

Синтез оксидной керамики в пучке быстрых электронов

С.А. Гынгазов*, В.А. Болтуева, И.П. Васильев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*ghyngazov@tpu.ru

Аннотация. Исходная смесь оксидов Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Al_2O_3 в стехиометрическом соотношении была подвергнута кратковременному воздействию мощного пучка быстрых электронов при атмосферных условиях. За время радиационного воздействия порошковая смесь подверглась плавлению, что привело к синтезу высокоэнтропийной керамики $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$. Установлено, что расплав имеет форму капель с большим количеством пор. Эффективность плавления смеси зависит в основном от режимов облучения и в меньшей степени от режимов предварительной механической обработки смеси. Необходимым условием синтеза является плавление порошковой смеси.

Ключевые слова: высокоэнтропийная керамика, термобарьерные покрытия, электронные пучки, синтез.

1. Введение

Керамика является наиболее перспективным материалом для создания термобарьерных покрытий (ТБП). Такие выдающиеся параметры как высокая температура плавления, высокая механическая прочность, устойчивость к агрессивным средам, возможность варьировать в зависимости от состава коэффициент линейного расширения наиболее полно соответствуют требованиям, предъявляемым к ТБП. Использование в качестве ТБП простых оксидов ограничено из-за их высокой теплопроводности, наличия фазовых превращений и склонности к разрушению при высоких температурах. Аллюмоиттербиевый гранат ($Yb_3Al_5O_{12}$) свободен от перечисленных недостатков, присущих простым оксидам. Этот материал является перспективным кандидатом для их замены. Однако и он не лишён недостатков таких как относительно низкий коэффициент теплового расширения и высокая теплопроводность. Одним из путей улучшения данных характеристик является создание на основе аллюмоиттербиевого граната высокоэнтропийного керамического (ВЭК) материала. В качестве ВЭК материала, способного улучшить свойства $Yb_3Al_5O_{12}$, в настоящее время рассматривается ВЭК состава $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$. В [1, 2] показано, что данный ВЭК является перспективным для получения ТБП. Характеристики ВЭК могут изменяться в широких пределах подбором их состава. Появление ВЭК во многом обусловлено успешным развитием техники получения высокоэнтропийных сплавов [3, 4]. В последнее время создано большое количество видов ВЭК разного назначения. Так, например, в [5] сообщается о получении ВЭК $(Ti_{0.2}V_{0.2}Nb_{0.2}Mo_{0.2}W_{0.2})Si$, который обладает высокой твердостью (11.8 ± 0.4 ГПа) и модулем упругости (387.2 ± 46.8 ГПа). Этот материал продемонстрировал превосходную износостойкость по сравнению с традиционной однофазной керамикой. В [6] сообщается о создании ВЭК состава $(Yb_{0.2}Tm_{0.2}Lu_{0.2}Sc_{0.2}Gd_{0.2})_2Si_2O_7$ для ТБК. Этот материал демонстрирует удивительно низкую теплопроводность (1.146 Вт·м⁻¹·К⁻¹ при 1100 °С), что даже примерно на 45.85% ниже, чем у наиболее широко используемого материала ТБК YSZ при 1000 °С. В [7] синтезированы семь типов материалов теплозащитных покрытий (высокоэнтропийные танталаты редкоземельных элементов $5RETaO_4$, RE = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Tm, Y). Там же было показано, что керамика $(Nd_{0.2}Dy_{0.2}Ho_{0.2}Y_{0.2}Eu_{0.2})TaO_4$ обладает низкой теплопроводностью и подходящим коэффициентом теплового расширения. Методы синтеза ВЭК разнообразны. В [5] ВЭК получена искровым плазменным спеканием, а в [6, 7] методом твердофазного синтеза. В [8] ВЭК $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$ была получена путем сочетания синтеза горения и спекания при сверхвысоком давлении. В [9] методом однореакторного синтеза получены

цирконатные редкоземельные керамические порошки с высокой энтропией и низкой теплопроводностью. В [10] ВЭК $(La_{1/7}Nd_{1/7}Sm_{1/7}Eu_{1/7}Gd_{1/7}Dy_{1/7}Ho_{1/7})_2Zr_2O_7$ получена методом реактивно-искрового плазменного спекания. В [11] методом холодного изостатического прессования в сочетании с методом спекания без давления синтезирована плотная оксидная ВЭК $(La_{0.2}Y_{0.2}Sm_{0.2}Eu_{0.2}Gd_{0.2})_2Zr_2O_7$ с относительной плотностью 93.7%. Эта керамика предназначена для создания ТБП.

