

УДК 546.65 + 546.83

ХИМИЯ

В. А. КРЖИЖАНОВСКАЯ, В. Б. ГЛУШКОВА, Л. Г. ЩЕРБАКОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Ln_2O_3 С HfO_2

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 X 1971)

Двуокись гафния является одним из наиболее тугоплавких окислов (т. пл. 2900°C), поэтому получение соединений на ее основе и изучение их свойств представляет значительный интерес. Однако из-за трудностей эксперимента при высоких температурах механизм взаимодействия HfO_2 с другими окислами практически не изучен.

Нами проводилось исследование диффузии окислов Nd, Sm, Dy, Yb и двуокиси гафния на поликристаллических образцах с помощью рентгенов-

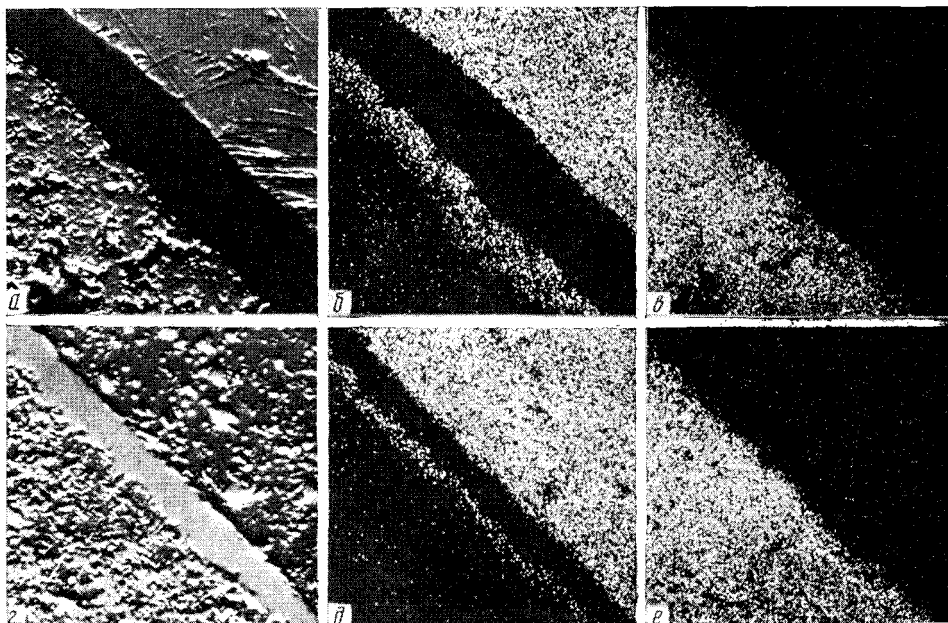


Рис. 1. Микрофотографии образцов $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ после обжига при 1800°C , а, г — топография образцов $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$, $\text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$ соответственно; б, д — распределение Nd, Dy соответственно; в, е — распределение Hf

ского микронзондового анализатора JXA-5 фирмы JOEL. Исходные материалы HfO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 содержали не менее 99,9% основного компонента. Положенные одна на другую таблетки из Ln_2O_3 и HfO_2 (диффузионные пары $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$) обжигались 3 часа при 1800° . Несмотря на то что таблетки находились под небольшой дополнительной нагрузкой, при температурах обжига взаимного спекания их не происходило. Для исследования процесса диффузии делался поперечный разрез прокаленного образца с последующей шлифовкой и полировкой его поверхности алмазной пастой АМС-1.

Рентгеновские изображения, приведенные на рис. 1, дают картину распределения отдельных элементов в приконтактной зоне. Светлые точки на рисунке соответствуют анализируемому элементу.

Темная полоса на снимках соответствует трещине, образовавшейся между неспекшимися таблетками в процессе подготовки образцов для микрозондирования, а не является результатом эксперимента. Как видно из рис. 1, при температуре 1800° происходит односторонняя диффузия ионов редкоземельных элементов в HfO_2 .

Из-за отсутствия взаимного спекания изучаемых диффузионных пар, процесс диффузии происходит через точечные контакты, площадь которых не могла быть определена. Однако есть основание предполагать, что скорость диффузии редкоземельного элемента по поверхности двуокиси гаф-

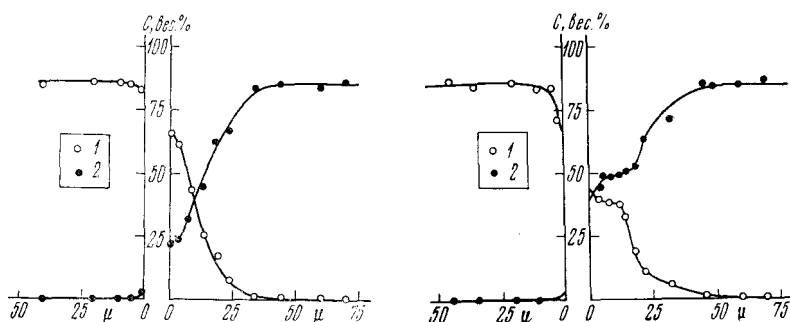


Рис. 2. Концентрационное распределение Ln и Hf в пограничной области образцов, прокаленных при 1800° 3 час.: справа — $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$, слева — $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{HfO}_2$. 1 — Ln, 2 — Hf

ния значительно превышает скорость его диффузии в объем HfO_2 . В этом случае, независимо от площади контактов, в первую очередь постепенно образуется слой редкоземельного окисла вдоль поверхности HfO_2 , из которого происходит дальнейший процесс диффузии в объем.

