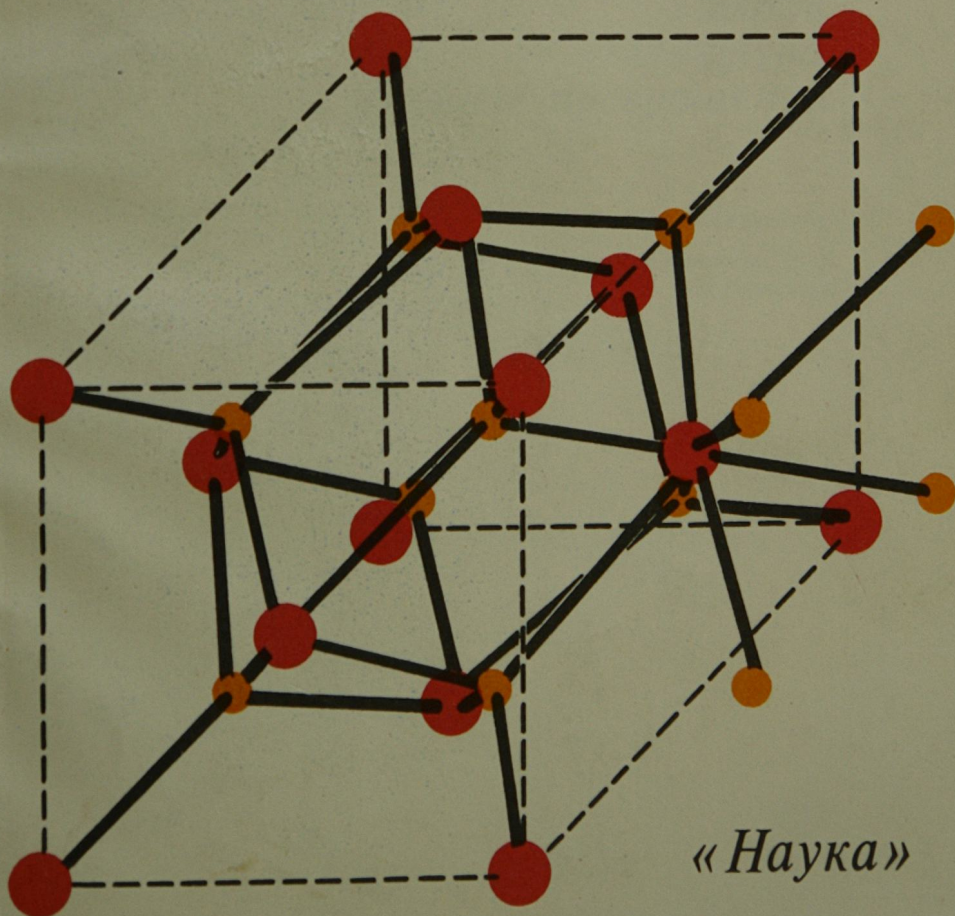


В.Н. Стрекаловский
Ю.М. Полежаев
С.Ф. Пальгуев

ОКСИДЫ С ПРИМЕСНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬЮ

*состав
структура
фазовые превращения*



«Наука»

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ЭЛЕКТРОХИМИИ

В.Н.Стрекаловский

Ю.М.Полежаев

С.Ф.Пальгужев

ОКСИДЫ С ПРИМЕСНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬЮ

*состав
структура
фазовые превращения*

Ответственный редактор

кандидат химических наук

А.Д. НЕУЙМИН



Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. – М.: Наука, 1987. 160 с.

В монографии систематизированы результаты исследований оксидных электролитов, нашедших применение при создании современных электрохимических устройств. Рассмотрены методы изучения состава, структуры и фазовых превращений оксидов с примесной разупорядоченностью.

Для специалистов, работающих в области химии твердого тела и технологии тугоплавких оксидных материалов.

Табл. 30. Ил. 66. Библиогр. 581 назв.

Рецензенты:

доктора химических наук *В.Ф. Балакирев, Л.Д. Юшина*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Высокие темпы развития и внедрения новых материалов стали ключевым звеном, определяющим успех инженерных решений в электронике, атомной и космической технике, охране окружающей среды и т.д. Это обстоятельство привело к интенсивному развитию как отдельных направлений, так и всего материаловедения в целом, подкрепленному результатами фундаментальных исследований в области физики и химии твердого состояния и достижениями новых методов изучения вещества. Успехи материаловедения позволили перейти от использования известных материалов к целенаправленному созданию новых с заданными свойствами [1–3].

В частности, усилия исследователей направлены на изучение объектов с ионной проводимостью, в том числе с кислородно-ионной [4–8], что связано как с новыми возможностями познания строения вещества на примере уже синтезированных и вновь создаваемых оксидов со значительными концентрациями точечных дефектов, так и с решением ряда актуальных практических задач. Такие материалы в настоящее время находят все большее применение при создании новых высокотемпературных источников тока, систем жизнеобеспечения, датчиков и анализаторов кислорода, электролизеров для получения кислорода и водорода из паров воды, кислородных насосов, МГД-генераторов и др. [4–11].

Следует подчеркнуть, что в общем плане работ по программе состав–структура–свойство целенаправленное создание материалов с заданными свойствами и высокого качества зависит от того, насколько глубоко и правильно исследованы их состав и структура.

В монографии обобщены исследования, в подавляющем большинстве случаев проверенные авторами на большом экспериментальном материале, по изучению элементного и фазового составов на макро- и микроуровнях, структуры (атомной, дефектной и электронной) и фазовых превращений в системах $\text{MO}_2 - \text{M}'\text{O}$ или $\text{MO}_2 - \text{M}''\text{O}_3$ и более сложных на их основе ($\text{M} - \text{Ce, Zr, Hf, Th}$; $\text{M}' - \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$; $\text{M}'' -$ элементы подгруппы скандия: Sc, Y, лантаноиды). Рассмотрены методы изучения состава и структуры объектов исследования, с помощью которых можно познать механизм образования флюоритоподобных твердых растворов. На примере получения твердых растворов на основе ZrO_2 делается попытка осмыслить, почему методы с участием в процессах фазообразования метастабильных фаз становятся весьма технологичными способами получения керамики.

Несмотря на достаточно большое количество накопленного экспериментального материала по рассматриваемым вопросам как в СССР

(Э.К. Келер, В.К. Спицын, В.А. Франк-Каменецкий, Л.Н. Комиссарова, В.Б. Глушкова, Б.Я. Сухаревский, Д.С. Рутман и др.), так и за рубежом (М. Фокс, Д. Лефевр, Р. Коллонг, Н. Мебиус), опубликовано еще мало работ обзорного характера по выяснению механизма образования гетеротипных твердых растворов — объектов, характеризующихся наличием больших концентраций точечных дефектов, обуславливающих их электрофизические и другие свойства.

Изложенный в книге материал отражает круг научных интересов авторов: высокотемпературный (С.Ф. Пальгуев, В.Н. Стрекаловский) и низкотемпературный (Ю.М. Полежаев) синтез оксидных гетеротипных твердых растворов и изучение их физико-химических свойств.

Книга состоит из шести глав. В главах 1—3 проанализированы успехи современных методов исследования твердых фаз и вопросы изучения состава сложных оксидов, в основном получаемых спеканием, и отмечены трудности достижения равновесных состояний в рассмотренных системах в этом классическом методе. В главах 4—6 показано, что смешивание компонентов на микроуровне является, по-видимому, основой разработки нетрадиционных технологий получения, например стабилизированного диоксида циркония.

Монография, на наш взгляд, будет полезной для исследователей, занимающихся синтезом и анализом керамики и других материалов, получаемых и используемых при высоких температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Атомиздат, 1975. 471 с.
2. Оксидные материалы в электронной технике / Под ред. Л.М. Ковбы. М.: Знание, 1983. 63 с.
3. Воробьев Ю.П., Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. М.: Наука, 1983. 286 с.
4. Келер Э.К. Твердофазовые процессы в оксидных системах // Вестн. АН СССР. 1970. Т. 7. С. 57—59.
5. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 175 с.
6. Физика электролитов / Под ред. Д. Хладика. М.: Мир, 1978. 555 с.
7. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
8. Etsell T.H., Flengas S.H. The electrical properties of solid oxide electrolytes // Chem. Rev. 1970. Vol. 70. P. 339.
9. Garvie R.S. High-temperature oxides. N.Y.; L.: Acad. press, 1970. 287 p.
10. Bannister M.I., Carter W.G. // Ceram. intern. 1975. Vol. 1, N 3. P. 127—139.
11. Пальгуев С.Ф. Вопросы химии твердого тела // Тр. Ин-та химии УНЦ АН СССР. 1978. Вып. 36. С. 127—132.

Глава 1

ОКСИДЫ С ПРИМЕСНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬЮ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ИХ СОСТАВА

Твердые электролиты в соответствии с их дефектной структурой, определяющей транспортные свойства, четко делятся на четыре класса: с собственной, примесной, структурной разупорядоченностью и аморфные [1]. Если в чистых соединениях дефекты имеют термическую природу и обусловлены разупорядоченностью собственной кристаллической решетки, то в примесных соединениях существование точечных дефектов вызвано необходимостью компенсации избыточного заряда иновалентных примесей. При этом концентрация дефектов определяется содержанием примеси и, следовательно, может контролироваться в довольно широких пределах, что дает возможность в определенной мере управлять свойствами примесных твердых электролитов.

В монографии рассматриваются оксидные твердые электролиты, высокая ионная проводимость которых связана с образованием гетеровалентных твердых растворов со структурным типом флюорита и наличием в их кислородной подрешетке анионных вакансий. Следует при этом иметь в виду, что дефектная структура данного класса веществ не всегда надежно контролируется содержанием примеси и в значительной мере может зависеть от способа приготовления и предыстории образцов. Влияние термической обработки особенно заметно проявляется благодаря процессам упорядочения дефектов в таких твердых растворах. Тем большее внимание должно быть уделено в последующих исследованиях вопросам детального изучения состава электролитов на макро- и микроуровнях.

С этими же вопросами приходится иметь дело при исследовании фазовых превращений, их последовательности в ходе образования твердых растворов, выяснения механизма сопряженных процессов. Именно поэтому в первую очередь рассмотрены методы изучения состава оксидных твердых электролитов.

1.1. ОБЩИЕ ЗАДАЧИ АНАЛИЗА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

В процессе работы по программе **состав—структура—свойство—материал** качество исследований и внедрение новых материалов в большой степени определяются тем, насколько полно и правильно изучены состав и структура синтезированных объектов [2]. При этом понятия состава и структуры вещества существенно расширились по сравнению с классическими представлениями аналитической химии [2–4]. Так, для того чтобы охарактеризовать вещество, сейчас надо знать не только состав основных

компонентов и элементов-примесей, но и его фазовый (молекулярный, вещественный) состав. При создании же и изучении сложных композиционных материалов недостаточно и этих характеристик — часто необходимо знание состава микровключений, распределения элементов на характерных участках вещества или материала.

Знание структуры и микроструктуры предполагает не только изучение пространственного распределения атомов или ионов в веществе, но и исследование дефектности в подрешетках элементарных ячеек, а также электронной структуры атомов.

В связи с тем что состав и структура вещества зависят от таких факторов, как температура, давление, газовая среда, нельзя забывать о необходимости контроля за этими факторами, т.е. требуется постановка изучения состава и структуры конкретного вещества непосредственно в условиях эксперимента.

Решение указанного комплекса задач обязательно при постановке любой новой проблемы в области получения материалов с заданными свойствами, и для его исполнения в распоряжении исследователей имеется более 60 методов [2–5].

В нашей практике широко использованы методы современной оптической и рентгеновской спектроскопии, дифрактометрии и термического анализа, ИК-спектроскопии (ИКС) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), ЭПР и экзoeлектронной эмиссии. На некоторых из этих методов остановимся в рамках возможного их использования для изучения твердых электролитов.

В настоящее время резко возросли возможности и информативная рентабельность физических методов контроля, которые совсем недавно были недоступными для повседневной работы в химии. При контроле состава оксидных электролитов обычно приходится решать задачи по определению: 1) элементов основы и примесей, 2) фазового состава, 3) характера дефектности. Кроме того, в последние годы серьезное внимание пришлось уделять вопросам микроанализа, что было связано с необходимостью изучения перераспределения элементов в парах электрод–электролит высокотемпературных электрохимических устройств. И наконец, определенный интерес для дальнейшего развития методов контроля рассматриваемого класса соединений представляют исследования электронной структуры с помощью рентгеновской (РЭС, изучение тонкой структуры рентгеновских спектров) и рамановской спектроскопии.

Следует подчеркнуть, что перечисленные задачи, требующие для решения наличия комплекса методов, закономерно вытекают из рассмотрения общих тенденций в развитии современного материаловедения, достижения которого связаны в первую очередь с целенаправленной работой по программе **состав–структура–свойство–материал–устройство**.

Носителем свойства является, как правило, структура, а элементы, содержащиеся в ней, модифицируют те или иные свойства и обуславливают количественные характеристики свойств. При создании материалов, уже используемых на практике (например, в электрохимических устройствах), существенным становится распределение элементов как на поверхности, так и в объеме [6].

В данном разделе рассмотрены возможности изучения состава и струк-

туры гетеровалентных твердых растворов, как правило, со структурным типом флюорита с помощью оптической (атомной и молекулярной) спектроскопии и рентгеновских лучей (рентгеновская дифрактометрия и спектроскопия), а также дефектности, в том числе методами ЭПР и экзoeлектронной эмиссии.

1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ И ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ И ПЛАЗМЕННО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Для определения элементного состава оксидных электролитов наряду с классическими методами широко используются современные методы оптической спектроскопии — атомно-абсорбционный (АА) [7–9] и атомно-эмиссионный (АЭ) — с использованием высокочастотной индуктивно-связанной аргоновой плазмы (ИСП) [10, 11].

Таблица 1.1. Чувствительность определения элементов (в г/л) методами индуктивно-связанной плазмы, атомной абсорбции и атомной эмиссии

Элемент	ИСП	АА	АЭ	Элемент	ИСП	АА	АЭ
Ag	0,002	0,005	0,008	Na	0,0002	0,002	0,0001
Al	0,001	0,02	0,005	Nb	0,001	1	0,06
As	0,025	0	50	Nd	0,002	2	0,2
Au	0,001	0,01	4	Ni	0,002	0,005	0,02
B	0,0002	6	30	P	0,04	—	—
Ba	0,0001	0,05	0,002	Pb	0,002	0,01	0,1
Be	0,0005	0,002	0,1	Pd	0,007	0,03	0,05
Ca	0,000001	0,001	0,0001	Pt	0,002	0,1	2
Cd	0,0003	0,001	0,8	Rh	0,003	0,003	0,02
Ce	0,002	—	10	Sb	0,002	0,1	0,6
Co	0,0005	0,005	0,03	Sc	0,001	0,1	0,01
Cr	0,001	0,003	0,004	Se	0,002	0,1	100
Cu	0,0005	0,002	0,01	Sm	0,001	2	0,1
Dy	0,004	0,2	0,05	Si	0,01	0,1	5
Er	0,001	0,1	0,04	Sn	0,006	0,02	0,3
Eu	0,0001	0,04	0,0005	Sr	0,00002	0,01	0,0002
Fe	0,0005	0,005	0,03	Ta	0,05	5	20
Ga	0,003	0,07	0,01	Tb	0,001	2	0,03
Gd	0,002	4	2	Te	0,002	0,1	200
Ge	0,002	1	0,5	Tl	0,003	—	200
Hf	0,01	8	20	Ti	0,001	0,09	0,2
Hg	0,001	0,5	40	Tl	0,01	0,03	0,02
Ho	0,003	0,1	0,02	Tm	0,001	0,2	0,02
In	0,03	0,05	0,003	U	0,008	—	10
La	0,001	2	2	V	0,001	0,02	0,01
Lu	0,008	3	0,2	W	0,002	3	0,5
Mg	0,0001	0,0001	0,005	Y	0,0001	0,1	0,04
Mn	0,0007	0,002	0,005	Yb	0,005	0,04	0,002
Mo	0,001	0,03	0,1	Zn	0,001	0,002	50
				Zr	0,001	5	10

Таблица 1.2. Чувствительность определения элементов (в г/л) методом атомно-абсорбционной спектроскопии (в непламенном варианте)

Элемент	Графитовая кювета ^{*1}	Лодочка	Чашка Делвиса	Пламя ^{*2}	Элемент	Графитовая кювета ^{*1}	Лодочка	Чашка Делвиса	Пламя ^{*2}
Ag	0,001	0,2	1	2	Mn	0,01	—	—	2
Al	0,02	—	—	30	Ni	0,1	—	—	2
Au	0,08	—	—	10	Pb	0,02	1	1	20
Bi	0,1	3	20	25	Pt	3			100
Cd	0,001	0,1	0,05	1	Si	0,5			80
Cr	0,05	—	—	3	Tl	0,15	1	10	30
Cu	0,03	—	—	3	V	2			60
Fe	0,03	—	—	10	Zn ^{*3}	0,0005	0,03	0,05	2

^{*1} По данным измерений на спектрофотометре Перкин—Эльмер, модель 300.

^{*2} По данным измерений на спектрофотометре Перкин—Эльмер, модель 403.

^{*3} Экстраполированный предел обнаружения (только для HGA-72).

Основное преимущество этих направлений по сравнению с традиционными методами спектроскопии — дуговым и искровым — в высокой стабильности пламени как источника атомизации и высокочастотной аргоновой плазмы как источника эмиссии атомов и ионов. Стабильность их настолько велика, что обеспечивает возможность определения элементов с ошибкой 1–2 отн.%, тогда как ошибка искрового метода — 5, а дугового — 10–15 отн.%. Это указывает на сопоставимость данных по точности современных спектральных методов с объемными и даже весовыми (особенно в методе ИСП).

Из рассмотрения принятых значений по пределам обнаружения элементов (табл. 1.1, 1.2) следует, что указанные выше методы пригодны для определения концентраций многих элементов в пределах от 10^{-6} до 100 мас.%, а в случае использования непламенного варианта атомно-абсорбционного метода при определенных условиях нижний предел обнаружения резко снижается.

Опыт работы аналитической лаборатории Института электрохимии УНЦ АН СССР по определению 64 элементов в самых разнообразных объектах (сплавах, оксидах, эвтектических смесях солей, рудах, шлаках, флюсах, воде, почвенных вытяжках, биологических пробах, керамике) указывает на то, что эти методы более селективны, точны и экспрессны, чем, например, колориметрия или спектрофотометрия, и очень удобны для использования.

В связи с тем что на практике широкое распространение получили электролиты на основе диоксида циркония, рассмотрим методики атомно-абсорбционного определения иттрия и скандия [12, 13].

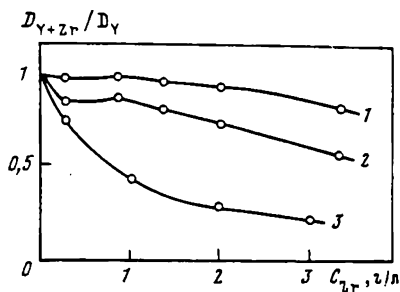
Предварительные исследования показали, что цирконий оказывает сильное депрессирующее воздействие на абсорбцию иттрия (рис. 1.1), снижающееся при введении в раствор анализируемой пробы лантана и трилона Б.

Определения проводили в восстановительном пламени (закись азота—ацетилен). В качестве источника излучения использовали лампы с полым катодом. Аналитические длины волн: 410,2 нм для иттрия и 391,2 нм

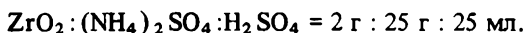
для скандия (ширина щели 0,2 нм). Чувствительность определения на 1% абсорбции составляла 1,9 мкг/мл для иттрия и 0,4 мкг/мл для скандия. Стандартные растворы для иттрия и скандия с концентрацией элемента 1000 мкг/мл готовили из высокочистых оксидов этих элементов растворением в минимальном объеме соляной кислоты. Приготовленные растворы должны содержать двуокись циркония в тех же количествах, что и анализируемые пробы. С этой целью из диоксида циркония готовили фоновый

Рис. 1.1. Влияние концентрации циркония в растворе проб состава $0,87 \text{ ZrO}_2$, $0,13 \text{ Y}_2\text{O}_3$ на поглощение (D) иттрия

1 — раствор с трилоном Б; 2 — с 2 г/л лантана; 3 — без добавок



раствор с концентрацией ZrO_2 10 г/л по описанной методике растворения [12], точно соблюдая соотношение



Рабочие растворы проб и стандартные растворы при содержании иттрия до 20 мас.% и скандия до 2 мас.% разбавляли 0,1 N раствором трилона Б (1:1) и сразу проводили измерения, поскольку трилон Б через 30–60 мин начинает выпадать в осадок. При более высоких концентрациях иттрия и скандия растворы проб необходимо разбавлять в 10 раз и более. При этом влияние Zr достаточно полно устраняется введением La до 2 г/л.

Для повышения точности результатов измерения проводили в следующей последовательности. Снимали показания абсорбции стандартного раствора, пробы, фонового раствора, второй пробы, снова стандартного раствора, третьей пробы, фонового раствора и т.д. Для каждого раствора записывали пять показаний прибора с интервалом в 1 с, затем усредняли и рассчитывали концентрацию определяемого элемента по формуле

$$C_x = C_{\text{ст}} A_x / A_{\text{ст}}, \quad (1.1)$$

где A_x — абсорбция пробы без учета абсорбции фонового раствора; $A_{\text{ст}}$ — то же для стандартного раствора; $C_{\text{ст}}$ — концентрация элементов в стандартном растворе.

Методика позволяет определять иттрий и скандий с относительной погрешностью 2–3%. Время, затрачиваемое на анализ 10 проб, составляет 8–10 ч. Увеличение экспрессности может быть достигнуто за счет уменьшения времени пробоподготовки, в частности устранением операции растворения оксидной керамики, например в результате введения в плазму или плазму суспензии.

При определении примесей необходимо тщательно следить за тем, чтобы они не были занесены в анализируемый раствор в процессе пробоподготовки.

1.3. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ОКСИДАХ

Рентгеновская спектроскопия является хорошим методом качественного анализа для всех элементов, спектры которых (обычно K - и L -серий) могут быть получены на используемых приборах.

Рентгеноспектральным флуоресцентным методом в настоящее время широко определяются элементы с порядковыми номерами от 12 (Mg) до 92 (U) по α -линиям (реже по β), длины волн которых лежат в области примерно от 0,5 до 10 Å.

Элементы с порядковыми номерами от 12 (Mg) до 47 (Ag) (или 50 (Sn)) определяются, как правило, по линиям K , а с порядковыми номерами от 50 (Sn) до 92 (U) — по линиям L_α [14]. На рис. 1.2 приведены спектры атомов в цирконийсодержащей керамике сложного состава, свидетельствующие об эффективности метода (установка КРУС-2, сцинтилляционная регистрация) для качественного анализа оксидной керамики.

Ненасыщенность спектра, быстрота измерений, отсутствие необходимости разрушения образца, возможность использования для анализа и самого элемента, и большинства его соединений делают выгодным применение этого метода.

Среди других аналитических методов рентгеновская спектроскопия выделяется также относительной простотой, с которой качественная информация может быть переведена в количественные или полуколичественные данные. Этот перевод заключается [14] в определении точного значения высот аналитических линий, во введении поправки на фон, иногда в учете поглощения или возбуждения и в переводе величины интенсивности в концентрацию элемента, присутствующего в образце.

Интенсивность аналитической линии определяемого элемента можно записать в виде

$$I_i = f(C_x, \alpha_i, \beta_i), \quad (1.2)$$

где C_x — содержание элемента в пробе; α_i и β_i — параметры, величина которых зависит от различных факторов, связанных с анализируемым веществом и условиями работы установки.

Основным недостатком метода является затрудненная интерпретация результатов измерения интенсивности, что обусловлено приближенным значением приведенной зависимости и возможностью неконтролируемого изменения величин α_i и β_i в ходе анализа. Указанный недостаток метода устраняется эталонированием спектральной установки образцами с известным содержанием определяемого элемента (способы внешнего или внутреннего стандарта).

Результаты выполненных исследований по флуоресцентному рентгеноспектральному анализу позволили сделать заключение [15, 16], что определение большинства элементов периодической системы возможно с погрешностью 1–10%, производительностью 10–50 определений за рабочий день и чувствительностью 10^{-4} – $10^{-2}\%$. Современное состояние метода характеризуется достижением уровня развития теории возбуждения рентгеновских спектров, позволяющих с высокой точностью рассчитывать значения относительных интенсивностей флуоресценции гомогенных проб сложного состава, существенным расширением областей применения этого

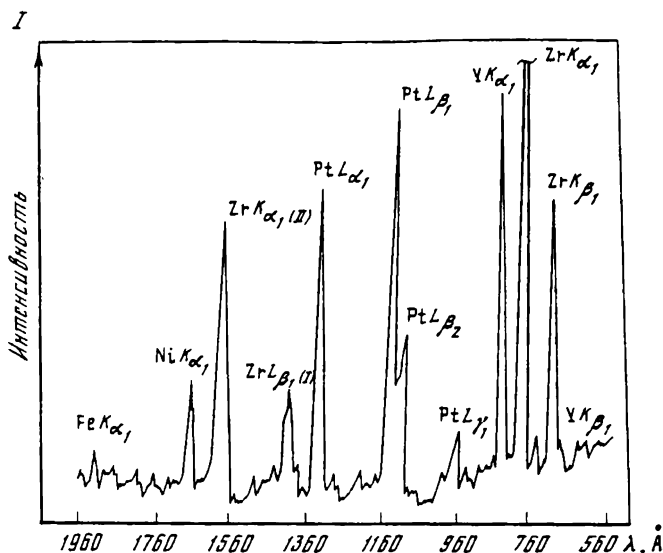


Рис. 1.2. Рентгеновские флуоресцентные спектры твердых электролитов состава $0,85 \text{ ZrO}_2 - 0,15 (0,94 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 0,06 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ с припеченным слоем платины

метода и резким увеличением количества приборов, улучшением их аналитических характеристик и более эффективным применением вычислительной техники [16].

В работах [17–20] изучались особенности рентгеноспектрального определения элементов в оксидах сложного состава в виде порошков, спеченных таблеток или штабиков, а также тонких пленок на различных подложках.

Анализу твердых электролитов $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ в виде порошков посвящена работа [18]. Анализируемые пробы измельчали в вибрационной мельнице. Несмотря на большую прочность и твердость образцов, 2–3 г пробы измельчали за 3–5 мин до крупности < 150 мкм. Измельченный образец помещали в алюминиевую лодочку глубиной 1,5 мм и площадью 200 мм^2 . На основании предварительных опытов устанавливали оптимальный режим питания рентгеновской трубки ($U = 50 \text{ кВ}$, $i = 30 \text{ мА}$). В качестве аналитических линий использовали K_{α} -линии циркония и иттрия ($\lambda = 784,3$ и $827,12 \text{ Å}$ соответственно).

С целью уменьшения случайных и систематических ошибок анализа исследовалось влияние крупности частиц и количества анализируемой пробы. Измельчение пробы приводит к повышению интенсивности характеристической линии циркония, причем при размере частиц 150 мкм и меньше влияние практически незаметно. Характер изменения интенсивности линии в зависимости от дисперсности пробы можно объяснить увеличением эффективной излучающей поверхности образца при данной навеске.

Увеличение массы пробы (рис. 1.3) приводит к заметному повышению интенсивности характеристического излучения. Из полученных результатов следует, что при массе 260 мг интенсивность излучения остается практически постоянной.

Учитывая данные работ [21, 22], для интенсивности флуоресценции в зависимости от толщины поглощающего слоя x можно записать

$$I_x = I_i (1 - e^{-\mu_1 x / \sin \varphi}), \quad (1.3)$$

где I_i — интенсивность неослабленного излучения; φ — угол выхода рентгеновских лучей; μ_1 — линейный коэффициент ослабления.

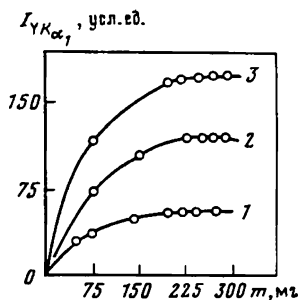


Рис. 1.3. Зависимость интенсивности K_{α} -линии иттрия от массы пробы m

Содержание оксида иттрия в пробе (%): 1 — 3; 2 — 7; 3 — 11

Предполагая $\mu_1 = \tau_1$, где τ_1 — массовый коэффициент поглощения вещества, для пробы сложного состава находим

$$\tau_m = \sum C_i \tau_{m_i}, \quad (1.4)$$

где τ_m — общий массовый коэффициент поглощения пробы.

Концентрацию каждой составляющей пробы можно рассчитать из уравнения

$$C_i = n_i A_i / M_i, \quad (1.5)$$

где n_i — число атомов в молекуле; A_i, M_i — соответственно атомный и молекулярный вес.

Подставляя числовые значения, находим $\tau_{m Y_2O_3} = 22,54$ и $\tau_{m ZrO_2} = 19,36$. Рассчитаем суммарный коэффициент поглощения для пробы состава $ZrO_2 - Y_2O_3$:

$$\tau = \tau_{m Y_2O_3} \rho^0 C_{Y_2O_3} + \tau_{m ZrO_2} \rho^0 (1 - C_{Y_2O_3}), \quad (1.6)$$

где ρ^0 — плотность (насыпной вес) данных образцов — определяется экспериментально. Для нашего случая $\rho^0 = 0,48 \text{ г/см}^3$.

Для эталонного образца состава $0,99ZrO_2 - 0,01Y_2O_3$ $\tau = 9,32$, для эталонного образца состава $0,87ZrO_2 - 0,13Y_2O_3$ $\tau = 9,42$.

Подставляя найденное значение τ в уравнение (1.3) и логарифмируя его, находим $x_1 = 1,37 \text{ мм}$ для $\tau = 9,22$ и $x_2 = 1,31 \text{ мм}$ для $\tau = 9,42$, что хорошо совпадает с экспериментально полученными результатами (см. рис. 1.3).

Таким образом, заполнение лодочки глубиной 1,50 мм порошком, измельченным до крупности $< 150 \text{ мкм}$, позволяет устранить ошибки, вызванные различной степенью дисперсности и массы пробы при рентгеноспектральном анализе порошков иттрий-циркониевой керамики.

Для построения градуировочных графиков использовали химически проанализированные спеченные смеси оксидов, а также искусственные смеси оксидов иттрия и циркония. Коэффициент вариации при опреде-

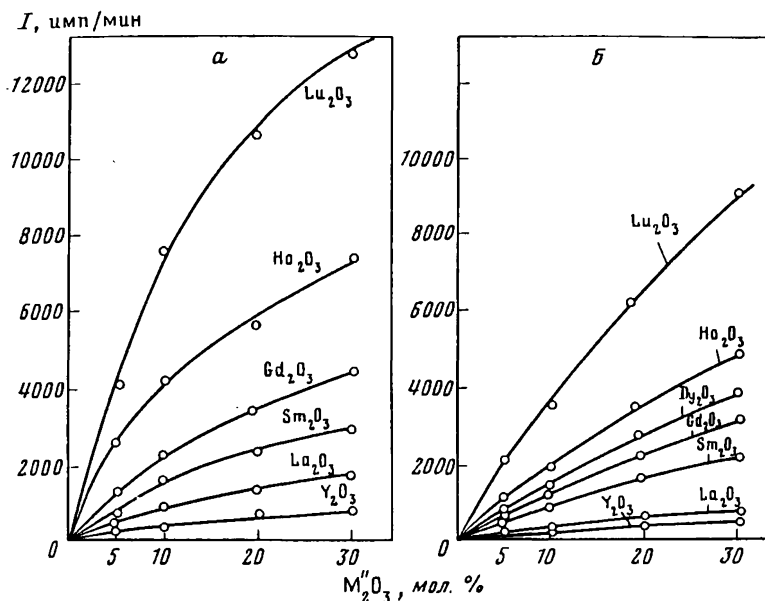


Рис. 1.4. Зависимость интенсивности K_{α_1} -линии Y и L_{α_1} -линии лантаноидов от их содержания в ZrO_2 (а) и HfO_2 (б)

Квантометр ФРК-10, напряжение на трубке 50 кВ, анодный ток 70 мА, образцы — таблетки диаметром 8 и толщиной 3–4 мм. M'' — Y и лантаноиды

лении окиси иттрия в интервале 1–15 мол.% не превышает 0,8–1,0%. Воспроизводимость определения $\sim 0,4\%$.

Исследовалось также влияние матричных эффектов, характерное для этого метода анализа. В работе [17] установлено резкое снижение концентрационной чувствительности аналитической линии $Zr K_{\alpha}$ с увеличением содержания ZrO_2 в пробах огнеупоров типа "бакор".

Характер изменения зависимости интенсивности K_{α_1} -линии Y и L_{α_1} линии лантаноидов от их содержания в ZrO_2 (а) и HfO_2 (б) по данным [23] представлен на рис. 1.4. Из рисунка следует, что зависимость интенсивности для систем на основе ZrO_2 в области малых (5–20 мол.%) концентраций оксидов-добавок прямолинейна. При более высоких концентрациях добавок рост интенсивности аналитических линий замедляется. Это можно объяснить тем, что порядковый номер элемента-основы (наполнителя) Z_H меньше порядкового номера определяемого элемента Z_A . Выполняется условие $Z_H < (Z_A - 2)$. В этом случае интенсивность линий пропорциональна концентрации определяемого элемента при малой ее величине, с ростом же концентрации она увеличивается медленнее, чем сама концентрация. По мере уменьшения порядкового номера Z_A от лютеция к лантану зависимость интенсивности приближается к прямой (см. рис. 1.4, а).

В случае систем на основе двуокиси гафния выполняется условие $Z_H \approx Z_A$, при этом сохраняется приблизительно пропорциональная зависимость между интенсивностью линий и концентрацией.

Для неdestructивного анализа оксидов в виде таблеток или штабиков важным фактором, влияющим на интенсивность аналитических линий эле-

ментов керамики, является температура обжига образцов. Так, если обжиг образцов системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ производится при температурах до $1500^\circ C$, можно пользоваться единым градуировочным графиком, если при $2000^\circ C$, следует учитывать аномальное увеличение интенсивностей.

Определению следовых количеств элементов в оксидах посвящены работы [24–26]. В [25, 26] рассмотрены возможные ошибки при количественном определении Hf в ZrO_2 . Последняя задача особенно интересна в связи с тем, что цирконий и гафний являются сопутствующими элементами, что затрудняет использование классических химических методов их определения при совместном присутствии.

1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА

Для изучения фазового состава твердых электролитов используются фазовый химический анализ, основанный на селективной растворимости исходных реагентов и продуктов синтеза [27], рентгеновская дифрактометрия, являющаяся классическим методом фазового анализа кристаллических веществ [28], и дериватография [29]. В последнее время перспективным представляется использование спектроскопии комбинационного рассеяния при возбуждении рамановских спектров лазерным излучением [30].

1.4.1. РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ $MO_2 - M'O$
И $MO_2 - M''O_3$

($M - Zr, Ce, Hf, Th$; $M' - Be, Mg, Ca, Sr, Ba$; $M'' - Sc, Y$, лантаноиды)

При взаимодействии диоксидов церия, циркония, гафния и тория с оксидами щелочноземельных элементов и элементов подгруппы IIIA таблицы Д.И. Менделеева образуются кубические твердые растворы со структурным типом флюорита. Фазовый анализ со стороны MO_2 показывает присутствие в полученных материалах, кроме твердых растворов и исходных оксидов, химических соединений формульного состава $M'MO_3$ (структурный тип перовскита) и $M_2M_4O_9$ для системы $MO_2 - M'O$; химических соединений $M_2''M_2O_7$ и предположительно соединений, содержащих ~ 40 мол.% M_2O_3 , для системы $MO_2 - M_2''O_3$. Возможны также полиморфные превращения синтезированных фаз.

Логично при этом выделить два случая: 1) образование твердых растворов оксидов со структурным типом флюорита на основе SeO_2 и ThO_2 , протекающее без изменения структуры базисного оксида; 2) образование твердых растворов на основе ZrO_2 или HfO_2 , протекающее с изменением структуры базисного оксида от моноклинной через тетрагональную к кубической. Необходимо отметить, что фазовый анализ в случае 1) является несколько более трудоемким, так как требует обязательного измерения параметров элементарной ячейки синтезированных фаз переменного состава, в то время как в случае 2) часто можно ограничиться визуальным сравнением рентгенограмм.

Некоторые из типичных рентгенограмм, характеризующих основные фазы синтезируемых образцов, приведены на рис. 1.5–1.7, а табличные значения межплоскостных расстояний и отношения интенсивностей дифракционных отражений интересующих нас веществ по данным других исследователей представлены в Приложении (табл. П1–П16).

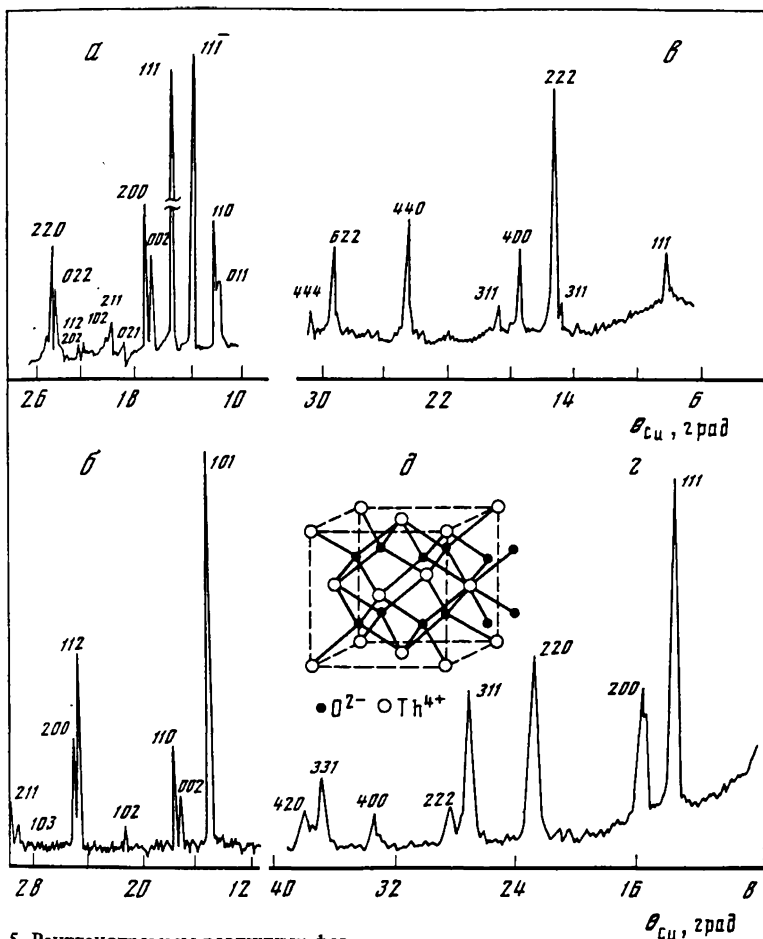


Рис. 1.5. Рентгенограммы различных фаз

а – моноклинная фаза α -ZrO₂; *б* – тетрагональная фаза β -ZrO₂; *в* – фаза типа пирохлора Sm₂Zr₂O₇; *г* – фаза типа флюорита ThO₂; *д* – элементарная ячейка структурного типа флюорита

Знание структурных характеристик и рентгенографических данных соединения является необходимым, но недостаточным условием для решения всех задач фазового анализа, в частности, по следующим причинам: не полностью изучены фазовые составляющие в конкретных системах, в результате возможно возникновение на рентгенограммах дополнительных линий от фаз, еще не расшифрованных; оксидные фазы склонны к полиморфизму и явлениям упорядочения–разупорядочения; невозможно учитывать превращения в случае рентгеноаморфных веществ.

