

05;12

## Исследование направленно-кристаллизованной керамики нейтрон-дифракционными методами

© Ю.Г. Абов,<sup>1</sup> Н.О. Елютин,<sup>2</sup> Д.В. Львов,<sup>1</sup> Ю.И. Смирнов<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт теоретической и экспериментальной физики,  
117259 Москва, Россия<sup>2</sup> Московский инженерно-физический институт (государственный университет),  
115409 Москва, Россия  
e-mail: lvov@vitep1.iter.ru

(Поступило в Редакцию 9 января 2003 г.)

С использованием малоуглового рассеяния нейтронов и методами структурной нейтронографии с постоянной длиной волны и по времени пролета нейтронов проведено исследование влияния скорости роста направленно-кристаллизованной керамики состава  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  на степень совершенства микроструктуры двух фаз синтезированного образца. Показано, что при большей скорости роста ориентация и размеры нитевидной фазы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  не изменяются, а фаза-матрица  $\text{Al}_2\text{O}_3$  распадается на отдельные кристаллиты. Предложено использовать нейтрон-дифракционные методы для осуществления гибкого управления процессом роста кристаллов.

### Введение

В настоящее время активно ведется изучение свойств различных керамик [1], в том числе с анизотропными свойствами [2], с целью выяснения возможности их использования в качестве конструкционных материалов для замены металлических деталей в тех механизмах и узлах, где требуются более высокая твердость, износостойкость, низкая теплопроводность, способность выдерживать высокие температуры и т.д. Направленно-кристаллизованные эвтектики (НКЭ) изучались в работе [3], где рассматривалось влияние анизотропии микроструктуры на механические свойства оксидных НКЭ, и была сделана попытка выявления причин возникновения микро- и макроструктурных неоднородностей и дефектности сокристаллизующихся фаз методами оптической спектроскопии и с помощью метода малоуглового рассеяния (МУР) тепловых нейтронов [4].

Целью данной работы являлось изучение влияния скорости роста НКЭ состава  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  на степень совершенства микроструктуры обеих фаз образца с помощью нейтрон-дифракционных методов. Изменения в строении материала в диапазоне надатомных (более  $1000 \text{ \AA}$ ) размеров, как и в [3], выявлялись при помощи МУР нейтронов, реализуемого с помощью техники двухкристалльного спектрометра [5,6]. Для подтверждения и интерпретации результатов, полученных с помощью метода МУР, были проведены нейтронографические исследования с постоянной длиной волны и по времени пролета [7]. Использование тепловых нейтронов в силу их большей по сравнению с рентгеновским излучением проникающей способности позволило проводить исследование с образцом, размеры которого были сопоставимы с размером заготовок, получаемых методом направленной кристаллизации.

Можно надеяться, что полученные результаты и использованная методика будут интересны специалистам, работающим в области синтеза новых материалов, неразрушающего контроля, а также физики твердого тела.

### Образец

Исходный образец был получен путем направленной кристаллизации по методу Бриджмена–Стокбаргера на установке типа „Гранат“ со скоростью опускания штока не выше  $10.9 \text{ mm/h}$ . В процессе роста скорость вытягивания была резко увеличена с  $v_1 = 4.15$  до  $v_2 = 10.9 \text{ mm/h}$ , вследствие чего полученный цилиндрический образец с диаметром основания  $15 \text{ mm}$  оказался состоящим из двух одинаковых по размеру частей, выращенных при разных скоростях вытягивания, направление которого совпадало с осью цилиндра.

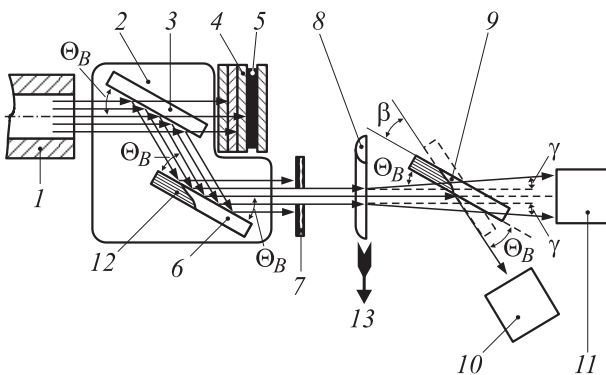
В идеале полученный материал должен был представлять из себя двухфазную систему, состоящую из монокристалла-матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (первая фаза), пронизанной плотноупакованными монокристаллическими волокнами иттрий-алюминиевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (вторая фаза), причем предполагалось, что преимущественное направление роста волокон должно было совпадать с направлением вытягивания. Нитевидные кристаллы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  были хорошо видны на микрофотографиях шлифов, сделанных на торцах образца. С их помощью были определены среднее значение диаметра волокна  $d \approx 1 \pm 0.1 \mu\text{m}$ , а также характерное расстояние между их центрами, которое не превышало  $1.5\text{--}2 \mu\text{m}$  [3].

Для проведения экспериментов от исходного образца была отрезана часть таким образом, что плоскость разреза проходила параллельно оси цилиндра, а максимальное расстояние от нее до поверхности (т.е. максимальная толщина образца) было равно  $3 \text{ mm}$ . Соответственно

толщина исследуемого в данной работе полуцилиндрического образца менялась от нуля (на краях) до 3 mm (по центру), ширина составляла 12 mm, а длина 75 mm.

