованиями фазовых равновесий в системе $\text{CaS--La}_2\text{S}_3$ (рис. 2) [2]. Между фазами $\gamma\text{-La}_2\text{S}_3$ и CaLa_2S_4 существует широкая область твердого раствора γ -фазы кубической структуры. Подобные фазовые равновесия также имеют место на фазовых диаграммах систем $\text{CaS--Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}$) и $\text{SrS--Ln}_2\text{S}_3$ ($\text{Ln} =$

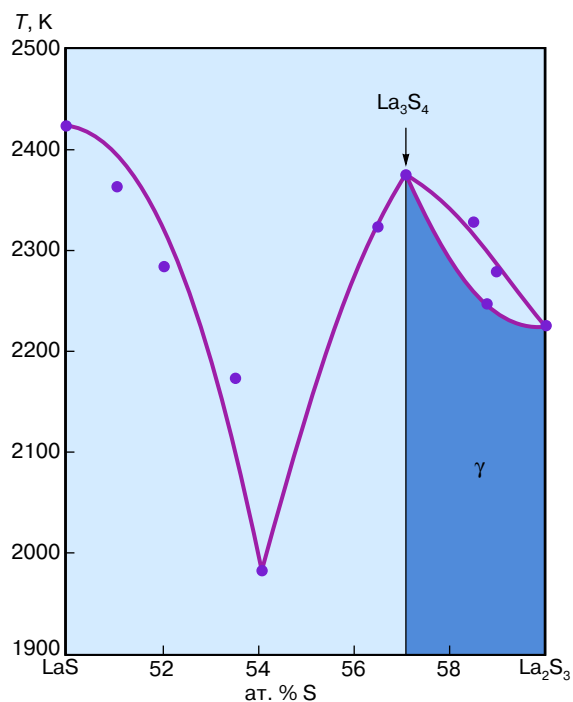
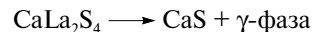


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{LaS--La}_2\text{S}_3$

$= \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) [3, 4]. Перитектический характер плавления фазы, то есть плавление вещества с разложением по реакции



практически приводит к невозможности получения монокристаллов состава CaLa_2S_4 . Поэтому прозрачные изделия на основе подобных веществ обычно получают методом рекристаллизационного вакуумного прессования. Исследование свойств высокоплотной горячепрессованной керамики на основе сульфидов РЗЭ имеет важное значение для выяснения возможности ее использования вместо монокристаллических материалов или наряду с ними.

ЧТО ТАКОЕ ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ

Метод изготовления керамических изделий путем прессования порошков при их одновременном нагреве до температуры, соответствующей примерно $0,7 \cdot T_{\text{пл}}$ вещества, получил название горячего прессования. Данный метод одновременно совмещает два процесса: прессование и спекание порошка. В целом горячее прессование считается малопродуктивным методом, но в некоторых случаях он бывает незаменим, например когда необходимо получить изделия с высокой плотностью из тех материалов, которые при обычном спекании не образуют плотного тела. Недостатком метода также является и ограничение возможности изготовления изделий

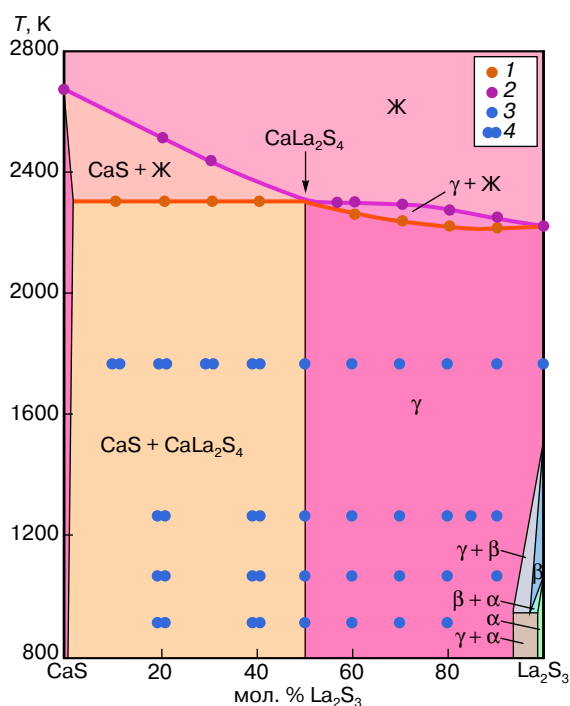


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы CaS–La₂S₃. Результаты визуального политермического анализа: 1 – начало плавления пробы, 2 – полное плавление пробы. Состояние образцов по результатам методов рентгенофазового и микроструктурного анализов: 3 – однофазный, 4 – двухфазный

различной формы, поскольку исходя из технических конструкций пресс-форм можно лишь прессовать изделия простейшей формы (обычно плоский круглый диск), которая в дальнейшем может быть изменена путем механической обработки.