Если для последнего случая необходимы дополнительные методы исследования состава вещества (спектроскопия КР или изучение тонкой структуры рентгеновских спектров), то для двух предыдущих, например при разработке новых технологий (гидротермальный синтез, спека-

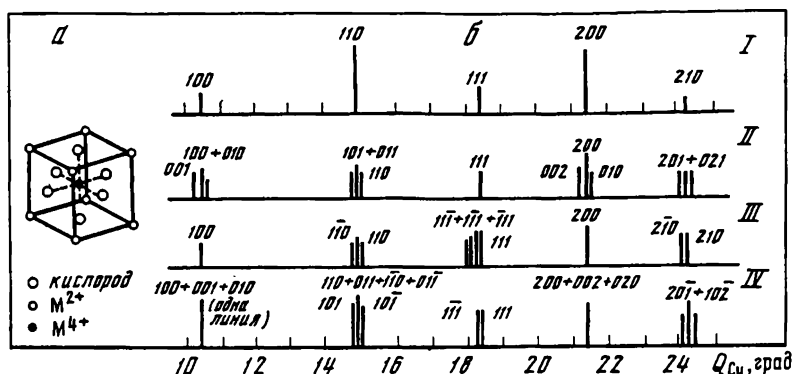


Рис. 1.6. Элементарная ячейка структурного типа перовскита (а) и штрихрентгенограммы соединений $M'MO_3$ (б)

I – идеальная кубическая ячейка; II – с тетрагональным искажением; III – с ромбоэдрическим искажением; IV – с моноклинным (орторомбическим) искажением

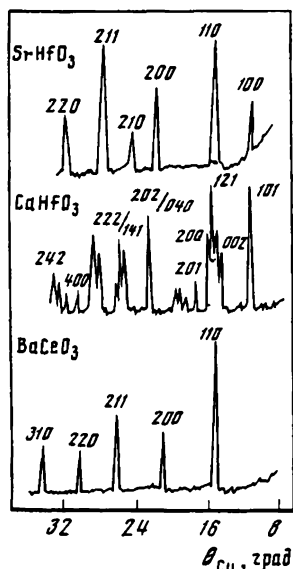


Рис. 1.7. Рентгенограммы соединений $M'MO_3$, полученные экспериментально

ние солей, гидроокисей, металлоорганических соединений, плазменное напыление и т.д.) или в случае получения многокомпонентных твердых растворов, требуется тщательно оценить возможность существования тех или иных фаз и знать или детально изучить рентгенограммы всех веществ, которые могут участвовать в реакции в условиях эксперимента.

1.4.2. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2

Возможности рентгенодифракционного метода для определения концентрации свободного ZrO_2 в частично стабилизированной керамике на его основе рассмотрены в [31, 32]. До появления этих работ содержание свободного ZrO_2 в кубических твердых растворах оценивалось по отношению интенсивностей дифракционных отражений $I_{\alpha(11\bar{1})} : I_{\gamma(111)}$.

На основании измерений, проведенных с помощью двух методов — матричного и полиморфного, удалось получить прямолинейный график зависимости $C_{\alpha\text{-ZrO}_2}^{\text{расч}} - C_{\alpha\text{-ZrO}_2}^{\text{эксп}}$ [32].

Напомним, что в матричном методе используются положения Клуга и Александера (см. [33]) о том, что относительная интенсивность пика компонента 1 в смеси двух компонентов определяется выражением

$$I_1/(I_1)_0 = x_1 \mu_1 / [x_1 (\mu_1 - \mu_2) + \mu_2], \quad (1.7)$$

где I_1 — интенсивность пика чистого компонента 1; μ — массовый коэффициент поглощения; x_1 — весовая доля компонента 1.

Если массовые коэффициенты поглощения равны (или близки), уравнение (1.7) превращается в

$$I_1/(I_1)_0 = x_1. \quad (1.8)$$

Для нашего случая компонентом 1 является моноклинный ZrO_2 , а компонентом 2 — кубический твердый раствор.

Полиморфный метод предполагает, что кубический ZrO_2 (стабилизированный) должен быть охарактеризован как высокотемпературная форма ZrO_2 . В этом случае [32]

$$I_{\alpha(111)} + I_{\alpha(11\bar{1})} = I_{\text{в}(111)}, \quad (1.9)$$

где $I_{\text{в}}$ — интенсивность отражения тетрагональной или кубической высокотемпературной формы ZrO_2 . Отсюда содержание моноклинной составляющей в образце должно быть

$$x = (I_{\alpha(111)} + I_{\alpha(11\bar{1})}) / (I_{\alpha(111)} + I_{\alpha(11\bar{1})} + I_{\text{в}(111)}). \quad (1.10)$$

Лучшие результаты получаются с помощью измерения интенсивностей отражений высокотемпературных форм с учетом поляризационного фактора Лоренца (см. [34]).

1.4.3. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Отличительной чертой высокотемпературной кристаллохимии является нефиксированность температуры. Поэтому важным оказывается исследование термических деформаций — изменений размеров элементарных ячеек и строения кристаллов в зависимости от температуры, происходящих без изменения (собственно деформация) и с изменением (полиморфные превращения) структурного типа. Обобщением термических деформаций являются кристаллохимические деформации — термические, барические, химические (при изоморфных замещениях) и т. п., включающие полиморфные, изодиморфные и морфотропные превращения. Обобщением высокотемпературной кристаллохимии является кристаллохимия высокотемпературных параметров [35].

Известны следующие закономерности высокотемпературной кристаллохимии: повышение симметрии кристаллов с ростом температуры, увеличение межатомных расстояний и координационного числа атомов, расширение пределов изоморфной смесимости, гомогенизация, окристаллизация, снятие дефектов при нагревании и т. п.

В случае полиморфных модификаций, между которыми при превраще-

нии существует связь симметрии, мотива и ориентировки кристаллической структуры, характерные черты превращения структуры проявляются обычно в деформациях менее симметричной модификации. Эта преимущественность способствует пониманию и предсказанию деформаций и превращений, что относится как к $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращению диоксидов циркония и гафния, так и к стабилизации моноклинных модификаций этих оксидов в кубические твердые растворы со структурным типом флюорита за счет введения добавок [36–40]. Аналогичный эффект наблюдается в системе $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$, например для состава $0,88\text{ZrO}_2\text{—}0,12\text{Sc}_2\text{O}_3$, в виде обратимого ромбоэдрически кубического перехода, протекающего в несовпадающих температурных интервалах [36].

Термические деформации условно можно дифференцировать на тепловое расширение и перестройку структуры. Тепловое расширение определяется силой связей между атомами, перестройка — изменением с температурой комплекса кристаллохимических параметров.

Существенной компонентой деформации являются сдвиги, обусловленные изменением угловых параметров элементарной ячейки или координатного полиэдра. В частности, степень анизотропии деформаций плоскости моноклинности пропорциональна интенсивности изменения угла моноклинности [35]. Именно сдвиговые деформации являются распространенной причиной аномальных деформаций, в частности отрицательного теплового расширения. Отмечается [35], что аномальные термические деформации уникальны в высшей категории сингонии, редки в средней и являются нормой в косоугольных кристаллах. Деформации изоструктурных соединений сходны по характеру (например, системы на основе ZrO_2 и HfO_2).

Оси тензора теплового расширения, оптической индикатрисы и эллипсоида тепловых колебаний атомов в первом приближении коррелируют между собой по направлению и величине параметров вдоль них в тех случаях, когда термические деформации определяются главным образом силой связей.

При повышении температуры количество структурных типов сокращается: нагревание вызывает повышение симметрии, что означает спуск с "генеалогического древа" структурных типов. В ходе высокотемпературного процесса формулы для описания фаз, с одной стороны, усложняются в результате расширения пределов смесимости, с другой — упрощаются за счет распада сложных соединений.

Интересно рассмотреть, какие дополнительно (по отношению к методу закалки) сведения могут быть получены при изучении фазового состава многокомпонентных оксидов методом высокотемпературной рентгенографии.

Во-первых, важно отметить, что флюоритовая фаза иногда может существовать только в условиях высоких температур, как это уже отмечалось выше для системы $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$. Это существенно для объяснения того факта, что в данном случае матрицей кислородно-ионной проводимости является именно структура флюорита, и указывает также на возможность поиска флюоритовых фаз непосредственно в условиях высоких температур.

Во-вторых, установленный нами факт полиморфизма CaZrO_3 [37]

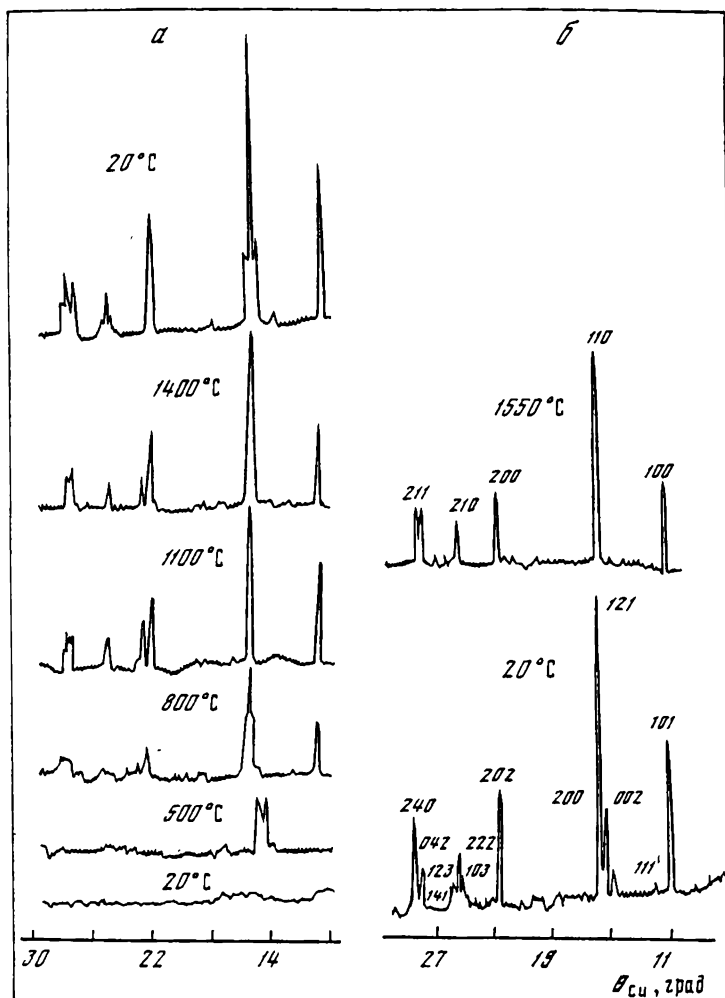


Рис. 1.8. Дифрактограммы продуктов нагревания смесей соосажденных гидроксидов циркония и кальция (а) и низко- и высокотемпературной модификаций CaZrO_3 (б)

с обратимым орторомбически-кубическим переходом (рис. 1.8) в сочетании с данными японских исследователей [38] по полиморфизму SrZrO_3 позволяет отметить общность наблюдаемого явления для соединений $\text{M}'\text{MO}_3$.

В-третьих, в системах $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ (Sm_2O_3 или Gd_2O_3) [39] при температурах до 1400 °C было установлено дополнительное упорядочение для соединений состава $\text{M}_2''\text{Zr}_2\text{O}_7$, которое характеризуется появлением на дифрактограммах отражений с hkl 220, 422 и 620 (табл. 1.3).

В-четвертых, была установлена многостадийность процессов получения твердых растворов как при спекании, так и при использовании в качестве исходных веществ смеси гидроксидов или металлоорганических соединений

Таблица 1.3. Индексы hkl , межплоскостные расстояния d (в Å) и углы отражения θ_{Cu} (в град) $M_2''Zr_2O_7$ со структурой пироклора ($a = 10,8$ Å)

Индексы hkl	Справочные данные		Расчетные данные		Экспериментальное значение θ_{Cu}
	d	θ_{Cu}	d	θ_{Cu}	
111	6,21	7,00			7,00
200*	—	—	5,40	8,2*	—
220	—	—	3,819	11,640	11,5
311	—	—	3,256	13,40	—
222	3,11	14,30			14,30
400	2,69	16,65			16,70
331	2,47	18,19			18,20
420	—	—	2,288	19,69*	—
422	—	—	2,225	20,27	20,30
511/333	2,075	21,81			21,80
440	1,907	23,84			23,90
531	—	—	1,825	24,98	—
600/442*	—	—	1,800	25,30*	—
620	—	—	1,708	26,80	26,80
533	—	—	1,647	27,90	—
622	1,626	28,30	—	—	28,30
444	1,557	29,67	—	—	29,70
711/551					

* Индексы запрещены, отражений не должно наблюдаться.

[36, 40–42]. В этих случаях с помощью высокотемпературной рентгенографии фиксировались процессы образования кристаллических гидроксидов из рентгеноаморфных смесей, начиная с 450–500 °С, возможных модификаций оксидов, а для легких РЗЭ – карбонатов состава M_2CO_5 .

Таким образом, при синтезе оксидов сложного состава для полного описания процессов, имеющих место в условиях экспериментов, далеко не всегда достаточно данных по рентгенофазовому анализу продуктов реакций, полученных путем закалки или после постепенного охлаждения от температуры синтеза.

1.4.4. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Использование лазерных источников возбуждения спектров КР света привело к резкому увеличению информативности этого метода при исследовании неорганических материалов [43], в том числе материалов на основе диоксида циркония.

Первые работы по изучению спектров КР оксидов редкоземельных элементов [44], диоксида циркония и смешанных оксидов на его основе [45–47] показали не только перспективность использования спектров Рамана (Мандельштама) для фазового анализа оксидов сложного состава, но и новые возможности изучения механизма фазовых переходов, в частности для широко используемого в настоящее время процес-

са стабилизации диоксида циркония [48]. В [49] рассмотрены возможности использования колебательных спектров сложных оксидов (на примере силикатов и их структурных аналогов) для изучения пространственного строения, динамики и природы межатомных взаимодействий. Более того, метод нашел новое применение при изучении процессов упорядочения—разупорядочения [50–55].

Для спектроскопии КР характерно, что четкие полосы фононных мод упорядоченного кристалла уширяются или исчезают, когда проявляется разупорядочение структуры. Так, исследования стекол показали наличие широких, часто слабоинтенсивных полос, стремящихся к континууму. Структура стекол — это экстремальный случай разупорядочения (первый тип), и пространственная группа исследуемого вещества в этих условиях не может быть установлена. Определение соотношения между широким континуумом и плотностью функции состояния всех возможных фононов теоретически возможно [56]. Разупорядочение, вызванное замещением посторонним ионом (второй тип), может привести к одно- или двухмодовому режиму в соответствии с массами замещающих ионов по отношению к массе катиона базисного оксида [57, 58]. Однако спектры КР в этих случаях остаются хорошо разрешенными. Третий тип разупорядочения вызывается беспорядочной ориентацией молекул в кристаллах (например, лед или NH_4Cl). Пространственная группа в этих соединениях сохраняется, но разупорядоченные колебания нарушают классическое правило отбора и допускают фононы от всех частей зоны Бриллюэна, порождая дополнительные линии в спектрах КР [59].

Наличие и количество линий в спектрах КР веществ с известной пространственной группой определяются с помощью фактор-группового анализа [43, 60, 61]. Так, для $\alpha\text{-ZrO}_2$ должно наблюдаться 18 линий, для $\beta\text{-ZrO}_2$ — 6 и для $\gamma\text{-ZrO}_2$ — 1 линия (табл. 1.4). Для $\alpha\text{-ZrO}_2$ выполнены расчеты динамики решетки [62], также свидетельствующие о наличии 18 активных оптических мод в спектре моноклинного диоксида циркония, но в эксперименте авторы исследования получили только 15 линий.

Первые данные по спектрам КР диоксида циркония были представлены Филлиппи и Маздиясни [45]. Керамидис и Уайт [63] исследовали кристаллизацию гидратированного аморфного ZrO_2 и фазовые превращения при 473–1273 К.

На рис. 1.9 проиллюстрирована характеристика различных форм ZrO_2 с помощью рентгеновской дифракции и спектроскопии КР [45]. Можно с высокой надежностью утверждать, что спектры моноклинного и тетрагонального ZrO_2 воспроизводятся в данных разных исследователей [45, 64] достаточно хорошо, не противоречат расчетным данным. Более того, тип спектра моноклинной формы ZrO_2 сохраняется и при образовании моноклинных твердых растворов Y_2O_3 в ZrO_2 [65].

Изучение спектров КР непосредственно в процессах нагревания и охлаждения (293–1373 К) [64] позволяет наблюдать отчетливую картину фазовых превращений, происходящих при переходах $\alpha \rightleftharpoons \beta\text{-ZrO}_2$ (рис. 1.10).

Из рисунка следует, что имеется три типа спектров, характеризующих моноклинный ZrO_2 при низких температурах, тетрагональный при высоких и сложный спектр, состоящий из линий низко- и высокотемпературной фаз ZrO_2 . Температурная зависимость спектров КР имеет гистерезис: при ох-

Таблица 1.4. Данные фактор-группового анализа спектров КР модификаций диоксида циркония

Модификация ZrO_2	Пространственная группа	n^*	Неприводимые представления	Литература
α	$C_{2h}^5(P2_1/c)$	4	$\Gamma = 9A_g(KP) + 9B_g(KP) + 8A_u(ИК) + 7B_u(ИК)$	[62]
β	$D_{4h}^{15}(P4_2/nmc)$	2	$\Gamma = A_{1g}(KP) + 2B_{1g}(KP) + 3E(KP) + A_{2u}(ИК) + B_{2u} + 2E_u(ИК)$	[62]
γ	$O_h^5(Fm\bar{3}m)$	4	$T_{2g}(KP) + T_{2u}(ИК)$	[51]

* n — число формульных единиц на элементарную ячейку.

лаждении ZrO_2 фиксируется при 1300 К. Кроме того, линии КР при 1420 К (см. рис. 1.15, б) по сравнению с линиями первоначальной тетрагональной фазы становятся очень широкими при температурах, когда сосуществуют обе фазы. Гистерезис и сосуществование фаз вместе с уширением линий спектра при температурах фазового перехода являются отражением природы этого превращения.

В отличие от α - и β -модификаций ZrO_2 данные по спектрам КР γ - ZrO_2 отсутствуют, что связано с техническими причинами, не позволяющими пока получать спектры КР при таких высоких температурах, как 2600 К. Сведения, приводимые в литературе [45], относятся к F-твердым растворам или к метастабильной форме γ - ZrO_2 . Последнее требует специальной проверки, так как в настоящее время преобладает точка зрения, что метастабильные формы ZrO_2 являются тетрагональными [66].

Используемые на практике F-твердые растворы в соответствии с фактор-групповым анализом должны были бы иметь в спектре КР одну линию (см. табл. 1.4). Однако, прежде чем перейти к рассмотрению исследований спектров КР твердых растворов и соединений на основе ZrO_2 , остановимся на физико-химической значимости метода при изучении модификаций ZrO_2 и их превращений.

Показано [45], что частоты спектров КР аморфной ZrO_2 соответствуют трем сильнейшим линиям тетрагональной фазы (см. рис. 1.9). Наличие только трех линий β - ZrO_2 связывается с начальным этапом кристаллизации, с появлением определенных межатомных расстояний Zr—O, Zr—Zr, O—O, значения которых близки к таковым, по данным [67], для тетрагонального ZrO_2 . Специфические расстояния между атомами в β - ZrO_2 составляют 3,3; 3,7 и 6,0 Å в плоскости (111) [68]. На основании этих результатов была предложена двумерная модель для структуры аморфного ZrO_2 , в котором наблюдаются тонкие слои атомов циркония и образованные между ними слои атомов кислорода. Был вычислен средний размер указанных образований: 20 Å — диаметр и 4 Å — толщина. Таким образом, природа спектров КР аморфного ZrO_2 неразрывно связана с колебаниями указанных образований, которые не могут быть зафиксированы рентгенодифракционным методом (когерентная длина существующих источников рентгеновского излучения составляет 40–100 мкм).

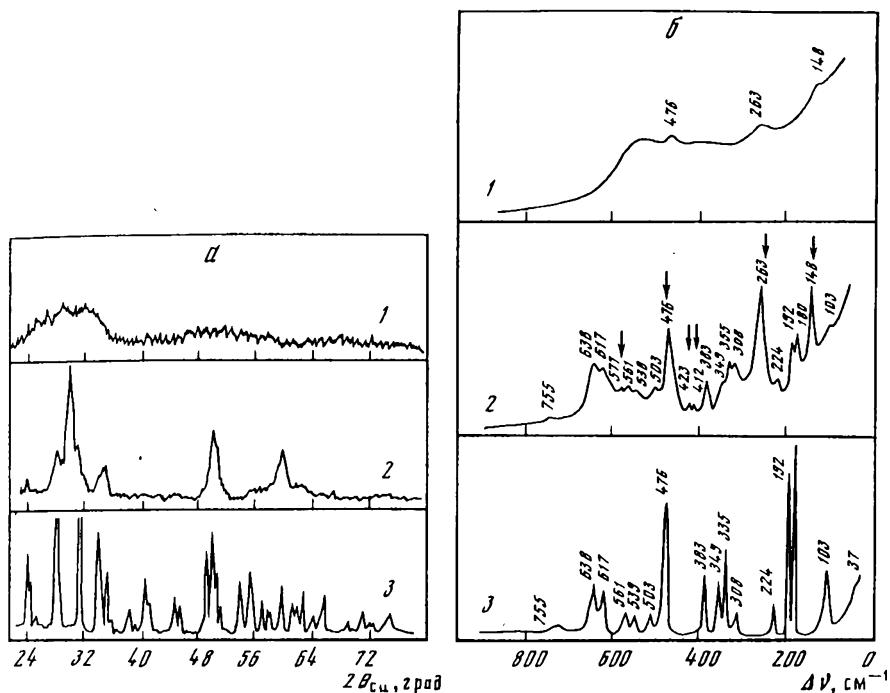


Рис. 1.9. Дифрактограммы (а) и спектры КР (б) ZrO_2 [46]

1 – аморфный ZrO_2 ; 2 – аморфный ZrO_2 после прокаливания; 3 – моноклинный ZrO_2

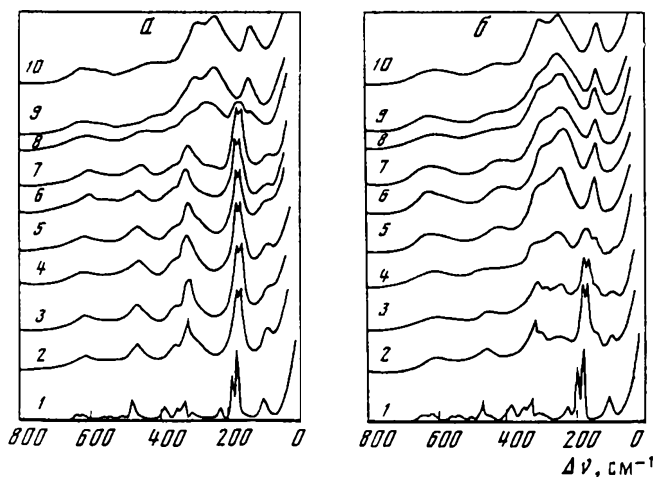


Рис. 1.10. Спектры КР ZrO_2 при нагревании (а) и охлаждении (б) [64]

1 – 300 К; 2 – 1250; 3 – 1270; 4 – 1300; 5 – 1310; 6 – 1385; 7 – 1430; 8 – 1440; 9 – 1455; 10 – 1475 К

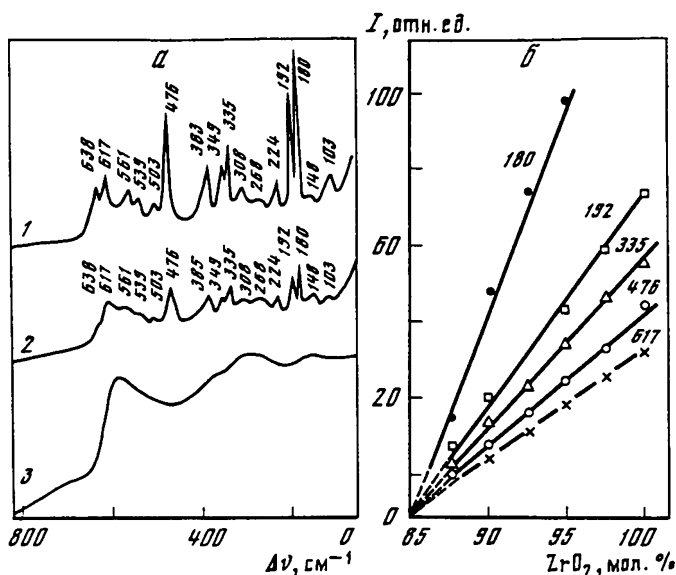


Рис. 1.11. Спектры КР материалов системы ZrO_2 — CaO с содержанием CaO 10 (1), 12,5 (2) и 15 мол.% (3) и зависимость относительной интенсивности пиков спектров КР (указаны на кривых, см^{-1}) от содержания CaO (б) [51]

Данные высокотемпературной спектроскопии КР [64] углубляют представления о механизме моноклинно-тетрагонального превращения ZrO_2 . В частности, высказывается мысль о роли разупорядочения при реконструктивной перестройке [69]. Это предположение основывается на уширении линий спектров КР в области температур фазовых превращений (см. рис. 1.10).

При исследовании систем ZrO_2 — CaO [51], ZrO_2 — Y_2O_3 [65, 70], ZrO_2 — Sc_2O_3 , ZrO_2 — Sc_2O_3 — Yb_2O_3 [71] была показана связь между изменением характера спектра КР продуктов реакции с изменением концентрации оксида-добавки и температуры взаимодействия. Так, при температурах выше 1273 К и низких концентрациях CaO в системе ZrO_2 — CaO присутствуют смеси β - ZrO_2 и флюоритового твердого раствора. Тетрагональная фаза, однако, является метастабильной и не может быть закалена. При закалке образуется α - ZrO_2 . Дифрактограммы материалов, полученных при 1173 К, указывают, что при содержаниях 15 мол.% CaO сосуществуют смеси α - ZrO_2 и F-растворов. При 15 мол.% CaO закаленный материал кристаллизуется в структурном типе флюорита. Соответственно спектры КР (рис. 1.11, а) также отражают влияние увеличения содержания CaO . В двухфазовых образцах легко воспроизводится спектр упорядоченной моноклинной фазы. Интенсивности пиков спектров КР ZrO_2 уменьшаются линейно в зависимости от концентрации CaO и обращаются в нуль при 15 мол.% CaO (рис. 1.11, б). Это соответствует граничному значению двухфазовой области при 1673 К [48].

Линии моноклинной фазы четкие и интенсивные. Напротив, спектры твердого раствора представляют один широкий континуум, уменьшающийся

ся по интенсивности с увеличением частоты и содержащий несколько широких, слабо определенных максимумов при 590, 420, 275 и 148 см^{-1} , форма континуума слабо изменяется с концентрацией CaO в однофазной области и не зависит от температуры.

Известно, что F-твердые растворы характеризуются наличием вакансий в кислородной подрешетке, в связи с чем они относятся к классу разупорядоченных веществ, и, таким образом, спектроскопия КР позволяет непосредственно исследовать явление порядок–беспорядок.

При исследовании $\text{Zr}_5\text{Sc}_{2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{13}$ ($0 \leq x \leq 2$) было показано, что полоса при 460 см^{-1} (рис. 1.12, а) является наиболее интенсивной при составе $\text{Zr}_5\text{Sc}_{1,8}\text{Yb}_{0,2}\text{O}_{13}$ и характеризует упорядоченность структуры по связям $\text{O}-\text{M}-\text{O}$. Исследование температурной зависимости сдвигов частот этого соединения показывает, что при 1023 К (рис. 1.12, б) эта линия исчезает, что свидетельствует о разупорядоченности в структуре. Было сделано заключение, что упорядочение имеет место только в анионной подрешетке, тогда как катионы статистически распределены по своей подрешетке. Хорошо разрешенные полосы отражают упорядочение анионов и соответствующих вакансий. Когда упорядочение нарушается, характеристические полосы исчезают и остается только континуум с единичными широкими полосами слабой интенсивности.

Использование оксида иттрия в качестве стабилизатора приводит почти к аналогичной картине спектров КР при образовании F-твердых растворов [65, 70]. В работе [65] исследован более широкий интервал составов до 42 мол.% Y_2O_3 . Естественно, что при этом получены разные картины спектров КР, что в рамках экспериментально наблюдаемого структурного типа флюорита также указывает на возможность различного упорядочения в кислородной подрешетке.

Отклонения в спектрах КР твердых растворов Y_2O_3 или CaO в ZrO_2 , очевидно, определяются значительным различием масс Y и Ca [70], что способствует образованию локальных мод, связанных с ионом Ca^{2+} и наличием смеси дефектов: вакансий и внедренных атомов [1].

В работе [65] спектры КР снимали в диапазоне до 1700 см^{-1} ; при этом были зафиксированы группы линий сильной интенсивности (рис. 1.13) при 1600 и при 900–1200 см^{-1} , которые обычно относят к деформационным колебаниям воды или фрагмента $\text{M}-\text{O}-\text{H}$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Y}$) [72] соответственно. Однако, на наш взгляд, изменение интенсивности спектров в области 900–1200 см^{-1} для F-растворов еще требует объяснения.

Наиболее интересным фактом, вытекающим из теории и установленным при исследовании, является неизменность спектров КР для моноклинных и тетрагональных твердых растворов и индивидуальных α - и β - ZrO_2 и отличие экспериментальных результатов от ожидаемых в свете классических представлений по твердым растворам с пространственной группой $O_h^5 (Fm3m)$. Известно, что UO_2 , ThO_2 и CeO_2 , имеющие такую же пространственную группу, обладают почти идентичными спектрами КР и активными модами ИК (табл. 1.5). Вследствие идентичности кристаллической структуры нет причин исключать из этого ряда стехиометрическую γ - ZrO_2 и нет сомнения в том, что данные, полученные для этих оксидов, могут быть использованы для построения модели незакаленного кубического ZrO_2 .

Спектры кубических твердых растворов в системе ZrO_2 – CaO были

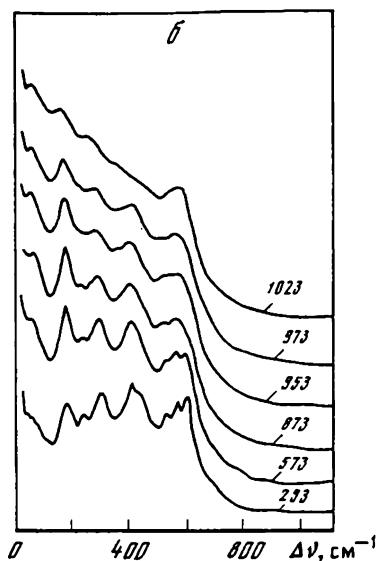
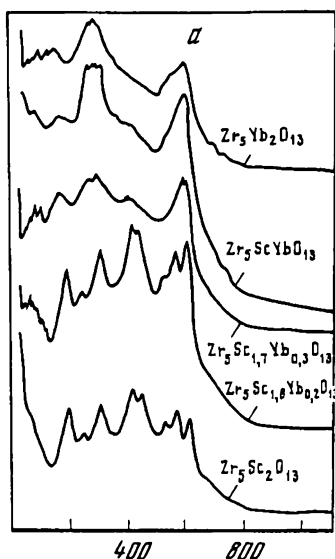


Рис. 1.12. Спектры КР материалов состава $Zr_5Sc_{2-x}Yb_xO_{13}$ при $0 < x < 2$ (а) и зависимость спектров КР $Zr_5Sc_{1.8}Yb_{0.2}O_{13}$ от температуры (указана на кривых, К) (б) [71]

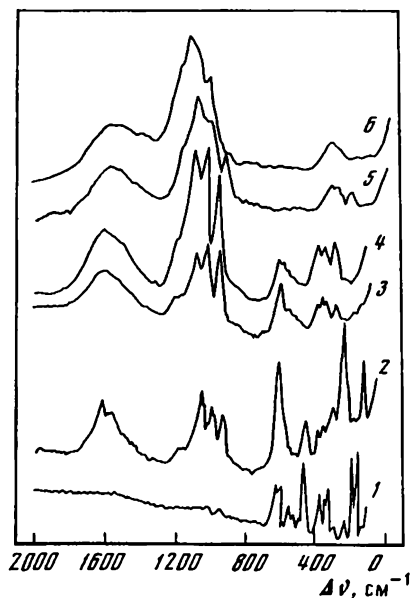


Рис. 1.13. Зависимость спектров КР продуктов взаимодействия в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ от содержания Y_2O_3 [65]
1 – 1 мол.%; 2 – 5; 3 – 8; 4 – 15; 5 – 35; 6 – 42 мол.%

получены и при температуре жидкого азота, чтобы определить ширину пиков за счет двухфононных процессов. Интенсивность однофононного рассеяния уменьшается с температурой как $(n+1)$, где $n = \exp(h\nu/kT - 1)^{-1}$, тогда как для двухфононного процесса она изменяется как $(n+1)^2$ [58, 59]. Соответственно интенсивность двухфононных процессов уменьшается значительно быстрее при понижении температуры. В результате двухфононные процессы не обнаружены. Поэтому ряд авторов на основании наличия

Таблица 1.5. Колебательные частоты некоторых оксидов с флюоритовой структурой

Оксид	$T_{2g}, \text{см}^{-1}$ [63]	$T_{1u}(TO), \text{см}^{-1}$ [73]	$T_{1u}(LO), \text{см}^{-1}$ [73]
ThO ₂	466 ± 1	279 ± 2	568 ± 4
CeO ₂	465 ± 2	—	—
UO ₂	467 ± 2	278 ± 2	556 ± 4

широких линий на фоне континуума в спектрах КР F-растворов для их объяснения привлекли концепции, связанные с изучением структуры разупорядоченных твердых тел и стекол [59, 61, 74–76].

Уэлли и Берт [59] аргументировали, что в разупорядоченном состоянии распределение частот возникает при полном нарушении правил отбора ($k=0$). Все моды – продольные и поперечные, оптические и акустические – проявляются в спектре КР. Для выражения интенсивности спектров КР подобных веществ было предложено следующее уравнение [59, 76]:

$$I_{\alpha\beta, \gamma\delta}(\omega) = \sum C_b^{\alpha\beta, \gamma\delta} (1/\omega) [1 + n(\omega)] g_b(\omega),$$

где C_b зависит от полосы b ; верхние индексы определяются поляризацией падающего и рассеянного света; $n(\omega)$ – температурный фактор; g_b – плотность состояний. Из уравнения следует, что интенсивность линий спектра КР пропорциональна плотности состояния. Доллингом [77] методом нейтронного рассеяния получены дисперсионные кривые для UO₂. Они в определенной степени соответствуют спектрам КР твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x}\square_x$ [71]. Но максимума, соответствующего T_{2g} -моду спектра КР стехиометрической флюоритовой фазы, для F-твердых растворов зафиксировать не удается.

Фейнберг и Перри [70], отметив недостаточную надежность приведенной дисперсионной кривой, на основании своих расчетов динамики ZrO₂ для T_{2g} привели значение $\sim 500 \text{ см}^{-1}$. Однако в эксперименте зарегистрировать это значение для системы состава $87,6 \text{ ZrO}_2 - 12,4 \text{ Y}_2\text{O}_3$ в спектрах КР им не удалось. Таким образом, вопрос о природе спектров КР ГЦК-твердых растворов на основе ZrO₂ и их интерпретации еще нельзя считать окончательно решенным.

Преобразования порядок–беспорядок при переходах флюорит–пирохлор исследованы, например, для системы $(1-x)\text{ZrO}_2 - x\text{Ln}_2\text{O}_3$ [52]. Типичный спектр пирохлора приведен в [52]. Для него характерны три пика поглощения при частотах 288, 384 и 500 см^{-1} . Классические исследования по упорядочению в структурном типе пирохлора рассмотрены в [52–55]. Показано, что с увеличением радиуса иона редкоземельного элемента для соединения $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ вероятность пирохлорного упорядочения увеличивается. Граничным элементом наличия четко выраженного упорядочения является тербий, ионный радиус которого равен $0,32 \text{ \AA}$.

На рис. 1.14 приведены спектры КР для ряда соединений со структурным типом пирохлора, из рассмотрения которых следует, что степень разупорядоченности увеличивается при переходе от La к Gd, а также про-

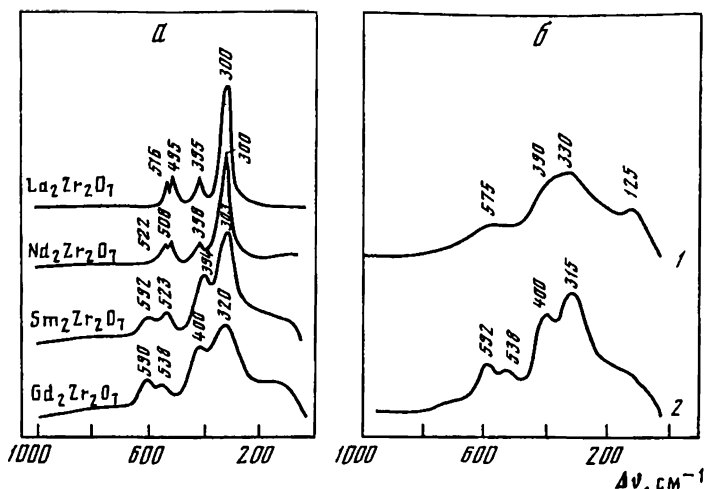


Рис. 1.14. Спектры КР соединений $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора (а) и переход пироклор—флюорит в спектре $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (б) [61]

1 — после плавления; 2 — упорядоченная фаза при 1300°C

исходит разупорядочение фазы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в условиях высоких температур.

