

А. М. ГАВРИШ, Б. Я. СУХАРЕВСКИЙ, Е. И. ЗОЗ, А. Е. СОЛОВЬЕВА

ОСЕВОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ $ZrO_2 - HfO_2$

(Представлено академиком Н. В. Беловым 19 I 1971)

При обычных условиях ZrO_2 кристаллизуется в моноклинной модификации с пространственной группой $P2_1/c$. С повышением температуры наблюдаются два полиморфных перехода — из моноклинной (α) модификации в тетрагональную (β) при температуре $\sim 1100^\circ$ и из тетрагональной в кубическую (при $\sim 2300^\circ$). Оба перехода обратимы и сопровождаются скачками объема.

Имеющиеся в литературе данные по осевому термическому расширению ZrO_2 весьма немногочисленны (¹⁻³). Авторами работ (^{1, 2}) установлена сильная анизотропия осевого термического расширения моноклинной двуокиси циркония и определено значение скачка объема при переходе в тетрагональную фазу ($\sim 3,5\%$) в отличие от ранее приводимых в литературе данных ($\sim 7,9\%$) (^{4, 5}). Двуокись гафния представляет собой структурный аналог двуокиси циркония и единственный окисел, образующий с двуокисью циркония непрерывный ряд твердых растворов во всех модификациях (^{6, 7}). Данные по осевому термическому расширению твердых расплавов системы $ZrO_2 - HfO_2$ в литературе отсутствуют.

В настоящей работе проведена рентгеновская дилатометрия твердых растворов указанной системы. Исследование проводилось на составах системы $ZrO_2 - Hf_2O_3$, спрессованных в таблетки и обожженных на воздухе в течение 2 час. при 1750° с последующей закалкой в воду. Исходные материалы имели следующую степень чистоты: ZrO_2 (содержание $ZrO_2 \sim 99,7\%$, $HfO_2 < 0,03\%$), HfO_2 марки ГФО-2 ($ZrO_2 \sim 0,5\%$). Все обожженные составы при комнатной температуре представляли собой моноклинную фазу с параметрами элементарной ячейки и показателями

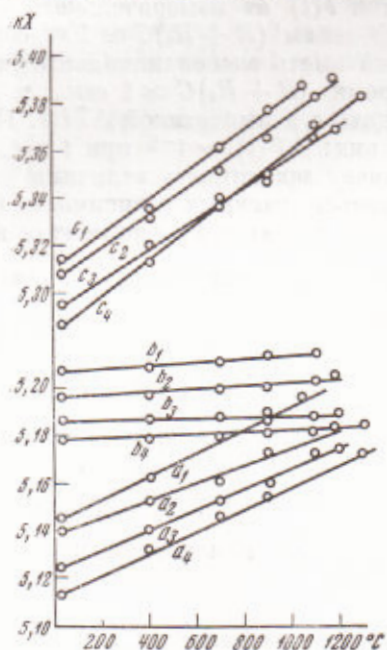


Рис. 1. Осевое термическое расширение α -твердых растворов системы $ZrO_2 - HfO_2$. 1 — ZrO_2 ; 2 — $ZrO_2 + 30$ мол. % HfO_2 ; 3 — $ZrO_2 + 70$ мол. % HfO_2 ; 4 — HfO_2

преломления N_p и N_g , линейно уменьшающимися с увеличением концентрации HfO_2 в растворе.

Для определения осевого термического расширения использовалась нагревательная приставка к дифрактометру УРС-50ИМ (⁸) с придневым спиральным нагревателем. Параметры решетки моноклинных твердых

растворов при всех температурах вплоть до точек начала $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода определялись на тщательно отъюстированной для каждого образца установке методом графического построения профилей линий (002), (020), (200), (111) по «точкам». Каждая «точка» профиля получалась путем трехкратного измерения счета импульсов при помощи декатронного устройства ПСТ-100 за период времени 10 сек. при заданном угловом положении счетчика импульсов дифрактометра. Смещение счетчика для съемки следующей «точки» производилось на угловое расстояние $0,5'$ по θ . Параметры решетки тетрагональной фазы рассчитывались по дублетам (002) и (220) (использовалось индиферирование в ячейке типа флюорита). Погрешность при расчете параметров решетки не превышала $\pm 0,003$ кХ.

Данные рентгеновской дилатометрии составов системы $ZrO_2 - HfO_2$ приведены на рис. 1. Как видно, при нагревании составов $ZrO_2 - HfO_2$ отчетливо проявляется анизотропия термического расширения моноклинной фазы — параметры a и c заметно растут с температурой в то время, как параметр b изменяется весьма незначительно. Объемное термическое расширение моноклинной и тетрагональной фаз представлено на рис. 2.