Все известные методы синтеза ВЭК характеризуются высокими температурами, длительностями и их реализация требует специальных усилий для получения заданного фазового состава получаемого материала. В этой связи большой интерес для синтеза ВЭК представляет новый метод, основанный на обработке порошковой смеси исходных компонент мощным пучком быстрых электронов (МПБЭ). Высокая эффективность данного метода подтверждена данными по синтезу люминофоров [12–14], корунда циркония [15]. Особенностью данного метода является радиационный нагрев МПБЭ порошковой смеси исходных оксидов до температуры плавления с одновременной ионизацией компонент смеси высокоэнергетическими (более 1 МэВ) электронами. При этом синтез керамики в жидкой фазе протекает с огромной скоростью. Ускорению синтеза способствует ионизация. Ее стимулирующее действие на синтез ряда керамических материалов убедительно доказана в работах [11, 16–20]. На сегодняшний день установлено, что синтез под воздействием МПБЭ идет за короткое время с высокой эффективностью при условии достижения температуры плавления минимум одного из компонент исходной порошковой смеси [15]. В то же время влияние пробоподготовки, в частности режимов предварительной механической обработки, параметров электронного пучка, в особенности его энергии, в литературе практически не представлено.

В настоящей работе методом нагрева исходной порошковой смеси МПБЭ проведен синтез ВЭК $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$. Установлены закономерности формирования расплава в зависимости от условий механической обработки исходной порошковой смеси оксидов и параметров электронного пучка при облучении и влияние всех перечисленных факторов на КПД образования расплава.

2. Материалы и методика эксперимента

Коммерческие порошки Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Al_2O_3 , чистота которых составляла 99.9%, брали в соответствии стехиометрическому соотношению: $3Y_2O_3 + 3Yb_2O_3 + 3Lu_2O_3 + 3Eu_2O_3 + 3Er_2O_3 + 25Al_2O_3 = 10(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$. Порошки тщательно перемешивали мокрым методом в планетарной мельнице. Использовали два режима обработки – 500 об/мин, время смешивания 30 минут (смесь 1) и 300 об/мин, время смешивания 90 минут (смесь 2). Просушенную порошковую смесь насыпали в объем массивной медной кюветы и подвергали воздействию МПБЭ. Значение массовой толщины выбирали в зависимости от величины ускоряющего напряжения, исходя из условия полного поглощения электронов в объеме порошковой смеси. Электронную обработку проводили на ускорителе электронов (Уникальная научная установка «Стенд ЭЛВ-6», ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск) при ускоряющем напряжении 1.4 МэВ, 2 МэВ и 2.5 МэВ. КПД синтеза определяли по отношению массы синтезированного керамического продукта к массе порошка, засыпаемого в кювету для последующей электронной обработки. Во время облучения кювета с помощью подвижного стола перемещалась в плоскости падения электронного пучка со скоростями 1 см/с и 0.5 см/с. Во всех случаях пучок сканировали с частотой 50 Гц по ширине выемки в кювете. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU (TESCAN, Чехия), оснащённом приставкой для рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализа (ЭДС)

OXFORD X-Max 50 с Si/Li кристаллическим детектором. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходной порошковой смеси и синтезированного керамического продукта проводили на рентгеновском дифрактометре X'TRA (ARL, Швейцария).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На Рис. 1 представлены фотографии порошковой смеси исходных оксидов до обработки (Рис. 1а) после обработки МПБЭ с энергией $U = 1.4$ МэВ (Рис. 1б), 2 МэВ (Рис. 1с) и 2.5 МэВ (Рис. 1д).

