

Б. Я. СУХАРЕВСКИЙ, А. М. ГАВРИШ, Е. И. 303,
А. Е. СОЛОВЬЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЦЫ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Y_2O_3 В HfO_2

(Представлено академиком Н. В. Беловым 28 IV 1972)

Изучение диаграммы состояния системы $HfO_2 - Y_2O_3$ вызывает существенные трудности в связи с тем, что наиболее интересный участок этой диаграммы (область кубических твердых растворов) расположен при весьма высоких температурах (2000–3000° К). Непосредственное изучение твердофазных реакций и условий равновесия при столь высоких температурах с точным измерением температуры, требуемым при построении диаграмм состояния, не обеспечивается существующими нагревательными приставками к рентгеновским дифрактометрам и микроскопам. Метод отжига и закалки имеет ограниченную точность, особенно в том случае, когда образование твердых растворов идет медленно вследствие высокой энергии активации диффузионных процессов. Применительно к предполагаемому виду диаграммы состояния системы $HfO_2 - Y_2O_3$ это означает, что экспериментальные точки, полученные данным методом, в случае, если полное равновесие не достигнуто, должны лежать правее истинной кривой, ограничивающей область однофазных кубических твердых растворов типа флюорита. Изучение распада метастабильных твердых растворов, полученных либо путем соосаждения, либо путем предварительного высокотемпературного синтеза, в случае неполного равновесия приводит к смещению экспериментальной границы влево от истинного ее положения.

Изучаемая система в силу очень медленного установления равновесного состояния как при образовании, так и при распаде твердых растворов крайне трудна для экспериментального построения ее диаграммы состояния. По-видимому, для решения поставленной задачи целесообразно использовать комбинацию экспериментальных и расчетных методов построения границ однофазных областей.

Экспериментальное построение проводилось по данным количественного рентгеновского анализа и концентрационной зависимости параметров решетки кубических твердых растворов, закаленных после нагрева исходной смеси окислов заданного состава при определенной температуре. Результаты измерения параметров решетки приведены на рис. 1. Значения граничных растворимостей, определенные по излому зависимости $a(c)$, где c — молярная концентрация Y_2O_3 в растворе, и согласующиеся с данными, полученными методом рентгеновского количественного анализа, нанесены на диаграмму состояния (рис. 2). На этом же рисунке приведены значения граничных растворимостей, полученные авторами работы (¹) на образцах, приготовленных методом соосаждения и последующего отжига. Сплошная линия на рис. 2 представляет результаты вычисления границы со стороны HfO_2 однофазных кубических твердых растворов системы $HfO_2 - Y_2O_3$.

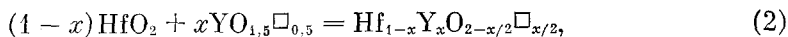
Исследуемые флюоритоподобные твердые растворы



имеют структуру, не совпадающую со структурой исходных компонент:

HfO_2 — моноклиная ниже 2200°K и тетрагональная в области 2200 – 3000°K ; Y_2O_3 имеет кубическую решетку типа пирохлора.

Для термодинамического описания этих растворов вместо исходных компонент, фигурирующих в формуле (1), введем «гипотетические» модификации, изоморфные твердому раствору:



где связь между x и молярной концентрацией Y_2O_3 определяется соотношением

$$x = 2c / (1 + c), \quad (3)$$

вытекающим из сравнения (1) и (2).

При конструировании флюоритной модификации Y_2O_3 необходимо ввести вакансии ($\square$) в анионную подрешетку для уравнивания числа по-

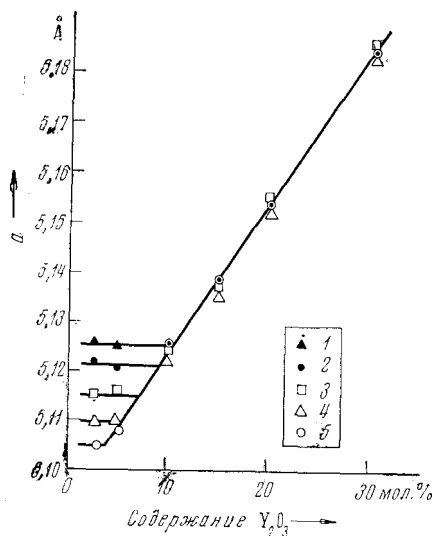


Рис. 1

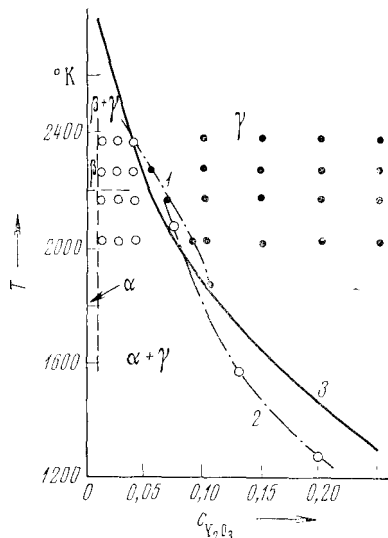


Рис. 2

Рис. 1. Параметры решетки кубических твердых растворов в системе HfO_2 — Y_2O_3 . Продолжительность отжига образцов 50 час. при 1875°K (1), 5 час. — при температурах 2025°K (2), 2175°K (3), 2275°K (4), 2375°K (5)

Рис. 2. Участок диаграммы состояния системы HfO_2 — Y_2O_3 : α — моноклиный твердый раствор, β — тетрагональный твердый раствор, γ — кубический твердый раствор; 1 — граница области твердых растворов по данным рис. 1, 2 — граница области твердых растворов по данным (1), 3 — положение границы области кубических твердых растворов, рассчитанное по формуле (6)