## Эксперименты по методу МУР

Эксперименты проводились на универсальном нейтронном дифрактометре [8], установленном на горизонтальном канале исследовательского реактора МИФИ. Была использована схема двухкристального спектрометра [5,6] на совершенных кристаллах с параллельной геометрией спектрометрической пары, которая приведена на рис. 1. Прошедший через коллиматор (1) пучок нейтронов из активной зоны реактора последовательно отражается кристаллами (3) и (6), входящими в блок двойного монохроматора (2). Полученный монохроматический пучок с интенсивностью  $G_0$  попадает на кристалл-анализатор (9), отражается от него и регистрируется детектором (10). В качестве монохроматора и анализатора использовалась пара совершенных монокристаллов Ge, вырезанных из одной заготовки по кристаллографической плоскости (1.1.1). Блок двойного монохроматора (2) был настроен на длину волны нейтронов  $\lambda = 1.75 \text{ \AA}$ . Зависимость зарегистрированной интенсивности  $I_0$  от угла  $\beta$  между отражающими плоскостями кристаллов (6) и (9) принято называть инструментальной линией спектрометра. Экспериментальное значение полуширины  $\omega_0$  данной кривой составляло  $(2.9 \pm 0.1)''$ . Часть нейтронов с интенсивностью, равной  $J_0(\beta) = G_0 T_c(\beta)$ , проходит через кристалл-анализатор и регистрируется детектором прямого пучка (11). Здесь



**Рис. 1.** Принципиальная схема двухкристального нейтронного спектрометра на совершенных кристаллах: 1 — коллиматор; 2 — блок двойного монохроматора; 3 — первый (предварительный) монохроматор из Ge; 4 — защита мониторинговой камеры от прямого нейтронного и гамма пучков; 5 — мониторинговая камера; 6 — кристалл-монохроматор (основной) из Ge; 7 — масса; 8 — исследуемый образец; 9 — кристалл-анализатор из Ge; 10 — основной детектор для регистрации дважды отраженных нейтронов; 11 — дополнительный детектор для регистрации нейтронов, прошедших через кристалл-анализатор; 12 — кристаллографические плоскости; 13 — направление движения образца.

$T_c(\beta)$  — фактор, учитывающий ослабление пучка кристаллом (9) при угле расстройки, равном  $\beta$ .

Если между кристаллами спектрометра находится образец (8), то часть монохроматических нейтронов выводится из пучка из-за поглощения и брэгговского рассеяния, а часть рассеивается на малые углы на неоднородностях в образце, например, таких как микропоры, вкрапления одной фазы в другую, дислокации и т.д. [8,9]. Для исследуемого образца преобладающим является однократное малоугловое рассеяние. Доля нейтронов, рассеянных на углы  $\gamma$ , большие, чем одна минута, незначительна. Расходимость же исходного пучка составляла в нашем случае около  $\alpha \approx 30'$ . Поэтому рассеянные нейтроны не выводятся из него, а попадают на кристалл-анализатор, и для зарегистрированной интенсивности детектором (10) интенсивности  $I(\beta)$  можно записать

$$I(\beta) = T_0 \cdot [T_s \cdot I_0(\beta) + I_s(\beta)], \quad (1)$$

где  $T_0$  — коэффициент, учитывающий ослабление интенсивности пучка при прохождении через образец;  $T_s$  — относительная доля нейтронов, не претерпевших ни одного акта малоуглового рассеяния при движении через образец;  $I_s$  — интенсивность рассеянных нейтронов, отразившихся от кристалла-анализатора; первое слагаемое в правой части (1) дает интенсивность не взаимодействовавших с образцом, дважды отраженных нейтронов.

При строго параллельном расположении кристаллов (6) и (9), образующих спектрометрическую пару, т.е. при  $\beta = 0$ , и слабо рассеивающих образцах, когда  $T_s$  близок к единице, величиной  $I_s(0)$  можно пренебречь и записать (1) в виде

$$I(0) \approx T_s \cdot T_0 I_0(0). \quad (2)$$

Проведение измерений при параллельном расположении кристаллов возможно при термостабилизации прибора с точностью  $0.1^\circ\text{C}$  [10]. При больших углах расстройки  $\beta_m \gg \omega_0$  отражение от кристалла (9) практически прекращается и для интенсивности  $J$  нейтронов, прошедших через кристалл-анализатор, справедливо очевидное соотношение

$$J(\beta_m) = T_c(\beta_m) T_0 G_0 = T_0 J_0(\beta_m). \quad (3)$$

Итак, измерив 2 пары значений интенсивностей  $I_0(0)$ ,  $I(0)$  и  $J_0(\beta_m)$ ,  $J(\beta_m)$ , с помощью формул (2) и (3) легко определить величину  $T_s$ , которую можно представить в виде