В качестве элементарной ячейки тетрагональной фазы была выбрана ячейка типа флюорита, у которой параметр $a = a_1\sqrt{2}$ и $c = c_1$, где a_1 и c_1 — оси примитивной тетрагональной ячейки группы $P4_2/nmc$, описанной в работе (9). Скачок объема в точ-

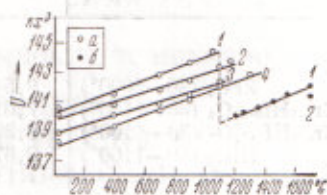


Рис. 2. Объемное термическое расширение твердых растворов системы $ZrO_2 - HfO_2$. a — моноклинная фаза; b — тетрагональная фаза. 1—4 то же, что и на рис. 1

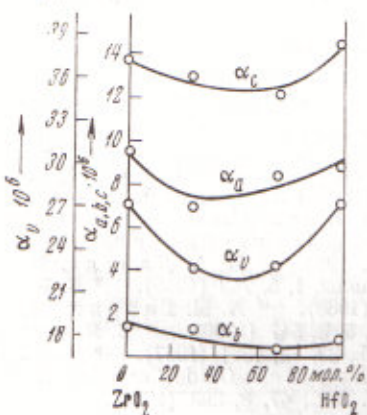


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициентов осевого и объемного термического расширения α -твердых растворов системы $ZrO_2 - HfO_2$

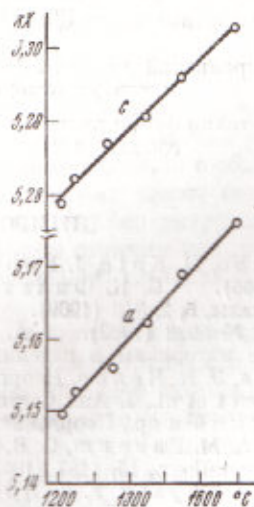


Рис. 4. Осевое термическое расширение тетрагональной модификации двуокиси циркония (ячейка типа флюорита)

ке $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода чистой ZrO_2 , рассчитанный по рис. 2, составляет 3,25%, что согласуется с данными работ (1, 2).

Значения коэффициентов осевого и объемного термического расширения твердых растворов системы $ZrO_2 - HfO_2$ приведены в табл. 1.

Концентрационная зависимость коэффициентов осевого и объемного термического расширения моноклинных твердых растворов системы $ZrO_2 - HfO_2$ (рис. 3) имеет минимум в средней области составов.

Коэффициенты осевого и объемного термического расширения (град⁻¹)
моноклинных твердых растворов системы ZrO₂—HfO₂

Состав	$\alpha_a \cdot 10^6$	$\alpha_b \cdot 10^6$	$\alpha_c \cdot 10^6$	$\alpha_V \cdot 10^6$	$\alpha_{cp} \cdot 10^6$ *	$\alpha \cdot 10^6$ **
ZrO ₂ (30—1000°)	9,54	1,28	13,62	26,65	8,15	8 (1)
(Zr _{0,7} Hf _{0,3})O ₂ (30—1100°)	7,01	1,20	12,98	22,16	7,06	8,8 ± 0,7 (2)
(Zr _{0,8} Hf _{0,7})O ₂ (30—1100°)	8,39	0,29	12,26	22,28	6,98	—
HfO ₂ (30—1100°)	8,67	0,58	14,65	27,13	7,96	6,45 (10) 7,1 (11)

* $\alpha_{cp} = 1/3 (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)$.** α — коэффициент линейного термического расширения (лит. данные).

Используемая нагревательная приставка позволила измерить осевое и объемное термическое расширение тетрагональной модификации только для чистой ZrO₂ в интервале температур 1215—1700° (рис. 2 и 4) и для твердого раствора ZrO₂ с 30 мол. % HfO₂ в точке завершения $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода (1700°), где параметры $a = 5,160$ кХ, $c = 5,301$ кХ, $V = 141,14$ кХ³ (рис. 2).

Термическое расширение тетрагональной ZrO₂ по двум осям линейно. Коэффициенты термического расширения тетрагональной ZrO₂ (в ячейке флюорита) в интервале температур 1215—1700° составляют: для оси a $\alpha_a = 10,54 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹, для оси c $\alpha_c = 8,93 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ и для объема элементарной ячейки $\alpha_V = 30,47 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Украинский научно-исследовательский
институт огнеупоровПоступило
19 I 1971Физико-технический институт низких температур
Академии наук УССР
Харьков

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. Kubo, M. Kato, J. Kohatsu, J. Chem. Soc. Japan., Industr. Chem. Sec., 69, 12, 2277 (1966). ² С. К. Филатов, В. А. Франк-Каменецкий, Неорганические материалы, 5, 2, 346 (1969). ³ C. F. Grain, W. J. Campbell, U. S. Bur. Mines Rep. Invest., № 5982 (1962). ⁴ А. М. Черепанов, С. Г. Тресвятский, Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов, М., 1964. ⁵ И. А. Давтян, В. Б. Глушкова, Э. К. Келер, Неорганические материалы, 1, 5, 743 (1965). ⁶ R. Ruh, H. J. Garrett et al., J. Am. Ceram. Soc., 51, 1, 23 (1968). ⁷ А. М. Гавриш, Б. Я. Сухаревский и др., Неорганические материалы, 5, 3, 547 (1969). ⁸ Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, С. В. Лысак, Зав. лаб., 33, 12, 1581 (1967). ⁹ G. Teuffer, Acta crystallogr., 15, 1187 (1962). ¹⁰ E. Ryskewitch, Oxide Ceramics, N. Y., 1960. ¹¹ V. Ohnysty, F. K. Rose, J. Am. Ceram. Soc., 47, 8, 398 (1964).