зиции в соответствующих подрешетках твердого раствора и изоморфных ему гипотетических компонент. Дальнейшие расчеты можно провести в рамках стандартной теории регулярных твердых растворов, из которой для границы однофазной области следует соотношение

$$\Phi_{\alpha(\beta)} - \Phi(x_1) = -x_1 \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} \Big|_{x=x_1}; \quad (4)$$

здесь $\Phi_{\alpha(\beta)}$ — термодинамический потенциал моноклиной (α) или тетрагональной (β), в зависимости от температуры, модификаций HfO_2 . $\Phi(x)$ — термодинамический потенциал 1 моля флюоритных твердых растворов, который можно записать в виде

$$\Phi(x) = \Phi(0) + N\epsilon x - T \ln \frac{N! (2N)!}{[N(1-x)]! [Nx]! [N(2-x/2)]! [Nx/2]!}, \quad (5)$$

где $\Phi(0)$ — термодинамический потенциал флюоритной (γ) модификации HfO_2 , ε — изменение внутренней энергии на 1 замещающий атом, N — число Авогадро.

Подставляя (5) в (4) и используя (3), получаем искомое уравнение граничной растворимости

$$(1 - c)(1 + c/2)^2(1 + c)^{-3} = \exp[-Q_{\alpha(\beta) \rightarrow \gamma}(T_0^{\alpha(\beta) \rightarrow \gamma} - T)/RT_0^{\alpha(\beta) \rightarrow \gamma}T]. \quad (6)$$

Здесь $Q_{\alpha(\beta) \rightarrow \gamma}$ — теплота полиморфного перехода моноклинной или тетрагональной HfO_2 в γ -модификацию, $T_0^{\alpha(\beta) \rightarrow \gamma}$ — температура соответствующего фазового перехода.

Необходимые для расчета параметры найдем путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных для левой границы однофазной области в системе HfO_2 — CaO . Твердые растворы в этой системе имеют кубическую флюоритоподобную структуру с анионными вакансиями. Изоморфными раствору компонентами являются флюоритоподобная модификация HfO_2 и фиктивная флюоритоподобная модификация CaO □. Кубические твердые растворы в данной системе сосуществуют ниже 2200° К с моноклинной фазой HfO_2 , а выше этой температуры — с тетрагональной фазой. Выбор системы HfO_2 — CaO обусловлен тем обстоятельством, что равновесные условия в ней достигаются значительно быстрее, поэтому экспериментально граница однофазной области определяется достаточно надежно.

Расчет дает уравнение границы однофазной области для этой системы:

$$(1 - c)(1 - c/2)^2 = \exp[-Q(T_0 - T)/(RT_0T)]. \quad (7)$$

При $T \leq 2200^\circ \text{K}$ уравнение (7) согласуется с экспериментально найденной границей однофазной области при $T_0^{\alpha \rightarrow \gamma} \approx 2720^\circ \text{K}$ и $Q_{\alpha \rightarrow \gamma} \approx 3,65$ ккал/моль. Естественно, эти величины являются параметрами реально не наблюдаемого моноклинно (α)-кубического (γ) перехода HfO_2 .

Используя литературные данные о температурах $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ($T_0^{\alpha \rightarrow \beta} \approx 2200^\circ \text{K}$) и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ ($T_0^{\beta \rightarrow \gamma} \approx 3000^\circ \text{K}$) превращений ⁽²⁻⁴⁾ и очевидные равенства $\Phi_\gamma - \Phi_\alpha = \Phi_\gamma - \Phi_\beta + \Phi_\beta - \Phi_\alpha$ и $\Phi_\gamma - \Phi_\beta|_{T=T_0^{\alpha \rightarrow \beta}} = \Phi_\gamma - \Phi_\alpha|_{T=T_0^{\alpha \rightarrow \beta}}$ (Φ_i — термодинамический потенциал i -й фазы), найдем $Q_{\alpha \rightarrow \beta} \approx 1,04$ ккал/моль и $Q_{\beta \rightarrow \gamma} \approx 2,61$ ккал/моль. Подставляя в (7) $Q = Q_{\beta \rightarrow \gamma}$ и $T_0 = T_0^{\beta \rightarrow \gamma}$, можно вычислить границу однофазной области в системе HfO_2 — CaO при $T \geq 2200^\circ \text{K}$.

Подставив полученные параметры $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ и $\beta \rightleftharpoons \gamma$ превращений в формулу (6), рассчитаем границу однофазной области в системе HfO_2 — Y_2O_3 (рис. 2, 3). Положение экспериментальных точек, наших и из работы ⁽¹⁾, относительно этой кривой согласуется с рассуждениями, приведенными в начале настоящего сообщения. Это указывает на то, что проведенная в соответствии с расчетом граница однофазной области, по-видимому, близка к истинной.

Приведенные примеры расчетов показывают, что, по крайней мере, для рассмотренных типов кристаллов использованный метод расчета, позволяющий учитывать наличие структурных вакансий и описывать растворы замещения между кристаллами с различной решеткой, приводит к достаточно точным результатам.

Физико-технический институт низких температур
Академии наук СССР

Поступило
27 IV 1972

Украинский научно-исследовательский
институт огнеупоров
Харьков

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. М. Спиридонов, Л. Н. Комиссарова и др., ЖНХ, 14, 2535 (1969).
- ² С. Т. Lynch, F. W. Vahldiek, L. B. Robinson, J. Am. Ceram. Soc., 44, 147 (1961).
- ³ S. E. Curtis, L. M. Doney, J. R. Johnson, J. Am. Ceram. Soc., 37, 458 (1954).
- ⁴ А. Г. Боганов, А. И. Макаров, В. С. Руденко, ДАН, 161, 332 (1965).