К достоинствам метода можно отнести возможность проведения процесса при более низких температурах, чем температура спекания без использования давления. При этом в процессе спекания происходит уменьшение концентрации дефектов структуры поликристаллического материала за счет рекристаллизации, то есть роста зерен спекаемого порошка, из-за чего данный метод также называют методом рекристаллизационного горячего прессования. Однако наложение давления на спекаемый образец тормозит процесс рекристаллизации, и активного роста зерен не наблюдается. Результатом прессования является керамика, которая обладает высокой относительной плотностью и имеет мелкозернистую структуру.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

Изготовление горячепрессованной керамики на основе сульфидных фаз обычно проводится следующим образом. Исходную шихту помещают в пресс-форму и ваку-

умируют. Вакуумирование обеспечивает удаление газов из пор, в результате чего поры становятся способными к беспрепятственному зарастанию. Кроме того, вакуумирование предохраняет сульфиды от окисления при нагреве порошка. Затем порошок и пресс-форму подвергают предварительному прокаливанию при 770–870 К в течение 60–90 мин, после чего температуру повышают до 1520 К и также выдерживают 60–90 мин. По истечении этого времени шихту подвергают прессованию при давлении 2 т/см² в течение 120 мин. В результате горячего прессования разогретый поликристаллический порошок приобретает способность к пластической деформации. Внутри изделия происходят перераспределение вещества и заполнение всех пустот, а сама керамика приобретает относительную плотность 99–99,5% от теоретической величины. Скорость спекания порошка, а также величина светопропускания получаемой поликристаллической сульфидной керамики на основе фаз MeLn₂S₄ существенно зависят от параметров исходного сырья, таких, как:

- химический состав образца, его стехиометрия;
- фазовый состав: природа самой матрицы, а также природа и весовое содержание примесей, в основном кислородсодержащих;
- гранулометрический состав, форма и размер частиц порошка.

Выбранные технологические параметры процесса прессования и параметры исходного сырья приводят к определенной микроструктуре керамики. Сама микроструктура керамического поликристаллического образца также влияет на его светопропускание, поэтому получаемую керамику подвергают контролю на такие параметры, как:

- пористость, величина пор и их распределение по размерам во всем объеме порошка;
- природа и размер посторонних включений;
- форма и размер зерен поликристаллического образца,

поскольку наличие посторонних примесей и внутренней поверхности в керамике будет приводить к структурному несовершенству и снижению ее прозрачности.

Необходимым и обязательным условием получения прозрачной керамики является чистота исходного сырья. Содержание основного вещества в порошке, используемом для прессования, должно быть не менее 99,5%. Повышение чистоты вещества закономерно ведет к повышению светопропускания керамики. Требуемую чистоту достигают применением порошков сульфидов, полученных из смесей веществ, приготовленных химическими методами.

Существенное влияние на прозрачность поликристаллической керамики оказывают ее фазовый состав и

содержание примесей, таких, как оксисульфиды, оксисульфаты, углерод, свободная сера. Так, наличие в керамике на основе порошка CaLa_2S_4 оксисульфидной фазы состава $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ на уровне 5 вес. % и более приводит к полной потере ее прозрачности, которая не может быть восстановлена при дополнительном отжиге керамики в атмосфере паров серы или CS_2 .

Горячепрессованная керамика должна иметь плотность, близкую к теоретической, при этом ее пористость, включая закрытую межкристаллическую, будет сведена к минимальному значению. При 2–3%-ном содержании пор светопропускание керамики практически исчезает. Иногда в процессе прессования происходит нарушение стехиометрического состава основной матрицы, что приводит к потере прозрачности, которая легко восстанавливается в процессе дополнительного отжига в парах серы в равновесных условиях. Таким образом, одним из основных условий получения прозрачных образцов поликристаллической керамики является гомогенность исходного сырья.

МЕТОДЫ ПОДГОТОВКИ И СИНТЕЗА ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Для получения плотной и прозрачной керамики на основе сульфидных материалов требуется применять высокодисперсные, активные к спеканию порошки. Активными к спеканию считают порошки с высокой удельной поверхностью и имеющие, как правило, дефектную структуру и повышенную поверхностную энергию.

