

П. А. ТИХОНОВ, А. К. КУЗНЕЦОВ, Э. К. КЕЛЕР,
С. Н. КУЗНЕЦОВА, Ю. П. УДАЛОВ

МЕХАНИЗМ РАСПАДА ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ $ZrO_2 - MgO$ И $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 9 XII 1971)

Проблема повышения устойчивости твердых растворов на основе ZrO_2 уже давно привлекает внимание многих исследователей (¹⁻⁷). В наших предыдущих работах (^{1, 2}) показано, что в результате частичной замены магния на иттрий в составе флюоритоподобных твердых растворов удается существенно повысить устойчивость последних, и при содержании в трехкомпонентных твердых растворах 2—3 мол. % Y_2O_3 распада твердых растворов при температурах порядка $1200^\circ C$ по данным рентгенографического анализа не наблюдается. Признаком распада кубических твердых растворов на основе ZrO_2 в большинстве предыдущих исследований (¹⁻⁶) считалось исключительно структурное превращение твердого раствора из кубического в тетрагональный и при последующем понижении температуры — в моноклинный. Концентрационные соотношения при этом или вообще не рассматривались, или исследовались очень неполно.

В настоящей работе приводятся результаты параллельного исследования структурных и концентрационных соотношений в процессе распада твердых растворов в системах $ZrO_2 - MgO$ и $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$ с целью выяснения последовательности протекающих процессов и особенностей влияния Y_2O_3 в составе трехкомпонентных твердых растворов на их устойчивость. Флюоритоподобные твердые растворы с постоянным содержанием MgO , равным 16 мол. %, без добавки и с добавками различного количества Y_2O_3 (0,8, 2,0 и 7 мол. %) синтезировались из смеси окислов при 1900° в атмосфере гелия, после чего закалывались от 1600° в воду. Отжиг образцов проводился при 1200° (согласно (^{3, 7}), это область наиболее интенсивного распада твердых растворов в системе $ZrO_2 - MgO$).

На рис. 1 представлены данные рентгенографического и фазового химического анализов исходных (закаленных) и отожженных в течение различного времени образцов. Количество MgO , находящегося в связанном состоянии в твердом растворе с ZrO_2 , определялось по разности между исходным содержанием MgO в твердых растворах и результатами выщелачивания свободной MgO при кипячении измельченных образцов в 0,3 N HCl с последующим трилонометрическим определением магния. (При этом в образцах, содержащих окись иттрия, были обнаружены только следы ра-

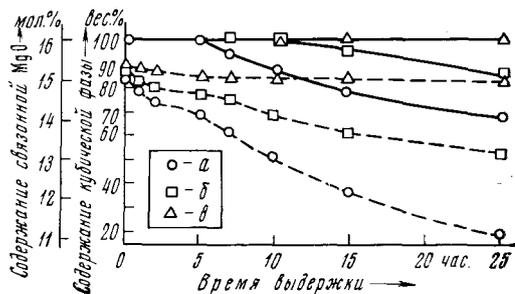


Рис. 1. Фазовые и концентрационные соотношения в процессе изотермического распада при 1200° кубических твердых растворов, закаленных от 1600° . Сплошные линии — данные рентгенофазового анализа, штриховые — фазового химического анализа. а — образец состава $(ZrO_2)_{0,82}(MgO)_{0,16}$, б — $(ZrO_2)_{0,832}(MgO)_{0,16}(Y_2O_3)_{0,008}$, в — $(ZrO_2)_{0,82}(MgO)_{0,16}(Y_2O_3)_{0,02}$.

створенной Y_2O_3 .) Из рис. 1 видно, что кривая выделения свободной MgO из двухкомпонентного твердого раствора имеет две ступени: 1-я связана с выделением MgO без разрушения кубической структуры твердого раствора; 2-я характеризуется более значительным выделением MgO и обусловлена превращением кубических твердых растворов в тетрагональные, в которых растворимость MgO значительно меньше. Эти две ступени отражают две стадии распада пересыщенных твердых растворов в субэвтектидной области, причем только вторая стадия фиксируется рентгенофазовым анализом. При введении 0,8 мол. % Y_2O_3 количество выделившейся MgO оказывается меньше, чем в случае двухкомпонентного твердого раствора; 1-я стадия несколько растягивается во времени, 2-я протекает менее интенсивно, чем в отсутствие Y_2O_3 .

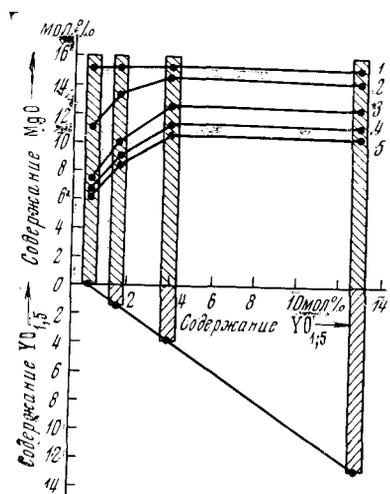


Рис. 3. Схема концентрационных соотношений в образцах твердых растворов в процессе изотермического распада в зависимости от содержания в них иттрия. 1 — после синтеза, 2 — выдержка $1200^\circ C$, 25 час., 3 — 100, 4 — 200, 5 — 300 час.