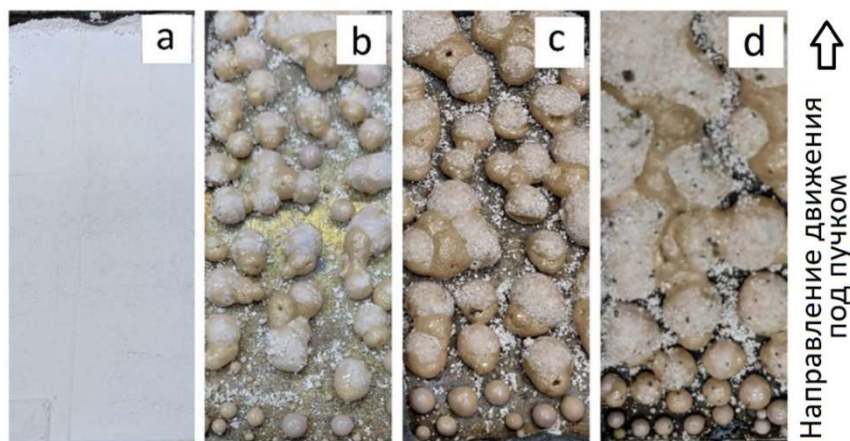


Рис. 1. Влияние энергии пучка на результаты плавления: а – исходная порошковая смесь; б – $U = 1.4$ МэВ; в – $U = 2.0$ МэВ; д – $U = 2.5$ МэВ. Ток пучка $I = 12$ мА.

Из Рис. 1 видно, что по мере увеличения ускоряющего напряжения размер капель синтезированной ВЭК ($Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}$) $3Al_5O_{12}$ возрастает. Характерное уменьшение в каждом случае размера капель по мере продвижения под пучком объясняется концевым эффектом накопления энергии. Независимо от величины U капли представляют собой высокопористый продукт (Рис. 2). Размер пор возрастает по мере увеличения U .



Рис. 2. Оптические изображения поперечных срезов капель синтезированной ВЭК ($Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2}$) $3Al_5O_{12}$ при разных величинах ускоряющего напряжения.

Влияние механической обработки порошковой смеси исходных оксидов и параметров МПБЭ, а также скорости перемещения кюветы с порошковой смесью под пучком, иллюстрируют оптические изображения синтезированной ВЭК, представленные на Рис. 3. Параметры МПБЭ обеспечивали одинаковое количество вводимой мощности. Из рассмотрения Рис. 3 видно, что механическая обработка влияет на средний размер капельного продукта ВЭК. При этом каплеобразование сильно зависит от скорости перемещения кюветы с порошковой смесью под пучком. От этих же параметров зависит количество не участвовавшего в образовании керамических капель порошкового продукта, т.е. КПД синтеза.

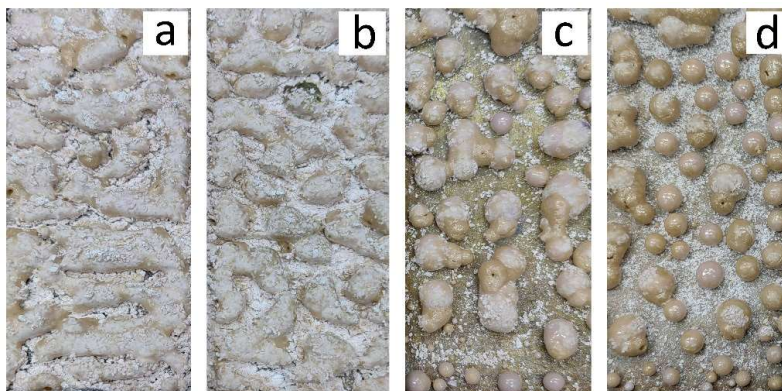


Рис. 3. Влияние параметров электронного пучка (а, б – $U = 2$ МэВ, $I = 4$ мА, $V = 0.5$ см/с, с, д – $U = 1.4$ МэВ, $I = 12$ мА, $V = 1.0$ см/с) и механической обработки (а, с – смесь 1; б, д – смесь 2) на формообразование капель расплава.

Согласно данным СЭМ (Рис. 4) внешняя поверхность керамических капель имеет структурированный вид с малым количеством сквозных пор (Рис. 4а). Поверхность внутренних больших пор в объеме капли имеет слоистый вид с четко выраженными границами (Рис. 4б). На поперечном срезе капли в межпоровом пространстве кристаллическая структура не прослеживается, но сама структура имеет характерный блочный вид (Рис. 4с).

