

Член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ, И. А. ВАСИЛЬЕВА,
Ж. В. ГРАНОВСКАЯ, А. Ф. МАЙОРОВА

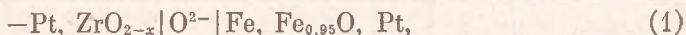
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 1173 — 1373° К

Двуокись циркония, являющаяся высшим устойчивым окислом в системе $Zr-O$, существует в трех различных модификациях: моноклинной — ниже 1373° К ⁽¹⁾, тетрагональной — от 1373 до 2573° К ⁽²⁾ и кубической — от 2573° до температуры плавления 2973° К ⁽³⁾. По мнению большинства авторов ⁽³⁻⁵⁾, верхняя граница области гомогенности двуокиси циркония при разных температурах соответствует стехиометрическому составу. Нижняя граница, по данным разных авторов, различна: $ZrO_{1,75}$ (2173° К), $ZrO_{1,90}$ (973° К) ⁽³⁾, $ZrO_{1,88}$ (2200° К) ⁽⁶⁾, $ZrO_{1,988}$ (1673° К) ⁽⁴⁾.

В отличие от стехиометрической двуокиси циркония, исследованной достаточно хорошо ^(5, 7-9), термодинамические данные для нестехиометрической двуокиси циркония моноклинной модификации отсутствуют.

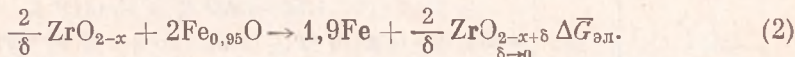
В данной работе определены парциальные термодинамические функции нестехиометрической двуокиси циркония моноклинной модификации в интервале температур 1173—1373° К.

В качестве основного метода исследования использовался метод э.д.с. с твердым электролитом. Были изучены температурные зависимости э.д.с. элементов типа



где $x = 0,003, 0,004, 0,006, 0,007, 0,008, 0,012$; $Fe, Fe_{0,95}O$ — электрод сравнения, O^{2-} — электролит, обладающий анионной проводимостью: $0,99ThO_2 - 0,01CaO$. Число переноса анионов электролита, определенное с помощью стандартной ячейки, было близко к единице.

Реакция, соответствующая потенциалообразующему процессу в элементе (1), может быть записана в виде



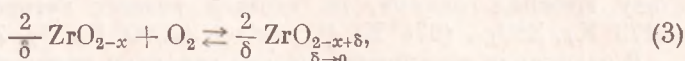
Для получения образцов ZrO_{2-x} использовали металлический порошкообразный цирконий, содержащий Ca 0,01, Hf 0,03, $Ti < 0,005$, $Fe < 0,013$; Si 0,003; C 0,02 вес.%, и кристаллическую ZrO_2 с содержанием основного компонента (в сумме с HfO_2) более 99,9%. Рассчитанные количества Zr и ZrO_2 тщательно перемешивали и прессовали в таблетки под давлением 200 атм/см². Таблетки затем отжигали в вакуированных двойных кварцевых ампулах при 1323° К в течение 18—20 суток. Фазовый анализ образцов, проведенный в камере Гинье на Cu -аноде, показал, что все образцы однофазны и имеют структуру моноклинной ZrO_2 .

Химический анализ исследуемых образцов проводили до и после опыта доокислением их до ZrO_2 в токе влажного кислорода при 1273° К с учетом адсорбционной воды ⁽¹⁰⁾. Погрешность значений x в ZrO_x определялась по методу, известному в математической статистике и использованному в работе ⁽¹¹⁾ в виде $\pm t_{0,05} \cdot (\sum_k S_k^2 / n_k m)^{1/2}$; $t_{0,05} = 2,18$ — критерий Стьюдента для

5% уровня значимости и $\bar{f} = \sum_k n_k - m = 12$ степеней свободы; m — число серий анализов, равное 12; n_k — число анализов в данной серии, равное 2; S_k^2 — дисперсия отдельного наблюдения в данной серии анализов. Погрешность значений x в ZrO_x составляла $\pm 1 \cdot 10^{-3}$.