Вичнички и Стьюбикан (⁷) рассматривают распад кубических твердых растворов в системе $ZrO_2 - MgO$ как процесс образования зародышей тетрагональной фазы и их роста с формированием границы раздела фаз. Весьма вероятно, что влияние небольших добавок Y_2O_3 на распад твердых растворов в нашем случае сказывается кинетически прежде всего в затруднении процесса образования зародышей тетрагональной фазы, в результате чего замедляется весь процесс фазового превращения кубическая \rightarrow тетрагональная форма твердого раствора.

Из рис. 1 видно, что частичное выделение свободной MgO в процессе изотермической выдержки имеет место даже в случае «устойчивых» флюоритоподобных твердых растворов, в составе которых находится 2 мол. % Y_2O_3 . Строго говоря, поэтому нельзя называть эти твердые растворы устойчивыми, можно говорить лишь об

устойчивости флюоритоподобной фазы. В этих случаях выделение MgO из твердого раствора происходит только в 1-й и единственной стадии его распада, не сопровождающейся изменением типа структуры.

С целью дальнейшего выяснения механизма распада твердых растворов нами был применен метод микрозондирования. Исследование проводилось при помощи электронного рентгеноспектрального микрозонда типа MS-46 фирмы «Самеса». Полированные образцы покрывались слоем меди ($\sim 30 \text{ \AA}$).

Анализ распределения содержания элементов в образце состава: $(ZrO_2)_{0,34}(MgO)_{0,16}$, обожженном при 2200° в атмосфере гелия в течение 4 час. и подвергнутом выдержке при 1200° в течение 140 час. показал, что MgO распределена внутри зерна равномерно; скопление выделившейся MgO наблюдается по границам зерен. Было установлено также, что там, где на границах зерна выделилась MgO , концентрация Zr близка к нулю. Опыты с предварительным травлением исследуемых шлифов $0,3 \text{ M HCl}$ показали, что при этом подавляющая часть MgO из межзеренных прослоек растворяется, что может служить дополнительным обоснованием используемого нами метода химического фазового анализа образцов.

Распределение содержания элементов в образце состава: $(ZrO)_{0,82} \cdot (MgO)_{0,16}(Y_2O_3)_{0,02}$ после отжига в течение 140 час. при 1200° показано на рис. 2 (см. вкл. к стр. 611), из которого видно, что при распаде происходит выделение только части окиси магния из находившейся в твердом

растворе; окись иттрия не выделяется в межзеренное пространство и остается равномерно распределенной в твердом растворе. Этот вывод подтверждается результатами фазового химического анализа (рис. 3) и находится в согласии с данными дифференциального термического анализа и дилатометрии образцов, согласно которым присутствие иттрия в кристаллической решетке ZrO_2 снижает температуру полиморфного превращения $ZrO_2 - Y_2O_3$ (8).

Результаты исследования процессов установления равновесия в твердых растворах системы $ZrO_2 - Y_2O_3 - MgO$ иллюстрируются схемой (рис. 3), в которой приведены концентрационные соотношения в образцах, закаленных от 1600° и подвергнутых затем отжигу при температуре 1200° в течение 25, 100, 200 и 300 час. Из рис. 3 видно, что выделение избыточной MgO из твердых растворов при их распаде представляет собой длительный процесс, который не заканчивается даже за 200 час. изотермической выдержки, в то время как, согласно данным рентгенофазового анализа, кубический твердый раствор $(ZrO_2)_{0,84}(MgO)_{0,16}$, например, распадается полностью уже за 100 час. Дальнейшее выделение MgO происходит в этом случае уже не из кубического, а из тетрагонального твердого раствора ZrO_2 и является 3-ей стадией эвтектоидного распада, также не фиксируемой рентгенографически. Окись магния в значительных количествах выделяется также и из кубических твердых растворов с содержанием 2 и 7 мол. % Y_2O_3 . После выдержки 300 час. при температуре 1200° количество MgO , связанной еще в этих твердых растворах, сохраняющих флюоритоподобную структуру, по-видимому, близко к равновесному и составляет около 10 мол. %.

Аналогичные изотермические отжики твердых растворов тех же исходных концентраций, закаленных до 1600° , производились и при 1400° . В этом случае равновесие достигалось в течение 100 час., а равновесная концентрация MgO в твердых растворах, содержащих 2 и 7 мол. % Y_2O_3 , составляла ~ 12 мол. %.

Приведенные выше значения достаточно хорошо укладываются на кривую растворимости MgO во флюоритоподобной фазе, согласно эвтектоидной диаграмме состояния системы $ZrO_2 - MgO$, экстраполированную в область ниже эвтектоидной температуры.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
9 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Б. Андреева, Э. К. Келер и др., Авт. свид. № 268970; Бюлл. изобр., № 14, 151 (1970). ² V. B. Glushkova, E. K. Koehler et al., Les Éléments des Terres Rares, 1, Paris, 1970, p. 209. ³ A. Dietzel, H. Tober, Ber. Deutsh. Keram. Ges., 30 (4), 70 (1953). ⁴ P. Duwez, F. Odell, F. H. Brown, J. Am. Ceram. Soc., 35, № 5, 107 (1952). ⁵ Н. А. Година, Э. К. Келер, Огнеупоры, № 9, 426 (1961). ⁶ А. М. Гавриш, Б. Я. Сухаревский и др., Неорганические материалы, 5, № 6, 1103 (1969). ⁷ D. Viechnicki, V. S. Stubican, J. Am. Ceram. Soc., 48, № 6, 292 (1965). ⁸ А. К. Кузнецов, Э. К. Келер, Фань Фу-кан, ЖПХ, 38, № 2, 233 (1965). ⁹ C. F. Grain, J. Am. Ceram. Soc., 50, № 6, 288 (1967).