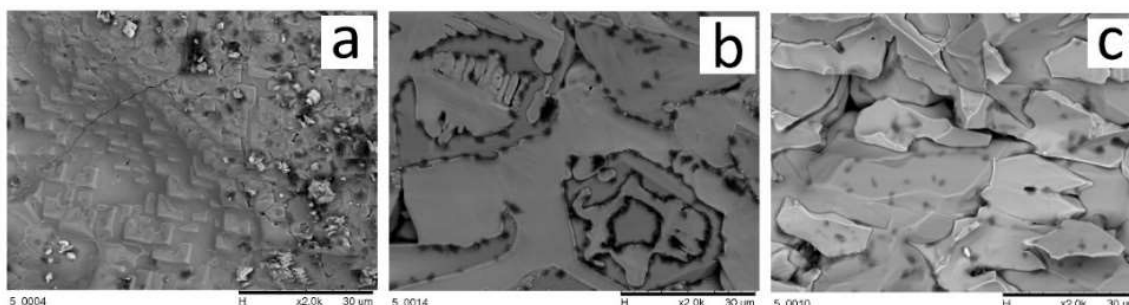


Рис. 4. СЭМ изображение капли синтезированного ВЭК ($U = 2$ МэВ, $I = 12$ мА): а – внешняя поверхность; б – поверхность внутренней поры; с – поверхность поперечного скола.

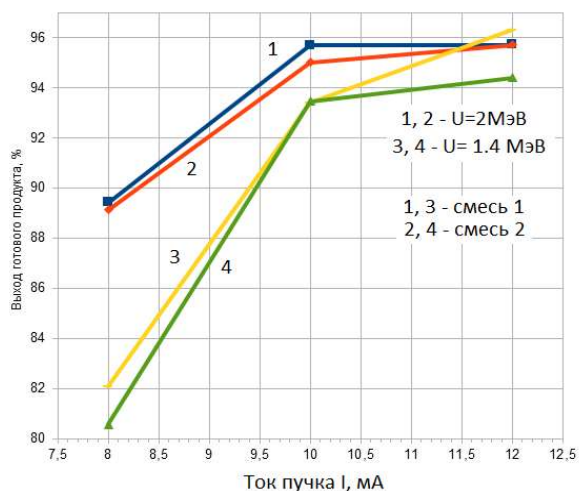


Рис. 5. Зависимости КПД плавления смеси 1 и смеси 2 при ускоряющем напряжении пучка 1.4 МэВ и 2 МэВ от тока пучка.

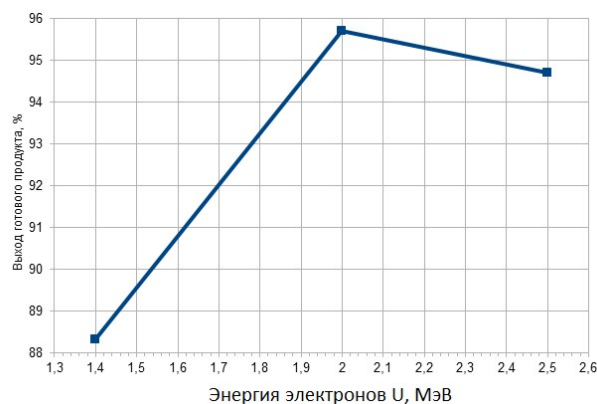


Рис. 6. Влияние энергии электронов на КПД плавления порошковой смеси 2 при токе пучка 12 мА и скорости протяжки 1 см/с.

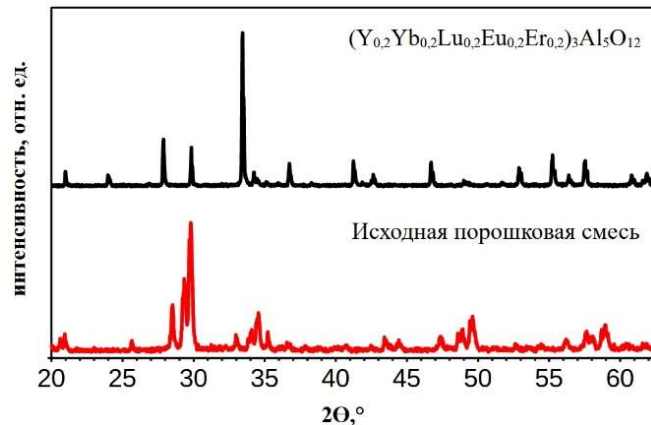


Рис. 7. Диффрактограммы исходной порошковой смеси оксидов и синтезированного в мощном пучке быстрых электронов высокоэнтропийного керамического продукта $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$.