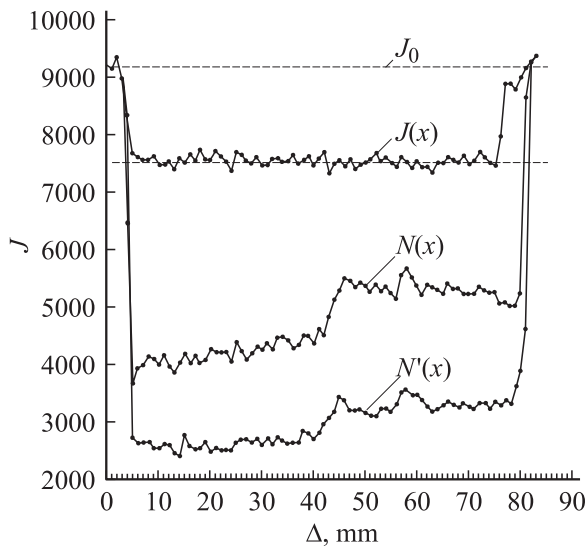
$$T_s = \exp(-\Sigma_M L), \quad (4)$$

где  $L$  — толщина образца,  $\Sigma_M$  — полное макроскопическое сечение МУР (линейный коэффициент ослабления) пучка нейтронов.

В простейшем случае изолированных, равномерно распределенных по объему одинаковых неоднородностей

$$\Sigma_M = \sigma_t \cdot c, \quad (5)$$

где  $c$  — концентрация неоднородностей,  $\sigma_t$  — полное сечение МУР на единичном рассеивателе, зависящее от характерного размера  $a$  и состава неоднородности [9].



**Рис. 2.** Зависимости интенсивностей нейтронов  $J$  (имп.), регистрируемых детекторами 10 и 11, от величины  $x$  поступательного перемещения образца ( $\Delta$ ).

Следовательно, просвечивая различные области образца узким пучком нейтронов и сравнивая соответствующие значения  $T_s$  (или  $\Sigma_M$ ), можно зафиксировать относительные изменения его микроструктуры в диапазоне надатомных размеров. Для проведения такого сканирования образец помещался на специальное устройство, обеспечивающее его поступательное перемещение с заданным шагом (рис. 1). Движение производилось в горизонтальной (плоскость рис. 1) и вертикальной плоскостях с шагом, равным 1 мм. Перед образцом помещалась маска (7) из Cd и борированного полиэтилена с шириной и высотой щели, равными 1.0 и 5.0 мм соответственно.

Были произведены четыре таких измерения, отличающихся друг от друга направлением перемещения образца и угловым положением кристалла-анализатора: два измерения с движением образца в горизонтальной плоскости при настроенном ( $\beta = 0$  и отражение нейтронов максимально) и расстроенном ( $\beta > 2^\circ$  и отражение отсутствует) положении кристалла-анализатора и два аналогичных измерения, но с движением образца в вертикальном направлении. Перед началом движения образец устанавливался вне пучка.

Полученные результаты представлены на рис. 2, где  $J(x)$  — измеренная при полностью расстроенном спектрометре зависимость интенсивности нейтронов, прошедших через кристалл-анализатор, от величины  $x$  поступательного перемещения образца при сканировании в горизонтальной плоскости. Аналогичная кривая для вертикального сканирования  $J'(x)$  естественно совпадает с  $J(x)$  и на рисунке не приводится (далее в тексте штрихом будут помечаться величины, полученные при вертикальном сканировании). Верхняя и нижняя штри-

хованные прямые показывают средние уровни интенсивностей  $J_0$  и  $J(x)$  соответственно.

Величины  $I(x)$ ,  $I'(x)$  отвечают интенсивностям отраженных нейтронов при горизонтальном и вертикальном сканировании соответственно. Кривые  $N(x)$ ,  $N'(x)$  на рис. 2 получены путем пересчета экспериментальных зависимостей  $I(x)$ ,  $I'(x)$  по формуле

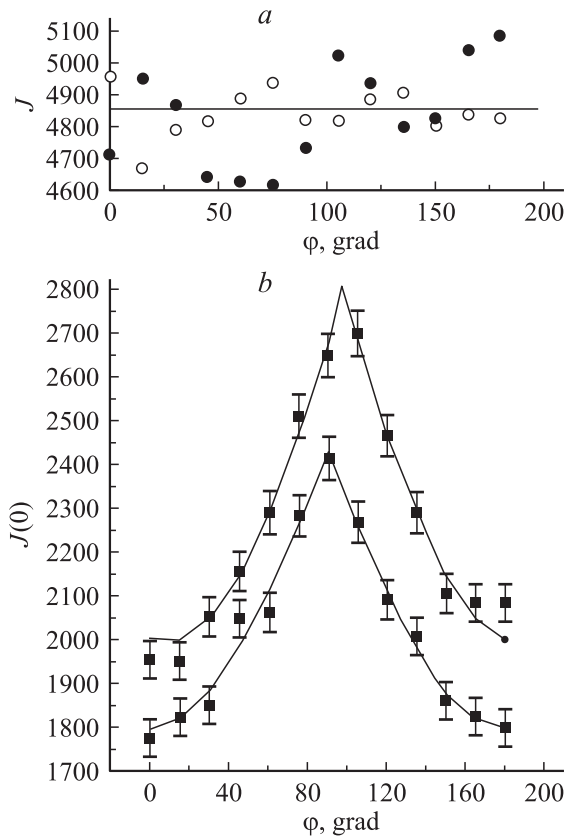
$$N(x) = J_0(\beta_m) [I(x)/I_0] = J(\beta_m) T_s. \quad (6)$$

