

Д. С. РУТМАН, Ю. С. ТОРОПОВ, Ю. М. ГАЛКИН, Г. С. МАТВЕЙЧУК

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ГОМОГЕНИЗАЦИИ КОМПОНЕНТОВ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА CaO В ZrO_2

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 II 1971)

Одной из причин, ограничивающих использование двуокиси циркония, материала, обладающего рядом уникальных свойств, является сложность существующих методов получения ее в стабилизированной (кубической) модификации. Эти методы сводятся в настоящее время к таким приемам керамической технологии (¹⁻³), как механическому тонкому измельчению и смешиванию моноклинной двуокиси циркония со стабилизирующими добавками и обжигу при температуре более 1700°C . Исходя из того, что скорость процессов в твердых фазах определяется в первую очередь степенью гомогенизации реагирующих веществ, нами проведены исследования процессов образования твердого раствора CaO в ZrO_2 , используя в качестве исходных материалов соосажденные из растворов смеси компонентов. Способ гомогенизации соосаждением применяется в последнее время в технологии некоторых ферритов и сегнетоэлектриков (⁴⁻⁶) вместо традиционного механического смешения порошкообразных веществ.

Исследования проведены в динамических условиях с привлечением высокотемпературного рентгенофазового (УРС-50ИМ, CuK_α) и комплексного термического (дериватограф системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erd) анализов при скорости нагревания $8^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для снятия рентгенограмм нагревание приостанавливалось на $6 \div 8$ мин.

Кальций и цирконий соосаждали в виде карбоната кальция и гидроокиси циркония из водного раствора химически чистых солей циркония и кальция. Для стабилизации применяли молярные отношения $0,87 \text{ ZrO}_2 + 0,13 \text{ CaO}$, которые по данным (^{7, 8}) характеризуются наиболее высокой кислородно-ионной проводимостью. После отделения от маточника и промывки осадка на фильтре водой (кальций и цирконий в жидкой фазе при этом не обнаруживались) он высушивался в течение 24 час. при 100° . Параллельно исследовали взаимодействие при нагревании механических смесей воздушно-сухих гидроокиси циркония и карбоната кальция при таких соотношениях компонентов.

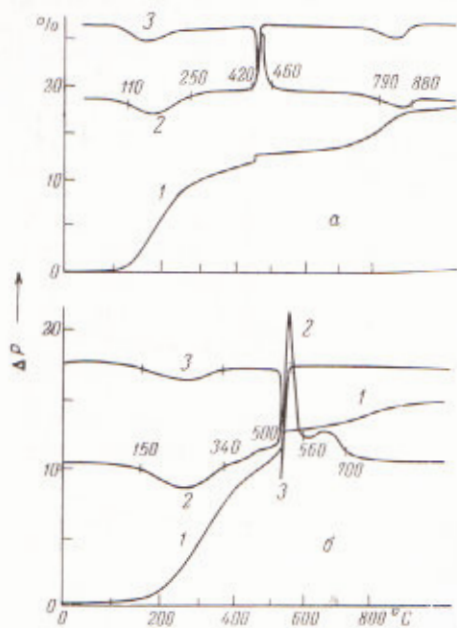


Рис. 1. Термограммы механической (а) и соосажденной (б) смесей $\text{CaCO}_3 + \text{Zr(OH)}_4$. а — механическая, б — соосажденная; 1 — потери веса (ΔP), 2 — д.т.а., 3 — т.г.а.



Рис. 2. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ. *a, б* — то же, что на рис. 1. *I, II, III, IV, V, VI* — рентгенограммы, записанные при температурах 20, 380, 420, 520, 700 и 1000°. 1, 2, 3, 4 — принадлежность линий фазам: кальциту, кубической ZrO_2 , тетрагональной ZrO_2 , $CaZrO_3$ соответственно

Из данных термического и рентгенофазового (при комнатной температуре) анализов (рис. 1 и рис. 2*a, I*) механических и соосажденных смесей следует, что карбонат кальция в последних не существует в виде самостоятельной фазы. По-видимому, при соосаждении образуются соединения карбоната кальция с гидроокисью циркония. Скорее всего, с учетом результа-

тов работ (⁹⁻¹¹), образуются карбонатные соединения циркония с кальцием, являющиеся полимерными образованиями на основе гидроокиси циркония, часть оловых связей в которой замещена оксо-связями и связями через карбонатные группы. Это подтверждается тем, что при нагревании этих продуктов выделившееся количество воды оказывается меньше, чем при нагревании механических смесей с теми же соотношениями компонентов, на величину, эквивалентную содержанию CO_2 в соосажденных смесях.