Таким образом, можно считать, что диффузия осуществляется со всей поверхности, что позволяет использовать полученные экспериментальные данные для изучения механизма взаимодействия окислов и вычисления коэффициентов диффузии.

На рис. 2 приведены результаты количественного микрозондирования образцов, перпендикулярно к границе раздела диффузионной пары

Таблица 1

Диффундирующий ион	Ионный радиус (°), Å	D , см ² /сек (Ln в HfO_2)	Конечный продукт	Q , ккал/моль
Nd	1,04	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	21
Sm	1,00	$6,2 \cdot 10^{-11}$	$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	17
Dy	0,92	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$	15
Yb	0,86	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$	—

редкоземельных элементов в двуокись гафния рассчитаны в соответствии с законом Фика: $\partial C / \partial \tau = D \partial^2 C / \partial x^2$, где C — концентрация диффундирующего элемента (вес. %) в слое толщиной 0,2 м, τ — время, сек.; x — глубина проникновения диффундирующего элемента, см; D — коэффициент диффузии, см²/сек. Решение этого уравнения дается в форме

$$C = \frac{1}{\sqrt{\pi D \tau}} \exp \left(-\frac{x^2}{4 D \tau} \right),$$

граничные условия $C(x) = 0$ при $\delta = 0$ и $\partial C / \partial x = 0$ при $\delta = \infty$.

В табл. 1 представлены значения коэффициентов диффузии некоторых редкоземельных элементов в двуокись гафния.

Значительный интерес представляло установление последовательности образования фаз при взаимодействии Ln_2O_3 с HfO_2 . Для элементов Dy и Yb наблюдается монотонное уменьшение их концентрации с глубиной

диффузионного слоя. Это указывает на то, что при диффузии Dy или Yb в HfO_2 при температурах эксперимента образуются непрерывные твердые растворы.

При диффузии Nd в HfO_2 сначала также образуются твердые растворы, богатые двуокисью гафния. Лишь при накоплении в диффузионном слое достаточного количества неодима начинает образовываться гафнат неодима состава $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, которому на рис. 2а соответствует площадка в области 5—15 μ диффузионного слоя.

В диффузионной паре Sm_2O_3 — HfO_2 при данных условиях обжига не было обнаружено слоя, соответствующего гафнату самария. Однако проведение обжига при более высокой температуре (2000°) привело к значительному увеличению диффузионной зоны и появлению слоя, соответствующего $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Ранее нами было высказано предположение, что скорость диффузии редкоземельных элементов в $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ тем больше, чем меньше их ионный радиус, а появление соединения тем вероятнее, чем больше теплота его образования из исходных окислов.

Методом сжигания в калориметрической бомбе нами определены энтальпии образования ряда гафнатов редкоземельных элементов и твердых растворов, образующихся в результате взаимодействия окислов. Теплоты образования гафнатов или твердых растворов для интересующих нас систем приведены в табл. 1, из данных которой следует, что теплоты образования изменяются симбатно с изменением ионных радиусов. Уменьшение коэффициента диффузии (а следовательно, и диффузионной зоны на рис. 1, 2) от Nd к Dy, по-видимому, связано с уменьшением теплоты образования продуктов взаимодействия, а наличие более широкой диффузионной зоны у Yb по сравнению с Dy — значительной близостью ионных радиусов Yb (0,86 Å) и Hf (0,78 Å).

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что взаимодействие двуокиси гафния с окислами редкоземельных элементов происходит за счет диффузии Ln в HfO_2 . Первичным продуктом взаимодействия является образование твердых растворов на основе HfO_2 . Лишь при значительном протекании диффузионных процессов для элементов с большими ионными радиусами (Nd, Sm) наблюдается образование слоя, соответствующего по составу гафнатам. Показана зависимость процесса диффузии от теплот образования конечных продуктов и от ионных радиусов редкоземельных элементов и гафния.

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

Поступило
14 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ The Electron Microprobe. Proceedings of the Symposium in Washington, N. Y.—London—Sydney, 1964. ² Electron Microscopy and Microanalysis of Metals, Amsterdam—London—N. Y., 1968. ³ L. H. Ahrens, Geochim. et cosmochim. acta, **2**, 155 (1952).