Весовые измерения показали, что КПД образования расплава слабо зависит условий механической обработки исходной порошковой смеси оксидов. В то же время КПД заметно зависит от величины U и тока пучка электронов (Рис. 5). Согласно данным Рис. 6 наибольший КПД плавления достигается при $U = 2\text{МэВ}$.

Независимо от условий механической обработки исходной порошковой смеси и режимов обработки МПБЭ капли расплава представляют собой ВЭК $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$. Об этом свидетельствуют данные РФА, представленные на Рис. 7.

4. Заключение

Показано, что кратковременная обработка порошковой смеси оксидов Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Al_2O_3 мощным пучком быстрых электронов приводит к синтезу ВЭК $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$. Необходимым условием синтеза является плавление порошковой смеси. Плавление приводит к образованию высокопористого керамического продукта преимущественно в форме капель. Предварительная механическая обработка порошковой смеси в незначительной мере влияет на процесс плавления. КПД плавления в основном зависит от энергии электронов, тока пучка и скорости перемещения кюветы с порошковой смесью под пучком. Независимо от режимов образование капельный керамический продукт представляет собой высокоэнтропийную керамику. Таким образом обработка в мощном пучке быстрых электронов является новым перспективным методом синтеза высокоэнтропийных керамических материалов.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-79-00014).

5. Список литературы

- [1] Н. Chen, Z. Zhao, Н. Xiang, J. Liu, and Y. Zhou, High entropy $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$: A novel high temperature stable thermal barrier material, *Journal of Materials Science and Technology*, vol. **48**, 57, 2020; doi: 10.1016/j.jmst.2020.01.056
- [2] К. Wang, J. Zhu, Н. Wang, Y. Zhou, and J. He, Air plasma-sprayed high-entropy $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ coating with high thermal protection performance, *Journal of Advanced Ceramics*, vol. **11**(10), 1571, 2022; doi: 10.1007/s40145-022-0630-2