Кривая  $N'(x)$  рассчитана аналогичным образом. Так как фактически  $J(x)$  и  $J'(x)$  — постоянные величины, то средняя и нижняя кривые на рис. 2 представляют собой зависимости  $T_s(x)$ ,  $T_s'(x)$ , умноженные на постоянную величину;  $T_s'$  — доля нерассеянных нейтронов при сканировании в вертикальном направлении. По определению, при отсутствии МУР в образце величины  $T_s$ ,  $T_s'$  должны были быть тождественно равны 1, а кривые  $N(x)$  и  $J(x)$  (а также  $N'(x)$  и  $J'(x)$ ) совпасть.

„Ступенчатый“ характер  $N(x)$  и  $N'(x)$ , очевидно, связан с изменением скорости вытягивания в процессе роста образца, так как наблюдается (рис. 2) скачок интенсивности при просвечивании той области образца, которая формировалась в момент изменения скорости вытягивания. Такой вид зависимостей  $N(x)$  и  $N'(x)$  указывает на присутствие дополнительных неоднородностей структуры в левой (рис. 2), выращенной при более высокой скорости половине образца. Волнообразные колебания в правых частях кривых могут, по всей вероятности, объясняться нестабильностями в работе вытяжного механизма при предельно малых скоростях движения штока.

Анизотропия керамического образца, являющаяся следствием существования волокон  $Y_3Al_5O_{12}$ , оказывает существенное влияние на его конструкционные характеристики. Для определения направления преимущественного роста волокон по отношению к оси образца, т.е. к направлению вытягивания, измерялись ориентационные зависимости интенсивностей  $I(0)$  и  $J(\beta_m)$  от угла  $\varphi$  между осью кристалла и вертикалью. Были проведены измерения угловых зависимостей  $I(0)$  и  $J(\beta_m)$  соответственно детекторами (10) и (11) отдельно для каждой из половин образца. Для минимизации влияния геометрического фактора измерения проводили с помощью пучка круглой формы с диаметром 1 мм. В этом случае изменение толщины образца от центра до края отверстия не превышало  $\sim 0.02$  мм или 0.7% от его максимальной толщины. Перед началом измерений образец устанавливался вертикально и вращение производилось вокруг оси пучка с шагом, равным  $15^\circ$ .

Из результатов измерений, данных на рис. 3, видно, что интенсивности  $J(\beta_m)$  (рис. 3, а) для обеих частей образца практически не зависят от угла  $\varphi$ , напротив,  $I(0)$  (рис. 3, б) демонстрирует ориентационную зависимость, причем здесь верхняя кривая соответствует той части образца, которая была выращена при меньшей скорости вытягивания  $v_1$ . Систематическое превышение



**Рис. 3.** Интенсивность прошедших через кристалл-анализатор (а) нейтронов  $J$  (имп.) и отраженных  $I(0)$  (б) в зависимости от угла поворота образца  $\varphi$  вокруг горизонтальной оси. Верхняя кривая на 3, б соответствует меньшей скорости вытягивания (4.15 mm/h), нижняя — большей (10.9 mm/h).

$I(0)_{v1} > I(0)_{v2}$  при всех  $\varphi$  объясняется наличием дополнительных неоднородностей в объеме, выращенном при более высокой скорости вытягивания.

Соотношение (2) для интенсивности зарегистрированных детектором нейтронов  $I(0)$  не содержит зависимости от ориентации образца в плоскости, перпендикулярной пучку нейтронов. Действительно, при подобном вращении путь, проходимый нейтроном внутри образца, не изменяется, а значит, не меняются и коэффициенты ослабления  $T_0$  и  $T_s$ . В то же время в эксперименте наблюдается ориентационная зависимость. Естественно предположить, что она определяется различной ориентацией волокон иттрий-алюминиевого граната по отношению к плоскости рассеяния. Таким образом, уравнение (2) недостаточно для описания данного эффекта и необходимо учитывать интенсивность рассеянных нейтронов  $I_s(0)$ .

Проведем данный расчет интенсивности  $I_s(0)$  для случая однократного рассеяния, который реализуется при относительно малых толщинах образцов. Пусть падающий на образец пучок нейтронов направлен вдоль оси  $y$ . При анализе малоуглового рассеяния учитывается изменение волнового вектора нейтрона в плоскости,

ортогональной  $y$ , т.е. вектор рассеяния  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \perp \mathbf{k}_0$  и имеет координаты  $\mathbf{q} = (q_x, q_z)$ . Особенностью двухкристалльного спектрометра является то, что он регистрирует отклонения нейтронов только в одной (горизонтальной) плоскости. Поэтому для получения наблюдаемой интенсивности рассеяния надо проинтегрировать дифференциальное сечение рассеяния  $\sigma(\alpha)$  по вертикальной расхожимости и свернуть с инструментальной линией прибора

$$I_s(\beta) = \int I_0(\beta - \alpha_x) c L I(\alpha_x) d\alpha_x,$$

$$I(\alpha_x) = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma(\alpha_x, \alpha_z) d\alpha_z.$$