Таким образом, метод спектроскопии КР, с одной стороны, вскрывает новые возможности фазового анализа, в частности при изучении структуры рентгеноаморфных объектов и исследовании процессов упорядочения—разупорядочения, с другой стороны, появление сложного спектра КР в твердых растворах со структурным типом флюорита свидетельствует о необходимости дальнейшей работы в паспортизации банка спектров КР собственно твердых растворов. Интересны также работы по изучению спектров КР на монокристаллах [78–83].

1.5. МИКРОАНАЛИЗ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В связи с тем что твердые электролиты в электрохимических устройствах работают в контакте с электродами из металлов или оксидов, существенный интерес представляет изучение перераспределения элементов на границе электрод—электролит, взаимной диффузии элементов, а также исследование состава включений в процессе синтеза или эксплуатации оксидов при повышенных температурах.

Для этих целей используется микрозондирование образцов пучками определенной энергии (электронными, лазерными) с возбуждением характеристических спектров, например рентгеновских [84, 85] или комбинационного рассеяния [85–87], по которым и ведется соответственно элементный или молекулярный (вещественный) анализ.

Метод электронного зондирования (рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)) широко применяется при анализе включений в металлах и сплавах [84, 85, 88] и все больше используется при изучении керамики. Опре-

Таблица 1.6. Сравнительная характеристика методов РСМА и ЛСМА

Характеристика	РСМА	ЛСМА
Диаметр пучка (захвата исследуемой поверхности)	1–2 мкм	1–2 мкм
Вид анализа	Элементный	Вещественный
Чувствительность	10^{-14} г из объема 1 см ³	$1 \cdot 10^{-9}$ г
Требование к приготовлению керамических образцов	Приготовление шлифов, металлизация поверхности	Без подготовки
Возможность количественного микроанализа	Разработана теория поправок для количественного микроанализа	Теории поправок для количественного микроанализа нет

деленное отставание во внедрении РСМА для исследования оксидов связано с причинами практического порядка: недостатком аппаратуры в лабораториях, занимающихся синтезом керамики, и трудоемкостью методик исследования (необходимостью приготовления шлифов и металлизации поверхности, сложными расчетами при обработке полученных результатов). Тем не менее в последние годы появился целый ряд работ по РСМА оксидов на основе циркония и гафния [89–92].

В отличие от РСМА лазерный спектральный микроанализ (ЛСМА) позволяет вести не элементный, а вещественный анализ. Несмотря на то что этот метод зародился совсем недавно [30, 86, 87], успехи ЛСМА уже весьма весомы, в том числе и при исследовании керамики.

В табл. 1.6 дана сравнительная характеристика микроаналитических методов с помощью РСМА и ЛСМА. Из приведенных данных следует, что методы при их совместном использовании позволяют получить существенную суммарную информацию об элементном и фазовом составе на микроуровне. Эффективность использования спектроскопии КР для вещественного анализа оксидной керамики была уже показана нами ранее [45–47, 51, 65].

Рассмотрим некоторые примеры использования методов РСМА и ЛСМА.

1.5.1. РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Метод РСМА использовался нами в основном в двух направлениях: при изучении гомогенности твердых растворов и распределения элементов в приграничных зонах оксидных электролитов с тем или иным электродом.

Для контроля за гомогенностью синтезируемых твердых растворов со структурным типом флюорита на основе диоксидов циркония и гафния использованы: а) микрофотографирование таблеток во вторичных и поглощенных электронах, а также в характеристическом рентгеновском излучении элементов основы и возможных примесей; б) катодолюминесценция; в) электронное зондирование по характеристическим рентгеновским спектрам исследуемых элементов. Методы а) и б) позволяют при

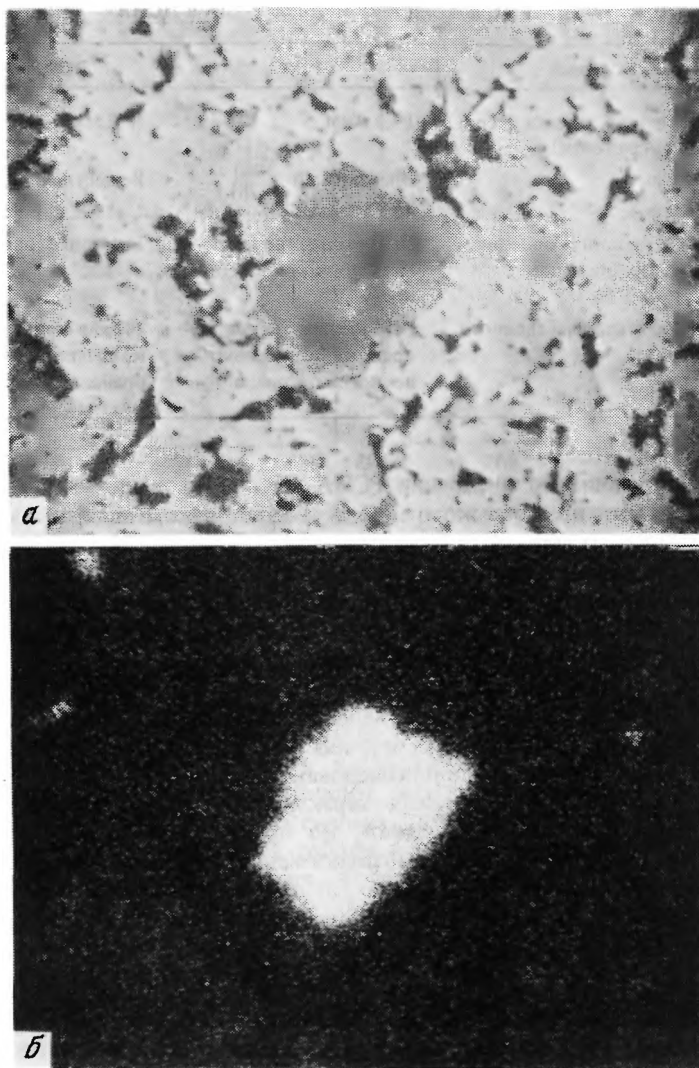


Рис. 1.15. Микрофотографии электролита $0,9 \text{ ZrO}_2 - 0,1 \text{ Yb}_2\text{O}_3$, спеченного при 1600°C ($\times 800$)

a — в поглощенных электронах; *б* — в излучении $\text{Si K}\alpha$; в — в излучении $\text{Zr K}\alpha$; г — в излучении $\text{Yb L}\alpha$

этом четко выявить наличие разных фазовых составляющих, а в благоприятных случаях установить количественные соотношения элементов в микрофазах.

Рассмотрим пример анализа спеченной при 1200°C смеси ZrO_2 с Yb_2O_3 (при их отношении 9:1). Рентгенофазовый анализ показал, что в качестве основных составляющих в образце присутствуют кубическая фаза (флюорит) и ZrO_2 ; кроме того, на рентгенограмме наблюдались две очень сла-

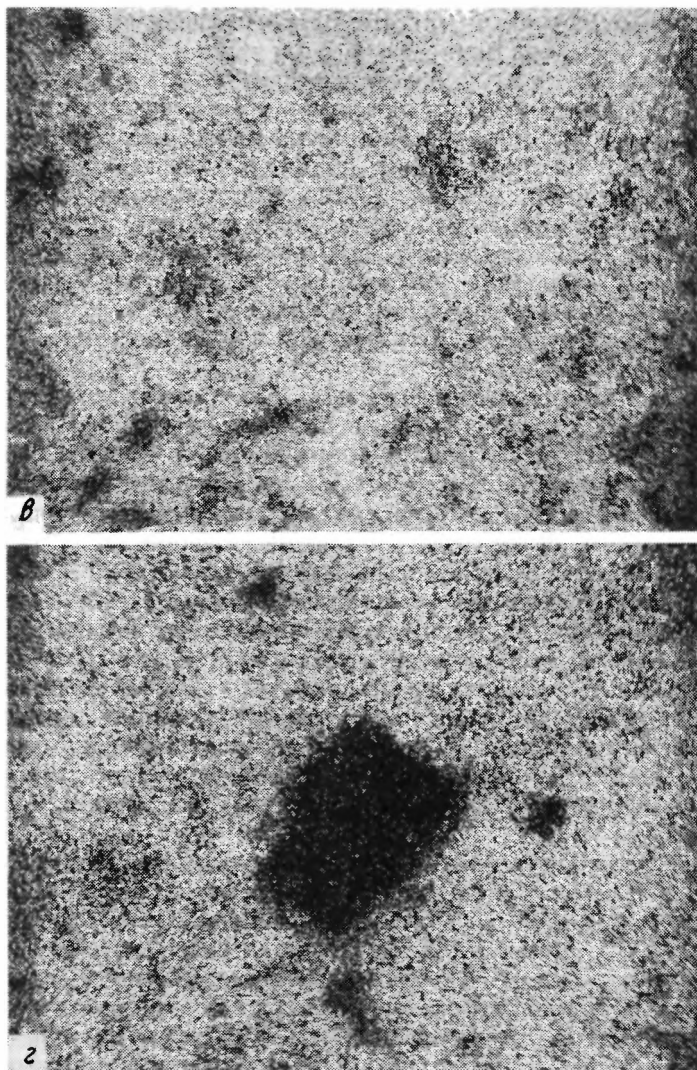


Рис. 1.15. (окончание)

бье линии неизвестной фазы (с межплоскостными расстояниями 3,31 и 4,42 Å), природа которых была непонятной.

На рис. 1.15 приведены микрофотографии исследованного образца, на основании анализа которых может быть сделан вывод о том, что образец состоит из трех фаз.

Исследование катодолюминесценции под расфокусированным пучком позволяет четко видеть три разных по цвету образования: 1) темное, почти несветящееся; 2) яркосветящееся, голубое; 3) фиолетовое. Причем на фоне темных участков хаотически разбросаны зерна яркосветящейся голубой фазы размерами 10–20 мкм. Фиолетовые включения весьма редки и имеют размеры до 10 мкм в поперечнике.

Естественно предположить (в соответствии с данными рентгенофазового анализа), что темная фаза — это твердый раствор Y_2O_3 в ZrO_2 , ярко-светящаяся голубая — $\alpha-ZrO_2$. Что представляют собой фиолетовые включения? Рентгеноспектральный микроанализ обнаруживает в этой фазе Zr и Si (съемка в SiK_{α} -излучении однозначно подтверждает наличие кремния), что позволяет предположить присутствие кислородсодержащего соединения ZrO_2 с SiO_2 , например $ZrSiO_4$. Это обоснованно подтверждается как по соотношению $ZrO_2:SiO_2$, установленному рентгеновским микроанализом, так и тем фактом, что слабые линии, обнаруженные на рентгенограммах, относятся действительно к наиболее интенсивным дифракционным отражениям силиката циркония.

На основании проведенных исследований был разработан метод контроля электролитов на $ZrSiO_4$.

Электронное зондирование использовалось при изучении гомогенности в образцах $ZrO_2 (HfO_2) - Y_2O_3$, обожженных при 1600 и 2000 °C соответственно и являющихся, по данным рентгенофазового анализа, "чистыми твердыми растворами". В обоих случаях наблюдалось практически равномерное ($\pm 0,2-0,4$ абс.%) распределение иттрия во флюоритовой фазе.

При микрозондировании образцов $0,9ZrO_2-0,1Y_2O_3$ удалось обнаружить повышение концентрации иттрия на границе зерен (на 1,5–2%). Такое обогащение твердого раствора на границе зерна может указывать на то, что одним из процессов, лимитирующих образование твердого раствора, является диффузия редкоземельных элементов в ZrO_2 . В работах [90–92] этим методом исследовались процессы диффузии в системах $ZrO_2 (HfO_2) - Ln_2O_3$ ($Ln - Nd, Sm, Dy$). Было установлено, что скорость диффузии определяется двумя процессами: скоростью диффузии редкоземельных элементов в ZrO_2 (или HfO_2), приводящей к образованию твердых растворов, и скоростью связывания РЗЭ в цирконаты и гафнаты (для тех систем, где они образуются).

Метод использовался также для изучения фазовых и концентрационных изменений в процессе распада твердых растворов в системах $ZrO_2 - MgO$ и $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$ [89]. Было установлено, что при длительном нагревании при 1200 °C в системе $ZrO_2 - MgO$ окись магния выделяется на границах зерен твердого раствора, в результате чего твердый раствор распадается с выделением тетрагональной фазы. Оксид иттрия в составе трехкомпонентных твердых растворов не диффундирует на периферию, подобно MgO , а остается равномерно распределенным в объеме кристаллического зерна и способствует сохранению кубического твердого раствора.

РСМА с помощью электронного зондирования является эффективным методом изучения контактных взаимодействий на границе электрод–электролит. Возможности этого метода видны из следующего примера. На таблетку электролита состава $0,88ZrO_2-0,12Sc_2O_3$ наносились, с одной стороны, оксиды серебра и висмута, а с другой — оксиды кобальта, иттрия и церия. После определенной термической обработки исследовалось распределение элементов по поперечному сечению таблетки. Оказалось, что концентрация и глубина проникновения в глубь электролита весьма различны для каждого из элементов.

Так, содержание иттрия от края электролита в глубь его уменьшалось постепенно от 0,42 до 0,36% на глубине 240 мкм, до 0,17% — на глубине

560 мкм и до 0,08% — на глубине 800 мкм. Содержание кобальта на глубине до 520 мкм колебалось в пределах 1–0,3% и сохранялось в области нижней границы в 0,3% на глубине до 1900 мкм. В тех же условиях серебро продифундировало в значительных количествах (5–9%) на глубину в 900 мкм, а висмут (1,75%) — на глубину 800 мкм. Их начальные концентрации составляли 25–32 и 25% соответственно.

На основании проведенных измерений можно сделать предположение о вторичных взаимодействиях уже в различных частях электролита. В первую очередь следует считать с возможностью взаимодействия цирконий-скандиевого электролита с серебром, затем с висмутом, кобальтом и, наконец, иттрием. Кроме того, не исключена возможность образования сложных по составу композиций с учетом концентрационного распределения элементов.

1.5.2. ЛАЗЕРНЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ МИКРОАНАЛИЗ

Об опыте применения лазерного микроанализатора для анализа огнеупоров сообщалось в работе [93]. Приведенные в предыдущих разделах спектры КР могут быть использованы для микроанализа материалов на основе ZrO_2 . Выше отмечалось, что с помощью этого метода возможна фиксация аморфных частиц с трансляционным переносом в 3–6 единиц элементарной ячейки, т.е. раман-эффект является чувствительным при определении микроскопических образования или областей зондирования примерно в 1 Пг по массе образца.

Кларк и Адар [94, 95] провели оригинальное исследование фазовых превращений в зонах, окружающих трещины, вызванные напряжениями в тетрагональной фазе на основе ZrO_2 с добавками Y_2O_3 или Al_2O_3 (рис. 1.16). Сопоставляя спектры КР моноклинной и тетрагональной фаз, можно определить участки и расстояния от трещин, на которых фиксировались одна или две фазы. Важно подчеркнуть, что в некоторых случаях размеры зоны превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ были не больше диаметра пучка лазера (1–2 мкм), в других они распространялись до десятков микрометров от трещины. Это явление не может быть изучено другими

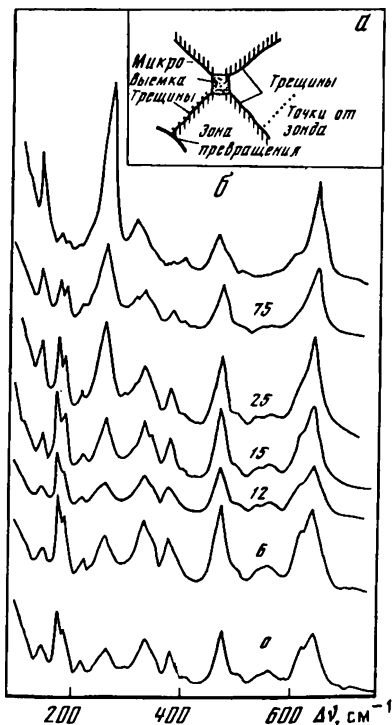


Рис. 1.16. Схема микроучастка керамики $ZrO_2-Y_2O_3$ (а) и зависимость спектров КР спеченных материалов системы $ZrO_2-Y_2O_3$ от расстояния до радиальной микровыемки (указано на кривых, мкм) (б) [94]

методами. Спектры КР стабилизированного полностью или частично диоксида циркония в многокомпонентных системах — $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—MgO}$, $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO}$ и др. — свидетельствуют о том, что даже малейшие примеси $\alpha\text{-ZrO}_2$ легко фиксируются (в области $180\text{--}190\text{ см}^{-1}$), в то же время спектры КР F-растворов являются однотипными, хотя в ряде случаев и наблюдалась сверхструктура.

1.6. РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АТОМОВ В ОКСИДАХ

В данном разделе рассмотрены возможности использования рентгено-спектральных методов изучения электронной структуры атомов — исследования тонкой структуры рентгеновских спектров и рентгеноэлектронной спектроскопии — с целью поисков новых методов контроля за вещественным составом оксидной керамики.

1.6.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОВ М-СЕРИИ ЦИРКОНИЯ

Исследования проводились на рентгеновском спектрометре-монокроматоре РСМ-500 [96] с целью сравнения спектральных характеристик соединений с существенно ионной (ZrO_2 , CaZrO_3 , твердый раствор CaO в ZrO_2) и другими типами связи (Zr , ZrN , ZrC). Спектры возбуждались электронным пучком при напряжении на трубке 3 кВ и токе $\sim 2\text{--}10$ мА. Образцы (в виде порошков) втирались в рифленую поверхность охлаждаемого водой медного анода. Вакуум в разборной рентгеновской трубке был порядка $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Для каждого образца получали не менее трех спектров и результаты усредняли; каждый спектр снимался со свежевертого порошка исследуемого соединения. Ширина выходной и приемной щелей 40 мкм.

Исследованы M_ξ - и M_{IV-V} -спектры циркония в области $150\text{--}180$ эВ. Линия M_ξ в рентгеновском спектре циркония обусловлена переходом ($4p\text{--}3d$). Она разрешена правилами перехода $|\Delta l| = 1$, $|\Delta J| = 0$ или 1, $n \neq 0$. Поскольку линия M_ξ соответствует переходу между внутренними электронными оболочками, то электронные состояния классифицируются набором квантовых чисел центрально-симметричного поля, т.е. влиянием

Таблица 1.7. Спектральные характеристики M_ξ -линии циркония

Соединение	Положение максимума, эВ	Ширина линии, эВ
Zr	150,73	0,63
ZrN_y	151,15	1,05
ZrC_x	151,33	1,19
ZrO_2	151,46	1,57
$0,85\text{ZrO}_2\text{—}0,15\text{CaO(F)}$	150,90	2,16
CaZrO_3	150,90	2,35

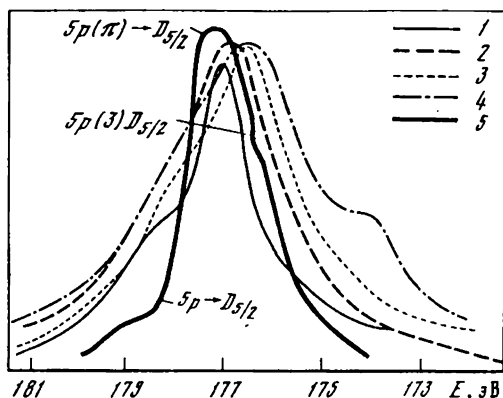


Рис. 1.17. M_{IV-V} -полосы циркония в различных соединениях
1 – ZrC_x ; 2 – $0,85ZrO_2 - 0,15CaO$; 3 – $CaZrO_3$; 4 – ZrO_2 ; 5 – Zr

окружения, понижающего симметрию этого поля и вносящего дополнительные расщепления электронных состояний, пренебрегают.

Энергия перехода ΔE может быть рассчитана по формуле

$$\Delta E = E_{Zr}^{кон} - E_{Zr}^{нач}, \quad (1.11)$$

где $E_{Zr}^{нач}$ – полная энергия атома циркония с электронной дыркой в $3d$ -оболочке (этому состоянию соответствует дублет $D_{3/2}$, $D_{5/2}$ с энергиями 183 и 180 эВ соответственно) [97]; $E_{Zr}^{кон}$ – энергия атома Zr с полностью заполненной d -оболочкой (этому состоянию также соответствует дублет $P_{1/2}$, $P_{3/2}$, центр тяжести которого лежит около 29 эВ). Отсюда

$$\Delta E_{M\xi} = I_{4p}^{Zr} - I_{3d}^{Zr} \approx 152 \text{ эВ}, \quad (1.12)$$

где I_{4p}^{Zr} и I_{3d}^{Zr} – потенциалы ионизации $4p$ -, $3d$ -оболочек циркония.

Согласно изложенному линия M_ξ должна представлять квартет с общим расщеплением 3–4 эВ, центр тяжести которого расположен в области 152 эВ. Однако в эксперименте вследствие естественного и приборного уширения линий квартет не разрешается и наблюдается одна полоса с центром тяжести в интервале 151–152 эВ, положение которого изменяется от соединения к соединению (табл. 1.7).

Как и следовало ожидать, вследствие того что M_ξ -линия соответствует внутриатомным переходам, она имела симметричную форму, что позволяло легко оценить такие спектральные характеристики, как энергетическое положение и ширину линии (на ее полувысоте).

Из рассмотрения данных табл. 1.7 в первом приближении можно сделать заключение, что положение линии и ее ширина могут служить аналитическими характеристиками вещества. Обращает внимание то, что при переходе от циркония к его соединениям наблюдается значительное уширение M_ξ -линии, резко увеличивающееся при переходе к соединениям с существенно ионной связью.

На рис. 1.17 приведено изменение полосы M_{IV-V} циркония при пере-

ходе от металла к ZrC , ZrO_2 , $0,85 ZrO_2-0,15CaO(F)$, $CaZrO_3$. M -полоса обусловлена переходом ($5p-3d$), т.е. переходом из валентной полосы на внутренний уровень. В связи с этим она должна давать информацию, с одной стороны, о расщеплении внутреннего состояния $D_{3/2}-D_{5/2}$, а с другой — о состоянии химической связи центрального иона с окружением, точнее, с учетом $5p$ -электронов в этой связи (переходы $5s-3d$ и $4d-3d$ запрещены правилами отбора).

Как видно из рисунка, M -полосы, наблюдаемые в эксперименте для всех веществ, проявляют ярко выраженный дублетный характер ($D_{3/2}$, $D_{5/2}$) и плохо разрешенную тонкую структуру, обусловленную расщеплением $5p$ -уровня. Однако использовать эти спектры в аналитических целях затруднительно.

Большие перспективы имеет, по-видимому, метод рентгеноэлектронной спектроскопии [97, 98], в котором измеряются не разности энергий уровней, а непосредственно их энергетические положения.

1.6.2. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ АТОМОВ В ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Исследования проводились на рентгеноэлектронном спектрометре VEEI-15 (трубка с алюминиевым анодом, вакуум 10^{-6} Тор, $U = 8$ кВ, $I = 80$ мА, интенсивность линий в максимуме над фоном 1500–2000 усл. ед.). Для определения абсолютных значений энергий связей использованы эталоны: спектр от слоя углеводородов спектрометра и спектр от вводимого в образец мелкого порошка графита. Исследованы электронные спектры $3d$ -электронов Zr и Y , а также $1s$ -электронов кислорода [99].

Электронная спектроскопия дает возможность получать фундаментальные сведения об уровнях энергии атомов в различных соединениях. Сдвиги этих уровней при переходе от одного соединения данного элемента к другому характеризуют перераспределение электронной плотности и характер химической связи.

Эти положения хорошо иллюстрируются исследованием химических сдвигов $Zr 3d$ в цирконийсодержащих соединениях (табл. 1.8) [99].

Энергию связи электрона в атоме можно представить в виде разности

$$E_{св} = E_{кон}^A - E_{нач}^A, \quad (1.13)$$

где $E_{кон}^A$, $E_{нач}^A$ — полные энергии атома A после (с дыркой в электронной оболочке) и до (без дырки) его взаимодействия с рентгеновским квантом, выбивающим электрон из исследуемой электронной оболочки.

Для атома циркония $3d$ -оболочка является внутренней, полностью заполненной электронной оболочкой, поэтому до взаимодействия с рентгеновским квантом этой оболочке соответствует один синглетный уровень ($1s_0$). После взаимодействия в оболочке появляется электронная дырка, и в приближении $L-S$ -связи конечному состоянию атома соответствуют два I -уровня ($D_{3/2}$, $D_{5/2}$). В соответствии с этим в рентгеноэлектронном спектре $Zr 3d$ (см. рис. 1.19) наблюдается два пика, отстоящих один от другого приблизительно на 2,3 эВ (по данным [100], эта величина спинорби-

Таблица 1.8. Энергия $E_{св}$ связи электронов $Zr3d_{5/2}$, ионность связи $Zr-O(Zr-F)$, заряды на цирконии (q_{Zr}) и лиганде (q_L^o) в цирконийсодержащих соединениях

Соединение	Энергия связи, эВ	Ионность связи	Заряд на цирконии q_{Zr}	Заряд на лиганде q_L^o
ZrO_2	182,4	0,713	1,426	-0,713
$CaZrO_3$	182,3	0,473	1,333	-0,84
$La_2Zr_2O_7$	182,3	0,413	1,300	-0,89
$0,5ZrO_2 + 0,5Y_2O_3$ (F)	182,3	0,44	2,00	-0,86
ZrC_x	182,6	0,259	0,259	-0,259
$SrZrO_3$	182,6	0,473	1,33	-0,84
$ZrN_{0,77}O_{0,21}$	182,65	—	—	—
$0,9ZrO_2 + 0,1Y_2O_3$ (F)	182,7	0,599	1,41	-0,76
$0,85ZrO_2 + 0,15Y_2O_3$ (F)	182,8	0,555	1,40	-0,78
$0,85ZrO_2 + 0,15CaO$ (F)	182,8	0,625	1,41	-0,74
ZrS_2	182,8	0,26	0,52	-0,26
$Zr(OH)_4$	183,0	0,667	2,22	-0,56
ZrN_y	183,3	0,473	0,473	-0,473
K_3ZrF_7	183,9	0,617	2,27	-0,99
$ZrSiO_4$	183,8	—	—	—
$Zr(NO_3)_4 \cdot H_2O$	183,8	—	—	—
K_2ZrF_6	184,4	0,667	2,34	-1,01
$KZrF_5 \cdot H_2O$	184,9	—	—	-1,06
K_2ZrCl_6	—	—	—	—
$ZrCl_4$	—	—	—	—
$ZrCl$	—	—	—	—

тального расщепления составляет ~ 3 эВ). Положение дублета заметно зависит от соединения, в которое входит атом циркония.

Наблюдающиеся химические сдвиги можно связать с характером и структурой химических связей циркония с окружающими его атомами.

Поскольку акт взаимодействия атома с рентгеновским квантом длится короткое время ($< 10^{-15}$ с), то для интерпретации рентгеноэлектронных спектров обычно привлекают ионную модель. Предполагается, что на атоме локализован какой-то избыточный (положительный или отрицательный) электронный заряд, величина которого обусловлена характером химической связи рассматриваемого иона с окружающими его атомами, а равный ему по величине и обратный по знаку заряд распределен по ближайшим атомам.

В соответствии с этим используется выражение

$$E = kq + c, \quad (1.14)$$

где E — химический сдвиг; q — эффективный заряд исследуемого атома; k и c — константы, зависящие от радиуса валентных орбиталей, с которых наблюдается перенос заряда на соседние ионы, от расстояния до ближайших ионов, от постоянной Маделунга, от действия внешних электронов

на рассматриваемую оболочку и от типа химической связи центрального иона с лигандами.

Это соотношение достаточно удовлетворительно описывает экспериментальные данные [97], поэтому оно используется для определения эффективных зарядов на цирконии в исследованных соединениях при расчете их по методу Паулинга:

$$i = 1 - \exp[-(X_{\text{Ц}} - X_{\text{Л}})^2/4], \quad (1.15)$$

где $X_{\text{Ц}}$ и $X_{\text{Л}}$ – электроотрицательности центрального иона и лиганда соответственно.

Результаты расчетов зарядов на цирконии для соединений на его основе суммированы в табл. 1.8, а их корреляция с положением пиков рентгено-электронных спектров отражена на рис. 1.18.

Анализ полученных результатов позволяет разбить исследованные соединения по типу химической связи центрального иона с лигандами на три группы. В первую группу входят ZrC , ZrN (и близко к ним ZrS_2), т.е. соединения, характеризующиеся тем, что химическая связь в них близка к "металлоподобной". Ко второй группе можно отнести все кислородсодержащие соединения циркония, для которых типична гетерополярная химическая связь (ионная с большой долей ковалентной составляющей). Для третьей группы характерны соединения с ионной связью. Сюда относятся $\text{Zr}(\text{OH})_4$, K_3ZrF_7 , K_2ZrF_6 , $\text{KZrF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Внутри каждой из рассмотренных групп можно считать справедливым уравнение (1.14), причем константа k (характеризующая наклон прямых) слабо меняется при переходе от группы к группе, в то время как константа c очень сильно зависит и полностью определяется типом химической связи центрального иона с лигандами. Последнее обусловлено тем, что химическое взаимодействие, определяющее тип химической связи, радиус иона и его заряд, является короткодействующим, в то время как электростатическое взаимодействие, ответственное за сдвиг полос рентгеноэлектронных спектров, является далекодействующим. Поэтому изменение типа химической связи влияет значительно сильнее на внешние характеристики иона (его заряд, радиус), чем на далекодействующее электростатическое взаимодействие.

Наиболее сложно интерпретировать полученные результаты для кислородсодержащих соединений циркония (вторая группа). Это связано с трудностью выделения основного определяющего фактора влияния на энергию связи $3d$ -электронов циркония. Наряду с зарядом иона циркония большую роль в данном случае могут играть радиус валентных орбиталей, координационные числа, расстояние от иона циркония до ближайших соседей и т.д. Тем не менее можно отметить следующие, заслуживающие внимания факты.

Во-первых, существует определенная корреляция между энергией связи $\text{Zr}3d$ и изменением структурного типа в ряду флюорит (твердые растворы CaO и Y_2O_3 в ZrO_2) – перовскит (SrZrO_3 и CaSrO_3) – пироклор ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). В указанном ряду наблюдается заметное уменьшение энергии связи.

Во-вторых, интересно отметить, что для SrZrO_3 и CaZrO_3 расчет приводит к одному и тому же значению эффективного заряда на цирконии,

Рис. 1.18. Корреляция между энергией связи $Zr3d_{5/2}$ и эффективным зарядом на цирконии в соединениях и твердых растворах на его основе
 1 – Zr; 2 – ZrC; 3 – ZrS_2 ; 4 – ZrN; 5 – $Ln_2Zr_2O_7$ (пирохлор); 6 – $SrZrO_3$ (перовскит); 7 – $0,85ZrO_2 - 0,15Y_2O_3$ (флюорит); 8 – $0,85ZrO_2 - 0,15CaO$ (флюорит); 9 – $0,9ZrO_2 - 0,1Y_2O_3$ (флюорит); 10 – ZrO_2 (искаженный флюорит); 11 – $0,5ZrO_2 - 0,5Y_2O_3$ (флюорит); 12 – $CaZrO_3$; 13 – $Zr(OH)_4$; 14 – K_2ZrF_6 ; 15 – K_2ZrF_6 ; 16 – $KZrF_6 \cdot H_2O$

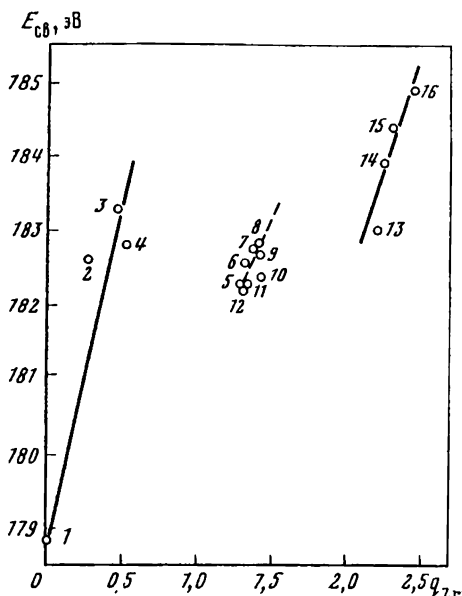
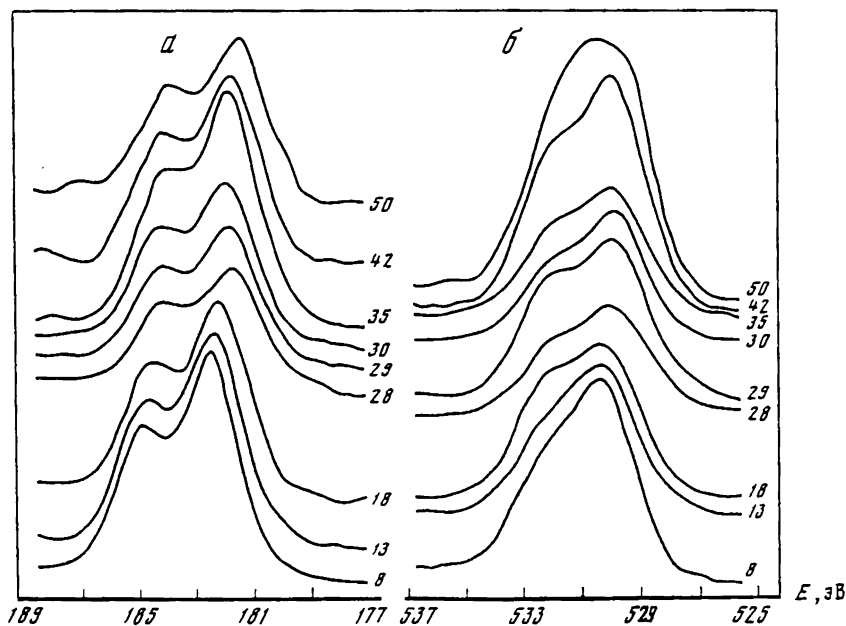


Рис. 1.19. Рентгеноэлектронные спектры $Zr3d$ (а) и $O1s$ (б) в твердых растворах Y_2O_3 в ZrO_2
 Цифры около кривых – содержание Y_2O_3 в ZrO_2 в %



что связано с близостью характеристик ионов стронция и кальция. Единственное отличие заключается в ионных радиусах (Sr 1,20, Ca 1,04). Поскольку радиус иона стронция больше, то при замещении стронция на элемент с меньшим ионным радиусом октаэдри ZrO_6 сжимаются и искажаются, это приводит к незначительному увеличению заряда на цирконии и энергии связи.

В-третьих, для твердых растворов Y_2O_3 в ZrO_2 энергия связи $Zr3d$ и заряд на цирконии q_{Zr} не остаются постоянными при изменении соотношения $Zr:Y$. Последнее явилось причиной исследования этим методом флюоритовых твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$, содержащих от 8 до 55 мол.% Y_2O_3 .

На рис. 1.19 приведены рентгеноэлектронные $Zr3d$ - и $O1s$ -спектры указанных твердых растворов. Прежде всего обращает на себя внимание факт закономерного смещения пиков РЭС в зависимости от состава твердых растворов. Из полученных данных следует, что положение пика РЭС является значительно более структурно-чувствительным фактором, чем ширина линии или расщепление $\Delta(D_{5/2}-D_{3/2})$.

Большой интерес представляет исследование рентгеноэлектронных спектров кислорода: во-первых, это один из основных элементов оксидов; во-вторых, общеизвестно, что методов исследования кислорода не так много. По рентгеноэлектронным спектрам кислорода тем не менее уже собран экспериментальный материал [98], интерпретация которого во многих случаях позволила более глубоко и полно понять природу химической связи кислорода с другими атомами. Однако применительно к соединениям циркония такие данные практически отсутствуют.

Полученные нами результаты приведены на рис. 1.20. Они относятся как к соединениям ZrO_2 , $CaZrO_3$, $Zr(OH)_4$, $ZrSiO_4$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot H_2O$, так и к твердым растворам Y_2O_3 в ZrO_2 .

Рентгеноэлектронный спектр $O1s$ должен представлять собой одиночную линию (синглет) с максимумом около 532 эВ [97] (начальное состояние $1s_0$ — заполненная $(1s)^2$ -оболочка, конечное состояние $2s_{1/2}$ — электронная дырка в $1s$ -оболочке кислорода). Как и для циркония, положение этой линии должно заметно изменяться при переходе от соединения к соединению в соответствии с химической связью с окружающими его атомами.

Для кислорода в химических соединениях $E_{св}$ для $O1s$ должна быть меньше $E_{св}$ для свободного кислорода. Это обусловлено переносом электронной плотности на кислород с окружающих его атомов. На рис. 1.21 представлена зависимость $E_{св}$ от q_O . Заряд на кислороде рассчитан по пяти соединениям (ZrO_2 , Y_2O_3 , $CaZrO_3$, $0,9ZrO_2-0,1Y_2O_3$, $0,67ZrO_2-0,33Y_2O_3$), для которых по вычисленному заряду q_O можно судить об адекватности уравнения

$$\Delta E = kq + c. \quad (1.16)$$

Используя это уравнение, можно вычислить заряд на атоме кислорода для других соединений циркония.

Наконец, при исследовании рентгеноэлектронных спектров кислорода заслуживает обсуждения вопрос о наличии хорошо выраженной субструктуры. Интенсивность вторых пиков, например у ZrO_2 и Y_2O_3 , настолько велика, что она должна быть связана со структурными особенностями этих оксидов (только фактором загрязнения поверхности несвязанным кислородом [58, 101, 102] этого не объяснить).

Так, спектр $O1s$ для оксида иттрия состоит из двух пиков (533,2; 530,7 эВ) причем коротковолновый пик приблизительно в 2 раза интенсивнее длинноволнового (см. рис. 1.20).