Вследствие такой тонкой гомогенизации компонентов (на молекулярном уровне) образование кубического твердого раствора CaO в ZrO_2 при нагревании соосажденных смесей при температуре $500-550^\circ$ и осуществляется в одну стадию (рис. 2а), совпадая с моментом кристаллизации ZrO_2 . Последнее характеризуется на термограмме сильным экзо-эффектом и скачкообразной потерей веса (рис. 1а). При этом образуется продукт с размерами первичных частиц порядка $0,01 \mu$ и удельной поверхностью $65-70 \text{ м}^2/\text{г}$ *. Следующий за эффектом кристаллизации слабый экзо-эффект при $620-700^\circ$, судя по характеру рентгенограмм (линии становятся значительно уже и интенсивнее, а фон меньше), можно объяснить рекристаллизацией, в результате которой образуется продукт с размерами первичных частиц около $0,1 \mu$ и удельной поверхностью $45-50 \text{ м}^2/\text{г}$. При дальнейшем нагревании до 1200° характер рентгенограмм не изменяется. Следует отметить, что синтез твердого раствора CaO в ZrO_2 из механических смесей гидроокиси циркония (рис. 2б) или моноклинной ZrO_2 (¹⁻³) с CaCO_3 происходит при значительно большей температуре ($1000-1300^\circ$) и более сложным путем (через образование промежуточного соединения CaZrO_3).

Повышение температуры кристаллизации ZrO_2 из соосаждений смеси ($\sim$ на 80°) по сравнению с температурой кристаллизации ZrO_2 из чистой гидроокиси (¹⁰) или в механической смеси последней с CaCO_3 (рис. 1б), обусловлено, очевидно, большей прочностью карбонатных связей с цирконием по сравнению с оловыми связями (^{9, 10}). Количество CaO в твердом растворе у образцов, выдержанных в течение 4 час. при $550, 700$ и 1000° , по результатам фазового химического анализа составляет 2,08, 3,25, 6,01 вес. % соответственно.

Таким образом при термической обработке соосажденных смесей до 1000° практически вся окись кальция связывается в твердый раствор с двуокисью циркония.

Восточный научно-исследовательский и проектный
институт огнеупорной промышленности
Свердловск

Поступило
2 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Э. К. Келер, Н. А. Година, Огнеупоры, № 9, 416 (1953). ² Э. К. Келер, Н. А. Година, ДАН, 103, № 2 (1955). ³ Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, Г. А. Таксис, Неорганические материалы, 4, № 12, 2220 (1968). ⁴ И. Н. Беляев, С. А. Артамонова, ЖНХ, 11, в. 3, 464 (1966). ⁵ Т. Ф. Лимарь, В. И. Андреева, Н. Т. Кисель, ЖНХ, 12, в. 6, 1434 (1967). ⁶ Сборн. матер. II-го межотраслевого совещ. по методам получения и анализа ферритовых материалов, ч. I, М., 1958. ⁷ З. С. Волченкова, С. Ф. Пальгусов, Тр. инст. электрохим. УФАИ в. 1, 1960, стр. 111. ⁸ Д. С. Рутман, Г. А. Таксис, Ю. С. Торопов, А. Ф. Мауриц, Огнеупоры, № 12 (1969). ⁹ А. М. Зайцев, ЖНХ, 11, в. 7 (1966). ¹⁰ Л. А. Пospelova, А. М. Зайцев, ЖНХ, 11, в. 7, 1863 (1966). ¹¹ Ю. М. Полежаев, В. М. Устьянцев, Неорганические материалы, 4, № 9, 1544 (1968). ¹² Л. Н. Комиссарова, Ю. П. Симонов, З. А. Владимирова, ЖНХ, 5, в. 7, 1413 (1960).

* Определение удельной поверхности проведено методом тепловой десорбции аргона в Институте катализа Сибирского отделения АН СССР в лаборатории А. П. Карнаухова.