При малой толщине образца экспоненту в (4) можно разложить в ряд  $T_s = 1 - c\sigma_l L$ . В результате с учетом рассеянных нейтронов вместо (2) имеем

$$I(0) = T_0(1 - c\sigma_l L)I_0(0) + T_0 c L \int I_0(\alpha_x) I(\alpha_x) d\alpha_x. \quad (7)$$

Как было показано в работе [11], инструментальная линия  $I_0(\alpha)$  с высокой точностью может быть аппроксимирована лоренцевой функцией

$$I_0(\alpha_x) = \frac{I_0(0)\omega_0^2}{\alpha_x^2 + \omega_0^2}. \quad (8)$$

Из данных по МУР нейтронов видно, что дифференциальное сечение рассеяния волокна много меньше геометрического и, значит, для его вычисления можно воспользоваться борновским приближением. Рассмотрим рассеяние на нити бесконечной длины с поперечным размером порядка  $a$ . Пусть нить расположена вертикально. Тогда нейтронооптический потенциал имеет вид  $U = U_0\Theta(|x| < a)\Theta(|y| < a)$ , где  $\Theta(x) = 1$ , если  $x$  верно, и  $\Theta(x) = 0$  в обратном случае. Для амплитуды рассеяния получим

$$\begin{aligned} f(\mathbf{q}) &= -\frac{mU_0}{2\pi\hbar^2} \int dx dy dz \Theta(|x| < a)\Theta(|y| < a) \\ &\times \exp(iq_x x + iq_y y + iq_z z) \\ &= -\frac{4mU_0}{\hbar^2 k_0} \delta\left(\frac{q_z}{k_0}\right) \frac{\sin(aq_x)}{q_x} \frac{\sin(aq_y)}{q_y}. \end{aligned}$$

Дифференциальное сечение рассеяния равно

$$\sigma(\mathbf{q}) = \frac{16m^2 U_0^2 a^2}{\hbar^4 k_0^2} \frac{\sin^2(aq_x)}{q_x^2} \delta^2\left(\frac{q_z}{k_0}\right).$$

Если нить наклонена на угол  $\varphi$  от вертикали, выражение для сечения приобретает вид

$$\sigma(\mathbf{q}) = A \frac{\sin^2(aq_x \cos \varphi - aq_z \sin \varphi)}{(q_x \cos \varphi - q_z \sin \varphi)^2} \delta^2(\alpha_x \sin \varphi + \alpha_z \cos \varphi),$$

где  $A = 16m^2 U_0^2 a^2 / \hbar^4 k_0^2$ ,  $\alpha_x = q_x / k_0$ ,  $\alpha_z = q_z / k_0$ .

Тогда после интегрирования по вертикальной расходимости пучка для значения интенсивности получаем

$$I(\alpha_x) = \sigma_t \frac{|\cos \varphi| \sin^2(ak_0\alpha_x / \cos \varphi)}{\pi ak_0 \alpha_x^2}, \quad (9)$$

где  $\sigma_t = A\pi\alpha/k_0$  — полное сечение рассеяния,  $l$  — длина нити.

Подставляя (8), (9) в (7) и вычисляя интеграл по  $\alpha_x$ , находим измеряемую детектором интенсивность рассеянных нейтронов при параллельном положении кристаллов монохроматора и анализатора

$$I(0) = T_0 I_0(0) \left\{ 1 - c\sigma_t L \frac{|\cos \varphi|}{2ak_0\omega_0} \times (1 - \exp(-2ak_0\omega_0/|\cos \varphi|)) \right\}. \quad (10)$$

На основе выражения (10) (с заменой  $\varphi$  на  $\varphi - \varphi_0$ ) проводилась аппроксимация экспериментальных данных по методу наименьших квадратов с четырьмя подгоночными параметрами:  $p_1 = T_0 I_0(0)$  — интенсивность потока нейтронов,  $p_2 = c\sigma_t L$  — эффективная толщина образца,  $p_3 = \varphi_0$  — угол между направлением волокон и направлением роста кристалла,  $p_4 = 2ak_0\omega_0$  — отношение ширины инструментальной линии к характерному углу дифракции на волокнах. Экспериментальная зависимость  $I(0)$  от угла поворота  $\varphi$  совместно с ее аппроксимацией представлена на рис. 3, б.

Для угла между направлением волокон и направлением роста кристалла имеем  $\varphi_0 = 7^\circ \pm 3^\circ$  при скорости вытягивания  $v_1$ ,  $\varphi_0 = 1^\circ \pm 2^\circ$  — при скорости вытягивания  $v_2$ , поэтому можно заключить, что в пределах ошибок направление роста волокон совпадает с направлением роста кристалла.