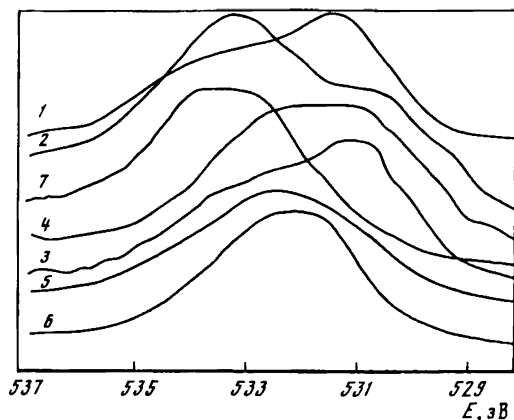


Рис. 1.20. Рентгеноэлектронные спектры O 1s в разных системах

1 — ZrO_2 ; 2 — Y_2O_3 ; 3 — CaZrO_3 ; 4 — $0,67\text{ZrO}_2-0,33\text{Y}_2\text{O}_3$; 5 — $\text{Zr}(\text{OH})_4$; 6 — ZrSiO_4 ; 7 — $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

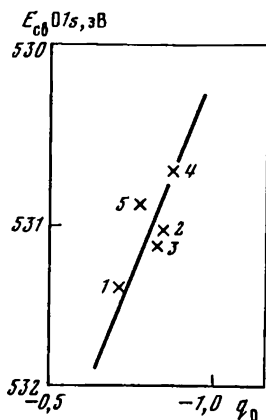


Рис. 1.21. Зависимость $E_{\text{св}}$ O 1s от эффективного заряда на кислороде q_{O}

1 — ZrO_2 ; 2 — Y_2O_3 ; 3 — CaZrO_3 ; 4 — $0,9\text{ZrO}_2-0,1\text{Y}_2\text{O}_3$; 5 — $0,67\text{ZrO}_2-0,33\text{Y}_2\text{O}_3$

Известно, что оксид иттрия кристаллизуется в структурном типе Mn_2O_3 , в котором можно выделить две чередующиеся друг с другом плоскости, образованные кислородом. Одна из плоскостей плотно упакована ионами кислорода, другая заполнена ионами кислорода лишь наполовину.

Ионы кислорода, расположенные в разных плоскостях, находятся в неэквивалентных энергетических состояниях, что должно проявляться в их рентгеноэлектронных спектрах. Ионы, находящиеся в бездефектной плоскости, имеют более сжатые оболочки, что должно приводить к углублению 1s-уровней кислорода, и, наоборот, ионы кислорода, в плоскостях с дефектами характеризуются большей протяженностью атомных волновых функций и, следовательно, меньшей энергией 1s-уровней. Другими словами, на атомах кислорода, лежащих в дефектных плоскостях, локализован больший отрицательный заряд по сравнению с атомами кислорода, находящимися в бездефектных плоскостях.

Таким образом, длинноволновый пик в рентгеноэлектронном спектре O 1s для Y_2O_3 может быть отнесен к плоскостям с дефектами, коротковолновый — к плоскостям без дефектов. Отношение $O_{\text{д}}:O_{\text{бд}} = 0,5$ приблизительно соответствует экспериментально наблюдаемому — 0,54.

Рентгеноэлектронный спектр O 1s для диоксида циркония также состоит из двух пиков (533,5; 531,5 эВ). Однако в этом случае длинноволновая компонента является более интенсивной. Это связано с особенностями кристаллического моноклинного диоксида ZrO_2 , у которого длины связей $\text{Zr}-\text{O}$ имеют разные значения; можно выделить две группы связей: 2,06 и 2,15–2,19 Å. В соответствии с этим в спектре должны наблюдаться два отличных друг от друга энергетических положения кислорода; естественно, что более коротким связям должны соответствовать более длинноволновые пики, причем таких "короткосвязанных" кислорода в 1,5 раза больше, чем "длинносвязанных".

Следовательно, методы изучения тонкой структуры рентгеновских спектров и РЭС открывают новые возможности как для исследования структурных особенностей сложных оксидов, так и для изучения состава вещества, в частности оксидной керамики, с целью разработки новых методов контроля.

1.7. КОНТРОЛЬ ДЕФЕКТНОСТИ КИСЛОРОДНОЙ ПОДРЕШЕТКИ

1.7.1. ИЗУЧЕНИЕ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ФЛЮОРИТА РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В структуре кубической модификации ZrO_2 , HfO_2 , SeO_2 и ThO_2 имеется несколько позиций, пригодных для размещения примесных катионов. Более того, в случае гетеровалентного изоморфизма валентный баланс может быть достигнут как за счет анионной, так и катионной части структуры путем образования вакансий или фаз внедрения. В результате в каждом случае изоморфного замещения Zr, Hf и Th примесным катионом возникает несколько возможных вариантов структуры твердого раствора, из которых требуется выбрать истинный.

Еще Вагнер [103] для объяснения ионной проводимости массы Нернста высказал предположение, что растворение Y_2O_3 в ZrO_2 должно сопровождаться возникновением кислородных вакансий. Позднее Хунд [104], а затем Брэттон [105], используя метод сравнения рентгеновской и пикнометрической плотностей, подтвердили правильность вакансионной модели, предложенной Вагнером для этих растворов. В работе [106] аналогичный вывод был сделан в отношении модели распределения катионов в кубических твердых растворах оксида кальция в ZrO_2 . Примеры таких определений приведены в табл. 1.9.

Недостатком ранних работ в области определения типа дефектов этим методом является довольно значительное расхождение величин пикнометрической и рентгеновской плотностей, оставляющее определенный простор и для других гипотез. Хунд [104] объясняет это расхождение несовершенством кристалликов твердых растворов, синтезированных при сравнительно низкой ($1300^\circ C$) температуре, а также возможным незаполнением катионами всех своих позиций в решетке. Сейчас ясно, что в большинстве случаев это могло быть связано с невозможностью полной растворимости оксида добавки в базисном оксиде.

В связи с возросшим практическим применением твердых электролитов на основе ZrO_2 в последние годы проведены более точные эксперименты с целью проверки принятой модели дефектной структуры флюоритовых твердых растворов на примере системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ [107, 108].

Общий ход зависимости пикнометрической плотности поликристаллических твердых растворов (рис. 1.22) еще раз подтверждает модель с кислородными вакансиями. При этом пикнометрическая плотность несколько ниже рентгеновской, что связано, вероятно, с небольшой остаточной пористостью частиц порошка.

На основании того, что гидростатическая плотность монокристаллов оказалась более высокой, чем рентгеновская (вычисленная по модели кислородных вакансий) [108], было высказано предположение о суще-

Таблица 1.9. Сравнение пикнометрических и рентгенографических плотностей оксидов со структурой флюорита

Система; состав, %	Постоянная решет-ки, А	Плотность эксперимен-тальная, г/см ³	Плотность расчетная, г/см ³		Литература
			а	б	
ZrO ₂ —CaO					[104]
94,7 5,3	5,1147	5,97	6,10	5,94	
89,7 10,3	5,1137	5,78	6,08	5,77	
84,9 15,1	5,1196	5,60	6,04	5,60	
80,4 19,6	5,1263	5,47	6,01	5,47	
ThO ₂ —CaO					[26] (гл. 3)
100,00 0,00	5,5973	9,77	10,00	10,00	
96,46 3,54	5,5971	9,58	9,90	9,72	
92,15 7,85	5,5967	9,34	9,76	9,38	
ZrO ₂ —CaO					Данные авторов
85 15	5,120	5,60	6,04	5,60	
ZrO ₂ —Y ₂ O ₃					То же
90 10	5,142	5,91	6,20	5,92	
ZrO ₂ —MgO					"
80 20	5,090	5,45	6,00	5,41	
CeO ₂ —SrO					"
95 5	5,401	6,55	7,26	7,07	
90 10	5,412	6,47	7,21	6,86	
85 15	5,425	6,36	7,17	6,63	

Примечание. а — модель с полностью заполненной анионной подрешеткой; б — модель с полностью заполненной катионной подрешеткой.

ствовании небольшой доли (0,6%) междоузельных ионов в решетке флюорита с координатами ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$). Междоузельными ионами должны быть катионы, избыточный кислород при этом будет занимать место кислородных вакансий. На существование междоузельных катионов в подобных твердых растворах в системе ZrO₂—CaO указывает Коллонг [109].

В работе [78] вывод о наличии кислородных вакансий в монокристаллических твердых растворах Y₂O₃ в ZrO₂ сделан на основании сопоставления теоретической и экспериментальной кривых значений периодов решетки (рис. 1.23). Как видно из графика, в образце с 33% Y₂O₃ в каждой элементарной ячейке образуется одна вакансия, или $7,1 \cdot 10^{21}$ вакансий в 1 см³.

В этой же работе исследована степень упорядоченности монокристаллов в зависимости от состава твердого раствора. Максимальная неупорядоченность в образце с 6 мол.% логично связывается с неоднородностью образца, резкое повышение степени упорядоченности характерно для образцов с 10–20 мол.% оксида иттрия, еще большее содержание оксида иттрия приводит к монотонному снижению указанной характеристики порядка.

Особый интерес представляет работа [110] о возможном изменении преобладающего типа точечных дефектов (от катионов в междоузлиях

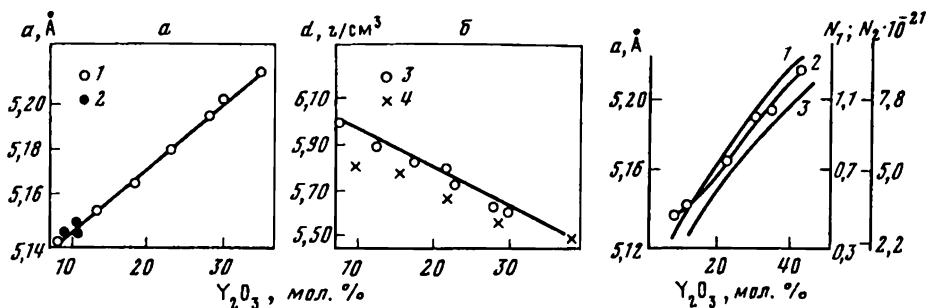


Рис. 1.22. Зависимость параметра a (а) и плотности d (б) рентгеновской (1, 2) и пикнометрической (3, 4) спеченных смесей $ZrO_2 - Y_2O_3$ от их состава [108]

Рис. 1.23. Зависимость периода решетки a и количества вакансий в элементарной ячейке (N_1) и в 1 см^3 (N_2) от содержания Y_2O_3 [78]

1 — рассчитанный период; 2 — экспериментальные значения периода; 3 — количество вакансий в анионной подрешетке

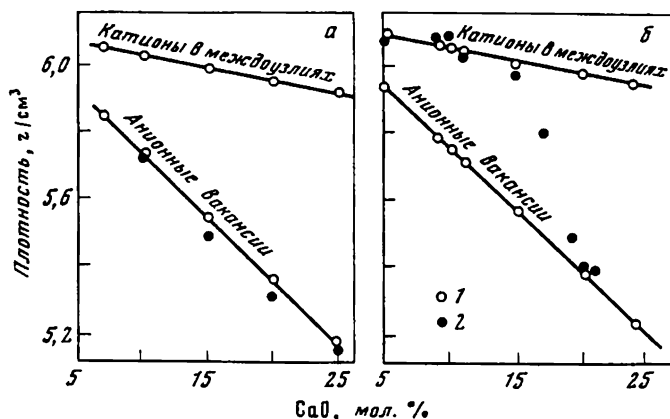


Рис. 1.24. Сравнение рентгенографических и пикнометрических плотностей в системе $ZrO_2 - CO$ [110]

a — образцы, закаленные от 1600°C , b — от 1800°C ; 1 — значения, вычисленные из рентгенографических данных, 2 — определенные пикнометрически

к анионным вакансиям) у твердых растворов CaO в ZrO_2 в зависимости от концентрации оксида-добавки и температуры приготовления образцов (рис. 1.24).

Анализ данных указывает на то, что обжиг при 1800°C приводит к изменению характера точечных дефектов: во всей области составов от 12 до 20 мол.% CaO наблюдаются очень высокие (по сравнению с образцами, обожженными при 1600°C) значения плотности, которые не характерны для модели с анионными вакансиями. Кроме того, в этой работе была обнаружена зависимость интенсивностей дифракционных отражений флюоритовой фазы от условий обжига.

Это направление исследований представляется очень важным, так как

Таблица 1.10. Возможные варианты замещений Zr^{4+} – Hf^{4+} в кубической флюоритовой фазе $ZrO_2(HfO_2)$ с 10 мол.% Y_2O_3

Вариант	Координаты и соотношение атомов		
	4 a : 000	4 b: $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	8 c: $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$
Замещение в эквивалентных позициях с вычитанием анионов	4 (0,818 Zr^{4+} (Hf^{4+}); 0,182 O)	4 (□к)	7,634 O^{2-} ; 0,306 □а
Замещение в неэквивалентных позициях с вычитанием анионов	4 (0,818 Zr^{4+} (Hf^{4+}); 0,182 O)	4 (0,182 Y^{3+} ; 0,818 □к)	7,634 O^{2-} ; 0,366 □а
Замещение в эквивалентных позициях с добавлением катионов	4 (0,909 Zr^{4+} (Hf^{4+}); 0,091 Y^{3+})	4 (0,091 Y^{3+} ; 0,909 □к)	8 O^{2-}

Примечание. □к – катионная вакансия; □а – анионная вакансия. Коэффициенты 0,818; 0,182 получены при пересчете с Y_2O_3 на $YO_{1,5}$. Формула твердого раствора $Zr_{0,818}Y_{0,182}O_2$.

из него может следовать вывод, что изучение точечных дефектов должно предшествовать физическим измерениям тех свойств, которые зависят от природы дефектов.

Из табл. 1.9 следует, что образование флюоритовых оксидов с дефектами в кислородной подрешетке происходит довольно часто. Более того, необходимо отметить, что значения постоянной решетки и плотности для оксидов систем $0,85ZrO_2-0,15CaO$ и $0,9ZrO_2-0,1Y_2O_3$, полученные во многих лабораториях разных стран, хорошо согласуются между собой и могут служить, по-видимому, эталонными при проведении аналогичных исследований.

Более сложным оказалось исследование дефектности в тройных системах. Сравнение рентгенографических и пикнометрических плотностей образцов тройных систем $(0,85ZrO_2-0,15CaO)-Fe_2O_3$ и $(0,85ZrO_2-0,15CaO)-NiO$ показало [111] что: 1) экспериментальные значения плотностей всегда лежат в области, ограниченной вариантами: вакансии в анионной подрешетке или внедрение ионов в междоузлия при условии, что анионная подрешетка заполнена; 2) число кислородных вакансий не остается постоянным, что может указывать на частичное внедрение ионов железа или никеля в междоузлия флюоритовой фазы; 3) если в случае добавок Fe_2O_3 число кислородных вакансий остается еще значительным, то при введении в цирконий-кальциевый электролит оксида никеля наблюдается резкое их уменьшение.

Уменьшение числа кислородных вакансий за счет частичного внедрения ионов Fe^{3+} или Ni^{2+} в междоузлия флюоритовой фазы наблюдалось нами [111] и при изучении взаимодействия оксида $0,9ZrO_2-0,1Y_2O_3$ с оксидами железа и никеля.

Возможность влияния температуры приготовления образцов на дефектную структуру изучена для оксидов $0,9ZrO_2-0,1Y_2O_3$ и $0,9HfO_2-0,1Y_2O_3$. При этом для определения дефектности использовался метод анализа

Таблица 1.11. Сопоставление вычисленных (F_B) и экспериментальных (F_3) значений структурных амплитуд и факторы достоверности ϕ выбранных моделей в системе $ZrO_2-Y_2O_3$

hkl	Модель I			Модель II			Модель III		
	F_B	F_3 1500° C	F_3 2000° C	F_B	F_3 1500° C	F_3 2000° C	F_B	F_3 1500° C	F_3 2000° C
111	129,93	113,84	122,16	83,21	93,21	99,88	118,42	114,00	122,34
200	77,78	96,30	92,59	77,78	78,85	75,70	86,98	96,43	92,73
220	148,01	142,98	137,28	148,01	117,07	112,24	160,01	143,18	137,48
311	104,84	107,20	108,51	67,66	87,78	88,72	95,84	107,31	108,67
222	74,41	79,10	71,40	74,41	71,95	64,87	82,45	83,02	74,86
400	118,18	116,81	123,56	118,18	105,71	112,26	127,97	121,97	129,56
331	90,08	33,42	89,37	58,15	75,88	81,20	82,35	87,55	93,71
420	67,91	71,82	66,37	67,91	65,33	60,30	75,03	75,38	69,53
422	102,38	98,16	108,38	102,38	82,75	186,58	110,33	98,81	103,44
511	80,34	87,02	80,40	51,79	73,36	67,74	73,41	87,59	80,93
333									
440	91,98	87,25	91,37	91,98	73,55	76,99	99,01	87,82	91,97
531	73,69	75,95	73,95	47,50	64,03	62,31	67,34	76,45	74,44
	$\phi = 6,6\% \quad \phi = 4,2\%$			$\phi = 17,5\% \quad \phi = 18,5\%$			$\phi = 5,5\% \quad \phi = 8,5\%$		

интенсивностей дифракционных отражений. Рассмотренные модели представлены в табл. 1.10.

В табл. 1.11 сопоставлены вычисленные и экспериментальные значения структурных амплитуд и факторы достоверности моделей изученных оксидов.

Фактор достоверности определялся из выражения

$$\phi = \Sigma(|F_3| - |F_B|) / \Sigma |F_3| \quad (1.17)$$

Из анализа величин факторов достоверности следует, что в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ (для исследованного состава) расположение атомов соответствует модели I, так как именно для этого случая получены наименьшие значения ϕ 6,6% (1500° C) и 4,2% (2000° C), и, таким образом, нельзя сделать заключение о возможности изменения типа замещения в зависимости от температуры обжига.

Для системы $HfO_2-Y_2O_3$ на основании полученных данных сделать однозначный вывод о размещении дефектов пока не представляется возможным (измерения были проведены не на истинно однофазных образцах).

1.7.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ОКСИДАХ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ЭКЗОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ И ЭПР

Несмотря на то что метод термостимулированной эмиссии представляется многообещающим для изучения дефектной структуры твердых тел [112–114], а метод ЭПР уже широко используется при исследовании неорганических соединений [115, 116], для анализа соединений циркония оба метода практически не применялись. Нами с помощью этих методов изучались кислородсодержащие соединения циркония, в частности исследова-

лись дефекты в процессе разложения высокодисперсного гидроксида циркония.

Предполагается [113], что экзoeлектронная эмиссия обусловлена оже-переходами электронов со сверхравновеснозаселенных в процессе предварительного возбуждения (электронная бомбардировка) электронных центров на возникающие вблизи структурных дефектов нестационарные флуктуационные состояния. Переход электронов на эти уровни происходит в процессе энергетического воздействия (нагревание), степень которого (температура) зависит от глубины уровней, в свою очередь определяемой характером дефектов.

Использованная аппаратура описана в работе [114]. Исследованы образцы в виде таблеток, спрессованных при давлении 1800 кг/см^2 и вакуумированных в камере спектрометра до $2 \cdot 10^{-6}$ Тор. Условия термостатированной экзoeлектронной эмиссии (ТСЭЭ): ток 100 мкА, время бомбардировки 10 с, образцы нагревались со скоростью 18 град/мин до 450°C с одновременным измерением эмиссии.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса изучает переходы неспаренных электронов между спиновыми уровнями [115, 116].

В постоянном магнитном поле происходит расщепление энергетических уровней электронов, между которыми создается разность энергий

$$\Delta E = g \beta H,$$

где g — фактор спектроскопического расщепления; β — магнетон Бора, равный $0,9273 \cdot 10^{-20}$ эрг/Э; H — напряженность магнитного поля.

Для свободного электрона g -фактор достигает значения $g_0 = 2,00232$, для неспаренных электронов в молекулах, радикалах, атомах, ионах он отклоняется от теоретического значения на величину

$$g = g_0 + \Delta g.$$

Величина и знак Δg зависят от состояния связывания и от симметрии кристалла или молекулы.

В кристаллическом поле ионов при определенных условиях возможно возникновение тонкой или сверхтонкой структуры резонансных сигналов [115].

Исследования проведены на радиоспектрометре РЭ-1301. Предварительная термообработка образцов производилась в специальной кварцевой пробирке, которую подключали к вакуумной системе (откачка до $5 \cdot 10^{-5}$ Тор). После нагревания пробирку отсоединяли от системы и без нарушения вакуума переносили в ячейку спектрометра для регистрации спектра ЭПР. Возникающие парамагнитные центры после термовакuumной обработки при 20°C и температуре жидкого азота связывали с изменением нестехиометрии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
2. Алимарин И.П. Современные представления о науке "Аналитическая химия" // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, вып. 3. С. 540–555.
3. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. М.: Химия, 1977. 559 с.
4. Данцер К., Тан Э., Мольх Д. Аналитика. М.: Химия, 1981. 280 с.

5. *Шаевич Л.Б.* Аналитическая служба как система. М.: Химия, 1981. 264 с.
6. *Ван Флек Л.* Теоретическое и прикладное материаловедение. М.: Атомиздат, 1975. 471 с.
7. *Львов Б.В.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Наука, 1966. 392 с.
8. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир, 1976. 223.
9. *Харламов И.П., Еремина Г.В.* Атомно-абсорбционный анализ в черной металлургии. М.: Металлургия, 1982. 169 с.
10. *Greenfield S., Geachim H., Mc, D., Smith P.B.* Plasma emission sources in analytical spectroscopy – III // *Talanta*. 1976. Vol. 23, N 1. P. 1–14.
11. *Robin I.P.* ICP-AES at the beginning of the eighties // *Progr. Anal. Atom Spectrosc.* 1982. Vol. 5. P. 79–110.
12. *Ушакова С.Б., Москаленко Н.И., Стрекаловский В.Н.* Атомно-абсорбционное определение иттрия и скандия в двуокиси циркония. Свердловск: Свердловский МТЦ НТИП, 1978. № 680-78.
13. *Ушакова Т.Г., Полежаев Ю.М., Стрекаловский В.Н.* Атомно-абсорбционное определение иттрия в оксидноциркониевой керамике. Свердловск: Свердловский МТЦ НТИП, 1982. № 442-82.
14. *Лосев Н.Ф.* Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М.: Физматгиз, 1969. 290 с.
15. *Нарбутт К.И., Лосев Н.Ф.* Современное состояние рентгеноспектрального анализа // *Завод. лаб.* 1967. Т. 33. С. 1235–1237.
16. *Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н., Ревенко А.П.* Развитие рентгеноспектрального метода анализа в СССР // Там же. 1977. Т. 43, № 2. С. 169–172.
17. *Диков Ю.П., Синегуб Л.А.* Рентгеноспектральное определение циркония в сплаве "бакор" // *Тр. НИИ стекла*. 1976. № 1 (150). С. 65–69.
18. *Музгин В.Н., Балаев В.Н., Соколов Е.М.* и др. Рентгеноспектральный анализ твердых электролитов // *Химия редких элементов*. Свердловск, 1975. С. 130–132 (Тр. УПИ им. С.М. Кирова; № 226).
19. *Дарашкевич В.Р., Малюков Б.А.* Рентгенофлуоресцентное и гравиметрическое определение соотношения между количеством металла и кислорода в окисных пленках // *Журн. аналит. химии*. 1976. Т. 31, № 8. С. 1496–1501.
20. *Дарашкевич В.Р., Малюков Б.А.* Рентгенофлуоресцентный анализ тонких пленок твердого раствора $x \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot (1-x)\text{ZrO}_2$ // Там же. 1974. Т. 29, № 1. С. 119–123.
21. *Блохин М.А.* Физика рентгеновских лучей. М.: Гостехиздат, 1957. 241 с.
22. *Блохин М.А.* Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Физматгиз, 1959. 231 с.
23. *Жидовинова С.В., Стрекаловский В.Н., Пальгусев С.Ф.* Сравнительная характеристика фазообразования в системах ZrO_2 или HfO_2 с оксидами редкоземельных элементов. Свердловск, 1972. 14 с. Деп. в ВИНТИ 6.06.72, № 4824–72.
24. *Dixit R.M., Kapoor S.S.* Determination of traces of metals in zirconium materials // *Gov. India Atom Energy Commiss. [Rep.]* 1974. N 755. P. 8–11.
25. *Vie la Sage R., Grubis R.* Nature du fend continu au goisinage d'une raie en émission de fluorescence X // *C.r. Acad. sci.* C. 1973. Vol. 276, N 9. P. 759–761.
26. *Schrivier A.* X-ray fluorescence method determination of Zr and Hf in minerals // *Rev. chim. minér.* 1972. Vol. 9, N 6. P. 917.
27. *Година Н.А.* Фазовый химический анализ в системе ZrO_2 –CaO // *Журн. неорган. химии*. 1959. Т. 4. С. 884.
28. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1969. 158 с.
29. *Derge K., Schneider R.* Thermoanalyse eine vielseitige analytische methode // *Chem.-Ztg.* 1970. Bd. 74. S. 718.
30. *Edgar S., John J. Bloha* Scope and limitations of single particle analysis by Raman microprobe spectroscopy // *US Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.* 1980. N 553. P. 183–197.
31. *Garvie R.C., Nicholson P.S.* Phase analysis in zirconia systems // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1972. Vol. 55, N 6. P. 303–305.
32. *Klug H.P., Alexander L.E.* X-ray diffraction procedures. N.Y.: Wiley, 1954. P. 930.
33. *Duwez P., Odell F.* Quantitative analysis of cubic and monoclinic zirconia by X-ray diffraction // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1949. Vol. 32, N 5. P. 180–183.

34. Adams J., Cox B. Irradiation-induced phase transformation in zirconia solid solution // J. Nucl. Energy. A. 1959. Vol. 11, N 1. P. 31–33.
35. Филатов С.К. Некоторые положения высокотемпературной кристаллохимии: Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. по высокотемператур. физ. химии силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С. 147.
36. Стрекаловский В.Н., Пальгусев С.Ф., Зубанков В.Н. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. V. Взаимодействие ZrO_2 с Sc_2O_3 // Тр. ин-та электрохимии УФАИ СССР. Свердловск, 1970. Вып. 14. С. 145–153.
37. Стрекаловский В.Н., Зубанков В.Н., Пальгусев С.Ф. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. III. Изучение взаимодействия двуокиси циркония с окисью кальция // Там же. С. 129–139.
38. Keiza M. Polymorphism of $SrZrO_3$ // Мэкози гидзюку нюсю. 1971. № 232. P. 3–11.
39. Пальгусев С.Ф., Фомина Л.Н., Стрекаловский В.Н. Терморентгенографическое изучение взаимодействия двуокиси циркония и окиси лантана в области существования $La_2Zr_2O_7$ // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1973. Вып. 19. С. 120–127.
40. Зубанков В.Н., Стрекаловский В.Н., Пальгусев С.Ф. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературного рентгенографирования. II. Взаимодействие двуокиси циркония с окисью иттрия // Там же. 1970. Вып. 13. С. 112.
41. Стрекаловский В.Н., Пальгусев С.Ф., Зубанков В.Н. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. IV. Взаимодействие ZrO_2 с Yb_2O_3 // Там же. Вып. 16. С. 138–144.
42. Иоффе А.И., Стрекаловский В.Н., Рутман Д.С., Карпачев С.В. Получение кубических твердых растворов Y_2O_3 в ZrO_2 с использованием металлоорганических соединений // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 3. С. 646–647.
43. Андерсон А. Применение спектров комбинационного рассеяния. М.: Мир, 1977. 586 с.
44. Shaak G., Konigstein J.A. Phonon and electronic Raman spectra of cubic rare-earth oxides and isomorphous yttrium oxide // J. Opt. Soc. Amer. 1970. Vol. 60, N 8. P. 1110–1113.
45. Phillipi C.M., Mazdhyasni K.S. Infrared and Raman spectra of zirconia polymorphs // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54, N 5. P. 254–358.
46. Keramidas V.G., White W.B. Raman scattering study of the crystallization and phase transformation of ZrO_2 // Ibid. 1974. Vol. 57, N 1. P. 22–24.
47. Александров В.И., Воронько Ю.К., Ломонова Е.Е. и др. Структура и свойства высокотемпературных материалов на основе двуокисей циркония и гафния: Тез. Всесоюз. совещ. "Реальная структура неорганических, жаростойких и жаропрочных материалов". Свердловск: УНИХИМ, 1979. С. 105.
48. Garvie R.C. High temperature oxides. N.Y.; L.: Acad. press, 1970. Pt II. 287 p.
49. Лазарев А.К., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных оксидов. Л.: Наука, 1975. 296 с.
50. Eror N.G., Loehr T.M. Precision determination of stoichiometry and disorder in multi-component compounds by vibrational spectroscopy // J. Solid State Chem. 1975. Vol. 12, N 3/4. P. 319.
51. Keramidas V.G., White W.B. Raman scattering from $Ca_xZr_{1-x}O_{2-x}\square_x$, a system with massive point defects // J. Phys. and Chem. Solids. 1973. Vol. 34. P. 1873–1878.
52. Michel D., Perez y Jorba H., Collongue S.R. Étude de la transformation ordre-désordre de la structure fluorite à la structure pyrochlore pour les phases $(1-x)ZrO_{2-x}Ln_2O_3$ // Mater. Res. Bull. 1974. Vol. 9, N 11. P. 1457–1461.
53. Scheetz B.E., White W.B. Characterizaion of anion disorder in zirconate $A_2B_2O_7$ compounds by Raman spectroscopy // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. Vol. 62, N 5/6. P. 468–474.
54. Klee W.E., Weitz G. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore type compounds in the series $Re_2Ti_2O_7$, $Re_2Zr_2O_7$, $Re_2Hf_2O_7$ // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1969. Vol. 31, N 8. P. 2367–2372.
55. Гундобин Н.В., Спиридонов Ф.М., Комиссарова Н.Н., Петров К.И. О колебательных спектрах цирконатов и гафнатов со структурой пироклора // Журн. неорг. химии. 1975. Т. 90, вып. 9. С. 582–587.

56. *Dean P.* The vibrational properties of disordered systems: Numerical studies // *Rev. Mod. Phys.* 1972. Vol. 44. P. 127–168.
57. *Lucovsky G., Brodsky M., Burstein E.* In localized excitations in solids. N.Y.: Plenum press, 1967. P. 592–601.
58. *Chang J.F., Mitra S.S.* Application of modified random-element-isodisplacement model to long wavelength optic phonons of mixed crystals // *Phys. Rev.* 1968. Vol. 172. P. 924–933.
59. *Whalley E., Berte J.E.* Optical spectra of orientationally disordered crystal // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. P. 1264–1267.
60. *Born M., Huang K.* Dynamical theory of crystal lattices. L.: Oxford Univ. press, 1966. P. 55–61.
61. *White W.B.* Application of infrared spectroscopy to order-disorder problems in simple ionic solids // *Mater. Res. Bull.* 1967. Vol. 2. P. 381–394.
62. *Anastassakis E., Papanicolaou B., Asher J.M.* Lattice dynamics and light scattering in hafnia and zirconia // *J. Phys. and Chem. Solids.* 1975. Vol. 36. P. 667–676.
63. *Keramidas V.G., White W.B.* Raman spectra of oxides with fluorite structure // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 59, N 3. P. 1561–1565.
64. *Ishigame M., Sakurai T.* Temperature dependence of the Raman spectra of ZrO_2 // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1977. Vol. 60, N 7/8. P. 367–369.
65. *Стрекаловский В.Н., Макурин Ю.Н., Вовкотруб Э.Г.* Изучение фазовых превращений и дефектности в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ методом комбинационного рассеяния // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1983. Т. 19, № 6. С. 925–929.
66. *Домнина М.И., Филатов С.К.* Высокотемпературная дифрактометрия метастабильного ZrO_2 // Там же. С. 920–924.
67. *Livage J., Doi K., Maziezes G.* Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1968. Vol. 5, N 6. P. 349–353.
68. *Teufer G.* The crystal structure of tetragonal ZrO_2 // *Acta crystallogr.* 1962. Vol. 15. P. 1187.
69. *Wolten G.M.* Diffusional phase transformation in zirconia and hafnia // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1963. Vol. 46, N 9. P. 418.
70. *Feinberg A., Perry C.H.* Structural disorder and phase transition in $ZrO_2 - Y_2O_3$ // *J. Phys. and Chem. Solids.* 1981. Vol. 42. P. 513–518.
71. *Arashi H.* Raman spectroscopy ordered phases in systems $ZrO_2 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3$ // *High Temp.-High Pressur.* 1979. Vol. 11. P. 399–405.
72. *Накамото К.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. 411 с.
73. *Axe I.D.* Infrared dielectric dispersion and lattice dynamics of UO_2 and ThO_2 // *Phys. Rev.* 1966. Vol. 151, N 2. P. 676–680.
74. *Maradudin A.A., Vosko S.H.* Symmetry properties of the normal vibrations of a crystal // *Rev. Mod. Phys.* 1968. Vol. 40, N 11. P. 1–37.
75. *Warren J.L.* Further considerations of the symmetry properties of the normal vibration of crystal // *Ibid.* N 1. P. 38–76.
76. *Shuker R., Gammon R.W.* Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials // *Phys. Rev. Lett.* 1970. Vol. 25. P. 222–225.
77. *Dolling G., Gowley R.A.* The crystal dynamics of uranium // *Canad. J. Phys.* 1965. Vol. 43. P. 1397–1413.
78. *Александров В.И., Вальяно Г.Е., Лукин Б.В. и др.* Структура монокристаллов стабилизированной двуокиси циркония // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1976. Т. 12, № 2. С. 273–277.
79. *Александров В.И., Воронько Ю.К., Чеботарев Б.Ф.* Исследование структурных превращений в твердых растворах на основе ZrO_2 и HfO_2 методом комбинационного рассеяния // *ФТТ.* 1978. Т. 20. С. 528–534.
80. *Perry C.H., Feinberg A.* The quasielastic scattering for oxygen in ZrO_2 stabilized Ytria. // *Solid State Commun.* 1980. Vol. 36. P. 519.
81. *Китаева В.Ф., Осико В.В., Александров В.И. и др.* Квантовая радиофизика: Экспериментальные исследования свойств твердых растворов $ZrO_2 - Y_2O_3$ и $HfO_2 - Y_2O_3$: Препр. ФИАН № 136. М. 1976. 48 с.
82. *Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Игнатьев В.В. и др.* Комбинационное рассеяние света в монокристаллах $ZrO_2 - Gd_2O_3$ и $ZrO_2 - Eu_2O_3$ с тетрагональной структурой // *Оптика и спектроскопия.* 1981. Т. 51, вып. 4. С. 569–571.

83. Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М. и др. Получение высокотемпературных материалов методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере // *Успехи химии*. 1978. № 3. С. 385–427.
84. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. 423 с.
85. Физические основы рентгеноспектрального локального анализа: Сб. переводов / Под ред. И.Б. Боровского. М.: Наука, 1973. 34 с.
86. Dhamelin court P. Developments and applications of the MOLE Raman microprobe // *Proc. 14th Microb. Anal. Soc. Conf. San Francisco: San Francisco press*, 1979. P. 155–164.
87. Delhay e M., Dhamelin court P. Raman microprobe and microscope with laser excitation // *J. Raman Spectrosc.* 1975. Vol. 3, N 1. P. 33–43.
88. Практическая растровая электронная микроскопия / Под ред. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. М.: Мир, 1978. 656 с.
89. Тихонов Н.А., Кузнецов А.Н., Келер Э.К. и др. Механизм распада флюорито-подобных растворов в системах ZrO_2-MgO , $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$ // *Докл. АН СССР*. 1972. Т. 204. № 3. С. 661–665.
90. Кржижановская В.А., Глушкова В.Б., Шербакова Л.Г. Изучение взаимодействия Ln_2O_3 с HfO_2 // Там же. № 1. С. 107–109.
91. Кузнецов А.К., Тихонов П.А., Келер Э.К. Влияние длительных отжигов при 2100–2200 °С на концентрацию и микроструктуру твердых растворов в системах $ZrO_2-Y_2O_3-CaO$ и $ZrO_2-Y_2O_3-MgO$ // *Огнеупоры*. 1976. № 8. С. 45–48.
92. Глушкова В.Б., Грищенко В.И., Кржижановская В.А. и др. Изучение кинетики начальных стадий образования соединений и твердых растворов в системах $Ln_2O_3-HfO_2$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1976. Т. 12, № 4. С. 695–697.
93. Болотов А.В., Ашимов У.Б., Зарецкая Н.П. и др. Опыт применения лазерного микроанализатора комбинационного рассеяния для исследования огнеупоров // *Огнеупоры*. 1983. № 8. С. 25–27.
94. Clarke D.R., Adar F. Measurement of the crystallographically transformed zone produced by fracture in ceramics containing tetragonal zirconia // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1982. Vol. 65, N 6. P. 284–287.
95. Clarke D.R., Adar F. Raman microprobe spectroscopy of polyphase ceramics // *Mater. Sci. Res.* 1983. Vol. 15. P. 199–203.
96. Зимкина Т.М., Фомичев В.А. Ультратонкая рентгеновская спектроскопия. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. 99 с.
97. Электронная спектроскопия / К. Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман и др. М.: Мир, 1971. 558 с.
98. Бейкер А., Беттерридж Ж. Фотоэлектронная спектроскопия. М.: Мир, 1975. 275 с.
99. Макурин Ю.Н., Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г. Исследование $Zr 3d$ -рентгеноэлектронных спектров в соединениях циркония с различным типом химической связи // *Журн. структур. химии*. 1980. Т. 21, № 2. С. 32–36.
100. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Физматгиз, 1963. 189 с.
101. Карлсон Т. Электронная спектроскопия для целей химического анализа // *Успехи физ. наук*. 1973. Т. 3, № 2. С. 289–297.
102. Нефедов В.И., Гати Д., Джуринский Б.Ф. Рентгеноэлектронные исследования окислов некоторых элементов // *Журн. неорган. химии*. 1975. Т. 20, № 9. С. 2307–2312.
103. Wagner C. Anion-defect model of solid solution ZrO_2-CaO , $ZrO_2-Y_2O_3$ // *Naturwissenschaften*. 1943. Bd. 31. S. 265.
104. Hund F. X-ray conductivity and density of fluorite phase of system $ZrO_2-Y_2O_3$ // *J. Electrochem. Soc.* 1951. Vol. 55. P. 363–367.
105. Bratton R.L. Defect structure of $Y_2O_3-ZrO_2$ solid solutions // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1969. Vol. 52, N 4. P. 213.
106. Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А. Структурные особенности кубической фазы ZrO_2 , стабилизированной CaO // *Кристаллография*. 1969. Т. 14, № 3. С. 565.
107. Стрекаловский В.Н., Пальгуйев С.Ф. Рентгенографическое исследование твердых растворов окислов со структурой флюорита // *Рентгенография минерального сырья*. М.: Недра, 1970. Вып. 7. С. 30–35.
108. Горелов В.П., Пальгуйев С.Ф. Проверка модели кислородных вакансий для твердых растворов в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1977. Т. 13, № 1. С. 181–186.

109. Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Мир, 1974. 288 с.
110. Dinnes A.M., Roy R. Experimental statement of change of type of defects in ionic solid state from temperature and concentration // Solid State Commun. 1969. Vol. 3. P. 123–126.
111. Неуймин А.Д., Пальгуев С.Ф., Стрекаловский В.Н., Буров Г.В. Исследование структурных составляющих, электропроводности и ее характера в системах ZrO_2 – CaO – NiO , ZrO_2 – CaO – Fe_2O_3 // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1963. Вып. 4. С. 83–89.
112. Экзоэлектронная эмиссия / Под ред. Н.И. Кобозева. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 306 с.
113. Кортвов В.С., Шифрин В.П. Экзоэлектронная спектроскопия как метод определения энергетических глубинных уровней поверхностных электронных центров // ФТТ. 1975. Т. 17, № 7. С. 2134–2135.
114. Мелехин В.П., Кортвов В.С., Минц Р.И. Установка для измерения экзоэлектронной эмиссии и работы выхода электрона при деформации // Завод. лаб. 1969. Т. 35. С. 1696.
115. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Физматгиз, 1961. 368 с.
116. Лэйк Дж.Э. Парамагнитный резонанс. М.: Мир, 1965. 280 с.

Глава 2

ПОЛИМОРФИЗМ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ОКСИДОВ

2.1. ПОЛИМОРФИЗМ ОКСИДОВ MO_2

Диоксиды церия и тория относятся к структурному типу флюорита и не обладают полиморфизмом [1, 2]. Диоксиды циркония и гафния имеют искаженную структуру флюорита. При комнатной температуре они обладают моноклинной структурой, при высоких температурах обратимо переходят сначала в тетрагональную, а при более высоких – в кубическую форму (структурный тип флюорита) [3–19]. В табл. 2.1. приведены сведения о температурных интервалах обратимого моноклинно-тетрагонального превращения этих оксидов.

Диоксид циркония встречается в природе в виде минерала бадделейта. Этот минерал был открыт в 1892 г. и вскоре была установлена его принадлежность к моноклинной сингонии [20], близкой к флюоритовой, но принципиально отличающейся от нее семерной координацией катиона.

В 1929 г. Руфф и Эберт [3] установили, что существующий до 800 °С моноклинный (α) диоксид циркония при более высокой температуре превращается в тетрагональную (β) форму. Структурные исследования этой модификации были выполнены Тейфером [21]. Позднее [11, 17] при температурах выше 2000 °С у ZrO_2 было доказано существование кубической (γ) формы, принадлежащей к структурному типу флюорита.

Все отмеченные выше кристаллические формы диоксида циркония при определенных температурах обратимо превращаются одна в другую по схеме $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$.

Таблица 2.1. Температурные интервалы моноклинно-тетрагонального превращения диоксидов циркония и гафния по данным высокотемпературной рентгенографии

Температура, °С				Литература
появление β-фазы	исчезновение α-фазы	появление α-фазы	исчезновение β-фазы	
α-ZrO ₂ ⇌ β-ZrO ₂				
1000	—	—	—	[4]
—	1200	—	1000	[3]
950	—	1250	740	[5]
1100	1250	—	—	[6, 7]
—	1200	—	1000	
—	—	—	—	[8]
—	1170	—	—	[9]
—	1190	—	—	
1150	1200	1000	700	[10]
1000	1200	950	750	[11]
—	—	—	—	[12]
—	—	—	—	[13]
—	—	—	—	[14]
—	—	—	—	[15]
1130	1230	1000	550	[16]
—	—	—	—	[29]
1130	1200	1025	950	[32]
—	—	—	—	[17]
930	1220	1030	750	[18]
—	—	—	—	[33]
—	—	—	—	[38]
α-HfO ₂ ⇌ β-HfO ₂				
1790	1835	1785	1705	[6, 7]
1500	1600	1550	1450	[11]
1642	1718	1701	1610	[14]
1900	2000	—	—	[17]
1840	—	1790	—	[28]
1620	1650	1620	1520	[19]

2.1.1. ОБРАТИМОЕ МОНОКЛИННО-ТЕТРАГОНАЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Изучением $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения ZrO_2 занимались многие исследователи. Из числа советских ученых большой вклад в изучение этого явления внесли Э.К. Келер, В.Б. Глушкова, Б.Я. Сухаревский, Л.Н. Комиссарова и др. Для $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения характерно несовпадение температурных интервалов прямого и обратного переходов,* т.е. наличие гистерезиса превращения (рис. 2.1) [5, 7–9]. Существование гистерезиса объясняется возникновением напряжений в структуре при объемных изменениях, сопровождающих полиморфное превращение [14–16].

Гистерезисную петлю можно характеризовать четырьмя температурными точками (см. рис. 2.1): начала $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения ($t_{\alpha \rightarrow \beta}$), конца

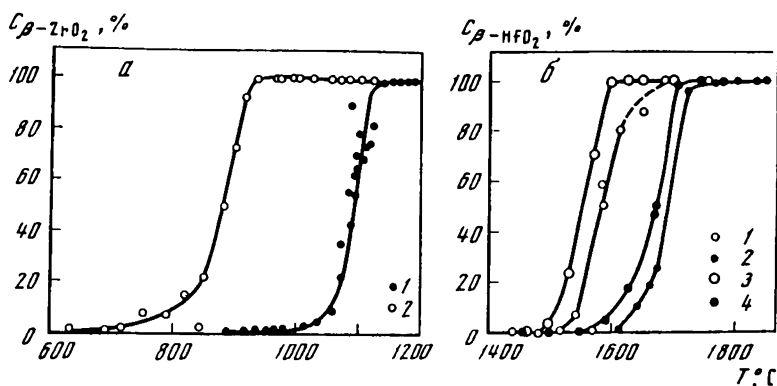


Рис. 2.1. Моноклинно-тетрагональное превращение ZrO_2 (а) и HfO_2 (б) [22]
а: 1 — нагревание, 2 — охлаждение; б: 1, 2 — нагревание, 3, 4 — охлаждение, 1, 3 — спектрально-чистый оксид HfO_2 ; 2, 4 — ZrO_2 без гафния

этого превращения (t_β), начала обратного $\beta \rightarrow \alpha$ -превращения ($t_{\beta \rightarrow \alpha}$) и конца последнего (t_α). По данным различных исследователей, значения температур этих точек колеблются в довольно широких интервалах: 800–1193 ($t_{\alpha \rightarrow \beta}$), 1120–1260 (t_β), 1250–935 ($t_{\beta \rightarrow \alpha}$) и 950–700 °C (t_α) [3, 5, 9, 16–25]. Колебание температурных параметров гистерезисной петли может быть обусловлено влиянием примесей [24, 26], в том числе HfO_2 [23, 27–29], условиями получения пробы [5, 29], термической предыстории образца [29, 30], режиме нагревания [30], структурными дефектами [31], а также методом исследования [32].

Даже в близких по размеру кристаллах одинаковой чистоты наблюдается разброс температур, характеризующих гистерезисную петлю. Так, по данным авторов работы [33], для 60 кристаллов $t_{\alpha \rightarrow \beta}$ колебалась от 1160 ± 3 до 1190 ± 3 °C, а $t_{\beta \rightarrow \alpha}$ для этих же кристаллов — в пределах от 1070 ± 3 до 1100 ± 3 °C. Авторы связывают это с неравномерностью зарождения центров превращения.

По данным работы [34], одной из причин изменения $t_{\alpha \rightarrow \beta}$ являются остаточные напряжения и дефекты структуры, образовавшиеся при предварительной термообработке образцов. Предварительный обжиг при высокой температуре вызывает частичное спекание и упрочнение образцов, в связи с чем возрастает величина упругих напряжений, которые необходимо преодолеть при $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении, в связи с чем и увеличивается $t_{\alpha \rightarrow \beta}$. Напряжения, имеющиеся в образце, снимаются в процессе полиморфного превращения, поэтому t_β и $t_{\beta \rightarrow \alpha}$ практически не зависят от термической предыстории. В соответствии с этим факторы, увеличивающие $t_{\alpha \rightarrow \beta}$, сужают температурный интервал перехода, а факторы, понижающие $t_{\alpha \rightarrow \beta}$, напротив, расширяют его.

Многими экспериментаторами доказано, что $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение ZrO_2 является бездиффузионным (мартенситным) [22, 35–37], т.е. взаимно переходящие структуры близки и переходят одна в другую без разрыва связей [38] (исключение составляют твердые растворы в системе ZrO_2 – HfO_2 , полиморфное превращение в которых при высоких температурах протекает с участием диффузии) [36].

Полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение ZrO_2 начинается тогда, когда амплитуда тепловых колебаний достигает величины, достаточной для перехода атомов в новое положение. Однако превращение происходит не скачком. Патил и Суббарао [18] указывают, что при этом превращении наблюдается переходное состояние, которое характеризуется значительным усилением рентгеновских рефлексов (111) и ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), обусловленным вибрационным смещением атомов циркония. Превращение осуществляется путем перемещения границы в плоскости (100) и сопровождается двойникованием [38]. При обратном $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе особое состояние не наблюдается.

Довольно много внимания уделено исследователями кинетике $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения [16].

Авторы работ [29, 39] считают, что кинетика превращения определяется напряжениями, возникающими при структурной перестройке и связанным с ней изменением объема образца (при $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении происходит сжатие структуры на 3,25 [40] – 3,42% [41], а при $\beta \rightarrow \alpha$ -превращении, – наоборот, соответствующее расширение). Возникновению напряжений способствует и анизотропия термического расширения α -фазы [40–42], усиливающаяся вблизи $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения [41]. Поскольку величина напряжения существенно зависит от размеров зерна, то изменение скорости превращения в зависимости от термической предистории образца определяется степенью рекристаллизации материала, протекающей в процессе нагревания (диоксид циркония довольно интенсивно рекристаллизуется при температурах выше 1200 °C [43, 44]).

Влияние размера зерна на $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение настолько существенно, что оно определяет кинетику этого превращения [45]. Например, при среднем размере кристалла 270 и 460 Å имеет место изотермическая кинетика, при которой количество продуктов постоянно увеличивается со временем, тогда как при среднем размере кристаллов 926 Å проявляется атермическая кинетика [16]. Авторы работы [16] считают, что изотермическая кинетика должна быть присуща материалам с размерами кристаллов 1000 Å. Это подтверждается также в [46].

По данным работ [16, 47], предварительный размол понижает температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения, а действие ударной волны повышает ее. Аналогичный действию измельчения эффект вызывает предварительная выдержка диоксида циркония при температурах > 1800 °C и давлении 2000 атм. В результате такого воздействия фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ смещается в область более низких температур (с 1100–1250 до 900–1200 °C), причем обратное превращение происходит более медленно, чем обычно [48]. Температурные сдвиги в данных экспериментах объясняются сильными пластическими деформациями структуры.

2.1.2. ОБРАТИМОЕ ТЕТРАГОНАЛЬНО-КУБИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Существование данного превращения длительное время считалось спорным. Первооткрыватели полиморфизма ZrO_2 Руфф с соавт. [49] сообщили о кубической модификации ZrO_2 еще в 1925 г., но они получили эту фазу добавкой к ZrO_2 оксидов CaO или MgO . В 1962 г. Смит и Клайн [50] обнаружили ее при температуре выше 2285 °C при нагревании диоксида цирко-

ния без каких-либо добавок. Однако Вебер [51] поставил под сомнение результаты этой работы в связи с возможными стехиометрическими нарушениями в образце при нагреве до столь высоких температур в вакууме. Боганов, Руденко и Макаров [17] в 1965 г. убедительно доказали, что вблизи 2300°C происходит хорошо воспроизводимое при термоциклировании $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращение ZrO_2 с гистерезисом в $20\text{--}30^{\circ}$. На основании этого они полагают, что существенного нарушения стехиометрии оксида не происходит. Согласно же данным работы [52, 53], нарушение стехиометрии происходит уже при 1727°C . Поэтому и авторы работы [17] не могли исключить этого процесса, что особенно подчеркивает Никольсон [54].

Позднее существование $\gamma\text{-ZrO}_2$ было подтверждено Фоксом [55] и авторами работы [56]. Последние установили, что точная температура $\beta \rightarrow \gamma$ -превращения диоксида циркония зависит от того, в какой среде проводится нагревание. При опытах в атмосфере инертного газа (а тем более в вакууме) кубическая модификация характеризуется некоторым дефицитом кислорода и ее состав соответствует формуле ZrO_{2-x} . Наиболее полный переход осуществляется при 2350°C и высоком парциальном давлении кислорода.

Таким образом, обратимое $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращение ZrO_2 происходит в интервале температур $2285\text{--}2350^{\circ}\text{C}$ с минимальным гистерезисом в 30° . Наличие узкого гистерезиса позволяет полагать, что это превращение не связано с существенной перестройкой структуры, а происходит за счет незначительного перемещения атомов в решетке. Как и всякое энантиотропное превращение, оно осуществляется с поглощением тепла и характеризуется сжатием структуры (плотность $\beta\text{-ZrO}_2$ равна $6,10\text{ [3]}$, а $\gamma\text{-ZrO}_2$ — $6,27\text{ г/см}^3$) [52].

На основании полученных к настоящему времени экспериментальных данных о фазовых превращениях диоксида циркония Ру и Рокеттом [57] построена его фазовая диаграмма при нормальном давлении (рис. 2.2). Следует иметь в виду, что фазовые границы на этой диаграмме прибли-

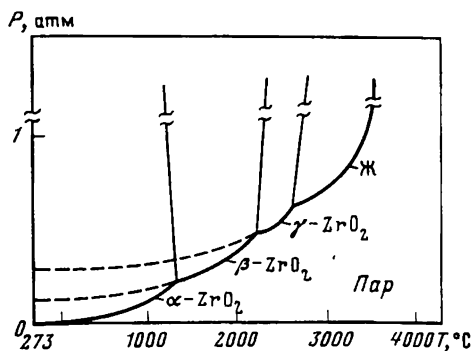


Рис. 2.2. Фазовая диаграмма ZrO_2 при нормальном давлении [57]

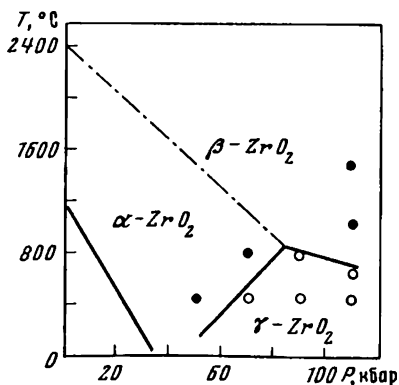


Рис. 2.3. P - T -диаграмма ZrO_2 [65]

зительны, поскольку значения температурных параметров модификационных превращений ZrO_2 , как было показано выше, зависят от многих факторов.

Диоксид гафния имеет те же полиморфные модификации и аналогичную схему превращения. В литературе указаны следующие температурные интервалы $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения ZrO_2 : 1500–1600 [11], 1610–1750 [22], 1700–1920 [12], 1900–2000 [17], 1750 °С [58]. Примеси также влияют на температурный интервал этого превращения [59]. Высокотемпературное $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -превращение HfO_2 происходит вблизи 2700–2750 °С [17].

Различие в температурах устойчивости кристаллических модификаций ZrO_2 и HfO_2 при их изоструктурности объясняется Ру и Корнфилдом [60] разницей в межатомных расстояниях $Zr-O$ и $Hf-O$ и связанной с этим фактом стабильностью их структур.

2.1.3. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Большинство твердых тел под давлением претерпевает фазовые изменения, ведущие к уплотненным структурам [52]. В этом отношении диоксид циркония не является исключением. Как было показано, в ряду $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ -форм ZrO_2 идет уплотнение структуры, поэтому с увеличением давления область устойчивости высокотемпературных форм должна расширяться в сторону низких температур.

В работе [61] расчетным методом найдено, что под давлением > 37 кбар β - ZrO_2 может быть устойчивым при 20 °С. Эти данные позднее были подтверждены Кульчинским [62], который экспериментально установил, что β - ZrO_2 образуется при 25 °С под давлением > 37 кбар. В противоположность работе [64] ему не удалось получить β - ZrO_2 в метастабильном состоянии при 20 °С. Фуканага [63] полагает, что $\alpha \rightarrow \beta$ -переход при 20 °С возможен только под давлением 90–100 кбар.

Бенделиани, Попова и Верещагин [64] получили ромбическую модификацию ZrO_2 , которая устойчива при высоких давлениях и метастабильна в нормальных условиях. Согласно построенной авторами P – T -диаграмме ZrO_2 ромбическая модификация находится в равновесии с β - и γ -фазами.

Позднее авторы работы [65] повторно провели исследование P – T -равновесий диоксида циркония. Они подтвердили данные Бенделиани с соавторами о существовании ромбического ZrO_2 . По их данным, эта фаза образуется при давлении 1,37 кбар (20 °С) и находится в равновесии с β - и γ -формами ZrO_2 (рис. 2.3). По-видимому, противоречивость литературных данных относительно P – T -равновесий ZrO_2 объясняется склонностью плотных модификаций к образованию метастабильных состояний, вследствие чего области их равновесного состояния сначала были ошибочно расширены в сторону низких температур и давлений. Особенно это относится к β - ZrO_2 , поле которого на диаграмме, полученной в работе [65], простирается до комнатных температур.

P – T -диаграмма HfO_2 сходна с соответствующей диаграммой ZrO_2 [66].

2.2. ПОЛИМОРФИЗМ ОКСИДОВ М'О

Полиморфизм BeO , существование которого впервые установил Смит с соавт. [67], был подтвержден в работах [68, 69]. Переход от обычной гексагональной сингонии низкотемпературной фазы BeO к кубической, по данным терморентгенографии (в вакууме), совершается при температурах выше 2080 [68] или 2100°C [69] и является обратимым. Обратный переход имеет место при температурах на $30\text{--}50^\circ$ ниже температуры начала образования высокотемпературной модификации.

Оксиды магния, кальция, стронция и бария в обычных условиях имеют кристаллическую структуру типа NaCl [2, 70].

В работе [71] упоминается о существовании аморфной модификации оксида кальция, превращающейся при $408\text{--}430^\circ\text{C}$ в кристаллическую гексагональную форму, образующуюся преимущественно в результате возгонки.

В работе [72] поведение оксида кальция в интервале $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ изучалось методами терморентгенографии и гравиметрии. Отмечены два превращения: при $470\text{--}490$ и $700\text{--}715^\circ\text{C}$. В первом случае кубическая форма переходит в тетрагональную, во втором CaO остается тетрагональной. Оба перехода обратимы, но обратный переход при охлаждении происходит медленно (заканчивается за 24 ч). На рис. 2.4 приведены штрих-рентгенограммы указанных модификаций CaO .

Однако наше исследование [73] температурного поведения оксида кальция на воздухе указывает на то, что изменений на рентгенограммах этого оксида, снятых в процессе нагревания и не связанных с процессами гидратации или карбонизации CaO с последующим разложением CaCO_3 до оксида (рис. 2.5), не наблюдается.

Дополнительные линии (по отношению к кубическому CaO) на рентгенограммах в работе [72], однако, не соответствуют отражениям $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или CaCO_3 , а также возможным продуктам взаимодействия CaO с кварцем или продуктами распада последнего [74] (рентгенограммы снимались в кварцевом капилляре). Поэтому может быть сделан вывод только о том, что оксид кальция не обладает полиморфизмом типа мартенситного

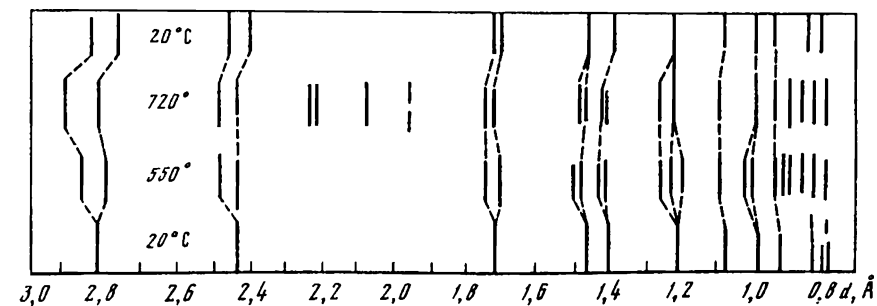


Рис. 2.4. Штрих-рентгенограммы оксида кальция, полученные в процессе нагревания – охлаждения [72]

20°C – обычная структура CaO до нагревания (кубическая, типа NaCl); 550°C – тетрагональная структура I; 720°C – тетрагональная структура II; 20°C – структура после охлаждения

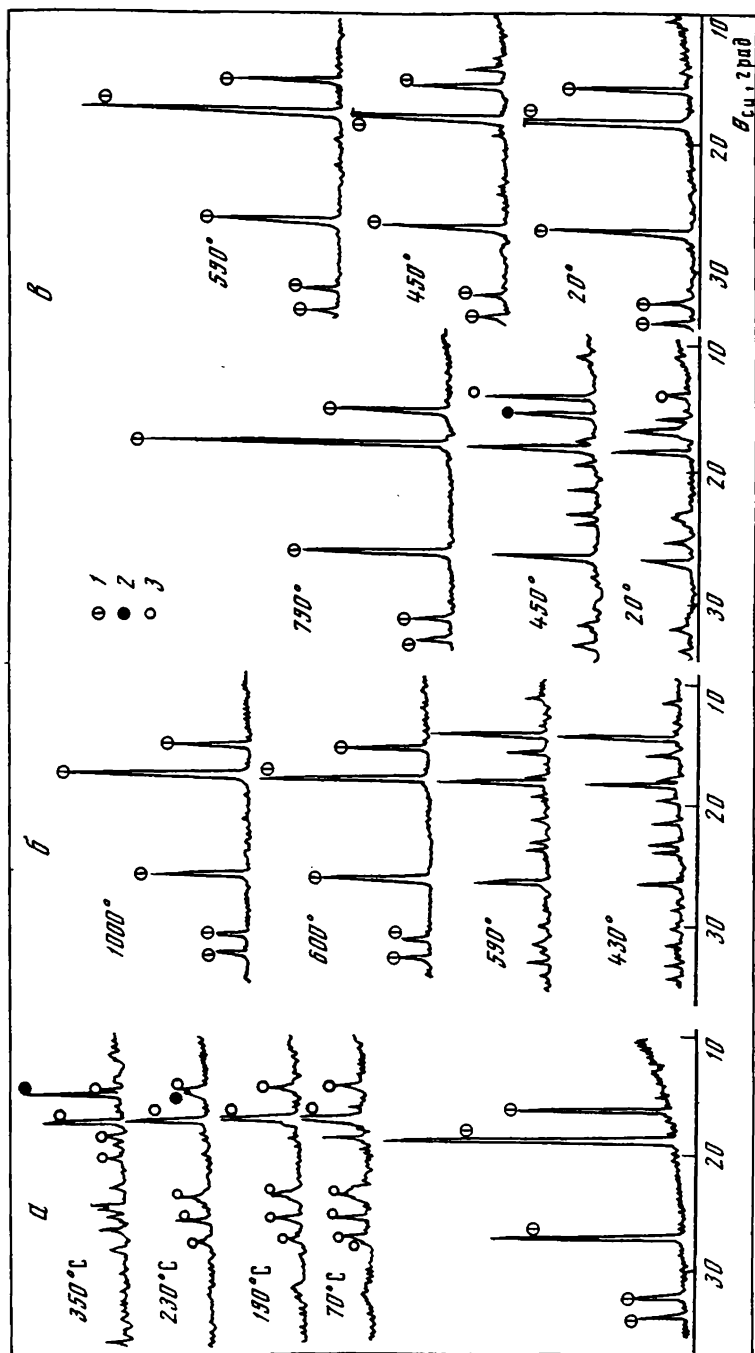


Рис. 2.5. Термодифрактограммы оксида кальция
a – в процессе нагревания свежеприготовленного CaO ; *б* – в процессе нагревания CaO ; *в* – в процессе охлаждения CaO . 1 – CaO ; 2 – CaCO_3 ; 3 – Ca(OH)_2

(который характерен, например, для ZrO_2). Вопрос же о возможности получения модификационных форм оксида калция в результате длительных выдержек остается открытым и требует специальных исследований.

Отсюда можно предположить, что при исследовании взаимодействий CaO с другими оксидами (во всяком случае, в процессах нагревания без длительных выдержек при высоких температурах) на терморентгенограммах должны наблюдаться только отражения кубического оксида.

2.3. ПОЛИМОРФИЗМ ОКСИДОВ РЗЭ

Данные о полиморфизме оксидов РЗЭ суммированы в обстоятельной монографии Глушковой [75].

Из рассмотрения фазовой диаграммы можно сделать заключение о наличии А, В, С, Х и Н-модификаций оксидов состава M_2O_3 . Причем для оксидов лантана, церия, празеодима, неодима и прометия характерно наличие низкотемпературной кубической С-модификации и высокотемпературных А (гексагональной)- и Х (структура которой пока не установлена)-модификаций. Для тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия и лютеция характерны оксиды в форме С-модификаций. Оксиды прометия, самария, европия и гадолиния при низких температурах существуют в виде метастабильной кубической С-модификации, а выше ($1000^\circ C$) образуются В- и Х-формы (В – моноклинные, Х – гексагональные).

Оксиды иттрия и скандия в обычных условиях имеют объемноцентрированную решетку типа Mn_2O_3 . Известно при этом [76], что Y_2O_3 способен к полиморфизму (выше $2370^\circ C$ переходит в Н-форму).

ЛИТЕРАТУРА

1. Макаров Е.С. Кристаллохимия простейших соединений урана, тория, плутония и нептуния. М.: Изд-во АН СССР, 1958. 98 с.
2. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971. 304 с.
3. Ruff O., Ebert F. Die Formen des Zirkondioxyds//Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1929. Bd. 181, № 1. S. 119.
4. Бережной А.С., Карякин Л.И. О строении и свойствах системы $MgO-ZrO_2-SiO_2$ //Огнеупоры. 1952. № 3. С. 111–112.
5. Dietzel A., Tober H. High temperature reactions of zirconium oxide and twenty nine systems with zirconium oxides//Ber. Dt. keram. Ges. 1953. Bd. 30, N 47. S. 71.
6. Curtis C.E., Doney L.M., Johnson J.R. Stabilization of ZrO_2 by CaO //Oak Ridge Nat. Lab., ORNL–1681. 1954.
7. Curtis C.E., Doney L.M., Johnson J.R. High temperature transition in ZrO_2 //J. Amer. Ceram. Soc. 1954. Vol. 37, N 10. P. 458–460.
8. Murray P., Allison E.B. Monoclinic tetragonal transition in zirconia//Trans. Brit. Ceram. Soc. 1960. Vol. 43. P. 254–255.
9. Mupton F.A., Roy R. Low temperature equilibria among ZrO_2 , ThO_2 and UO_2 //J. Amer. Ceram. Soc. 1960. Vol. 43. P. 234–235.
10. Hinz J., Dietzel A. Die Phasengrenze der Kubischen ZrO_2-MgO //Ber. Dt. keram. Ges. 1962. Bd. 39. S. 489.
11. Baun W.L. Phase transformation at high temperature in hafnia and zirconia//Science. 1963. Vol. 140. P. 1330–1331.
12. Cypres R., Wollast R., Raucq J. et al. Polymorphic conversion of pure zirconia//Ber. Dt. keram. Ges. 1963. Bd. 40. S. 527.
13. Whitney E.D. Kinetics and mechanism of the transition of metastable tetragonal to monoclinic zirconia//Trans. Faraday Soc. 1965. Vol. 61. P. 1991–1995.

14. *Wolten G.M.* Solid phase transitions in the $\text{UO}_2\text{--ZrO}_2$ system//*J. Amer. Ceram. Soc.* 1958. Vol. 80, N 8. P. 4772–4775.
15. *Wolten G.M.* Direct high temperature single crystal observation of orientation relationship in zirconia phase transformation//*Acta crystallogr.* 1964. Vol. 17. P. 763–765.
16. *Grain C.F., Garvie R.C.*//*US Bur. Mines. Rep.* 1965. R 6619.
17. *Боганов А.Г., Руденко В.С., Макаров А.П.* Рентгенографическое исследование двуокиси циркония и гафния при температурах до 2750°C //*Докл. АН СССР.* 1965. Т. 160, № 5. С. 1065–1068.
18. *Patil R.N., Subbarao E.C.* Monoclinic-tetragonal phase transition in zirconia: Mechanism, pretransformation and coexistence//*Acta crystallogr. A.* 1970. Vol. 26. P. 535.
19. *Bailey J.E.* The monoclinic-tetragonal transformation and associated twinning in thin films of zirconia//*Proc. Roy. Soc.* 1964. N 279. P. 395.
20. *McCullough J.D., Trublood K.N.* The crystal structure of baddelaitite ($\alpha\text{-ZrO}_2$)//*Acta crystallogr.* 1959. Vol. 18, N 7. P. 507–511.
21. *Teufer G.* The crystal structure of tetragonal ZrO_2 //*Ibid.* 1962. Vol. 15, N 11. P. 1187.
22. *Wolten G.N.* Diffusionless phase transformation in zirconia hafnia//*J. Amer. Ceram. Soc.* 1963. Vol. 46. P. 418–422.
23. *Ruh R., Garret H.J., Tallan N.M.* et al. The system zirconiahafnia//*Ibid.* 1968. Vol. 51. P. 23–26.
24. *Lynch C.T., Vandic F.W., Robinson L.B.* et al. Phase relationship of the system zirconiahafnia//*Ibid.* 1961. Vol. 44. P. 147.
25. *Стрекаловский В.Н., Зубанков В.Н., Пальгуев С.Ф.* Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. I. Полиморфизм ZrO_2 //*Тр. Ин-та электрохимии УФАИ СССР.* 1969. Вып. 12. С. 120–127.
26. *Гавриш А.М., Сухаревский Б.Я., Криворучко П.П.* Полиморфизм ZrO_2 в присутствии малых окисных добавок//*Доп. АН УССР.* 1968. Т. 5. С. 540–544.
27. *Гавриш А.М., Сухаревский Б.Я., Криворучко П.П.* и др. Твердые растворы и полиморфизм в системе $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ //*Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1969. Т. 5, № 3. С. 547–550.
28. *Stansfield O.M.* Thermal expansion of polycrystalline $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2$ solid solution//*J. Amer. Ceram. Soc.* 1969. Vol. 48. P. 436–438.
29. *Сухаревский Б.Я., Вишневский И.И.* О кинетике полиморфного превращения ZrO_2 //*Докл. АН СССР.* 1962. Т. 147, № 4. С. 882–886.
30. *Гавриш А.М., Сухаревский Б.Я., Криворучко П.П.* Влияние скорости нагрева на температурные характеристики бездиффузионного превращения двуокиси циркония//*Докл. АН СССР.* 1967. Т. 177, № 4. С. 886–889.
31. *Сухаревский Б.Я., Гавриш А.М., Зоз Е.И.* и др. Полиморфное превращение твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ //*Электронное строение и физические свойства твердых тел.* Киев: Наук. думка, 1972. Вып. 42. С. 9–24.
32. *Fehrenbacher L.L., Jacobson L.A.* Metallographic observation of the monoclinic-tetragonal phase transformation in ZrO_2 //*J. Amer. Ceram. Soc.* 1965. Vol. 48. P. 157.
33. *Mitsuhashi T., Fujiki Y.* Phase transformation of monoclinic ZrO_2 //*Ibid.* 1973. Vol. 56. P. 493–497.
34. *Сухаревский Б.Я., Алапин Б.Г., Гавриш А.М.* Кинетика и механизм полиморфного превращения двуокиси циркония//*Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1965. Т. 1, № 9. С. 1537–1544.
35. *Bansal G.K., Heuer A.H.* On a martensitic phase transformation in zirconia (ZrO_2). II: Crystallographic aspects//*Acta met.* 1974. Vol. 22, N 4. P. 409–417.
36. *Сухаревский Б.Я., Гавриш А.М., Алапин Б.Г.* Полиморфное превращение ZrO_2 //*Тр. Укр. НИИ огнеупоров.* 1968. Вып. 9. С. 5–28.
37. *Ono A.* Polymorphism of zirconia//*Miner. J.* 1973. Vol. 7. P. 228–230.
38. *Buljan S.T., McKinstry H.A., Stubican V.S.* Studies of the monoclinic-tetragonal transition in ZrO_2 //*J. Amer. Ceram. Soc.* 1976. Vol. 59, N 7/8. P. 351–354.
39. *Харитонов Ф.Я., Сурков М.Е.* Твердые растворы в системе $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ //*Тр. Всесоюз. н.-и. и проект.-технол. ин-та электрокерамики.* 1972. Вып. 12. С. 210–214.
40. *Гавриш А.М., Сухаревский Б.Я., Зоз Е.И.* и др. Осевое термическое расширение твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ //*Докл. АН СССР.* 1971. Т. 199, № 4. С. 880–882.
41. *Филатов С.К., Франк-Каменецкий В.А.* Структурные особенности кубической фазы ZrO_2 //*Кристаллография.* 1969. Т. 14, № 3. С. 565–571.

42. Lang S.M. Anisotropic thermal expansion α -ZrO₂//J. Amer. Ceram. Soc. 1964. Vol. 47. P. 641–642.
43. Матвеева Ф.А., Плеханова Е.А., Татаринцева М.Н. Физико-химические свойства твердых растворов на основе ZrO₂//Физико-химические исследования алюмосиликатных и цирконийсодержащих систем и материалов. Новосибирск: Наука, 1972. С. 189–192.
44. Kutzendörfer I., Rusek I. Recrystallization of zirconia//Sb. VSCHT Oraze. 1973. N 4. P. 139–160.
45. Matti H.S., Gokhale K.V., Subbarao E.C. Kinetic transformation of ZrO₂//High Temp. Mater. Proc. Symp. Mater. Sci. Res. Hyderabad, 1972. Vol. 1. P. 353–363.
46. Matti H.S., Gokhale K.V., Subbarao E.C. Kinetics and burst phenomena in ZrO₂ transformation//J. Amer. Ceram. Soc. 1972. Vol. 55, N 6. P. 317–321.
47. Yoshida H., Suzuki H. Phase transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ ZrO₂//J. Ceram. Soc. Jap. 1971. Vol. 79. P. 282–286.
48. Vahldiek F.W., Robinson L.P., Lynch C.T. Phase transformation of ZrO₂. Influence of pressure and temperature//J. Chem. and Eng. Data. 1962. Vol. 7. P. 479–482.
49. Ruff O., Ebert F., Stephan E. Phase transformations in systems ZrO₂–CaO, ZrO₂–MgO//Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1929. Bd. 18, N 1. S. 19–28.
50. Smith D.K., Cline C.F. Verification of existence of cubic zirconia at high temperature//J. Amer. Ceram. Soc. 1962. Vol. 45, N 5. P. 249–250.
51. Weber B.C. Ternary systems with structure of fluorite//Ibid. N 12. P. 614–616.
52. Passerini L. Films of hafnia//Gazz. chim. ital. 1930. Vol. 60. P. 672.
53. Андреева Н.А., Третьяков В.М., Козловский Л.В. Изменение структуры двуокиси циркония при высоких температурах в вакууме//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5. С. 1302–1303.
54. Nicholson P.S. Influence of reduction on estimation of the ZrO₂ tetragonal-cubic transformation temperature//J. Amer. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54. P. 52–53.
55. Foex M. Investigations of structure transformations in refractories above 2000 °C//Trans. Brit. Ceram. Soc. 1968. Vol. 67, N 11. P. 462A.
56. Collongues R. et al. Optical and X-ray single crystal studies of the monoclinic-tetragonal transition in ZrO₂//Colloq. intern. CNRS. 1972. N 205. P. 241.
57. Ruh R., Rockett T.J. Proposed phase diagram for the system ZrO₂//J. Amer. Ceram. Soc. 1970. Vol. 53. P. 360–363.
58. Wilder D.R., Buckley J.D., Stacy D.W. Characterization and control of the destructive crystalline transformation in hafnium oxide//Colloq. intern. CNRS. 1972. N 205. P. 335–336.
59. Лопато Л.М., Шевченко А.В., Герасимюк Г.И. Система HfO₂–Al₂O₃//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 9. С. 1623–1626.
60. Ruh R., Cornfield P.W. Crystal structure of monoclinic hafnia and comparison with monoclinic zirconia//J. Amer. Ceram. Soc. 1970. Vol. 53. P. 126–129.
61. Whitney E.D. Effect of pressure on monoclinic-tetragonal transition of zirconia. Thermodynamics//Ibid. 1962. Vol. 45. P. 612–613.
62. Kulcinski F.M. High-pressure induced phase transition in ZrO₂//Ibid. 1968. Vol. 51. P. 582–584.
63. Fukunaga O. High-pressure phases ZrO₂//Bill. Tokyo Inst. Technol. 1966. N 76. P. 95.
64. Бенделиани Н.А., Попова С.В., Верещагин Л.Ф. О новых модификациях ZrO₂ и HfO₂, полученных при высоких давлениях//Геохимия. 1967. № 6. С. 677–683.
65. Boegnilon G., Susse C. Diagramme de phase de la zircone sous pression//Rev. Intern. hautes temp. et réfract. 1969. Vol. 6. P. 263–266.
66. Kodaira K., Ywasaki Y., Matsushita T. Stabilization of zirconia under high pressure//J. Amer. Ceram. Soc. 1976. Vol. 59, N 3/4. P. 183–184.
67. Smith D.K., Cline C.F., Frechette V.D. Polymorphism of BeO//J. Nucl. Mater. 1962. Vol. 6. P. 265–268.
68. Baldock P.J., Spindler W.E., Baker Y.W. The X-ray diffraction intensities of the high temperature (phase) of beryllium oxide//Ibid. 1966. Vol. 19. P. 210–212.
69. Baldock P.J., Spindler W.E., Baker Y.W. An X-ray diffraction study of the variation of the lattice parameter and their ratio for BeO at temperature up to 2000 °C//Ibid. P. 169.
70. Муркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 863 с.
71. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1973. 656 с.