В 60-х годах нашего столетия французские ученые получили порошки фаз состава MeLn_2S_4 (СТ Th_3P_4) методом сульфидирования механических смесей оксидов металлов в потоке H_2S при температуре 1570–1670 К [5]. Однако сульфиды, полученные таким методом, имеют слабо развитую поверхность и неактивны к прессованию. Использование их как исходного сырья для изготовления керамики приводило к ее полной непрозрачности.

Для получения порошков сульфидов высокой фазовой однородности предложены химические методы подготовки смесей для проведения процесса их сульфидирования, в которых наблюдалось равномерное распределение катионов металлов во всем объеме исходной шихты. В чем сущность этих методов?

Метод, основанный на термическом разложении совместно закристаллизованных нитратов металлов. По этому методу растворы нитратов металлов кристаллизуют, плавят, а затем подвергают разложению. При плавлении солей в кристаллизационной воде происходит их смешивание на молекулярном уровне, что приводит к равномерному распределению катионов металлов. Оксиды, полученные разложением нитратов металлов,

имеют удельную поверхность 7–8 $\text{м}^2/\text{г}$, обладают высокой степенью дефектности и повышенной реакционной способностью. Частицы порошка имеют пластинчатую форму с толщиной пластинок менее 1 $\mu\text{м}$ (рис. 3, а). Это способствует сульфидированию данной смеси при более низких температурах и за более короткий промежуток времени, чем при синтезе из механической смеси оксидов.

Метод совместного осаждения ионов металлов (Ca^{2+} (Sr^{2+}), La^{3+}) из раствора легко растворимых солей в виде нерастворимых карбонатов, оксалатов, сульфатов. Для осаждаемых элементов подобраны осадитель, его концентрация, pH и температура осаждения. Осажденные соединения отделяют от маточного раствора, промывают и сушат, после чего их переводят в сульфиды. В результате смешивания растворов солей и последующего их осаждения получаемые порошки имеют хорошо развитую поверхность (6–7 $\text{м}^2/\text{г}$) и высокую степень гомогенности. Размер частиц составляет 5–8 $\mu\text{м}$ (рис. 4, а).

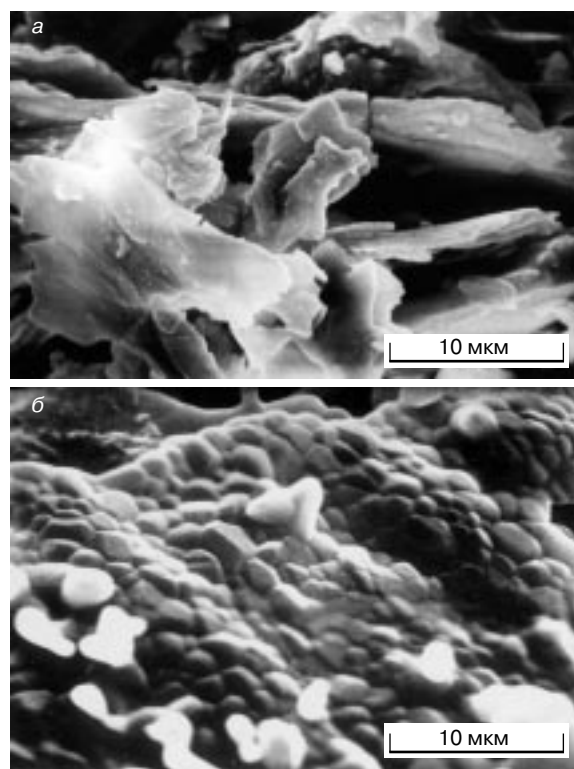


Рис. 3. Микрофотографии частиц, полученные методом электронной сканирующей микроскопии: а – смеси оксидов CaO и La_2O_3 , полученных термическим разложением совместно закристаллизованных нитратов кальция и лантана, б – CaLa_2S_4 , полученный из данной смеси в потоке CS_2 при 1270 К

