

УДК 541.165.661.183.8

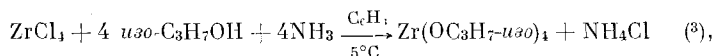
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. И. ПОФФЕ, В. Н. СТРЕКАЛОВСКИЙ, Д. С. РУТМАН,
член-корреспондент АН СССР С. В. КАРПАЧЕВ

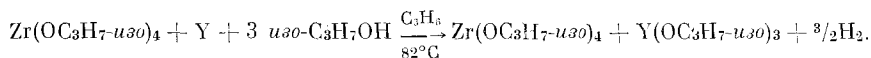
ПОЛУЧЕНИЕ КУБИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Y_2O_3 В ZrO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для получения кубических твердых растворов окиси иттрия в двуокиси циркония обычно осуществляют механическое перемешивание порошка ZrO_2 с 10–12 мол. % Y_2O_3 с последующим обжигом при температурах выше $1700^\circ C$. В последнее время широкое распространение приобретают процессы химического синтеза твердых растворов, позволяющие снизить концентрацию стабилизирующей добавки до 7–8 мол. %, а температуру обжига до 1000 – 1200° . Однако недостаточно внимания уделяется методу получения кубических твердых растворов на основе двуокиси циркония с использованием металлоорганических соединений. Хотя, как показано (¹), при гидролизе совместно растворенных алкоколятов циркония и иттрия осаждается смесь мелкодисперсных окислов, образующих кубический твердый раствор двуокиси циркония с 6 мол. % окиси иттрия уже при 850° . Получаемая из этой смеси керамика обладает высокой плотностью и чистотой.

Нами исследован процесс образования твердых растворов Y_2O_3 в ZrO_2 из смеси окислов, получаемых гидролизом совместно синтезируемых алкоколятов циркония и иттрия. В отличие от указанного выше метода, согласно которому алкоколяты циркония и иттрия приготавливаются раздельно, а затем сливаются в необходимой пропорции, нами была синтезирована смесь алкоколятов по методике, подобной способу получения этилата цирконата кальция, предложенному Бартли и Уордлоу (²). К бензольному раствору изопропилата циркония, полученного по реакции

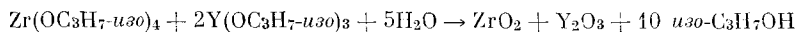


добавляется стружка металлического иттрия и соответствующее количество перегнанного изопропилового спирта. После шестичасового кипячения иттрий растворяется с образованием изопропилата иттрия:



Изопропилат циркония, вероятно, служит катализатором реакции алкоколиза иттрия, которая в отсутствие изопропилата циркония не происходит.

После фильтрации получаемый продукт подвергается гидролизу двукратно дистиллированной водой и согласно реакции



выпадает смесь мелкодисперсных окислов циркония и иттрия. Растворитель отгоняется и порошок высушивается при 110° в течение 24 час. Образцы порошка ZrO_2 с содержанием Y_2O_3 от 12,4 до 4,5 мол. % и 3 мол. % подвергались спектральному, химическому и рентгеноспектральному анализам, исследовались на электронном микроскопе и рентгеновском дифрактометре.

Частицы порошка $ZrO_2 - Y_2O_3$ имеют размер от 100 до 400 Å, обладают высокой поверхностной активностью и склонны к образованию агрегатов.

Спектральный анализ показал высокую чистоту получающихся твердых растворов. Состав изучаемых образцов, обожженных при 1200° , по данным спектрального анализа был: Mg $1 \cdot 10^{-3}$, Ca $1 \cdot 10^{-3}$, Si $5 \cdot 10^{-3}$, Cu $5 \cdot 10^{-3}$, Al, Na, K, Fe, Ti, Co, Mn, Ni не обнаружены.

Терморентгенографирование образцов показало, что до 450° порошки рентгеноаморфны, поэтому структура образцов, обожженных при температурах ниже 450° , выявлялась при помощи дифракции электронов на кристаллах порошка $ZrO_2 - Y_2O_3$ в электронном микроскопе.

На рис. 1 приведена электронограмма порошка ZrO_2 с 12,4 мол. % Y_2O_3 , подвергнутого обжигу при 200° в течение 1 часа. Дифракционные кольца соответствуют межплоскостным расстояниям (Å): 2,94; 2,03; 1,80; 1,28; 1,05; 0,813; 0,788; 0,724; 0,674 и 0,600, отвечающим кубическому твердому раствору Y_2O_3 в ZrO_2 . Порошки, обожженные при 300, 400 и 500° , имеют идентичную дифракционную картину (рис. 1, см. вкл. к стр. 649).

Терморентгенографирование спрессованного порошка двуокиси циркония с 4,5 мол. % окиси иттрия от комнатной температуры до 1200° показало, что при 450° происходит резкое увеличение размера кристаллов и обнаруживается структура кубического твердого раствора типа флюорита, устойчивая при дальнейшем нагревании.

Рентгенофазовый анализ порошка ZrO_2 с 3 мол. % Y_2O_3 , обожженного в течение 1 часа при 500 и 1000° , показывает наличие тетрагональной фазы, а этот же состав, обожженный в течение 3 час. при 1500° , имеет полностью стабилизированную кубическую структуру типа флюорита. Фазовый состав образцов после обжига в течение 45 мин. при 2000° не изменяется и при этом образуются плотные структуры с размером зерен от 10 до 50 мк (рис. 2).

Исходя из вышеизложенного, очевидно, что метод гидролиза совместно синтезируемых алкоколятов циркония и иттрия дает возможность получать твердые растворы $ZrO_2 - Y_2O_3$ при более низких температурах и меньших содержаниях стабилизирующей добавки по сравнению с другими известными методами.

Авторы выражают глубокую благодарность А. В. Маляренко за помощь при синтезировании изопропилата циркония, а также сотрудникам В. М. Устьянцеву и Л. В. Суховой за содействие при проведении терморентгенографических и микроскопических исследований.

Институт электрохимии
Уральского научного центра Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
11 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. S. Mazdizyasni, C. T. Linch, J. S. Smith. J. Am. Ceram. Soc., **50**, 10, 532 (1967). ² W. G. Bartley, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1958, 422. ³ D. C. Bradley, W. Wardlaw, J. Chem. Soc., 1951, 280.