- [3] T. Tsuru, S. Han, S. Matsuura, E.P. George, and H. Inui, Intrinsic factors responsible for brittle versus ductile nature of refractory high-entropy alloys, *Nature Communications*, vol. **15**(1), 1706, 2024; doi: 10.1038/s41467-024-45639-8
- [4] Z.W. Chen, J. Li, P. Ou, C.V. Singh, and Q. Jiang, Unusual Sabatier principle on high entropy alloy catalysts for hydrogen evolution reactions, *Nature Communications*, vol. **15**(1), 359, 2024; doi: 10.1038/s41467-023-44261-4
- [5] J. Li, S. Chen, H. Fan, Y. Zhou, and Y. Zhang, High-entropy $(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Mo}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$ with excellent high-temperature wear resistance, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. **107**(4), 2750, 2024; doi: 10.1111/jace.19592
- [6] F. Wei, D. Zhang, Y. Liu, X. Zhang, and Y. Wang, Novel $(\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Lu}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Si}_2\text{O}_7$: exploring its potential for comprehensive performance in environmental barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. **44**(4), 2512, 2024; doi: 10.1002/2014wr015846
- [7] Y. Zhang, J. Zhu, H. Zou, H. Wang, and J. He, Effect of lattice distortion on thermal conduction behavior in a novel high-entropy rare-earth tantalates, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. **976**, 172942, 2024; doi: 10.1016/j.jallcom.2023.172942
- [8] M. Lin, Z. Wu, J. Zou, W. Ji, and Z. Fu, Fully dense nanocrystalline $(\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ high-entropy ceramics fabricated under ultra-high pressure, *Open Ceramics*, vol. **17**, 100552, 2024; doi: 10.1016/j.oceram.2024.100552
- [9] Y. Lan, J. Cui, B. Dai, L. Yu, and Y. Xu, One pot synthesis of high entropy rare earth zirconate ceramics with low thermal conductivity for high performance thermal-barrier coatings, *Materials Science and Engineering: B*, vol. **301**, 117186, 2024; doi: 10.1016/j.mseb.2024.117186
- [10] Z. Teng, P. Wang, S. Zeng, Y. Tan, and S. Peng, Reactive spark plasma sintering of high-entropy $(\text{La}_{1/7}\text{Nd}_{1/7}\text{Sm}_{1/7}\text{Eu}_{1/7}\text{Gd}_{1/7}\text{Dy}_{1/7}\text{Ho}_{1/7})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore ceramic, *Ceramics International*, vol. **50**(4), 6892, 2024; doi: 10.1016/j.ceramint.2023.12.035
- [11] S. Fu, Z. Jia, D. Wan, and Y. Bao, Synthesis, microstructure and thermophysical properties of $(\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2}\text{Gd}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ high-entropy oxide ceramic, *Ceramics International*, vol. **50**(3), p. 5510, 2024, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.11.306
- [12] Zh.T. Karipbayev, V.M. Lisitsyn, D.A. Mussakhanov, G.K. Alpyssova, A.I. Popov, E.F. Polisadova, E. Elsts, A.T. Akilbekov, A.B. Kukenova, M. Kemere, A. Sarakovskis, and A. Lushchik, Time-resolved luminescence of YAG:Ce and YAGG:Ce ceramics prepared by electron beam assisted synthesis, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. **479**, 222, 2020; doi: 10.1016/j.nimb.2020.06.046
- [13] V.M. Lisitsyn, L.A. Lisitsyna, M.G. Golkovskii, D.A. Musakhanov, and A.V. Ermolaev, Formation of luminescing high-temperature ceramics upon exposure to powerful high-energy electron flux, *Russian Physics Journal*, vol. **63**(7), 1615, 2021; doi: 10.1007/s11182-021-02213-9
- [14] Z. Karipbaeyev, E. Polisadova, A. Ermolaev, V. Lisitsyn, G. Alpyssova, D. Mussakhanov, A. Kukenova, and Z. Abil, Dependence of the efficiency electron beam assisted synthesis of YAG:Ce ceramics on the power density of the electron flow, *Proceedings – 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020*, 892, 2020; doi: 10.1109/EFRE47760.2020.9242038
- [15] S.A. Ghyngazov, I.P. Vasil'ev, V.A. Boltueva, and V.A. Vlasov, Synthesis of technical ceramics in a beam of fast electrons, *Russian Physics Journal*, vol. **66**(4), 391, 2023; doi: 10.1007/s11182-023-02952-x

- [16] A.P. Surzhikov, E.V. Nikolaev, E.N. Lysenko, S.A. Nikolaeva, D.Z. Karabekova, and A.S. Ghyngazov, *Russian Physics Journal*, vol. **63**(5), 894, 2020; doi: 10.1007/s11182-020-02114-3
- [17] V.G. Kostishin, R.I. Shakirzyanov, A.G. Nalugin, S.V. Shcherbakov, I.M. Isaev, M.A. Nemirovich, M.A. Mikhailenko, M.V. Korobeinikov, M.P. Mezentseva, and D.V. Salogub, *Physics of the Solid State*, vol. **63**(3), 435, 2021; doi: 10.1134/S1063783421030094
- [18] I.M. Isaev, S.V. Shcherbakov, V.G. Kostishin, A.G. Nalugin, V.V. Mokljak, B.K. Ostafijchuk, A.A. Alekseev, V.V. Korovushkin, E.A. Belokon', M.V. Kalinyuk, M.A. Mihaylenko, M.V. Korobeynikov, A.A. Bryazgin, and D.V. Salogub, Peculiarities of the crystal structure and texture of isotropic and anisotropic polycrystalline hexagonal ferrites BaFe₁₂O₁₉ synthesized by radiation-thermal sintering, *Russian Microelectronics*, vol. **48**(8), 531, 2019; doi: 10.1134/S1063739719080079
- [19] E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, A.P. Surzhikov, and S.A. Ghyngazov, Magnetization and curie point of LiZn ferrite synthesized by electron beam heating of mechanically activated reagents, *Russian Physics Journal*, vol. **65**(11), 1886, 2023; doi: 10.1007/s11182-023-02847-x
- [20] E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.P. Surzhikov, and M.V. Korobeynikov, Microstructure and magnetization study of Li and Li–Zn ferrites synthesized by an electron beam, *Materials Chemistry and Physics*, vol. **302**, 127722, 2023; doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127722