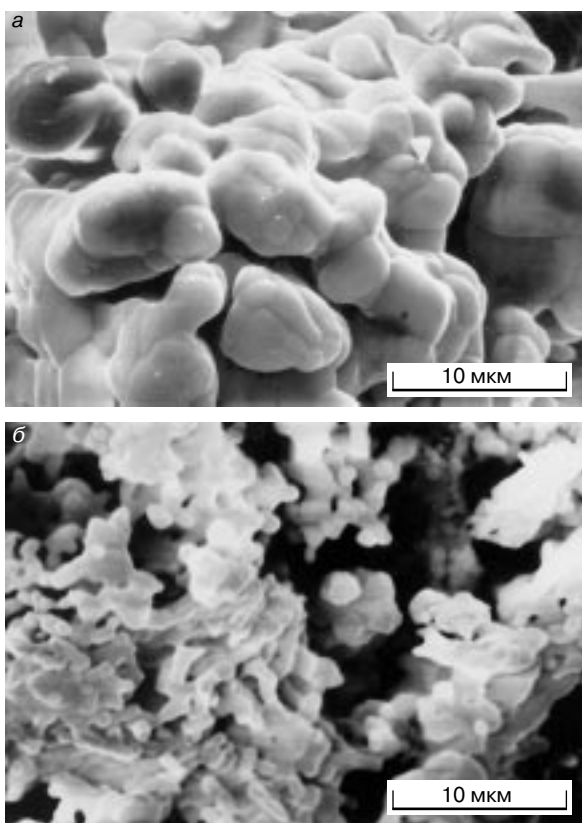


Рис. 4. Микрофотографии частиц, полученные методом электронной сканирующей микроскопии: а – совместно осажденных сульфатов кальция и лантана, б – CaLa_2S_4 , полученный из данной смеси в потоке CS_2 при 1270 К

Дисперсность порошков, получаемых описанными методами, можно регулировать изменением концентрации растворов или температуры разложения солей.

Синтез порошков сульфидов состава MeLn_2S_4 осуществляют в установке для синтеза серосодержащих веществ в потоке сульфидирующих агентов [2, 6]. В качестве сульфидирующих агентов предложено использование смеси H_2S и CS_2 (1 : 4 об. %), что позволило по сравнению с применением одного сероводорода снизить температуру синтеза до 1070–1270 К и сократить его время. Снижение температуры синтеза сульфидных фаз препятствует активному росту зерен продукта, что благоприятно сказывается на процессе его прессования. Синтезированные порошки обладают высокоразвитой поверхностью, мелкодисперсны, достаточно активны к прессованию (рис. 3, б; 4, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего рекристаллизационного вакуумного прессования порошков сульфидов состава MeLn_2S_4 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$), синтезированных различными способа-

ми, получены керамические изделия. Все образцы характеризовались высокой механической прочностью, термостойкостью. Для оптических исследований из полученных таблеток вырезали пластинки, которые путем механической шлифовки и полировки доводили до толщин 0,3–1,0 мм. Прозрачность образцов составила 60–70% в диапазоне длин волн 7–20 мкм. Совокупность полученных данных позволила определить зависимость величины светопропускания керамики в ИК-диапазоне от условий состояния исходной шихты, условий синтеза порошков сульфидов и режимов их прессования. Установлено, что в процессе прессования:

- не происходит увеличения, как количественного, так и качественного, примесей по сравнению с имеющимся набором в исходном порошке сульфида;
- в большей степени микроструктуру керамики определяет химический, фазовый и гранулометрический состав порошков сульфидов, а не условия технологического процесса прессования;
- нарушение стехиометрии сульфидов, которое иногда возникает в процессе прессования и вызывает полную или частичную непрозрачность образцов, легко восстанавливается в результате дополнительного отжига керамики в парах серы или сероуглерода в равновесных условиях;
- полное отсутствие прозрачности наблюдается в образцах с содержанием оксисульфида лантана более 5 вес. %. Прозрачность таких образцов дополнительным отжигом не восстанавливается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильева И.Г., Миронов К.Е., Соколов В.В. и др. // Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск: Наука, 1979. С. 183–186.
2. Андреев О.В., Кертман А.В., Дронова Г.Н. // Физика и химия редкоземельных полупроводников. Новосибирск: Наука, 1990. С. 143–150.
3. Андреев О.В., Кисловская Т.М., Кертман А.В. // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35, № 5. С. 1280–1284.
4. Андреев О.В., Кертман А.В., Бамбуров В.Г. // Там же. 1991. Т. 36, № 1. С. 253–256.
5. Walcer P.J., Ward R.C.C. // Mater. Res. Bull. 1984. Vol. 19, № 6. P. 717–725.
6. Андреев О.В., Кертман А.В., Дронова Г.Н. // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38, № 4. С. 592–595.

Рецензент статьи Б.С. Бокштейн

Александр Витальевич Кертман, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Тюменского государственного университета. Область научных интересов – фазовые равновесия, синтез, свойства и применение сульфидов на основе редкоземельных элементов. Автор 60 научных работ, одного авторского свидетельства, автор и соавтор учебно-методических изданий и учебных пособий для вузов.