Наблюдаемая зависимость интенсивности от ориентации образца определяется тем, что двухкристалльный спектрометр имеет очень высокое разрешение по горизонтальной проекции  $q_x$  вектора рассеяния и низкое по  $q_z$ . В результате инструментальная линия двухкристалльного спектрометра при вращении вырезает области с разной интенсивностью из полного аксиально-несимметричного распределения рассеянных нейтронов. Заметим, что так как значения  $k_0$  и  $\omega_0$  известны, то определение параметра  $p_4$  дает величину диаметра волокон. В результате получаем новый способ определения размера волокон: вместо вращения кристалла-анализатора при неизменном положении образца проводить вращение образца при параллельном положении анализатора и монохроматора, что дает максимальную интенсивность нейтронов на детекторе. Однако для точного определения размера волокон иттрий-алюминиевого граната, вероятно, лучше использовать в качестве модельной нити с круглым поперечным сечением, а не квадратным, как сделано выше. Нейтронооптический потенциал вертикально расположенной нити примет вид

$U = U_0 \Theta(\sqrt{x^2 + y^2} < a)$ , а для интенсивности рассеянных нейтронов вместо (10) имеем

$$I(0) = T_0 I_0(0) \left\{ 1 - \frac{3\pi}{8} c\sigma_t L \int_{-\infty}^{\infty} \frac{J_1^2(x) dx}{x^2 + c^2} \right\}, \quad (11)$$

где  $c = ak_0\omega_0/|\cos \varphi|$ .

Однако формула (10) дает аппроксимацию выражения (11) с погрешностью  $< 5\%$  на всем интервале  $\varphi$ , если ребро квадратного стержня взять приблизительно на 10% меньше диаметра круглого. Таким образом, при имеющейся статистике формулы (10) и (11) равноценны для аппроксимации экспериментальных данных.

Таким образом, выявлена корреляция между скоростью вытягивания и количеством неоднородностей, образующихся в выращиваемом материале. По-видимому, это дефекты, образующиеся в фазе монокристалла-матрицы  $Al_2O_3$ , так как не было обнаружено заметных изменений размеров и ориентации нитевидной фазы  $Y_3Al_5O_{12}$ . Однако можно предположить, что увеличение объемной плотности дефектов в фазе-матрице приводит и к искажениям кристаллической структуры этой основной фазы. Для подтверждения этого дополнительно к малоугловым были проведены нейтронографические исследования.

## Нейтроннографические измерения

Опыты проводились отдельно для каждой из половин образца. Были сняты нейтронограммы по методу постоянной длины волны при  $\lambda_n = 1.03 \text{ \AA}$  на порошковом дифрактометре в МИФИ, а также по методу времени пролета нейтронов на установке „СФИНКС“ (ПИЯФ) в широком диапазоне длин волн тепловых нейтронов. Расшифровка нейтронограмм не проводилась, так как для решения поставленной задачи достаточно было лишь зафиксировать факт изменения кристаллической структуры.

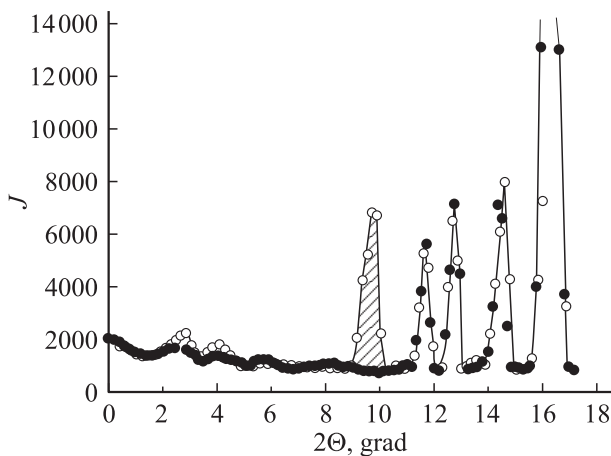
В первом случае применялась многократно описанная (см., например, [7]) техника съемки нейтронограмм от поликристаллических образцов. В нашем случае роль кристаллитов выполняли волокна иттрий-алюминиевого граната. Образец в процессе съемки располагался так, что его ось (совпадающая с линией, вдоль которой происходило вытягивание образца из расплава) была перпендикулярна плоскости рассеяния и отражение нейтронов происходило от тех кристаллических плоскостей  $Y_3Al_5O_{12}$ , которые были параллельны направлению вытягивания. В процессе эксперимента образец равномерно вращался вокруг вертикальной оси, при этом некоторые узлы обратной решетки монокристаллической матрицы могли периодически попадать на сферу Эвальда. Таким образом, нейтронограмма должна была содержать максимально возможное число рефлексов и можно было надеяться, что если изменение скорости вытягивания повлияло на кристаллическую структуру

одной (или обеих) фаз образца, то сравнение нейтрограмм, снятых от разных его половин, позволит по крайней мере зафиксировать этот факт. Например, если матрица в результате увеличения скорости перестала быть единым монокристаллом и разбилась на мелкие кристаллиты, то нейтрограмма должна, очевидно, содержать все разрешенные пики решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