72. *Macarovići D.* Le comportement de l'oxyde de calcium á de hautes temperatures//Rev. roum. chim. 1966. Vol. 11, N 2. P. 233–235.
73. *Стрекаловский В.Н., Розанов И.Г.* К вопросу о полиморфизме CaO//Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1975. Вып. 22. С. 97–99.
74. *Стрекаловский В.Н., Пузанова Т.А.* Высокотемпературное рентгенографирование α -окиси железа//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1967. Т. 3, № 2. С. 337–339.
75. *Глушкова В.Б.* Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 133 с.
76. *Fóex M., Traverse J.* High-temperature study of the allotropic transformation of yttrium, erbium and thulium sesquioxides//Сг. Acad. sci. C. 1965. Vol. 261, N 13. P. 2490–2493.

Глава 3

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОТИПНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ ФЛЮОРИТА МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ

3.1. ТРУДНОСТИ ДОСТИЖЕНИЯ РАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ, УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Области существования твердых растворов со структурой флюорита в системах $\text{MO}_2\text{—M}'\text{O}$ и $\text{MO}_2\text{—M}'_2\text{O}_3$ определяются соотношением оксидов в исходной смеси, температурой приготовления образцов и зависят от технологии их изготовления (прямое спекание; соосаждение гидроксидов, образование смешанных нитратов и оксалатов, металлорганических соединений, гидротермальный синтез, ионно-плазменное напыление, выращивание монокристаллов и т.д.), в связи с чем результаты разных авторов согласуются лишь приблизительно [1–3].

Многочисленные, в том числе и наши, исследования подтверждают, что образование кубических гранецентрированных твердых растворов является характерным свойством систем на основе ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 и ThO_2 с оксидами кальция, иттрия, элементов-лантаноидов.

Однако необходимо подчеркнуть, что в большинстве работ по синтезу исследуемого класса материалов выводы о фазовом составе и параметрах элементарных ячеек сделаны на основании рентгенодифракционных исследований образцов, закаленных или охлажденных от высоких температур до комнатной. Это свидетельствует об изучении устойчивых при комнатной температуре, но неравновесных образцов, что связано с известным положением о малых скоростях твердофазного синтеза. Поэтому неудивительно, что в настоящее время переосмысливание существующих диаграмм состояния идет, как правило, по пути выявления фаз, равновесных в условиях относительно низких температур ($\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$, CaZr_4O_9 , CaHf_4O_9 , $\text{Ca}_6\text{Hf}_{19}\text{O}_{44}$ и т.д.) [4–10].

Базисными при создании широкого круга материалов с высокоогнеупорными и специфическими электрофизическими свойствами являются системы $\text{ZrO}_2\text{—CaO}$ [7, 8], $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ [9, 10] и $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ [11]. Из рассмотрения их фазовых диаграмм следует, что флюоритовые твердые растворы образуются в областях, примыкающих к диоксиду циркония, и являются равновесными при высоких температурах. Особенно характерно это для системы $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$, в которой, например, при соста-

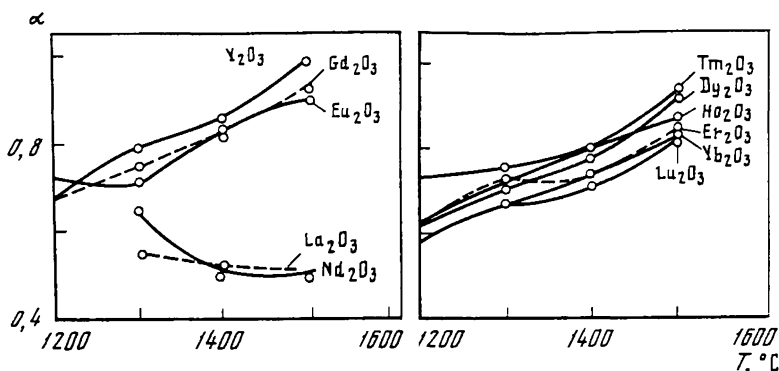


Рис. 3.1. Зависимость полноты образования твердых растворов состава $0,9\text{ZrO}_2 - 0,1\text{Y}_2\text{O}_3$ (Ln_2O_3) от температуры обжига

ве $87,7\text{ZrO}_2 - 12,3\text{Sc}_2\text{O}_3$ для закалки флюоритовой фазы при комнатной температуре требуются особые условия.

Трудности достижения равновесных состояний характеризуются следующими примерами.

На рис. 3.1 приведены данные по полноте образования твердых растворов для системы на основе ZrO_2 с оксидами лантаноидов и иттрия. Их анализ свидетельствует о том, что многочасовые обжиги при $1500 - 1600^\circ\text{C}$ не позволяют добиваться 100%-го превращения исходных препаратов в кубический твердый раствор [12].

Для получения CaZr_4O_9 и $\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$ требуется более 16 недель при нагревании рентгеноаморфных смесей нитратов соответствующих элементов в области температур $950 - 1200^\circ\text{C}$ [4, 5].

На сегодня экспериментально очерчены возможные пути регулирования областей существования флюоритовых фаз. Так, сдвиг нижней границы в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ с 8 до 3 мол.% Y_2O_3 достигался за счет использования в качестве исходных веществ алкоголятов соответствующих элементов [13]. Аналогичный факт был обнаружен при исследовании пленок толщиной 4–6 мкм в системах $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, содержащих от 5 и 3,5 мол.% M_2O_3 до 20 соответственно [14].

Возможности регулирования верхней границы флюоритовых фаз исследованы в меньшей степени. В системах на основе ZrO_2 (HfO_2) с оксидом кальция она определяется условиями существования соединений CaM_4O_9 или $\text{CaM}'\text{O}_3$ (CaZr_4O_9 , CaHf_4O_9 , CaZrO_3 , CaHfO_3) [6–8], в системах ZrO_2 (HfO_2) с оксидами лантаноидов – либо наличием соединений состава $\text{M}_2''\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{M}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) со структурным типом пироклора ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), либо пироклорного упорядочения, либо образования соединений состава $\text{M}_2\text{O}_7 - \text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_7$ (в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$) [9–10].

Поэтому неудивительно, что вопросам устойчивости твердых растворов, выяснению границ их существования, влияния добавок посторонних фаз, последовательности превращений при их синтезе уделяется большое внимание и экспериментальные работы в указанных направлениях расширяются и углубляются [15–31].

3.2. ВЛИЯНИЕ ТРЕТЬИХ ОКСИДОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СТАБИЛЬНОСТЬ ФЛЮОРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ

Исследования многокомпонентных твердых растворов со структурным типом флюорита необходимы для выяснения электрохимических и других свойств оксидов и оксидных электролитов. Практически это очень важно при поиске методов получения твердых растворов в менее жестких условиях, а также при изучении проблемы совместимости электролита и электрода в высокотемпературных электрохимических устройствах.

Твердые растворы могут быть получены при замещении четырехвалентного катиона базисного оксида одновременно двумя другими катионами с разной или одинаковой валентностью.

Наиболее исследованы системы $ZrO_2-CaO-MgO$ и $ZrO_2-CaO-Y_2O_3$. Так, сообщалось [32], что на основе чистого ZrO_2 (99%) могут быть получены композиции, отличающиеся высокой термостойкостью следующего состава (мол.%): $(92-88)ZrO_2-(8-12)CaO$; $89,6ZrO_2-6,7CaO-3,7MgO$; $91,3ZrO_2-2,3CaO$. В [33] установлено, что в системе $ZrO_2-CaO-MgO$ тройные твердые растворы на основе кубической модификации ZrO_2 образуются при содержании ее от 80 до 95% (при любом соотношении CaO и MgO). Система $ZrO_2-CaO-Y_2O_3$ [34] исследовалась с целью изыскания новых материалов, обладающих высокой электропроводностью, однако эти исследования носили ориентировочный характер. Во Франции был выдан патент [35] на кубический твердый раствор в этой системе, обладающий высокими эксплуатационными свойствами и стабильными значениями электропроводности.

Для изучения стабильности твердых растворов в системе ZrO_2-CaO по отношению к третьим компонентам были выполнены работы [36–43]. Образование и устойчивость твердых растворов в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ – оксид третьего катиона рассмотрены в [43–49].

Из работ в этом направлении следует отметить английский патент [50] по получению флюоритовых растворов состава $Ln_xNb_xZr_{1-2x}O_2$ (Ln – элементы от Gd до Lu и Y , а $x = 0,04$ для иттрия и $0,02$ для эрбия), работы [51, 52] по получению флюоритовых твердых растворов в системах оксиды редкоземельных элементов – оксиды актиноидов и по изучению тройных оксидов нестехиометрического состава. Исследования в указанных направлениях интенсифицируются [53–66].

Для классификации таких систем предложено использовать формальную валентность катионов – базисного (M) и его заместителей (M' , M'' и др.) [67].

По этому признаку нами исследованы фазовые составляющие в системах типа 422(Zr, Ca, Mg ; Zr, Ca, Ni), 432(Zr, Y, Co ; Zr, Y, Ni ; Zr, Fe, Ca), 433(Zr, Y, Fe ; Zr, Y, Mn ; Zr, Y, Bi ; Zr, Y, Al), 435(Zr, Y, Ta ; Zr, Y, Nb), 436(Zr, Y, W), 442(Ce, Zr, Ca), 443(Zr, Hf, Y ; Zr, Hf, Yb ; Zr, Hf, Gd) [68–78], где цифры соответствуют формальному окислительному состоянию элементов (формальной валентности).

В отличие от работ других экспериментаторов по исследованию диаграмм состояния тройных оксидов перечисленные работы были посвящены решению двух вопросов: изучению возможности получения тройных оксидов с флюоритовой структурой и устойчивости заранее сформирован-

ных твердых растворов с этой структурой в двойных системах по отношению к добавкам третьих оксидов. Наиболее важным выводом при исследовании таких систем является следующий: модификация моноклинной ZrO_2 в кубическую (структурный тип флюорита) и устойчивость последней наиболее характерны для систем с наборами катионов 422, 432, 433, 442.

Для систем типа 435, 436 наблюдается разрушение твердого раствора и образование новых соединений. Установлено, например, формирование тетрагональной фазы (аналогичной $\beta-ZrO_2$) в оксидах состава $0,9(0,9ZrO_2 - 0,1Y_2O_3) - 0,1A_2O_5$ ($A = Ta, Nb, V$) [76]. Интересно сопоставить эти данные с работой [79], в которой стабилизация тетрагональной фазы осуществлялась в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$.

Исследование состава спеченных образцов смесей $0,97ZrO_2 - 0,1Y_2O_3$ с WO_3 в интервале $1350 - 1500^\circ C$ свидетельствует о том, что последний триоксид способствует дестабилизации флюоритовой фазы, и в тем большей степени, чем больше величина добавки: в образце с 20 мол.% WO_3 кубической фазы уже не обнаруживается. При этом показано, что причина указанного явления – интенсивное связывание Y_2O_3 и WO_3 с образованием вольфраматов иттрия с близкими структурными характеристиками [74].

На основании измерений параметров элементарных ячеек твердых растворов Fe_2O_3 , CoO , NiO , Mn_2O_3 в заранее полученных твердых растворах состава $0,85ZrO_2 - 0,15CaO$ и $0,9ZrO_2 - 0,1Y_2O_3$ установлена небольшая (1–2 мол.%) растворимость перечисленных оксидов [71, 73, 75].

Значительная растворимость CaO (до 30%) была зафиксирована в кубической фазе $0,75CeO_2 - 0,25ZrO_2$ [69].

По-видимому, самостоятельный интерес представляет исследование систем типа 423, в которых катионы с валентностью 2 и 3 относятся к одному элементу, в частности европию. Это тем более важно, что исследованию взаимодействия твердых фаз при наличии дополнительных процессов (полиморфных превращений, окисления или восстановления одной из фаз и т.п.) уделяется большое внимание [80]. Естественно, что результаты оказались зависимыми от рабочей атмосферы и состава смеси $ZrO_2 - Eu_2O_3 - EuO$. При этих исследованиях было установлено, например, следующее:

1) конечными продуктами обжига на воздухе при $1500^\circ C$ были твердые растворы со структурным типом флюорита. Однако в ряде случаев на рентгенограммах наблюдались еще дополнительные, хотя и не очень интенсивные линии, что более характерно для образцов, содержащих относительно большие количества оксидов европия и при обжиге в вакууме;

2) флюоритовая фаза образуется в вакууме для образцов начиная с 10 мол.% оксидов европия при $1000^\circ C$, в то время как на воздухе при этой температуре взаимодействие еще не наблюдается;

3) для образцов, полученных при $1200 - 1300^\circ C$, на рентгенограммах линии флюоритовой фазы, как правило, широкие, а при малых содержаниях оксидов европия некоторые из них расщеплены, что может указывать на возможность сосуществования кубических и тетрагональных твердых растворов в этих условиях.

Следует отметить, что уже начаты исследования флюоритовых твердых растворов в многокомпонентных оксидных системах [81–83].

3.3. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

Этот вопрос исследован нами методом высокотемпературной рентгенографии на примере взаимодействия ZrO_2 с CaO , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Sc_2O_3 [84–87] с целью получения флюоритовых фаз.

Рассмотрим механизм образования флюоритовой фазы в системе ZrO_2 — CaO на образцах, содержащих 50, 15 и 7 мол.% CaO [84].

Так как существует мнение, что при образовании флюоритовых твердых растворов в качестве первичного продукта реакции всегда возникает цирконат кальция [88], то рассмотрение результатов логично начать с выяснения условий получения и анализа рентгенограмм этого соединения. Частично это уже отмечалось в разделе 1.4.3, в котором показано, что $CaZrO_3$ обладает полиморфизмом, протекающим в интервалах 1100–1250 °С при нагревании и 1100–900 °С при охлаждении. Сам цирконат кальция интенсивно образуется при температурах выше 1000 °С.

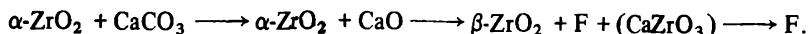
На рис. 3.2 и 3.3 приведены рентгенограммы продуктов синтеза непосредственно в процессе нагревания смесей ZrO_2 и $CaCO_3$ (содержащих 7 и 15 мол.% CaO соответственно). На основании их анализа можно проследить за протеканием следующих процессов:

а) в первом случае при 800 °С карбонат кальция переходит в CaO при одновременном существовании моноклинной ZrO_2 . Моноклинно-тетрагональный переход начинается при 1150 °С и заканчивается около 1250 °С. Выше этой температуры начинается изменение интенсивности и профиля линии 101 тетрагональной фазы, а также соотношения интенсивностей ее последующих дублетов. Между отражениями 110 и 002 появляется дополнительная линия. Новой фазой является кубический твердый раствор CaO в ZrO_2 . С повышением температуры до 1300, 1400 и 1500 °С в образце уменьшается количество тетрагональной фазы и соответственно накапливается твердый раствор. Выдержка в течении 2 ч при 1550 °С еще не приводит к полной стабилизации диоксида циркония, и в этих условиях в образце остается заметное количество тетрагональной фазы.

При охлаждении до комнатной температуры на рентгенограмме фиксируется кубическая и моноклинная формы диоксида циркония, чего и следовало ожидать за счет $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода непрореагировавшей ZrO_2 . Образования цирконата кальция в качестве промежуточной фазы не наблюдалось;

б) во втором случае наблюдаются разложение карбоната кальция, моноклинно-тетрагональный переход ZrO_2 при одновременном образовании цирконата кальция, появление флюоритовой фазы при постепенном исчезновении тетрагональной фазы ZrO_2 и цирконата кальция. При температурах начиная с 1500 °С и выше существует только флюоритовый твердый раствор CaO в ZrO_2 . При охлаждении кубический диоксид циркония остается уже неизменным.

Таким образом, схема фазовых превращений в системе ZrO_2 — CaO имеет вид



Образование чистой флюоритовой фазы в условиях экспериментов (т.е. до 1580 °С на воздухе) определяется в первую очередь составом

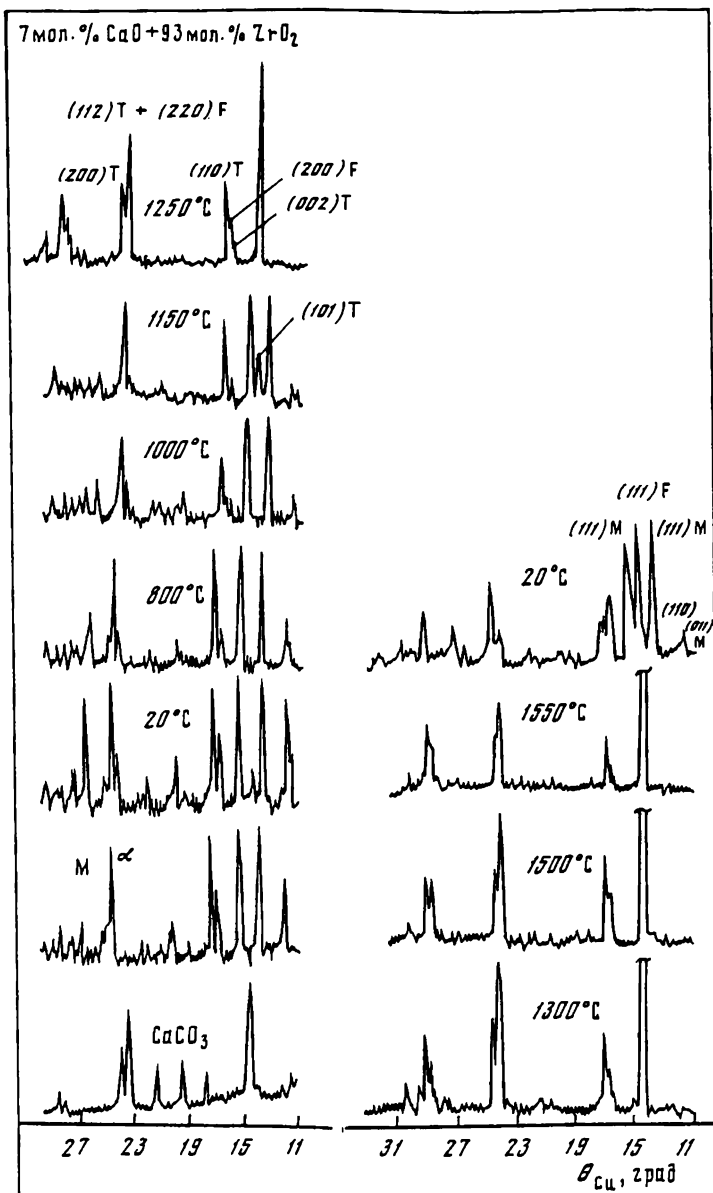


Рис. 3.2. Дифрактограмма исходных CaCO_3 и ZrO_2 и продуктов взаимодействия состава $0,97\text{ZrO}_2 - 0,07\text{CaO}$ в процессе нагревания

Здесь и далее: Т – $\beta\text{-ZrO}_2$; М – $\alpha\text{-ZrO}_2$; F – флюоритовый твердый раствор CaO в ZrO_2

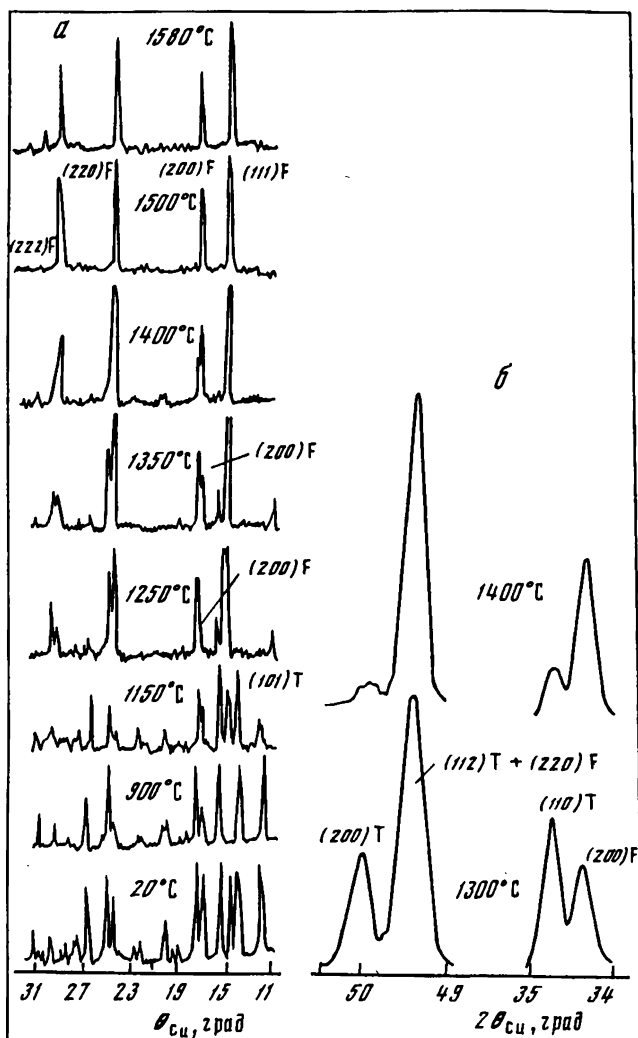


Рис. 3.3. Дифрактограммы продуктов взаимодействия смеси $0,85\text{ZrO}_2 - 0,15\text{CaO}$ при нагревании (а) и изменение соотношения интенсивностей отражения $\beta\text{-ZrO}_2$ и F-раствора CaO в ZrO_2 при различных температурах (б)

исходной смеси: при 7 мол.% CaO полной стабилизации добиться не удалось, а при 15 мол.% CaO она достигается в процессе нагревания до 1580°C (даже без специальной выдержки во время).

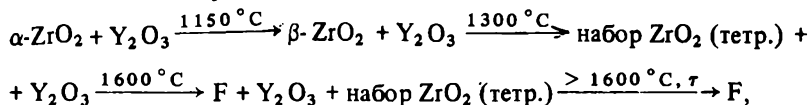
Образование цирконата кальция как промежуточной фазы также зависит от состава исходной смеси (при 7 мол.% CaO он не обнаружен, при 15 мол.% CaO зарегистрировано его появление), размера частиц, скорости нагревания и т.д.

Влияние размера частиц на механизм стабилизации диоксида циркония проверялось на смесях с 15 мол.% CaO высокотемпературным рент-

генографированием образцов, приготовленных тремя способами: простым смешением исходных препаратов, длительным истиранием в агатовой ступке и соосаждением через гидроокиси, после чего порошки прессовали. Крупность частиц в исходной смеси оценивали рентгеновским методом (дебаграммы с неподвижного образца [89]). По классификации в указанной работе она составила примерно 10 и 1 мкм для образцов, полученных первым и вторым способами. Препарат, полученный методом соосаждения, был рентгеноаморфным, и, следовательно, размер частиц в нем не превышал десятых долей микрометра.

При этом оказалось, что указанная выше схема фазовых превращений сохранялась, однако была замечена и особенность: для крупных частиц образование цирконата кальция начинается при более низкой температуре (950°C), а для более мелких — при 1200°C , и в первую очередь образуется флюоритовая фаза, в соосажденных образцах она появляется уже при 900°C (даже ниже температуры $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения ZrO_2). Таким образом, условия образования CaZrO_3 и флюоритовой фазы в значительной мере контролируются размером частиц исходной смеси.

Образование кубической фазы в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ может быть представлено в виде следующей схемы [85]:



или геометрически: от примитивной тетрагональной ячейки $\beta\text{-ZrO}_2$ (с параметрами $a = 3,64 \text{ \AA}$ и $c = 5,27 \text{ \AA}$) к гранецентрированной решетке со структурным типом флюорита ($a = 5,21 \text{ \AA}$ для 33,3 мол.% Y_2O_3) через искажение и преобразование тетрагональной фазы путем центрирования граней ее ячейки ионами иттрия с образованием набора тетрагональных фаз. В этом случае процесс перехода β -модификации ZrO_2 в гранецентрированный кубический твердый раствор происходит постепенно путем образования ряда тетрагональных твердых растворов с соответствующими изменениями параметров элементарных ячеек.

Исходя из этих предположений и анализа квадратичной формулы тетрагональной сингонии

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}},$$

на рентгенограммах следовало ожидать постепенного расщепления линии 101 тетрагональной ZrO_2 (с ростом температуры и времени выдержки) с появлением добавочных линий 101 со стороны малых углов (рис. 3.4). В условиях экспериментов одновременно наблюдается и появление наиболее интенсивной линии кубического твердого раствора Y_2O_3 в ZrO_2 .

При нагревании до 1600°C и выше исчезают линии тетрагональных твердых растворов со стороны больших углов и заметно увеличивается интенсивность линии 111 кубической фазы. Этим удастся объяснить появление линий 111 и 111 моноклинной ZrO_2 при охлаждении образцов от 1500°C до комнатной температуры, тогда как при охлаждении от более высоких температур этого не наблюдается.

Такая схема не позволяет объяснить появления в интервале 1300--

1550 °C ряда дополнительных линий малой интенсивности исходя из предположения о наличии цирконата иттрия, так как все усилия приготовить его в качестве самостоятельной фазы кончились неудачно, в то время как, например, цирконат лантана и неодима получали и легко фиксировали принятым методом исследования. По-видимому, наличие дополнительных пиков должно быть связано с явлениями упорядочения ионов Zr и Y, что не противоречит данным [9, 10, 90] о существовании соединения $Y_3Zr_4O_{12}$.

Взаимодействие ZrO_2 с Yb_2O_3 исследовано в образцах, содержащих до 33 мол.% оксида иттербия [86]. По изменению интенсивностей основных линий спектра (13,98 и 15,69° для ZrO_2 и 14,9° для Yb_2O_3) на рентгенограммах исходных ZrO_2 и Yb_2O_3 нетрудно проследить за процессами исчезновения исходных фаз. В качестве примера на рис. 3.5 приведены рентгенограммы исходных смесей, содержащих 2 и 33,3 мол.% Yb_2O_3 , на которых четко просматриваются наиболее интенсивные линии обеих фаз.

Однако при взаимодействии оксидов должны наблюдаться два процесса: $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение ZrO_2 и переход высокотемпературной тетрагональной фазы диоксида циркония во флюоритовый твердый раствор (F), которые связаны с появлением интенсивного отражения в области 14,7 и 15° (CuK_{α} -излучение) соответственно. В этом случае трудно различать фазы Yb_2O_3 , ZrO_2 и F только по наиболее интенсивному отражению и приходится привлекать для этой цели последующие линии β - ZrO_2 .

Взаимодействие ZrO_2 с Yb_2O_3 во всех случаях начинается после образования высокотемпературной β -модификации ZrO_2 . Это иллюстрируется рентгенограммами, полученными при 1100–1250 °C для образцов, содержащих 15 и 33 мол.% Yb_2O_3 (рис. 3.6). Переход тетрагональной β - ZrO_2 во флюоритовую фазу начинается, по-видимому, с 1300 °C, что проявляется в искажении профиля наиболее интенсивной линии β - ZrO_2 . Последующее формирование флюоритового твердого раствора является функцией не только температуры, но и состава. При малых содержаниях Yb_2O_3 (5 мол.%) этот процесс протекает очень медленно и завершается лишь частично. При больших содержаниях оксида иттрия флюоритовая фаза формируется быстрее. Конечными продуктами нагревания до 1580 °C (без длительных выдержек) являются смеси флюоритовой и тетрагональной фаз.

Кратковременные обжиги при 2000 °C приводят к образованию однофазных флюоритовых твердых растворов. Формированию флюоритовой фазы уже при 1400 °C способствует добавка оксида алюминия [72].

По характеру полученных методом высокотемпературной рентгенографии результатов изучения взаимодействия в системе ZrO_2 – Sc_2O_3 [87] образцы можно разбить на три группы: с содержанием 5–10; 12,4–18; 22–23 мол.% Sc_2O_3 .

Для первой группы характерно, что взаимодействие при температурах до 1580 °C приводит к образованию β - ZrO_2 . Это особенно отчетливо проявляется при 5 мол.% Sc_2O_3 . Тетрагональная фаза существует в чистом виде выше 1200 °C, при охлаждении происходит ее частичная дестабилизация. В образцах, содержащих 8 мол.% Sc_2O_3 , частично образовывался флюоритовый твердый раствор.

Для образцов, содержащих 12,4 мол.% Sc_2O_3 , характерно образова-

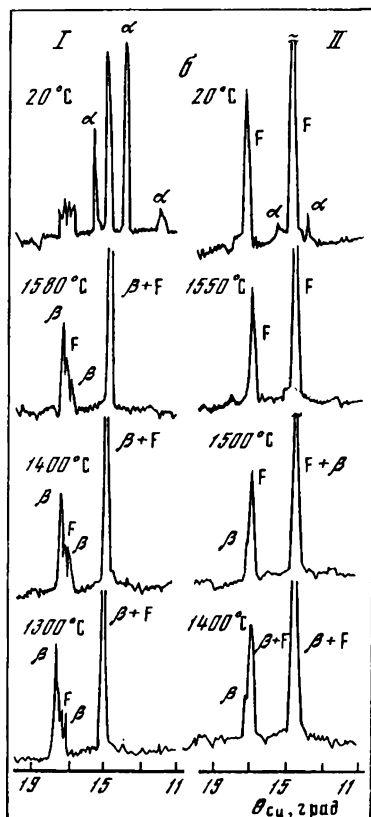
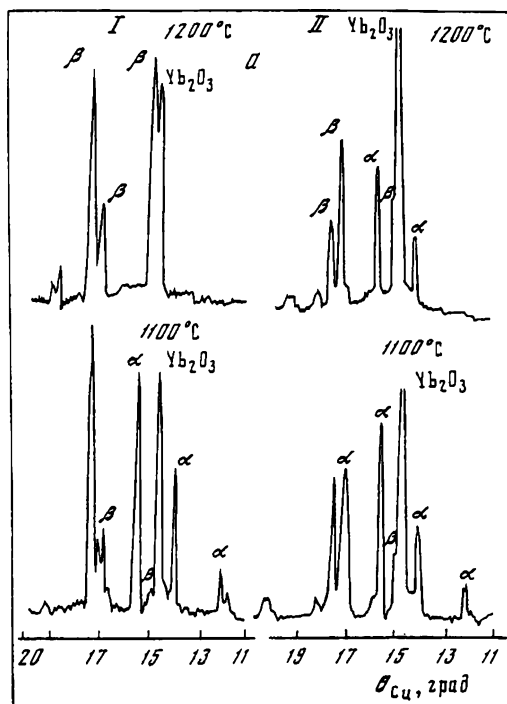


Рис. 3.6. Дифрактограммы продуктов взаимодействия ZrO_2 с Yb_2O_3 в областях образования тетрагонального диоксида циркония (а) и перехода β - ZrO_2 во флюоритовый твердый раствор (б)

а: I – 15; II – 33 мол.% Yb_2O_3 ; б: I – 2; II – 25 мол.% Yb_2O_3

ние фаз, наиболее близких по структуре к флюоритовой. Причем (рис. 3.7) формирование флюоритовой фазы начинается приблизительно с 1300° и к 1550° заканчивается. При охлаждении до 600° и ниже дифракционная картина флюоритовой фазы изменяется, свидетельствуя о появлении ромбоэдрической структуры (типа разупорядоченного флюорита [91, 92]). Переход этот обратим. По данным комплексного термического анализа [93], наблюдаемый фазовый переход совершается в интервале 580 – 630° С, по данным высокотемпературного рентгенографирования – значительно ниже, при 500 – 505° С.

Рентгенограммы образцов, нагретых до 1550° С, с еще большим содержанием Sc_2O_3 (22 и 33,3 мол.%) по виду близки к рентгенограммам флюоритовых твердых растворов на основе ZrO_2 , причем образование этих фаз наблюдается выше 1200° С.

Важно подчеркнуть, что для составов с 10 и 12,4 мол.% Sc_2O_3 , которые часто используются при приготовлении оксидных электролитов, флюоритовая фаза существует выше 600° С.

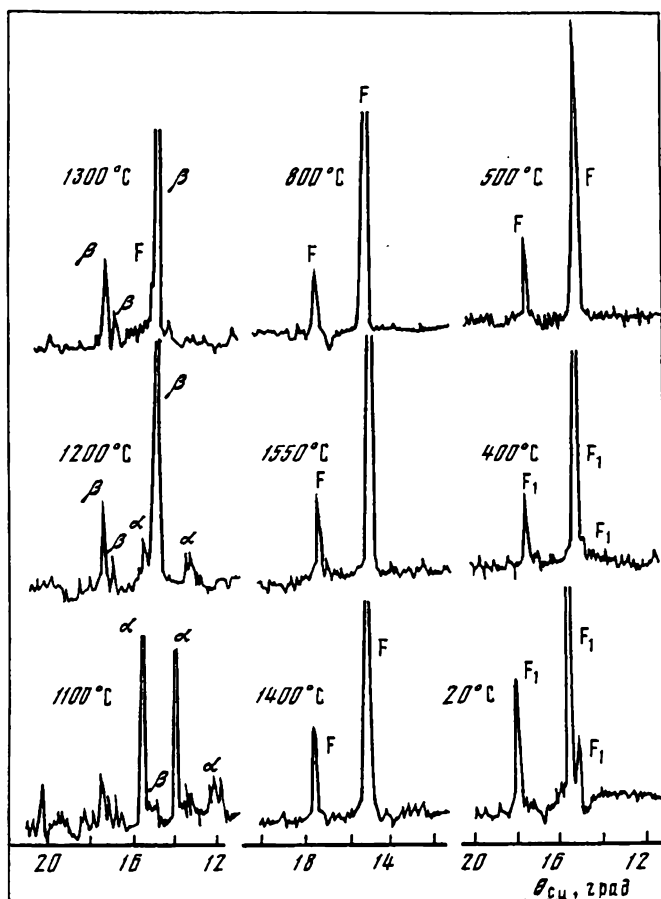


Рис. 3.7. Дифрактограммы продуктов взаимодействия смеси $0,87\text{ZrO}_2 - 0,13\text{Sc}_2\text{O}_3$ в процессах нагревания–охлаждения

Таким образом, характер взаимодействия, последовательность превращений в системах на основе ZrO_2 с добавками CaO , Y_2O_3 , Yb_2O_3 и Sc_2O_3 не являются однотипными: зависят от системы, количества добавки, температуры обжига, размера реагирующих частиц, добавки третьего компонента. Вместе с тем температуры образования твердых растворов в методе прямого спекания остаются высокими (выше $1300\text{--}1500^\circ\text{C}$), а для получения однофазных твердых растворов при этом требуются еще и длительные выдержки. Поэтому возникает необходимость поиска новых методов получения твердых растворов в менее экстремальных условиях.

Прежде чем перейти к рассмотрению используемых в настоящее время методов получения F-растворов на основе ZrO_2 , остановимся на рассмотрении метастабильных оксидов, так как само их существование часто связывается с малыми размерами образующих их частиц.

3.4. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ФАЗЫ ОКСИДОВ

Для оксидов циркония, гафния, редкоземельных элементов, помимо традиционно известных стабильных модификаций (α -, β -, γ - ZrO_2 и HfO_2 , A-, B-, C- Ln_2O_3), установлено наличие ряда метастабильных фаз, условия существования, структура и свойства которых изучены еще недостаточно. В то же время исследование таких фаз представляет особый интерес, так как они обладают повышенной (по сравнению со стабильными фазами) реакционной способностью [94–96].

Так, для диоксида циркония установлены метастабильные тетрагональная и кубическая фазы, устойчивые от комнатной температуры до 600–800 °С. Они образуются при термическом разложении солей циркония [94, 97], нагревании гидроксида [95, 97–104], окислении металлического циркония [105–108], облучении циркония быстрыми нейтронами [109, 110].

Данные различных авторов о структурном состоянии метастабильной фазы диоксида циркония и температуре ее появления далеко не однозначны. В [93–95, 99–101] метастабильным ZrO_2 считается тетрагональная фаза, возникшая при 980 °С ($a = 5,08 \text{ \AA}$, $c = 5,16 \text{ \AA}$) при выдержке в течение 30 ч [94], а в [111] – кубическая, образовавшаяся при 400 °С.

О получении кубической метастабильной модификации сообщается также в работах [112–114]. Авторы работ [98, 105] указывают, что метастабильной фазой при 400 °С является кубическая ($a = 5,10 \text{ \AA}$), переходящая при 500 °С в метастабильную тетрагональную ($a = 5,08 \text{ \AA}$, $c = 5,22 \text{ \AA}$). Указывается, что переход в стабильную моноклинную модификацию происходит при 600 [93, 95, 101, 111] или 700 °С [98, 105]. Последнее было зафиксировано и нами [103] методом высокотемпературной рентгенографии, при этом было показано, что рентгеноаморфный гидроксид циркония устойчив до 400–450 °С, когда он теряет воду и начинает кристаллизоваться. Заметные количества α - ZrO_2 фиксируются уже при 600 °С.

Существование тетрагональной модификации ZrO_2 в низкотемпературной области (500–700 °С) подтверждается данными электронографических исследований тонкой окисной пленки металлического циркония, полученной при нагревании циркония в кислороде [105]. Образование кубической формы ZrO_2 в этой работе наблюдалось в области 270–500 °С. Метастабильную кубическую форму ZrO_2 получили путем облучения моноклинной модификации быстрыми нейтронами при 100 °С и дозе $6 \cdot 10^{19}$ нейтрон/см² [109, 110].

Однако рядом авторов [101, 115–117] подразумевается возможность существования только тетрагональной метастабильной формы ZrO_2 , которая постепенно переходит в стабильную моноклинную при 700–800 °С [110]. Интересно, что это соответствует температурам, при которых практически завершается $\beta \rightarrow \alpha$ -переход стабильных форм диоксида циркония.