В работе был использован конструктивный вариант метода э.д.с. с неразделенным газовым пространством электродов. Исследования проводились в динамическом вакууме $5 \cdot 10^{-7}$ мм рт.ст. Платиновые токоотводы, таблетки электрода сравнения, электролита и изучаемого электрода, предварительно тщательно отшлифованного, поджимались друг к другу специальным устройством, описанным в (12). В собранную ячейку помещали геттер, порошок циркония в танталовых лодочках; вся ячейка утапливалась в стакан из танталовой фольги и помещалась в кварцевый прибор, припаянный к вакуумной системе с помощью перехода кварц — молибденовое стекло. Перед опытом вся система эвакуировалась в течение 3—4 суток без нагревания, а затем при нагревании таким образом, чтобы давление в системе было не выше $2 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст. Измеряемые значения э.д.с. считались равновесными, если они не изменялись в течение 5—8 час. и воспроизводились при повышении и понижении температуры с точностью $\pm 1,5$ мВ.

В результате исследований для всех изученных препаратов были получены зависимости $\Delta \bar{G}_{O_2} = \Delta \bar{G}_{O_2}(T)$ для реакций типа



приведенные в табл. 1. В этой же таблице для каждого изученного окисла приводится число экспериментальных точек n , исследованные интервалы температур, зависимость погрешности значений $\Delta \bar{G}_{O_2}$ от температуры,

Таблица 1

x в ZrO_x ($\pm 1 \cdot 10^{-3}$)	n	$\Delta \bar{G}_{O_2} = \Delta \bar{G}_{O_2}(T) \pm \delta \Delta \bar{G}_{O_2}$, ккал/моль
1,997	15	$-84,56 - 7,35 \cdot 10^{-3}T \pm [2,98 \cdot 10^{-2} + 5,8 \cdot 10^{-6}(T-1319)^2]^{1/2}$ 1279—1377° К, $\bar{T} = 1319^\circ$ К
1,996	20	$-100,14 - 5,95 \cdot 10^{-3}T \pm [3,34 \cdot 10^{-2} + 5,8 \cdot 10^{-6}(T-1316)^2]^{1/2}$ 1252—1359° К, $\bar{T} = 1316^\circ$ К
1,994	17	$-113,07 - 4,49 \cdot 10^{-3}T \pm [4,88 \cdot 10^{-2} + 22,1 \cdot 10^{-6}(T-1252)^2]^{1/2}$ 1228—1347° К, $\bar{T} = 1252^\circ$ К
1,993	16	$-123,46 - 5,21 \cdot 10^{-3}T \pm [2,72 \cdot 10^{-2} + 2,0 \cdot 10^{-6}(T-1312)^2]^{1/2}$ 1250—1346° К, $\bar{T} = 1312^\circ$ К
1,992	17	$-134,10 - 1,34 \cdot 10^{-3}T \pm [3,38 \cdot 10^{-2} + 7,8 \cdot 10^{-6}(T-1298)^2]^{1/2}$ 1246—1342° К, $\bar{T} = 1298^\circ$ К
1,988	15	$-229,48 + 45,15 \cdot 10^{-3}T \pm [2,95 \cdot 10^{-2} + 9,7 \cdot 10^{-6}(T-1301)^2]^{1/2}$ 1279—1334° К, $\bar{T} = 1301^\circ$ К

Таблица 2

x в ZrO_x ($\pm 1 \cdot 10^{-3}$)	$-\Delta \bar{H}_{O_2} \pm \delta \Delta \bar{H}_{O_2}$, ккал/моль	$-\Delta \bar{S}_{O_2} \pm \delta \Delta \bar{S}_{O_2}$, кал/моль	$\delta \Delta \bar{G}_{O_2}$, ккал/моль		
			T_{min}	$\bar{T}$	T_{max}
1,997	$84,6 \pm 3,0$	$-7,3 \pm 3,0$	0,19	0,17	0,19
1,996	$100,1 \pm 2,6$	$-5,9 \pm 2,2$	0,23	0,18	0,20
1,994	$113,1 \pm 5,7$	$-4,5 \pm 4,7$	0,42	0,22	0,50
1,993	$123,5 \pm 1,0$	$-5,2 \pm 1,7$	0,19	0,16	0,17
1,992	$134,1 \pm 3,6$	$-1,3 \pm 2,8$	0,24	0,18	0,22
1,988	$229,5 \pm 4,1$	$45,2 \pm 3,1$	0,19	0,17	0,19