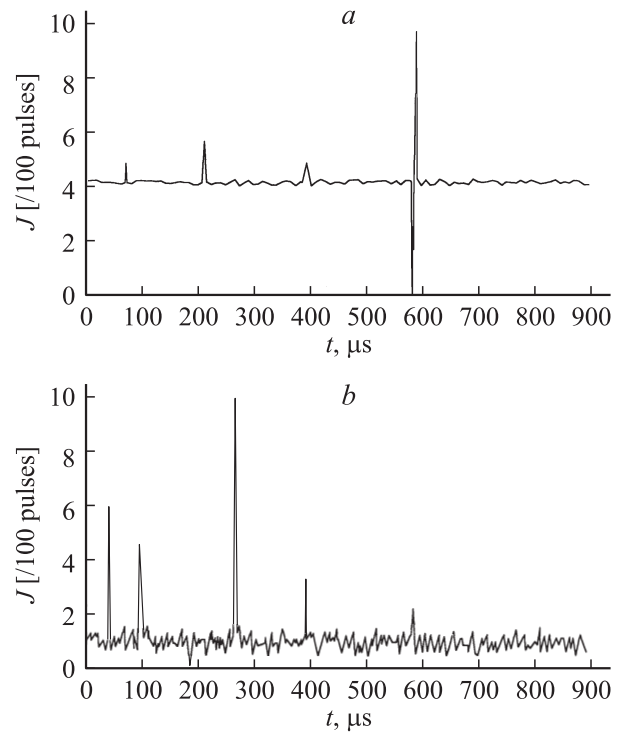
Также проводились измерения по времяпролетному методу [7]. При фиксированном угловом положении детектора и соответствующей ориентации монокристалла имеет место отражение нейтронов с длинами волн  $\lambda_n = \lambda/n$  от плоскостей матрицы  $(nh, nk, nl)$ , где  $n$  — целое число;  $h, k, l$  — индексы Миллера. Узлы обратной решетки волокон, расположенные между сферами Эвальда, соответствующими длинам волн  $\lambda_{\max}, \lambda_{\min}$ , также должны давать вклад в дифракционную картину. Однако в связи с тем, что монокристалл отражает нейтроны всем своим объемом, а волокна лишь его частью, пропорциональной  $\omega/2\pi < 0.01$ , где  $\omega$  — полуширина рефлекса, а объемы обеих фаз соизмеримы, этот вклад будет незначительным.

Экспериментальные результаты приведены на рис. 4 и 5. На первом показаны наложенные друг на друга фрагменты нейтрограмм, полученные методом постоянной длины волны, от обеих половин образца. Все дифракционные пики, присутствующие на нейтрограмме, соответствующей меньшей скорости вытягивания, имелись и на кривой, полученной от другой половины образца. Но на этой последней, однако, наблюдались несколько дополнительных рефлексов, один из которых выделен штриховкой. Это подтверждает факт изменений кристаллической структуры по крайней мере одной из фаз образца, произошедших в результате смены скорости вытягивания.

Времяпролетная нейтрограмма на рис. 5, *a* соответствует той половине образца, которая была выращена при меньшей скорости вытягивания. Она имеет типичный для монокристаллов вид, так как состоит из ряда



**Рис. 4.** Фрагменты нейтрограмм, измеренных при постоянной длине волны  $\lambda = 1.03 \text{ \AA}$  от двух половин образца, выращенных при скоростях вытягивания  $v_1 = 4.15 \text{ mm/h}$  и  $v_2 = 10.9 \text{ mm/h}$ .

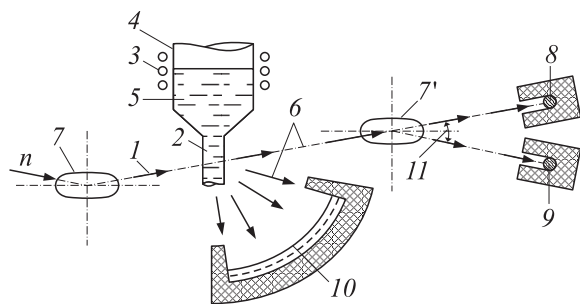


**Рис. 5.** Фрагмент нейтрограмм, измеренных по времяпролетному методу от разных половин образца: *a* — нейтрограмма, соответствующая скорости вытягивания  $4.15 \text{ mm/h}$ ; *b* — нейтрограмма, соответствующая скорости вытягивания  $10.9 \text{ mm/h}$ .  $t$  — время пролета.

отдельных пиков, соответствующих кратным значениям  $\lambda_n$  ( $\lambda/2, \lambda/4$ , и т. д.), причем каждый из пиков находится на одинаковом расстоянии от соседей. Вид кривой 5, *b* — наличие нерегулярно расположенных пиков свидетельствует о существенных искажениях решетки монокристалла, по всей видимости, фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (матрица) состоит из нескольких блоков. Таким образом, совокупность нейтроноструктурных данных указывает на то, что при большей скорости вытягивания фаза окиси алюминия перестает быть единым монокристаллом, а предельно высокая скорость выращивания, позволяющая создавать совершенную матрицу, лежит между  $4.15$  и  $10.9 \text{ mm/h}$ .

## Заключение

Методами структурной нейтрографии и МУР нейтронов проведено исследование образца НКЭ керамики состава  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , выращенного с разными скоростями вытягивания из расплава. Подтверждено, что структура материала, полученного при скоростях вытягивания около  $4 \text{ mm/h}$  и ниже, представляет собой монокристалл окиси алюминия, пронизанный плотноупакованными волокнами иттрий-алюминиевого граната, а при скоростях вытягивания от  $4.15$  до  $10.9 \text{ mm/h}$  при сохранении волокнистой структуры фазы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , фаза-матрица распадается на отдельные кристаллиты.