Вопреки только что сказанному, в работе [104] не наблюдалось образования моноклинной модификации ZrO_2 вплоть до 1200 °С, в то время как для HfO_2 при нагревании гидроксида гафния α -форма диоксида четко проявлялась уже при 650 °С (рис. 3.8). Авторы следующим образом объясняют полученные результаты. Метастабильная фаза ZrO_2 кристаллизуется из $\text{Zr}(\text{OH})_4$ при 450 °С и сохраняется до ~900 °С. Параметры эле-

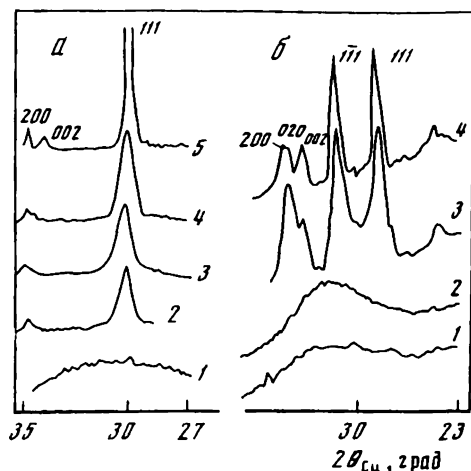


Рис. 3.8. Дифрактограммы, иллюстрирующие кристаллизацию тетрагонального ZrO_2 (а) и моноклинного HfO_2 (б) из рентгеноаморфных гидроксидов [104]
Температура нагрева, °C: а: 1 – 20; 2 – 450; 3 – 600; 4 – 700; 5 – 1000; б: 1 – 20; 2 – 450; 3 – 650; 4 – 1200

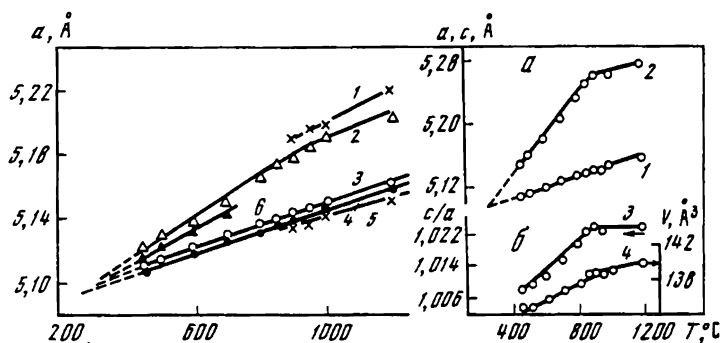


Рис. 3.9. Значения параметра a метастабильного ZrO_2 , рассчитанные по дифракционным пикам 202 (1), 111 (2), $\sqrt{3}11$ (3), 200 (4), 220 (5) и усредненные по пикам 202 и 220 (6) в предположении, что они принадлежат кубической фазе [104]

Рис. 3.10. Параметры a (1), c (2), a (3) и объем V (4) F-ячейки тетрагонального ZrO_2 (б) в метастабильном (450–900 °C) и стабильном (выше 900 °C) состояниях [104]

ментарной ячейки метастабильной ZrO_2 , определенные по различным дифракционным пикам, показывают, что она при всех температурах представлена тетрагональной формой с отношением $c/a = 1,023$ при 800 °C, 1,009 при 450 °C и, согласно данным интерполяции, может быть отношение $c/a = 1$ при ~ 250 °C (рис. 3.9, 3.10). Тепловое расширение метастабильной тетрагональной фазы ZrO_2 имеет резко анизотропный характер: $\alpha_a = 13 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, $\alpha_c = 48 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. В интервале 850–900 °C завершается переход метастабильной тетрагональной фазы ZrO_2 в стабильную тетрагональную. Последняя фаза прослежена до ~ 1200 °C. Ее тепловое расширение практически изотропно: $\alpha_a = \alpha_c \approx 13 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, при охлажде-

нии она претерпевает обычное тетрагонально-моноклинное превращение. Таким образом, выявлен интересный тип полиморфного превращения ZrO_2 , которое происходит в широком интервале температур (~ 250 – $850^\circ C$) путем плавного растяжения кубической структуры вдоль одной из координатных осей с переходом в тетрагональную фазу (превращение II рода), такое превращение до сих пор наблюдали лишь в ZrO_2 с высоким содержанием изоморфной примеси (например, иттрия [118]).

Противоречивость данных в отношении наличия или отсутствия перехода метастабильная модификация $\rightarrow \alpha$ -форма ZrO_2 в работах [103, 104], выполненных методом высокотемпературной рентгенографии, может быть связана с различной скоростью нагрева гидроксида циркония и особенностями приготовления исходного препарата.

Имеются сведения и о существовании метастабильных форм диоксида гафния [119–121]. В работе [104] отсутствие промежуточного метастабильного состояния HfO_2 связывается с размерами частиц синтезированного оксида [101].

Первопричиной образования метастабильных фаз ряд авторов [112, 121] считают наличие примесных ионов OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и т. п., удаление которых при нагревании "дестабилизирует" метастабильное состояние. В работе [101, 113] было выдвинуто предположение о влиянии размера частиц на процесс зарождения и причины существования метастабильных фаз. Полная энергия кристалла в тетрагональной или кубической фазе в случае малых размеров частиц меньше, чем полная энергия кристалла моноклинной ZrO_2 . Было вычислено, что такое соотношение может сохраняться при размере частиц менее 300 Å. Для ZrO_2 это было подтверждено экспериментально [101], в то время как критический размер частиц для HfO_2 составил 80 Å [120]. В пользу такого объяснения говорят факты получения метастабильного тетрагонального диоксида гафния при дроблении моноклинной фазы [121] и существования метастабильных фаз ZrO_2 и HfO_2 в тонких пленках [14, 105–108, 122]. Влияние примесных ионов по этой теории объясняется снижением поверхностного натяжения у кристаллов метастабильной фазы, способствующим сохранению метастабильного состояния.

Вместе с тем японские исследователи [116] считают, что теория поверхностной энергии не может в полной мере объяснить образование метастабильной тетрагональной фазы, и выдвигают предположение о роли мартенситного перехода и микродоменов в механизме зарождения метастабильных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Etsell T.H., Flengas S.H.* The electrical properties of solid oxide electrolytes//Chem. Rev. 1970. Vol. 70. P. 339–376.
2. *Чеботин В.Н., Перфильев М.В.* Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
3. *Garvie R.C.* High-temperature oxides. N.Y.; L.: Acad. press, 1970. 276 p.
4. *Lefevre J.* Contribution a l'etude de différentes modifications structurales des phases de type fluorine dans les systèmes à base de zircone d'oxyde de hafnium//Ann. chim. (France). 1963. Vol. 8. P. 117–149.
5. *Delamarre C.* Contribution a l'etude de quelques systèmes HfO_2 –MO: Comparaison

- avec les systèmes correspondants à base de zircone//Rev. intern. haute temp. et refract. 1972. Vol. 9, N 2. P. 209–224.
6. Келер Э.К., Година Н.А. О механизме образования твердых растворов в системе ZrO_2 –CaO//Докл. АН СССР. 1955. Т. 103, № 2. С. 247–253.
 7. Carvie R.C. The cubic field in the system CaO– ZrO_2 //J. Amer. Ceram. Soc. 1968. Vol. 51, N 10. P. 553–557.
 8. Duwez P., Odell F., Brown F.H. Stabilization of zirconia with calcia and magnesia//Ibid. 1952. Vol. 35, N 5. P. 107–110.
 9. Stubican Y.S., Hink R.C., Ray S.P. Phase equilibria and ordering in the system ZrO_2 – Y_2O_3 //Ibid. 1978. Vol. 61, N 1/2. P. 17–21.
 10. Skaggs S.R., Richardson N.L., Nelson L.S. The ZrO_2 – Y_2O_3 system above 2000 °C//Amer. Ceram. Soc. Bull. 1972. Vol. 51, N 4. P. 324–327.
 11. Spiridonov F.M., Popova L.N., Popilsko R.Ya. On the phase relations and the electrical conductivity in the system ZrO_2 – Sc_2O_3 //J. Solid State Chem. 1970. N 2. P. 430–438.
 12. Жидовинова С.В., Стрекаловский В.Н., Пальгеев С.Ф. Сравнительная характеристика фазообразования при взаимодействии окислов редкоземельных элементов и иттрия с окислами циркония и гафния/Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1972. 26 с. Ил. 11. Деп. в ВИНТИ 6.06.72, № 4824–72.
 13. Иоффе А.И., Стрекаловский В.Н., Рутман Д.С., Карпачев С.В. Получение кубических твердых растворов Y_2O_3 в ZrO_2 с использованием металлоорганических соединений//Докл. АН СССР. 1973. Т. 209, № 3. С. 646–647.
 14. Ведерников Г.Е., Неуймин А.Д. Фазовые превращения двуокиси циркония и твердых растворов на ее основе в тонкопленочном состоянии//Высокотемпературная физическая химия и электрохимия: Тез. докл. 3-й Урал. конф. по высокотемператур. физ. химии и электрохимии. Свердловск, 1981. С. 267–268.
 15. Стрекаловский В.Н., Пальгеев С.Ф. Рентгенографические исследования твердых растворов окислов со структурой флюорита//Рентгенография минерального сырья. М.: Недра, 1970. Вып. 7. С. 30–36.
 16. Noguchi T., Mizuno M., Conn W.M. Reactions in the system ZrO_2 –CaO//Solar Energy. 1967. Vol. 2. P. 145–148.
 17. Cocco A., Barbarel J. On the sintering mechanism of the solid solutions of CaO in ZrO_2 with cubic structure//Univ. Study Trieste. 1963. Vol. 17. P. 15–19.
 18. Бойс Г.В., Гиндин Е.И. Взаимодействие ZrO_2 с карбонатами щелочноземельных элементов//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 3. С. 456–459.
 19. Amato J., Mortorana D. Preparation of CaO stabilized by ZrO_2 microspheres through sol-gel//Rev. intern. haute temp. et refract. 1972. Vol. 9. P. 197–204.
 20. Гавриш А.М., Сухаревский Б.Я., Криворучко П.П. и др. Влияние примесей на распад твердых растворов на основе двуокиси циркония//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 5, С. 776–781.
 21. Демонис И.М., Попильский Р.Я. Об устойчивости твердых растворов ZrO_2 –CaO и ZrO_2 – Y_2O_3 в циркониевой керамике//Тр. Москв. хим.-техн. ин-та. 1967. № 55. С. 151–156.
 22. Collongues R., Stocker J. Sur la stabilité et le mode de décomposition des solutions solides de la zircone//C. r. Acad. sci. 1958. Vol. 246, N 26. P. 3641–3644.
 23. Lefevre J. Étude du système zircone-oxide du scandium: Comparaison avec les autres systèmes AO_2 – M_2O_3 //Rev. intern. Haut. temp. et refr. 1964. Vol. 1, N 3. P. 229–237.
 24. Viehnicki D., Stubican V.S. Mechanism of decomposition of the cubic solid solution in the system ZrO_2 – MgO //J. Amer. Ceram. Soc. 1965. Vol. 48, N 6. P. 292–297.
 25. Rounet A. Diagrammes de solidification et diagrammes de phases de haute température des systèmes zircone-oxide d'erbium, zircone-oxide d'ytterbium//C. r. Acad. sci. C. 1968. Vol. 267. P. 1581–1584.
 26. Möbius H.H., Witzmann H., Zimmer F. Röntgenographische Untersuchungen an Fluoritphasen in der System des Scandiumoxides mit Zircon-, Cer- und Thoriumoxid//Ztschr. Chem. 1964. Bd. 4, N 5. S. 194–195.
 27. Стрекаловский В.Н., Волченкова З.С., Самарина В.А. К исследованию фазовых составляющих в системе ZrO_2 – $PrO_{1,5}$ //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 8. С. 1372–1374.
 28. Thornber M.R., Bevan D.J.M. Mixed oxides of the type MO_2 (Fluorite)– M_2O_3 . IV. Crystal structure of the high- and low-temperature forms of $Zr_3Yb_4O_{12}$ //J. Solid State Chem. 1970. Vol. 2, N 3/4. P. 536–538.

29. Комиссарова Л.Н., Спиридонов Ф.М., Спицын В.И. О закономерностях изменения состава и структуры соединений в системах $\text{HfO}_2(\text{ZrO}_2)\text{--M}_2\text{O}_3$ //Докл. АН СССР. 1968. Т. 181, № 4. С. 881–883.
30. Линь Цзусян, Юй Хуейцзюнь. Исследование фазовых равновесий в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ //J. Chinese Silica Soc. 1964. Vol. 3, N 4. P. 229–235.
31. Пальгужев С.Ф., Неуймин А.Д., Стрекаловский В.Н. Зависимость электропроводности твердых растворов окислов со структурой типа флюорита от величины радиуса катиона примесного окисла//Тр. Ин-та электрохимии УФАИ СССР. 1966. № 9. С. 149–157.
32. Curtis C.E., Doney L.M., Johnson J.R. Stabilization of ZrO_2 by CaO and $(\text{CaO} + \text{MgO})$ //Oak Ridge Nat. Lab., ORNL–1681. 1954.
33. Афанасьев С.Н., Сальдау П.Я. Твердые растворы и электропроводность в системах $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$, $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ //Зап. Ленингр. гор. ин-та, 1950. Т. 24, С. 139–145.
34. Strickler D.W., Carlsson W.G. Ionic conductivity of cubic solid solutions in the system $\text{CaO--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ //J. Amer. Ceram. Soc. 1964. Vol. 47, N 2. P. 122–127.
35. Elston J., Robert G., Foex M. Французский патент С-04, в МО2 № 147029. Заявл. 21.06.66; Опубл. 13.02.67.
36. Fisher W.A., Hoffman A. Gleichgewichtsuntersuchungen in den System des Zirkonoxys und Kalziumoxys mit Eisenoxiden//Arch. Eisenhüttenw. 1957. Bd. 28. S. 771–776.
37. Каллига Г.П., Люцарова Л.А. Влияние примесей на свойства ZrO_2 , стабилизированной окисью кальция и окисью магния//Огнеупоры. 1969. № 9. С. 412–414.
38. Тарнопольская Р.А., Гулько Н.В., Гавриш А.М. Строение системы CaO--SrO--ZrO_2 //Докл. АН СССР. 1968. Т. 180, № 5. С. 1176–1178.
39. Cocco A. Effect of small amounts of Al_2O_3 on the composition limits of the cubic phase composed of CaO and ZrO_2 in refractories//Chim. e ind. 1960. Vol. 42, N 2. P. 142–145.
40. Cocco A., Viridis P. Relazioni tra le fasi allo stato solido nel sistema $\text{CaO--ZrO}_2\text{--TiO}_2$ //Ibid. 1961. Vol. 42, N 10. P. 1115–1121.
41. Зоз Е.И., Гавриш А.М., Соловьева А.Е. Термическое расширение кубических твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--CaO}$ //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 3. С. 559–560.
42. Гавриш А.М., Сухаревский Б.Я., Зоз Е.И. Субсолидусное строение системы $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CaO}$ //Докл. АН СССР. 1975. Т. 222, № 6. С. 1343–1345.
43. Тихонов П.А. Образование, устойчивость и электрические свойства твердых растворов в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$: Дис. ... канд. хим. наук. Л.: Ин-т химии силикатов, 1971.
44. Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Келер Э.К. Образование, устойчивость и электрические свойства флюоритоподобных твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{--MgO--Y}_2\text{O}_3$ //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 11. С. 2015–2019.
45. Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Келер Э.К., Кравчинская А.В. Образование, устойчивость и электрические свойства твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{--CaO--Y}_2\text{O}_3$ //Там же. 1975. Т. 11, № 4. С. 690–694.
46. Сазонова Л.В., Глушкова В.Б., Келер Э.К. Влияние добавок V_2O_5 и Nb_2O_5 на спекание и стабильность твердых растворов на основе ZrO_2 //Там же. 1976. Т. 12, № 3. С. 450–455.
47. Филатова В.Н., Чернышев Г.П., Вальяно Г.И. Тройные растворы на основе ZrO_2 //Там же. С. 373–375.
48. Marcel C., Deportes C., Guy V. Structure et conductivité électrique à haute température dans le système $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ //Rev. intern. haute temp. et refract. 1968. Vol. 5, N 3. P. 173–179.
49. James W.H., Patric S. Influence of SiO_2 on sintering of partly stabilized ZrO_2 //Amer. Ceram. Soc. Bull. 1974. Vol. 53, N 12. P. 865–868.
50. Pat. 1048069 (England).
51. Leroy E. Lanthanide/actinide chemistry. Wash. (D.C.): Amer. Ceram. Soc. 1965. 67 p.
52. Hosh M., Yoon H.S., Silberstein A. Nonstoichiometric ternary oxides//Proc. Brit. Ceram. Soc. 1967. Vol. 8. P. 247–249.
53. Страхов В.И., Новиков В.К. О фазовых преобразованиях в системе $\text{ZrO}_2\text{--ZnO--Cr}_2\text{O}_3$ //Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. С. 483–485.
54. Швайко-Швайковский В.Е., Келер Э.К., Леонов А.И., Попов В.П. Получение

- твердых растворов с электронной проводимостью на основе ZrO_2 // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222, № 6. С. 1350–1352.
55. Roeder E.W.F., Wislon H.J.C. Phase equilibria in the system $CaO-ThO_2-ZrO_2$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1975. Vol. 58, N 5/6. P. 161–164.
 56. Акопов Ф.А., Глушкова В.Б. Влияние термического старения на структуру и электрофизические свойства керамических материалов системы $ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17, № 10. С. 1890–1893.
 57. Tuohig W.D., Tien T.Y. Subsolidus phase equilibria in the system $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1980. Vol. 63, N 9/10. P. 595–596.
 58. Wilhelm R.V., Eddy D.S. $MgO-Y_2O_3$ -stabilized ZrO_2 ceramics in exhaust gas sensor // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1977. Vol. 56, N 5. P. 509–512.
 59. Караваев Ю.Н., Неуймин А.Д., Лакеева З.Н. и др. Исследование фазовых составляющих в системах $ZrO_2-Sc_2O_3-Cr_2O_3$ // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. Вып. 23. С. 95–102.
 60. Страхов В.И., Ключаров Я.В., Новиков В.К. Исследование влияния газовой среды на фазовый состав и некоторые свойства цирконийсодержащих огнеупоров // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 8. С. 1470–1473.
 61. Страхов В.И., Ключаров Я.В., Сергеев Г.Г. О перераспределении Nd_2O_3 между стабилизированной ZrO_2 и Al_2O_3 // Там же. № 3. С. 578–579.
 62. Lõngo V., Podda L. The phase diagram of the system $ZrO_2-CaO-MgO$ between 1200°C and 1700°C // Ceram. intern. 1978. Vol. 4, N 1. P. 21–23.
 63. Кравчинская М.В., Тихонов П.А., Кузнецов А.К., Ганиц Ф. Фазовые соотношения в системе $HfO_2-PrO_{1.5}-DyO_{1.5}$ // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238, № 3. С. 583–585.
 64. Караваев Ю.Н., Неуймин А.Д., Пальгеев С.Ф. Исследования фазового состава и электропроводности ряда составов в системах $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$ и ZrO_2-TiO_2-MgO // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. Вып. 24. С. 86–94.
 65. Новиков В.К., Страхов В.И., Горбунова К.Г. Исследование электропроводности стабилизированной ZrO_2 в контакте с $LnCrO_3$ // Теплофизика высоких температур. 1977. Т. 15, № 4. С. 888–892.
 66. Becherescu D., Ivan E. On the electric conductivity of solid solutions in ternary system $ZrO_2-CaO-FeO$, $ZrO_2-CaO-MnO$, $ZrO_2-CaO-Cr_2O_3$ // Bull. sci. si techn. Inst. politechn. timisora. Ser. chim. 1973. Vol. 18, N 1. P. 15–22.
 67. Möbius H.H. Sauerstoffleitende Festelektrolyte und ihre Anwendungsmöglichkeiten: Über die Sauerstoffionenleitung fester Körper und die unipolare Ionenleitung bei Fluoritstrukturen // Ztschr. Chem. 1962. Bd. 2, N 4. S. 100–106.
 68. Неуймин А.Д., Пальгеев С.Ф., Стрекаловский В.Н., Буров Г.В. Исследование структурных составляющих, электропроводности и ее характера в системах $ZrO_2-CaO-NiO$, $ZrO_2-CaO-Fe_2O_3$ // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1963. Вып. 4. С. 83–89.
 69. Волченкова З.С., Стрекаловский В.Н., Пальгеев С.Ф. Структура, электропроводность и характер проводимости в тройной системе $(0,75CeO_2-0,25ZnO_2)-CaO$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 7. С. 1171–1176.
 70. Глузов М.В., Неуймин А.Д., Пальгеев С.Ф., Стрекаловский В.Н. Влияние крупности частиц, атмосферы и добавок Fe_2O_3 на процесс стабилизации двуокиси циркония окисью иттрия // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1969. Вып. 12. С. 130–134.
 71. Неуймин А.Д., Котляр А.Г., Пальгеев С.Ф., Стрекаловский В.Н. и др. Исследование структуры, электропроводности и ее характера в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ с добавками окислов железа, марганца, кобальта, никеля // Там же. С. 92–113.
 72. Пальгеев С.Ф., Стрекаловский В.Н., Стефанович Д.С. Исследование влияния окиси алюминия на стабилизацию двуокиси циркония окисью иттрия // Докл. АН СССР. 1969. Т. 184, № 6. С. 1376–1379.
 73. Котляр А.Г., Неуймин А.Д., Пальгеев С.Ф., Стрекаловский В.Н. и др. О структуре и электропроводности в системах $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-MnO_2$ // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1970. Вып. 16. С. 128–134.
 74. Котляр А.Г., Неуймин А.Д., Пальгеев С.Ф., Стрекаловский В.Н. и др. Структура и электропроводность в системе $ZrO_2-Y_2O_3-WO_3$ // Там же. С. 135–137.
 75. Котляр А.Г., Неуймин А.Д., Пальгеев С.Ф., Стрекаловский В.Н. Исследование

- структуры и электропроводности в системах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Cu}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--NiO}$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1970. Т. 6, № 3. С. 532–536.
76. Котляр А.Г., Неумин А.Д., Пальгуев С.Ф., Стрекаловский В.Н. Исследование структуры и электропроводности в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ta}_2\text{O}_5$ // Там же. № 2. С. 327–331.
 77. Котляр А.Г., Пальгуев С.Ф., Стрекаловский В.Н., Лакеева З.Н. Структура и электропроводность в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ / Ин-т электрохимии УФАН СССР. Свердловск, 1972. 10 с. Ил. 4. Деп. в ВИНТИ 04.04.69, № 636–69.
 78. Котляр А.Г., Неумин А.Д., Пальгуев С.Ф., Стрекаловский В.Н. Фазовый анализ и электропроводность системы $\text{ZrO}_3\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ // Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1972. Вып. 18. С. 144–151.
 79. Beekmans N.M., Heyne L. Correlation between impedance, microstructure and composition of calcia-stabilized zirconia // Electrochim. acta. 1976. Vol. 21, N 4. P. 303–310.
 80. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1965. 474 с.
 81. Pat. 1671704 (BRD).
 82. Radford K.C., Bratton R.J. Zirconia electrolyte cells // J. Mater. Sci. 1979. Vol. 14, N 1. P. 59–65.
 83. Торопов Ю.С., Плинер С.Ю., Рутман Д.Р. и др. Многокомпонентные твердые растворы на основе двуокиси циркония // Огнеупоры. 1969. № 11. С. 49–52.
 84. Стрекаловский В.Н., Пальгуев С.Ф., Зубанков В.Н. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. III. Изучение взаимодействия двуокиси циркония с окисью кальция // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1970. Вып. 14. С. 129–153.
 85. Стрекаловский В.Н., Зубанков В.Н., Пальгуев С.Ф. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. II. Взаимодействие двуокиси циркония с окисью иттрия // Там же. 1969. Вып. 13. С. 112–119.
 86. Стрекаловский В.Н., Зубанков В.Н., Пальгуев С.Ф. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. IV. Взаимодействие ZrO_2 с Yb_2O_3 // Там же. 1970. Вып. 16. С. 138–144.
 87. Стрекаловский В.Н., Пальгуев С.Ф., Зубанков В.Н. Исследование оксидных материалов методом высокотемпературной рентгенографии. V. Взаимодействие ZrO_2 с Sc_2O_3 // Там же. С. 145–153.
 88. Келер Э.К., Година Н.А. О механизме образования твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ // Докл. АН СССР. 1955. Т. 103, № 2. С. 247–249.
 89. Азаров Л., Бургер М. Метод порошка в рентгенографии. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 363 с.
 90. Scott H.G. Phase relationships in the ittria-rich part of the ittria-zirconia system // J. Mater. Sci. 1977. Vol. 12, N 2. P. 311–316.
 91. Komissarova L.N., Kalinovskaya G.A., Spiridonov F.M. Phase equilibria in the $\text{HfO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ system // J. Less-Common Metals. 1969. Vol. 17. P. 151–159.
 92. Караваев Ю.Н., Неумин А.Д., Пальгуев С.Ф. Исследование фазового состава и электропроводности ряда составов систем $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ // Реальная структура неорганических, жаростойких и жаропрочных материалов: Тез. докл. Всесоюз. совещ. (9–12 окт.), Первоуральск, 1979. С. 113–114.
 93. Ruff O., Ebert F. Die Formen des Zirkondioxyds // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1929. Bd. 181, N 1. S. 119.
 94. Комиссарова Л.Н., Симонов Ю.П., Владимирова З.А. О некоторых свойствах кристаллических модификаций ZrO_2 // Журн. неорганической химии. 1960. Т. 5, № 7. С. 1413–1417.
 95. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Галкин Ю.М. Исследование свойств двуокиси циркония, полученной различными способами: Тез. докл. совещ. по химии, технологии и применению циркония, гафния и их соединений. М.: Гиредмет, 1971. С. 105.
 96. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 133 с.
 97. Clark G.L., Reynolds D.H. Chemistry of zirconium dioxide. X-ray diffraction studies // Ind. and Eng. Chem. 1937. Vol. 29, N 6. P. 11.
 98. Боганов А.Г., Руденко В.С., Макаров Л.П. Рентгенографическое исследование

- двуокисей циркония и гафния при температурах до 2750°С // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160, № 5. С. 1065.
99. *Clearfield A.* Crystalline hydrous zirconia // *Inorg. Chem.* 1964. Vol. 3, N 1. P. 146.
 100. *Cypres R., Wollast R.* Polymorphic conversion of pure zirconia // *J. Raucg. Ber. Dt. keram. Ges.* 1963. Bd. 40, N 9. S. 527–532.
 101. *Garvie R.C.* Occurrence of metastable tetragonal zirconia as crystalline size effect // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 69, N 4. P. 1238.
 102. *Полежаев Ю.М., Микшевич В.И., Пилипенко Г.И.* Образование и отжиг анионных дефектов при терморазложении гидроокиси циркония в вакууме // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1976. Т. 12, № 6. С. 1052.
 103. *Фомина Л.Н., Стрекаловский В.Н., Пальгусев С.Ф.* К изучению термического поведения гидроокиси циркония // *Журн. прикл. химии.* 1972. Т. 45, № 10. С. 2316–2318.
 104. *Домнина М.И., Филатов С.К.* Высокотемпературная дифрактометрия метастабильного диоксида циркония // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1983. Т. 19, № 6.
 105. *Коробков И.И., Игнатов Д.В.* Электронографическое исследование полиморфизма двуокиси циркония в тонких пленках // *Докл. АН СССР.* 1958. Т. 120, № 3. С. 527.
 106. *Хитрова В.И., Киселёва З.Г.* Электронографическое исследование пленок на металлических цирконии и ниобии // *Кристаллография.* 1975. Т. 20. С. 392.
 107. *Shaughnoury J.A., Kudenko V.A., Ibrahim I.A.* Polymorphic behavior of thin evaporated films of zirconium and hafnium oxides // *J. Amer. Chem. Soc.* 1970. Vol. 53. P. 264.
 108. *Коробков И.И.* Влияние состояния поверхности циркония на структуру и защитные свойства окисных пленок, образующихся при коррозии // *Атом. энергия.* 1973. № 94. С. 112.
 109. *Wittels M.C., Scherill F.A.* Irradiation-induced phased transformation in zirconia // *J. Appl. Phys.* 1956. Vol. 27. P. 643.
 110. *Kulcinski G.L., Maynard C.W.* Combined effect of ultra-high pressure and nuclear: Irradiation of solid-solid phase transformation // *Ibid.* 1966. Vol. 37. P. 3519.
 111. *Фань Фу-кан, Кузнецов А.К., Келер Э.К.* Цирконаты редкоземельных элементов и их физико-химические свойства. Сообщение 1. Цирконаты лантана, неодима и церия // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1965. № 7. С. 1151–1157.
 112. *McDevitt N.T., Baun D.L.* Metastable zirconia (tetragonal and cubic) // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1964. Vol. 47. P. 622–624.
 113. *Полежаев Ю.М.* Низкотемпературные кубическая и тетрагональная форма двуокиси циркония // *Журн. физ. химии.* 1967. Т. 41, № 11. С. 2958–2959.
 114. *Mazdiasni K.S., Lynch C.T., Smith I.S.* Metastable transitions of zirconium oxides obtained from decomposition of alkoxides // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1966. Vol. 49, N 5. P. 286–287.
 115. *Livage J.D., Doy K., Mazieres C.* Zircone non-stoechiometrique et stabilization de la zircone quadratique // *Ibid.* 1968. Vol. 51, N 6. P. 349–353.
 116. *Mitsuhashi T., Jehinara M., Tatsuke U.* Characterization and stabilization of metastable tetragonal ZrO_2 // *Ibid.* 1971. Vol. 57. P. 97.
 117. *Сахаров В.В., Савенко В.Г., Коровин С.С.* Низкотемпературное получение композиций на основе двуокисей циркония и гафния // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1976. Т. 19, № 12. С. 1817–1819.
 118. *Никольский Ю.В., Филатов С.К., Журавина Т.А., Франк-Каменецкий В.А.* Превращение тетрагональной фазы в кубическую в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1972. Т. 8, № 8. С. 1500.
 119. *Mazdiasni K.S., Brown L.M.* Preparation and characterization of submicron hafnium oxide // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1970. Vol. 53. P. 43.
 120. *Phillippi C.M., Mazdiasni K.S.* The study of metastable hafnia // *Ibid.* 1971. Vol. 54. P. 254–261.
 121. *Bailey J.E., Lewis D., Librandt Z.N.* et al. Phase stability in hafnium oxide powder // *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1975. Vol. 74. P. 25.
 122. *Ведерников Г.Е., Неуймин А.Д., Пальгусев С.Ф., Полежаев Ю.М.* Условия существования метастабильных модификаций ZrO_2 в пленочном состоянии: Тез. докл. третьего Всесоюз. совещ. по химии твердого тела, 2–4 июня 1981. Свердловск, 1981. Ч. 1. С. 25.

ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ ХИМИЧЕСКИ СМЕШАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В связи с расширяющимся применением оксидно-композиционной керамики в электронике, оптике, космической технике, реакторостроении и приборостроении наряду с другими требованиями возникли и такие, как легирование малыми добавками, улучшающими физико-технические свойства изделий, и повышение чистоты материалов с целью улучшения качества и воспроизводимости технических характеристик изделий. Традиционная керамическая технология, включающая измельчение исходных материалов, их смешивание, формование изделий и их спекание, не могла решить первую задачу, так как при механическом смешивании порошков невозможно добиться равномерного распределения малой легирующей добавки в большой массе материалов. Она оказалась непригодна и для решения второй задачи, поскольку многократный помол промежуточных материалов сводил на нет все усилия химиков по очистке исходного сырья.

Следует добавить, что при обычном твердофазном синтезе ионно-атомный транспорт реагирующих и спекающихся компонентов осуществляется за счет диффузии в твердом теле, которая является медленным процессом. Поэтому для технологии твердофазного синтеза характерны большая длительность и высокие температуры. Это вызывает дополнительное загрязнение материала, так как при высоких температурах диффузия компонентов имеет место и из футеровки теплового агрегата, а испаряемость материалов обуславливает загрязнение изделий через газовую фазу.

Между тем развитие новых отраслей керамической технологии, применяющих Si, Ge, Ba(Sr)TiO₃, SnO₂, GaAs, ZrO₂, Al₂O₃, TiB₂, шпинели и другие материалы, в значительной степени зависит от использования химически чистых порошков [1].

Все это вызвало появление новых методов приготовления исходных порошков [2]. Внимание теперь концентрируется на изготовлении порошков повышенной реакционной способности, которые готовят методом распылительной сушки, гидролизом органических производных и неорганических солей. В этом плане на смену традиционному керамическому методу синтеза твердых растворов приходит интенсивно развивающийся сейчас метод химического смешивания компонентов [3].

4.1. ХИМИЧЕСКОЕ СМЕШИВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ

Сущность метода заключается в том, что смешивание проводят на молекулярном уровне в виде газов, растворов или расплавов с последующим выделением смеси в твердом виде без нарушения гомогенности.

При осуществлении этого метода имеет место ряд стадий химических превращений. Во-первых, растворение компонентов приводит к изменению их химического состояния за счет взаимодействия с растворителем или перевода вещества из нерастворимой в растворимую химическую форму (например, перевод оксида в соль при действии кислоты или щелочи).

Во-вторых, перевод смешанных в растворе компонентов в твердую фазу осуществляется удалением растворителя (этот процесс тоже часто сопровождается изменением химического состояния растворенных компонентов) либо осаждением компонентов под действием реактива, вызывающего образование нерастворимых химических соединений. В-третьих, перевод выделенной из раствора смеси компонентов в конечное состояние (химическое соединение, твердый раствор, оксидно-композиционный материал) осуществляется путем ее термообработки, также вызывающей химические превращения.

Иногда некоторые из приведенных стадий совмещаются, например одновременно происходит испарение растворителя в зоне высокой температуры и переход твердой смеси в конечное состояние.

Таким образом, рассмотренный процесс получения смеси и готового твердого материала осуществляется путем ряда химических превращений, поэтому термин "химическое смешивание" наиболее адекватно выражает сущность этого метода.

Благодаря высокой степени гомогенизации этот метод позволяет свести роль высокотемпературной диффузии к минимуму и тем самым значительно изменить условия последующего синтеза твердого раствора или соединения. Авторы, сравнивающие процессы синтеза твердых растворов или соединений методами химического смешивания и смешивания порошкообразных компонентов, отмечают, что при использовании первого метода снижается температура синтеза или резко уменьшается продолжительность процесса [4–11], повышаются качество изделий [12] и воспроизводимость их свойств [12], снижается влияние газовой среды [10] и увеличивается экономичность процесса [12].

К настоящему времени разработано много приемов химического смешивания компонентов. Выбор метода определяется рядом требований, главными из которых являются определенные химические свойства компонентов (на которых и основан метод), чистота получаемого материала.

Для получения оксидно-композиционных материалов можно использовать метод смешивания в виде паров летучих соединений с последующим окислением смеси. Например, при получении твердых растворов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ смесь паров хлоридов циркония и иттрия окисляют в зоне высокой температуры ($\sim 1000^\circ C$) парами воды или кислородом [13].

Наиболее широкое распространение метод получил в растворах с последующим удалением растворителя либо выделением смеси в осадок. К химическому смешиванию с удалением растворителя относится выпаривание растворов солей с последующим обжигом сухой смеси солей [11, 14–19]. Разновидностью этого метода является распылительный обжиг, когда раствор непосредственно подается в зону высокой температуры, либо сжигание смеси органических производных. Сюда же следует отнести криохимический метод [20], когда раствор замораживается, а растворитель удаляется путем сублимации в вакууме.

Наиболее широкое распространение получил метод выделения смеси из раствора в осадок (совместное осаждение).

4.2. МЕТОДЫ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ

В химической и технической литературе совместное осаждение часто называют соосаждением. Термин "соосаждение" в данном случае означает буквально одновременное выделение в осадок двух или более компонентов в таких условиях, когда каждый из них мог бы выделяться в осадок независимо от других, т.е. он является комбинацией двух слов: **со-** и **местное осаждение**. Следует отличать содержание этого термина от аналогичного, часто применяемого в технической литературе, особенно в радиохимии, и означающего увлечение в осадок компонента, находящегося в микроконцентрации (когда он не может образовать самостоятельной твердой фазы), формирующимся осадком другого компонента, находящимся в растворе в макроконцентрации [21].

При осуществлении совместного осаждения из растворов выбирают такой осадитель, который обеспечивает одновременное осаждение всех компонентов из раствора. При этом следует учитывать его доступность и стоимость, агрессивность и токсичность газообразных продуктов разложения, выделяющихся при удалении растворителя или при термообработке соосажденной массы, а также возможность их улавливания.

Описаны методы совместного осаждения различных малорастворимых солей: оксалатов [22], карбонатов [23–25] и других соединений. Однако наиболее разработанным и шире используемым приемом является совместное осаждение компонентов в виде гидроксидов. Это обусловлено тем, что многие элементы образуют практически нерастворимые или малорастворимые в водных растворах гидроксиды. Метод в технологическом отношении прост, требует применения недорогих и доступных реагентов, несложного типового оборудования, поэтому при получении твердых растворов на основе диоксида циркония и цирконатов он использовался многими исследователями [26–42].

Несмотря на относительную простоту химии этого процесса, он требует специальных исследований и выбора оптимальных условий для каждой конкретной системы. Примером такого исследования может служить работа [41], посвященная определению условий совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия.

На основании анализа маточных растворов при осуществлении осаждения прямым (введение осадителя в раствор солей) и обратным (введение раствора солей в осадитель) методами авторы получили данные, представленные в табл. 4.1. Из таблицы видно, что при прямом осаждении в осадок вначале выпадает гидроксид циркония, а затем гидроксид иттрия. Соответственно гидроксид иттрия растворяется раньше при обратном осаждении. Следовательно, если соосаждаемые компоненты имеют разницу в pH осаждения, то гомогенный продукт прямым осаждением получить невозможно.

Для системы $ZrO_2-Y_2O_3$ обратное осаждение можно осуществлять при конечном значении $pH > 8$ [41]. Для выбора оптимального значения pH авторы работы [41] построили диаграмму затрат, связанных с потерями компонентов при неполном осаждении и с расходом осадителя. Из этой диаграммы следует, что затраты минимальны при pH 8,5.

Согласно [43], наиболее однородный состав и свойства осадка гид-

Таблица 4.1. Содержание в маточном растворе ZrO_2 и Y_2O_3 (в % от массы соответствующего компонента во взятом на осаждение растворе солей)

Прямое осаждение			Обратное осаждение		
pH	ZrO_2	Y_2O_3	pH	ZrO_2	Y_2O_3
2,19	7,73	100,0	3,03	0,005	87,3
3,12	4,17	98,2	4,50	Нет	50,3
4,33	0,047	93,1	5,50	"	10,1
5,16	0,004	81,3	6,00	"	1,35
6,22	Нет	36,9	7,03	"	0,15
7,14	"	13,3	8,94	"	0,001
8,52	"	0,036			
2,04	"	0,029			
10,06	"	0,023			

оксидов можно получить, если осаждение вести при постоянном значении pH. На основании этого предложена [41, 42] технологическая схема получения твердых растворов в системе $ZrO_2-Y_2O_3$, включающая одно-временное введение ($2 \pm 0,5$) моль/л раствора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, содержащего необходимое количество YCl_3 , и концентрированного аммиака в 0,5-молярный аммиачно-хлоридный буферный раствор с pH 8,5. Скорость подачи раствора солей и осадителя подбирают такой, чтобы значение pH в реакторе на протяжении всего процесса осаждения составляло $8,5 \pm 0,1$.