$\delta\Delta\bar{G}_{O_2}(T)$, и значение $\bar{T}$, при котором величина $\delta\Delta\bar{G}_{O_2}$ будет минимальной. Уравнения, представленные в табл. 1, получены комбинированием уравнений $\Delta\bar{G}_{эл} = \Delta\bar{G}_{эл}(T)$ и $\Delta G_{O_2} = \Delta G_{O_2}(T)$ для $1,9Fe + O_2 \rightarrow 2Fe_{0,95}O$: $\Delta\bar{G}_{O_2} = -126,78 + 31,33 \cdot 10^{-3}T \pm 2[58,3 \cdot 10^{-4} + 14,5 \cdot 10^{-8}(T - 1342)^2]^{1/2}$ ⁽¹³⁾. Зависимости $\Delta\bar{G}_{эл} = \Delta\bar{G}_{эл}(T)$ были выведены из экспериментальных данных с помощью метода наименьших квадратов. При комбинировании уравнений использовался метод накопления ошибок. Погрешности коэффициентов линейных уравнений определялись с помощью 95% доверительного интервала.

В табл. 2 представлены значения $\Delta\bar{H}_{O_2}$ и $\Delta\bar{S}_{O_2}$ при $\bar{T}$ и их погрешности и вычисленные значения $\delta\Delta\bar{G}_{O_2}$ при $\bar{T}$, T_{max} и T_{min} температурных интервалов. На основании данных табл. 1 для пяти температур интервала 1173—1373° К методом наименьших квадратов были выведены зависимости вида $x = x(\Delta\bar{G}_{O_2})$:

$T, ^\circ K$	$x = [x(\Delta\bar{G}_{O_2})] \pm 1 \cdot 10^{-3}$
1173	$2,0077 + 0,11392 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta\bar{G}_{O_2}$
1223	$2,0083 + 0,11891 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta\bar{G}_{O_2}$
1273	$2,0086 + 0,12087 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta\bar{G}_{O_2}$
1323	$2,0092 + 0,12574 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta\bar{G}_{O_2}$
1373	$2,0097 + 0,13011 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta\bar{G}_{O_2}$

Погрешности вычисленных по уравнениям значений x определялись сводной дисперсией, включающей дисперсии значений x_i , связанные с точностью химического анализа и отклонением значений x_i от вычисленных из линейных зависимостей $x = x(\Delta\bar{G}_{O_2})$.

Из данных табл. 2 видно, что значения $\Delta\bar{H}_{O_2}$ и $\Delta\bar{S}_{O_2}$ резко уменьшаются с отклонением от стехиометрического состава ZrO_2 . Такая зависимость значений $\Delta\bar{H}_{O_2}$ и $\Delta\bar{S}_{O_2}$ от состава нестехиометрической двуокиси циркония может указывать или на упорядочение дефектов, или на переход от одного типа дефектов к другому, или на одновременное присутствие нескольких типов дефектов.

Обсуждение дефектной структуры нестехиометрической двуокиси циркония будет предложено нами в следующем сообщении.

В заключение приносим глубокую благодарность Н. В. Человской за помощь, оказанную в проведении химического анализа.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
28 XII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. N. Patil, E. C. Subbarao, Acta crystallogr. A, **126**, 535 (1970). ² А. Г. Боганов, В. С. Руденко, А. П. Макаров, ДАН, **160**, № 5 (1965). ³ R. F. Domagala, D. J. McPherson, Trans. AIME, **200**, 238 (1959). ⁴ S. C. Carniglia, S. D. Brown, T. E. Schroeder, J. Am. Ceram. Soc., **54**, 13 (1971). ⁵ А. Н. Корнилов, И. М. Ушакова, М. С. Скуратов, ЖФХ, **411**, 200 (1967). ⁶ M. Hoch, J. Am. Ceram. Soc., **47**, 650 (1964). ⁷ E. Huber, E. Head, C. Holley, Zs. Phys. Chem., **68**, 3040 (1964). ⁸ В. А. Кириллин, А. Е. Шейндлин, В. О. Чеховская, Теплофизика высоких температур, **4**, № 6, 876 (1966). ⁹ К. К. Kelly, Ind. Eng. Chem., **36**, 377 (1944). ¹⁰ А. Н. Корнилов, В. Я. Леонидов, С. М. Скуратов, ЖФХ, **38**, 2013 (1967). ¹¹ A. N. Kornilov, I. M. Ushakova, Proc. 1st Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, 1969. ¹² Соединения переменного состава, Л., 1969. ¹³ И. А. Васильева, С. Н. Мудрецова и др., ЖФХ, **43**, № 12, 3147 (1969).