**Рис. 6.** Возможная схема установки для контроля дефектности синтезируемого образца: 1 — монохроматический пучок нейтронов; 2 — выращиваемый монокристалл; 3 — нагреватель; 4 — ростовая камера; 5 — расплав исходного состава; 6 — нейтроны после прохождения образца; 7 — кристалл-монохроматор; 7' — кристалл-анализатор; 8, 9 — детекторы для регистрации нейтронов прямого и отраженного пучков соответственно; 10 — позиционно-чувствительный детектор для регистрации дифракционной картины; 11 —  $\Theta_b$ .

Установлено, что предельная скорость вытягивания, при которой монокристаллическая структура матрицы сохраняется во всем объеме, должна лежать в пределах от 4 до 10 mm/h.

Продемонстрирована прямая связь между концентрацией дефектов в материале и величиной скорости вытягивания, использованной в процессе роста образца. Установлено, что увеличение скорости вытягивания приводит к общему увеличению числа неоднородностей (дефектов) в монокристаллической фазе, образующихся на границах кристаллитов, причем даже незначительные колебания скорости, вызванные нестабильностью работы вытяжного механизма, заметно отражаются на числе дефектов в синтезируемом образце. Показано, что изменение скорости практически не изменило направление преимущественного роста волокон  $Y_3Al_5O_{12}$ . Установлено, что данное направление совпадает в пределах погрешности измерений с направлением вытягивания.

Как известно, при синтезе НКЭ стремятся создать равновесные условия для образования обеих фаз, которые в структурном отношении должны обладать максимальным совершенством. Причем динамика процесса оказывает решающее воздействие на формирование этих подсистем и в конечном итоге влияет на свойства материала в целом. Поэтому использованная методика может оказаться полезной при решении задачи о поиске и поддержании оптимальных условий роста (скорости, температуры разогрева расплава, объема формирующейся слитка, и т.д.) с целью увеличения выхода годной продукции при широком производстве подобных материалов.

Получить материалы с наперед заданными свойствами возможно, осуществляя гибкое управление процессом роста, причем необходимо одновременно учитывать состояние значительной части объема кристалла. Такую возможность предоставляют нейтрон-дифракционные методы: выращиваемый слиток может облучаться

потоком монохроматических тепловых нейтронов, практически не оказывающим воздействия на материал. Регистрация излучения, испытавшего брэгговскую дифракцию, позволяет контролировать кристаллическую структуру, синтезируемого образца, как это сделано в работе [12], выполненной на импульсном источнике нейтронов. Наблюдение за относительным изменением потока нейтронов, рассеянных под малыми углами посредством отражения от совершенного кристалла (рис. 6), или при необходимости измерение кривых малоуглового рассеяния дают оценку неоднородностей макроструктуры, причем эти операции можно проводить одновременно. В целом это позволит решить задачу контроля и автоматического управления процессом роста с целью повышения процента выхода качественных НКЭ [13], например, путем тиражирования оптимального режима роста на установках, находящихся за пределами экспериментального зала реактора.

Авторы благодарят сотрудников ПИЯФ, проводивших измерения времяпролетных нейтронограмм, В.Н. Батога за предоставление образца и его обработку, Ф.С. Джепарова, А.О. Эйдлина и С.К. Матвеева за полезные обсуждения результатов.

Работа поддерживалась грантами РФФИ (№ 00-02-17837, 00-15-96656) и Минобразования (№ ТОО-7.5-2769).

## Список литературы

- [1] Hainbuchner M., Villa M., Baron M. et al. [http://www.ati.ac.at/~neutropt/team/Publications/SAS\\_SiC\\_SiCf.pdf](http://www.ati.ac.at/~neutropt/team/Publications/SAS_SiC_SiCf.pdf)
- [2] Allen A.J., Berk N.F. // Neutron News. 1998. Vol. 9. P. 13.
- [3] Батога В.Н., Карабутов В.Г., Морозов Н.Н. и др. // Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 11. С. 1864–1868.
- [4] Свергунов Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 279 с.
- [5] Пинскер З.Г. Рентгеновская кристаллооптика. М.: Наука, 1982. С. 267.
- [6] Шильштейн С.Ш., Марухин В.И., Каланов М. и др. // ПТЭ. 1971. № 13. С. 301–305.
- [7] Александров Ю.А., Шаранов Э.И., Чер Л. Дифракционные методы в нейтронной физике. М.: Энергоиздат, 1981. 215 с.
- [8] Абов Ю.Г., Елютин Н.О., Денисов Д.С. и др. // ПТЭ. 1994. № 6. С. 67–79.
- [9] Weiss R.J. // Phys. Rev. 1951. Vol. 83. N 2. P. 380–390.
- [10] Эйдлин А.О., Смирнов Ю.И., Елютин Н.О. и др. // ПТЭ. 1988. № 3. С. 48–50.
- [11] Абов Ю.Г., Денисов Д.С., Джепаров Ф.С. и др. // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. С. 2194–2203.
- [12] Балагуров А.М., Миронова Г.М. // Кристаллография. 1991. Т. 36. С. 314–325.
- [13] Андреев Ю.П., Батога В.Н., Елютин Н.О. и др. Способ контроля процесса роста кристаллов. АС СССР. № 141016. 1988.