После окончания осаждения осадок отфильтровывают, промывают и сушат. При последующем обжиге продукта кристаллический твердый раствор образуется при 440–480 °C, а его формирование заканчивается в процессе выдержки при 1200 °C или более высоких температурах. Технологическая схема может быть применена для получения твердых растворов в других системах $ZrO_2-M_2'O_3$ ($M' = Sc, Nd, Yb$) [42].

4.3. ПРИРОДА И СВОЙСТВА СООСАЖДЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Как уже было отмечено выше, цель химического смешивания – гомогенизация компонентов на молекулярном уровне. Однако нужно сразу подчеркнуть, что идеально молекулярное перемешивание может быть достигнуто только в газах. В растворах, обычно используемых для этой цели, вследствие взаимодействия молекул растворенных компонентов друг с другом и с молекулами растворителя, как правило, не существует отдельных ионов или молекул, а образуются более или менее сложные комплексы и ассоциаты. Например, при растворении солей циркония в воде протекают процессы гидролиза, комплексообразования и полимеризации. Все эти процессы приводят к тому, что микронеоднородность смесей зарождается еще в растворе.

В процессе осаждения эта микронеоднородность закрепляется и усиливается. Действительно, обычно проводят соосаждение гидроксидов, pH осаждения которых существенно различаются. Согласно Миронову и Однотопцеву [44], в этом случае образуются коллоидные частицы того гид-

роксида, рН осаждения которого ниже. Эти коллоидные частицы сначала захватывают лишь несколько процентов гидроксида с более высоким значением рН осаждения. Только при дальнейшем повышении рН происходит полное выпадение гидроксида с более высоким значением рН осаждения. Отсюда следует, что совместно осажденный гидрогель представляет собой скопление глобул, каждая из которых имеет радиально-неоднородное распределение вещества по составу: внутренняя часть преимущественно обогащена элементом с низким рН осаждения, а наружный слой — элементом с более высоким рН осаждения.

Однородность образующегося на этой стадии продукта сильно зависит от множества технологических факторов, определяющих в совокупности режим процесса осаждения (состав и концентрация используемых реагентов, порядок смешивания, интенсивность последнего, температура процесса, условия старения и многие другие). Отсюда колебания в свойствах гелей, полученных не только разными исследователями, но и нередко одним исследователем. Однако при всем этом безусловно, что степень гомогенизации соосажденных масс несравненно выше степени гомогенизации смеси, полученной механическим путем. Для соосажденных гидроксидов неприменимо правило аддитивности их свойств, следовательно, их нельзя рассматривать как механическую смесь.

Это последнее обстоятельство подчеркивается всеми исследователями, изучавшими свойства соосажденных гелей. Систематические исследования в этом плане выполнены Ермоленко, Чалым (его исследования суммированы в книге [51]), Свиридовым с соавт. [41–54] и другими исследователями [55, 56]. Из их работ следует, что в сравнении с механическими смесями для соосажденных гидроксидов характерны следующие особенности: 1) отсутствие проявления индивидуальных свойств одного или обоих компонентов; 2) устойчивость к адсорбционной дезактивации; 3) торможение кристаллизации при нагревании или "эффект взаимной защиты от кристаллизации" [57]; 4) снижение температуры взаимодействия при образовании бинарных или более сложных соединений; 5) снижение энергии активации твердофазных процессов. Все эти свойства обуславливаются не только высокой степенью перемешивания, но и взаимодействием компонентов, происходящим еще в растворе и на стадии осаждения.

Строение соосажденных гидроксидных гелей еще не освещено в литературе. Попытка структурно-химической трактовки их имеется лишь в работах [58, 59].

Если рассмотреть гидроксид циркония, то на стадии осаждения он представляет собой полимерные агрегаты различных размеров, в которых атомы циркония связаны в единую текстуру оловыми мостиками. Такое же строение имеют и другие гидроксиды металлов [60]. Естественно допустить, что при совместном осаждении образуются агрегаты-полимеры смешанного состава. В идеальном случае ионы различных металлов в таких агрегатах чередуются равномерно.

На рис. 4.1, а схематически показано строение "идеального" комплексного геля гидроксида олова и циркония, соосажденных в эквимолярном соотношении. Это полимер, в котором ионы олова и циркония чередуются равномерно и посредством оловых мостиков сплетены в единую текстуру. Хотя в реальном геле всегда будут зоны концентрационной неоднород-

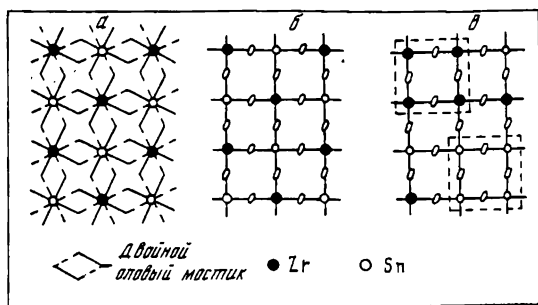


Рис. 4.1. Схематическое строение комплексного геля совместно осажженных в эквимолярном отношении гидроксидов циркония и олова

а — исходный гидрогель; *б* — после обезвоживания; *в* — после кристаллизации с образованием двух оксидных фаз

ности, обогащенные одним из компонентов, это принципиально не меняет строения его.

Очевидно, комплексный гель заполимеризован по всему объему диоловыми мостиками только в начальной стадии осаждения. Затем вследствие процессов старения в структуре появляются оксомостики, количество которых увеличивается при сушке и термической дегидратации. При достаточно полном протекании последней вещество уже представляет полимер, в котором ионы связаны оксомостиками (см. рис. 4.1, *б*). На этой стадии состояние вещества напоминает стеклообразное: беспорядочная сетка, в которой могут быть и зоны упорядоченности (кристаллиты).

Описанная модель объясняет все основные свойства соосажденных гелей и термическое их поведение. Она не противоречит и взглядам некоторых авторов, считающих, что соосажденный гель следует рассматривать как твердый раствор, не подчиняющийся правилам изоморфизма [45, 61, 62]. Действительно, соосажденный гель, в котором один компонент более или менее равномерно распределен в другом, формально можно рассматривать как твердый раствор. Гидроксиды сосаждаются в любых соотношениях, что на первый взгляд приводит к выводу об аномальности такого рода твердых растворов, лежащих за пределами правил изоморфизма. Однако некоторые данные с этих позиций трудно объяснить.

Иногда в соосажденном геле можно выделить гидроксид-основу и растворимый гидроксид. Например, в работе [63] установлено, что гидроксид хрома при соосаждении растворяется в гидроксиде циркония. При исследовании совместно осажженных гидроксидов олова и никеля [62] установлено, что образцы с содержанием от 0 до 70 мол. % $\text{Ni}(\text{OH})_2$ термографически ведут себя как гидроксид олова с повышенной точкой перехода из аморфного состояния в кристаллическое. Очевидно, при детальном исследовании и в других системах можно выделить растворяющийся и растворяющийся компоненты. Более того, хотя состав поликомпонентного осадка можно изменять в любых пределах, твердые растворы одного гидроксида в другом имеют ограниченную растворимость. В работе [56] это убедительно показано на примере системы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — гидроксид циркония. В приведенном выше примере системы $\text{Sn}(\text{OH})_4$ — $\text{Ni}(\text{OH})_2$ раствори-

мость второго компонента в первом близка к 70%. По-видимому, ограниченность растворимости одного гидроксида в другом могла бы быть обнаружена и во многих других гидроксидных системах, если бы были известны подходящие методы фазового химического анализа гидроксидов.

Приведенные факты указывают на то, что об аномальности подобных твердых растворов нужно говорить с осторожностью, поскольку им приписывают некоторые черты и обычных твердых растворов. Главная особенность твердых растворов такого рода — это несоблюдение изоструктурности исходных компонентов, однако размерные и другие факторы и в нормальных твердых растворах являются второстепенными, зависящими от природы химической связи [64].

Таким образом, гель совместно осажденных гидроксидов можно представить как твердый раствор-полимер, в котором атомы компонента-основы и растворенного компонента связаны друг с другом посредством оловых или оксомости-ков в единую неупорядоченную текстуру, в общем случае содержащую области концентрационной неоднородности.

4.4. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Естественно, что процессы структурных превращений в соосажденных гидроксидных гелях заторможены. Например, для того чтобы в соосажденном геле гидроксида циркония и кремнекислоты диоксид циркония выделился в самостоятельную фазу, должно произойти расслоение геля с образованием зон, концентрационно обогащенных цирконием (см. рис. 4.1, в).

Поскольку ионы циркония связаны с ионами олова и рассредоточены последними, то кристаллизация может произойти только тогда, когда энергия теплового движения становится достаточной для разрыва оксосвязей и деформаций каркаса. Это сдвигает точку кристаллизации в области более высоких температур. Чем больше разбавлены атомы кристаллизующегося компонента атомами другого компонента, инертного в данном процессе, тем больше смещение точки кристаллизации в область более высоких температур, ибо в этом случае для образования кристаллического зародыша достаточных размеров ионам необходимо преодолеть большее состояние.

Для подтверждения изложенного на примере системы $Zr(OH)_4 - H_2SiO_3$ мы провели следующие эксперименты. В одном опыте гидроксид циркония и кремнекислоту соосаждали в эквимольном соотношении, в другом эти же компоненты, осажденные в отдельных сосудах, смешивали в том же соотношении вместе с маточными растворами, в третьем опыте приготовили смесь того же состава тонкорастертых гелей, предварительно высушенных при $110^\circ C$. Кривые ДТА образцов представлены на рис. 4.2. Кристаллизация диоксида циркония в соосажденном геле происходит в одну стадию при $840-860^\circ C$, тогда как во втором образце этот процесс протекает при более низкой температуре и в две стадии.

Очевидно, при смешивании предварительно осажденных компонентов связь между цирконием и кремнием посредством оловых или оксомости-ков могла возникнуть только на границах агрегатов, образовавшихся до объединения суспензий. Естественно, что в этом случае кристаллизация

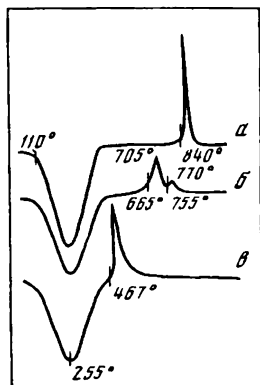


Рис. 4.2. Кривые ДТА эквимольных смесей гидроксида циркония и кремнекислоты, полученных совместным осаждением из раствора (а), смешиванием свежесоаженных по отдельности гидроксидов вместе с маточными растворами (б) и смешиванием сухих осадков (в)

происходит раньше. В первую очередь она идет внутри крупных агрегатов гидроксида циркония, в которых количество атомов циркония достаточно для образования зародышей кристаллической структуры ZrO_2 , а затем кристаллизуется оставшаяся часть циркония, содержащаяся в виде более мелких агрегатов. В механической смеси сухих гелей кристаллизация происходит при 467°C , задержка процесса в этом

случае незначительна. Близкую трактовку характера термического поведения в зависимости от степени гомогенности соосаженных гидроксидов алюминия и железа привели авторы работы [65].

Представленная модель строения соосаженных гелей и приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что температура кристаллизации соосаженного геля может служить критерием его концентрационной однородности. В высокоомогенных гелях температура кристаллизации будет наибольшей; с повышением степени неоднородности температура кристаллизации будет уменьшаться с одновременным усилением тенденции к многостадийности процесса.

После полной термической дегидратации подобного комплексного геля образуется неупорядоченный твердый раствор-полимер, в котором атомы элементов связаны только оксомостиками. При дальнейшем повышении температуры происходит его распад с образованием более стабильных фаз, состав которых зависит от химических свойств компонентов и их соотношения.

Независимо от того, как приготовлена смесь, химическим или механическим смешиванием, при нагревании система в конечном счете придет к равновесию, однако пути подхода к нему будут различны. В случае механической смеси подход к равновесию будет осуществляться от состояния с неравномерным распределением компонентов к состоянию с более равномерным их распределением, в случае соосаженной смеси, наоборот, от состояния с более равномерным распределением к состоянию с меньшей степенью гомогенности (за исключением случаев образования соединений, когда в стехиометрической смеси гомогенность существенно не изменяется или даже повышается). Отсюда и вытекают особенности в их термическом поведении: в механической смеси исключено образование метастабильных фаз, возможно лишь образование промежуточных соединений, обусловленное большим градиентом концентраций в двух соприкасающихся частицах в начальной стадии процесса, тогда как в соосаженной смеси возможно образование метастабильных фаз, отвечающих данной степени гомогенизации, т.е. в этом случае приложимо правило ступеней Оствальда (см. [66]). Например, если образуется твердый раствор (а не соединение), то — с повышенной растворимостью (при достаточном содержании

растворяющегося компонента), которая термодинамически характерна для более высоких температур. При дальнейшем нагревании может произойти распад твердого раствора, а при более высоких температурах снова его образование.

Разумеется, всегда следует иметь в виду и различия кинетического характера. В химически приготовленных смесях высокая степень гомогенизации резко снижает роль диффузионных процессов, особенно в случае образования соединений из стехиометрической смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bleier A.* The science of the interaction of colloidal particles and ceramics processing // Emergent Process. Meth. Higg-Technol. Geram. Proc. Conf., Raleigh (N.C.), 8–10 Nov., 1982. N.Y.; L., 1984. P. 71–81.
2. *Bayer G.* Neue Entwicklungen bei Oxidwerkstoffen // Schweiz. techn. Ztschr. 1972. Bd. 69, N 18. S. 341–357.
3. *Рутман В.С., Торопов Ю.С., Полежаев Ю.М.* и др. Направления развития химии и технологии высокоогнеупорных материалов // Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981. С. 27–38.
4. *Роженко С.П.* Фазовые превращения в многокомпонентной системе гидроксидов металлов // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39, № 10. С. 1074–1076.
5. *Саркисов Э.С., Бердников В.Р., Кожанов Ю.М., Головина Г.П.* Исследование взаимодействия гидроокисей неодима и титана // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4, № 5. С. 787–790.
6. *Лимарь Т.Ф., Андреева В.И., Кисель Н.Г.* О взаимодействии гидроокиси свинца с гидроокисью циркония при нагревании // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12, № 6. С. 1434–1437.
7. *Лимарь Т.Ф., Савоськина А.И.* Образование цирконата бария из совместно осажденных BaCO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ // Там же. 1970. Т. 15, № 10. С. 2622–2626.
8. *Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Галкин Ю.М., Матвейчук Г.С.* Влияние степени гомогенизации компонентов на процесс образования твердого раствора CaO в ZrO_2 // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199, № 6. С. 1367–1369.
9. *Рубинчик Я.С., Прокудина С.А., Павлюченко М.М.* Образование хромата самария термическим разложением совместно осажденных гидроокисей самария и хрома // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1972, № 3. С. 17–20.
10. *Глумов М.В., Неуймин А.Д., Пальгусев С.Ф., Стрекаловский В.Н.* Влияние крупности частиц, атмосферы и добавок Fe_2O_3 на процесс стабилизации ZrO_2 окисью иттрия // Тр. Ин-та электрохимии УФАИ СССР. 1969. Вып. 12. С. 130–134.
11. *Тимофеева Н.И., Крайнова З.И., Сахович В.Н.* Изучение взаимодействия окислов РЗЭ и элементов IV группы периодической системы // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 10. С. 1756–1758.
12. *Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Галкин Ю.М., Матвейчук Г.С.* Совершенствование технологии циркониевых изделий // Тр. Вост. ин-та огнеупоров. 1972. Вып. 13. С. 87–105.
13. *Dietrich G., Schafer W.* A preparation technique of thin film $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ solid electrolytes on porous support structures, for high temperature electrolysis application // Hydrogen Energy Progr. IV: Proc. World Hydrogen Energy Conf. 4th, Pasadens (Cal.), 13–17 June, 1982. Oxford etc., 1982. Vol. 1. P. 419–425.
14. *Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В.* Синтез и исследование свойств сложных окислов редкоземельных элементов и циркония // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 2. С. 406–408.
15. Pat. 3303033 (US). Refractory products / L.D. la Grange, W.A. Steele. Заявл. 16.07.62; Опубл. 7.02.67. НКИ 106–57.
16. Pat. 3514252 (US). Process for the preparation of stabilized zirconia powders / N. Levy, M. Vanik. Заявл. 7.07.67; Опубл. 26.05.70 МКИ C22в 59/00, C01д 25/02.
17. А.С. 385923 (СССР). Способ получения кубической стабилизированной двуокиси циркония / А.И. Апраксин, Л.М. Зайцев, В.М. Ключаров и др. № 170378/23–26. Заявл. 23.09.71; Опубл. в Б.И. 1973. № 26. МКИ C01д 25/02.

18. *Takagi H., Hishiyama G., Nakano M., Matsumoto H.* Untersuchung der Stabilisierung von ZrO_2 durch CaO und MgO // *Ber. Dt. keram. Ges.* 1973. Bd. 50, N 12. S. 365–368.
19. *Леонов А.И., Садикова Н.С., Трусова Е.М.* Явление поверхностной стабилизации и свойства твердых растворов на основе ZrO_2 // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1974. Т. 10, № 1. С. 62–64.
20. *Третьяков Ю.Д.* Принципы создания новых твердофазных материалов // Там же. 1985. Т. 21, № 5. С. 693–701.
21. *Мелихов И.В., Бердоносков С.С.* О классификации явлений соосаждения // *Радиохимия.* 1974. Т. 16, № 1. С. 3–13.
22. *Dambe R. V.* Lead zirconate by coprecipitation // *Phys. status solidi.* 1967. Vol. 22, N 1. P. k63–k65.
23. *Лимарь Т.Ф., Савоськина А.И., Шепеленко Л.А.* К вопросу получения цирконата бария методом совместного осаждения // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1965. Т. 1, № 3. С. 383–387.
24. *Майдукова Т.П., Волошина Л.С., Кисель Н.Г., Серая Л.Я.* Изучение процесса старения при получении титаната кальция совместным осаждением // Там же. 1974. Т. 10, № 2. С. 375–376.
25. А.С. 327793 (СССР). Способ приготовления смешанных растворов хлоридов Ti и Zr / Т.Ф. Лимарь, А.И. Артюшенко, Е.М. Азарова и др. № 1467735/23–26. Заявл. 28.07.70; Опубл. в Б.И. 1973. № 13, МКИ C01D 23/00.
26. *Stocker J., Moser M., Collongues R.* Preparation et structure de quelques composés formés par la zircone avec des oxydes de métaux trivalents ou tétravalents // *Chimie des hautes températures.* 1959. P. 39–48.
27. *Stocker H., Collongues R.* Sur la préparation de solutions solides cubiques de la zircone // *C.r. Acad. sci.* 1977. Vol. 245, N 6. P. 695–697.
28. *Lefevre J., Collongues R., Perez y Jorba M.* Sur l'existence d'une transition continue de la structure quadratique à la structure cubique dans les systèmes zircone–oxyde de terre rare // *Ibid.* 1959. Vol. 249, N 22. P. 2329–2331.
29. *Stocker J., Collongues R., Moser M.* Sur la stabilisation de la zircone cubique // *Silicat. ind.* 1958. Vol. 23, N 2. P. 67–71.
30. *Therasse M., Montel G.* Sur la solubilité de la magnésie dans la zircone cubique métastable obtenue à basse température // *C.r. Acad. sci. C.* 1969. Vol. 268, N 6. P. 495–497.
31. *Lefevre J.* Contribution à l'étude de différentes modifications structurales des phases de type fluorine dans les systèmes à base de zircone ou d'oxyde de hafnium // *Ann. chim. (France).* 1963. Vol. 8, N 1/2. P. 117–149.
32. *Collongues R., Perez y Jorba M., Lefevre J.* Sur les diagrammes d'équilibre des systèmes zircone–oxyde de terres rares // *Bull. Soc. chim. France.* 1961. N 1. P. 70–74.
33. *Сазонова М.В., Давтян И.А., Глушкова В.Б.* Изучение системы $Nd_2O_3-ZrO_2$ и влияние метода приготовления на свойства получаемого продукта // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* 1965. Т. 1, № 11. С. 1965–1977.
34. *Фань Фу-кан, Кузнецов А.К., Келер Э.К.* Цирконаты редкоземельных элементов и их физико-химические свойства // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1964. № 7. С. 1151–1157.
35. *Глушкова В.Б., Сазонова Л.В.* Влияние добавок редкоземельных окислов на полиморфизм двуокиси циркония // *Химия, высокотемпературных материалов.* Л.: Химия, 1967. С. 83–90.
36. *Поляшов И.М., Гришин И.А.* Стабилизация двуокиси циркония редкоземельными элементами // *Тр. Горьк. политехн. ин-та.* 1972. Т. 28, № 13. С. 43–44.
37. *Deleville M.* La stabilisation de la zircone par des oxydes de terres rares // *Ind. céram.* 1973. N 659. P. 117–120.
38. *Пальгужев С.Ф., Фомина Л.Н., Стрекаловский В.Н.* Терморентгенографическое изучение взаимодействия двуокиси циркония и окиси лантана в области существования $La_2Zr_2O_7$ // *Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР.* 1979. Вып. 19. С. 120–127.
39. *Лукин Е.С., Оппен Д.* Спекание керамики из ZrO_2 , полученной методом соосаждения со стабилизаторами // *Огнеупоры.* 1976. № 6. С. 49–52.
40. *Wu S., Brook R.J.* Sintering additives for zirconia ceramics // *Trans. and J. Brit. Ceram. Soc.* 1983. Vol. 82, N 6. P. 200–205.
41. *Полежаев Ю.М., Барбина Т.М., Рутман Д.С., Торопов Ю.С.* Определение условий

- совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия // Огнеупоры. 1984. № 7. С. 25–27.
42. Полежаев Ю.М., Алямовская И.С., Марина Н.В. и др. Технология твердых растворов в системах $ZrO_2 - Lp_2O_3$ с применением совместного осаждения компонентов в виде гидроксидов // Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по химии твердого тела. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. Ч. 1. С. 125.
 43. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.
 44. Миронов Н.Н., Односевцев А.И. Взаимное влияние гидроокисей при фракционном осаждении их из раствора // Журн. общ. химии. 1956. Т. 26, № 4. С. 960–964.
 45. Ермоленко Н.Ф., Каратеева Т.П. Исследование зависимости структуры и сорбционных свойств системы гидроксидов $Mg(OH)_2 - 2Fe(OH)_3$ от условий приготовления // Докл. АН БССР. 1965. Т. 9, № 10. С. 668–670.
 46. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Структура и сорбционные свойства гидроокисей и окисей металлов // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1966. № 1. С. 21–38.
 47. Ермоленко Н.Ф., Попкович Г.А. Пористая структура и сорбционные свойства соосажденных гелей кремневой кислоты и гидроокиси хрома // Там же. № 3. С. 102–106.
 48. Ермоленко Н.Ф., Корунная Г.Г. Исследование структуры и сорбционных свойств совместно осажденных гидроокисей титана и алюминия в зависимости от их состава и термической обработки // Там же. 1968. № 5. С. 95–100.
 49. Ермоленко З.Ф., Мицуев Г.П. Адсорбционные свойства окисных хромциркониевых катализаторов // Там же. 1971. № 1. С. 5–8.
 50. Яцвская М.И., Ермоленко Н.Ф., Павлюкевич Л.А. Влияние термообработки на сорбционные и каталитические свойства титаносиликагеля // Там же. 1972. № 5. С. 17–23.
 51. Чалый В.П. Гидроокиси металлов // Киев: Наук. думка, 1972. 220 с.
 52. Свиридов В.В., Адамович Т.П. О структурных превращениях совместно осажденных гидроокисей Cu и $Fe(III)$ в водной среде // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1968. Т. 4, № 12. С. 2217–2219.
 53. Свиридов В.В., Попкович Г.А., Адамович Т.П. Медь-силикагели и их структурные превращения при нагревании // Журн. прикл. химии. 1972. Т. 45, № 12. С. 2738–2740.
 54. Свиридов В.В., Тарайковская Г.И., Попкович Г.А. Сорбционные свойства совместно осажденных гидроокисей $Ni(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ // Коллоид. журн. 1973. Т. 35, № 3. С. 476–479.
 55. Попкович Г.А., Фрунтова Н.А. Сорбционные свойства и структура соосажденных гелей кремниевой кислоты и гидроокиси магния // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1966. № 2. С. 61–65.
 56. Сахаров В.В., Федосов А.П., Коровин С.С., Апраксин И.А. Об образовании твердых растворов гидроокиси кальция в аморфной гидроокиси циркония // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19, № 1. С. 13–16.
 57. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д., Ермоленко Е.Н. Влияние соосаждения гелей на структуру и сорбционные свойства получаемых из них окисных катализаторов // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1968. № 1. С. 5–9.
 58. Калинина А.М. Термические превращения алюмосиликатных гелей // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8, № 7. С. 1678–1687.
 59. Калинина А.М., Филипович В.Н. О природе термических превращений каолинита и алюмосиликатных гелей // Силикаты и окислы в химии высоких температур. М.: Наука, 1963. С. 81–94.
 60. Химия координационных соединений / Пер. с англ.; под ред. Дж. Бейлара, Д. Буша. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 695 с.
 61. Чалый В.П. Образование ферритов при старении гидроокисей металлов // Укр. хим. журн. 1959. Т. 25, № 3. С. 285–287.
 62. Свиридов В.В., Улазова А.Р., Васильева Г.И. Исследование адсорбционных свойств совместно осажденных гидроокисей никеля (II) и олова (IV) и продуктов их термической обработки // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16, № 1. С. 59–61.
 63. Свиридов В.В., Лесникович А.И. О состоянии хрома, соосажденного с гидроокисью циркония // Вестн. Белорус. ун-та. 1970. Сер. 2, № 3. С. 27–30.
 64. Угай Я.А., Маршкова Т.А., Гончаров Е.Г. О влиянии характера химической связи

- на растворимость неорганических веществ в твердом состоянии // Журн. неорган. химии, 1963, Т. 8, № 1, С. 177–185.
65. Номура Т., Ямагути Т., Коно Х. Термическое разложение соосажденных гидрооксидов железа и алюминия // Нихон кагаку кайси, [Журн. яп. хим. о-ва "Химия и химическая индустрия"], 1976, № 8, С. 1177–1180.
66. Мейер К. Физико-химическая кристаллография: Пер. с нем. М.: Металлургия, 1972. 480 с.

Глава 5

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

5.1. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЛЕЙ ЦИРКОНИЯ

При термическом разложении солей циркония часто образуются полиморфные модификации диоксида циркония, существующие в термодинамически несвойственном им интервале температур. Такие кристаллические формы диоксида циркония получили название низкотемпературных или метастабильных модификаций этого оксида.

Еще Руфф и Эберт [1] сообщили о существовании метастабильного тетрагонального β' - ZrO_2 , полученного ими нагреванием солей циркония при температуре ниже 600 °С. Данные этих авторов позднее были подтверждены другими исследователями. Например, при термическом разложении $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в области температур около 450 °С кристаллизуется β' - ZrO_2 [2–10], который при дальнейшем повышении температуры в интервалах 650–750 [5] и 500–700 °С [8, 9] превращается в стабильный α - ZrO_2 . Согласно [2], нагревание промежуточного продукта разложения $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при 200 °С в печи дифрактометра приводит к появлению при 400 °С β' - ZrO_2 , который с 800 °С начинает превращаться в α - ZrO_2 . Авторы работы [11] указывают, что полученный после прокаливании $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при 345 °С диоксид циркония имеет тетрагональную структуру, тогда как при 470–480 °С кристаллизуется α - ZrO_2 .

В соответствии с этим находятся данные работ [12, 13]. Более того, на основании сходства ИК-спектров α - ZrO_2 и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ авторы работы [13] полагают, что в структуре последнего Zr^{4+} -ион имеет также семерную координацию, как и в структуре α - ZrO_2 . Отсюда можно заключить, что образование α - ZrO_2 при термолизе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ наиболее энергетически выгодно, так как не сопровождается изменением координационного числа.

Однако, как показано авторами работ [7, 14], термическое разложение $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ протекает через ряд промежуточных стадий, поэтому прямая связь структур исходного вещества и конечного продукта разложения может быть утрачена. Другие авторы [11, 15, 16] дают упрощенную схему термического разложения этого соединения. Согласно [17], состав продуктов разложения зависит и от влажности воздуха, в котором происходит реакция.

При разложении безводного $ZrCl_4$ на воздухе за счет присоединения вла-

ги из атмосферы протекает ряд промежуточных реакций, но при нагреве до 750 °С в составе продукта разложения остается только β' -ZrO₂ [18].

Термическое разложение сульфатов циркония также сопровождается образованием метастабильных модификаций ZrO₂. По данным [19], при разложении Zr(SO₄)₂·4H₂O происходит образование в качестве промежуточного продукта Zr(SO₄)₂, который выше 650 °С разлагается с выделением метастабильного кубического γ' -ZrO₂, переходящего при 800 °С в α -форму. Авторы работы [20] выявили более сложный механизм разложения Zr(SO₄)₂·4H₂O, однако они не отмечают образования метастабильных форм ZrO₂. В работе [21] установлено, что при термической обработке основного сульфата циркония при 600 °С появляется β' -ZrO₂, который в интервале 800–1080 °С лишь частично переходит в α -форму, а при 1150 °С образец содержит только β' -форму.

Спицын, Комиссарова и Владимирова [22] показали, что при термическом распаде вольфрамата циркония в интервале температур 700–740 °С образуется γ' -ZrO₂, который при 740–800 °С превращается в α -форму.

В связи с противоречивостью литературных данных были проведены дополнительные исследования по фазообразованию при термическом разложении ZrOCl₂·8H₂O и Zr(SO₄)₂·4H₂O. Для этой цели использовали рентгеновский дифрактометр УРС-50ИМ при обычных и высокотемпературных съемках рентгенограмм. Количественное определение содержания полиморфных модификаций вели по способу, предложенному в [23].

Оксихлорид циркония марки ХЧ в виде порошка выдерживали при температурах 400 °С 3 ч и 500 °С 2 и 19 ч, съемку рентгенограмм производили при комнатной температуре. Содержание α -ZrO₂ в продуктах обжига было найдено равным соответственно 68,84 и 100%.

В другом опыте предварительно выдержанный при 300 °С 2 ч (для удаления основной массы летучих) ZrOCl₂·8H₂O прессовали в таблетку под давлением 1600 кГ/см² и нагревали в камере дифрактометра до 535 °С. При этой температуре на рентгенограмме регистрировался только β' -ZrO₂; после охлаждения до комнатной температуры рентгенограмма не изменилась. В результате растирания таблетки в образце появилось 20% α -фазы. В параллельном опыте таблетку выдерживали при комнатной температуре 24 сут, в результате этого в ней появилось 10% α -ZrO₂. После растирания таблетки в течение 3 мин содержание α -фазы увеличилось до 43%, а при увеличении времени растирания до 0,5 ч соответствующее значение стало равным 70%.

Для оценки влияния брикетирования был поставлен еще один опыт. Таблетки, спрессованные под давлением 1000 и 4800 кГ/см², нагревали до 510 °С в печи дифрактометра. В обоих случаях на рентгенограммах регистрировался только β' -ZrO₂. После охлаждения рентгенограммы не изменились, а в результате растирания таблетки в течение 3 мин содержание α -фазы в образцах стало равным соответственно 34 и 38%.

Аналогичным образом исследовано фазообразование при разложении Zr(SO₄)₂·4H₂O. Исходное соединение (полученное из ZrOCl₂·8H₂O (ХЧ) и H₂SO₄ (ХЧ) по методике, предложенной в [24]) предварительно выдерживали 1 ч при 300 °С для удаления воды. Порошок прессовали в таблетку под давлением 1000 кГ/см² и нагревали в камере дифракто-

метра со скоростью 16 град/мин до 734 °С. Линия β' -фазы появилась при 650 °С, и при 734 °С регистрировалась отчетливая рентгенограмма тетрагонального ZrO_2 . При последующем охлаждении до комнатной температуры (время охлаждения составляло 2 ч) 30% β' - ZrO_2 превратилось в α - ZrO_2 , а после растирания таблетки содержание α -фазы возросло до 89%. В параллельном опыте образец, нагретый до 710 °С, хранили при комнатной температуре 20 сут. За это время содержание α - ZrO_2 в нем увеличилось с 22 до 29%.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при термоллизе $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ образуется β' - ZrO_2 , который затем превращается в α -форму. Степень этого превращения зависит не только от температуры прогрева, но и от предварительного брикетирования массы (прессование затормаживает $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращение). Вместе с тем полученные данные показывают, что $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращение протекает в образцах даже при комнатной температуре. Особенно сильное воздействие на это превращение оказывает механическое измельчение охлажденных образцов.

Все это позволяет заключить, что при исследовании метастабильных форм ZrO_2 нужно учитывать условия опытов. Например, съемка рентгенограмм охлажденных образцов не дает достоверной информации о фазовом состоянии образца при высокой температуре, так как превращение метастабильных форм в α -модификацию может протекать при охлаждении, а также в результате выдержки образца при комнатной температуре. Обычно же температурные опыты и рентгенографирование продуктов разделены временными интервалами, которые не учитываются авторами. Если добавить к тому же еще влияние физического состояния образца (порошок, брикет), то неудивительно расхождение литературных данных о температурных интервалах существования β' -фазы как продукта термолиза солей циркония. Нагревание порошкообразных образцов, длительная выдержка их после охлаждения и явились, по-видимому, причиной тому, что авторы ряда работ не обнаружили β' - ZrO_2 при термоллизе оксихлорида и дисульфата циркония. Возможно, по этой же причине метастабильные модификации ZrO_2 не были обнаружены и при термическом разложении оксинитратов и нитратов циркония в работах [17, 25–27] (в отличие от данных [7–9]).

Наряду с неорганическими соединениями к настоящему времени синтезировано довольно большое число органических производных циркония и гафния [28]. Однако характеристика кристаллических модификаций ZrO_2 , образующихся при термоллизе органических соединений циркония, дана в немногих работах. Маздиясни, Линч и Смит [29], а также Карпачев с соавт. [30] исследовали фазообразование в ультратонких порошках ZrO_2 — продуктах разложения алкоколятов, полученных по методу, описанному в работе [31]. Они установили, что температурный интервал существования метастабильных форм ZrO_2 зависит от размеров частиц. Порошок, образовавшийся при разложении алкоксидов, был рентгеноаморфным, но электронная дифракция показала восемь сильных линий кубического ZrO_2 . В порошке со средним размером частиц 50 Å превращение $\gamma' \rightarrow \beta'$ происходило в интервале температур 300–305 °С, а превращение $\beta' \rightarrow \alpha$ — в интервале 305–400 °С, тогда как в порошке со сред-

ним размером частиц 80–100 Å первое превращение происходило в интервале 250–270 °С.

Авторы работ [7, 8] исследовали разложение оксалата, ацетата и миндаля циркония. Они установили, что в начальной стадии кристаллизации из ацетата циркония образуются β' - и α -формы ZrO_2 , а при разложении оксалата и миндаля — β' + аморфная фаза. Авторы отмечают, что присутствие углерода (в результате неполного разложения исходных продуктов) заметно тормозило рост кристаллов и переход тетрагональной структуры в моноклинную.

Авторы работы [32] нашли, что при разложении ацетилацетоната циркония образуется аморфная фаза, которая выше 450 °С кристаллизуется в γ' -форму, устойчивую до 900 °С. Они также считают, что стабилизация γ' - ZrO_2 происходит за счет заполнения остатками углеродных цепей полостей в кубической структуре.

Мы также исследовали термическое разложение миндаля циркония. При высокотемпературном рентгеновском анализе в политермическом режиме (16 град/мин) было установлено, что до 260 °С сохраняется исходная кристаллическая структура, в интервале 260–280 °С происходит разложение вещества и до 600 °С продукт остается рентгеноаморфным. В интервале 600–750 °С регистрируется β' - ZrO_2 и далее до 1190 °С — смесь β' - и α -форм с преобладанием первой. Выше 1150 °С начинается $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение, и при 1190 °С обнаруживается только β -фаза. При изотермических выдержках фазовые изменения отмечаются при более низких температурах. Так, после выдержки при 200 °С 3 ч продукт становился рентгеноаморфным, а после нагревания при 380 °С в течение 40 мин на рентгенограмме уже регистрировались линии β' -фазы; при увеличении выдержки до 47 ч при этой же температуре размеры кристаллитов увеличивались с 44 до 51 Å, а β' -фаза по-прежнему была единственной на рентгенограмме.

Таким образом, при разложении органических производных также наблюдается образование метастабильных модификаций диоксида циркония, причем по сравнению с неорганическими солями метастабильные формы проявляют большую устойчивость.

5.2. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ОКСИДНЫХ ПЛЕНКАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛА

Коробков и Игнатов [33] исследовали фазовые превращения в пленках толщиной 400–600 Å, полученных окислением циркониевой фольги. Они нашли, что после полного окисления фольги при 300 °С образуется γ' - ZrO_2 , линии которого на электронограмме довольно размыты. При нагревании от 300 до 600 °С линии становятся более резкими, однако структура сохраняется прежней, а начиная с 650 °С обнаруживается раздвоение колец, свидетельствующее о формировании тетрагональной структуры. В интервале от 750 до 800 °С на электронограмме наряду с линиями β' - ZrO_2 появляются линии α - ZrO_2 . При 1100 °С остается только последняя фаза. Авторы исследовали также термическое поведение тонкой пленки кубического ZrO_2 в различных газовых средах (вакуум, кислород, воздух). Во всех случаях наблюдались аналогичные описанным выше фазовые превращения в одних и тех же интервалах температур.

Процессы окисления и свойства оксидных слоев на компактном цирконии и его сплавах рассмотрены в ряде работ [34–37]. Часть исследователей в соответствии с представленными выше данными находят, что в начальный период окисления в тонких оксидных пленках существуют γ' - или β' -модификации, которые по мере утолщения пленки превращаются в моноклинную. Существует мнение, что одна из метастабильных модификаций постоянно присутствует на границе раздела металл–оксид наряду с моноклинной модификацией, находящейся вблизи поверхности оксидного слоя [38]. Другие исследователи считают, что в процессе окисления циркония и на самой ранней стадии, и при длительном окислении образуется только α -ZrO₂ [39–42]. Войтехова и Иванов [43] при окислении циркония в парах воды обнаружили новую фазу, которую они отнесли к псевдоромбической структуре, родственной α -ZrO₂. Они считают, что эта структура является одной из полиморфных форм ZrO₂, существование которой объясняется наличием высоких напряжений, возникающих в оксидной пленке при ее росте.

Принципиально другое объяснение природы кубической формы, образующейся при окислении тонких металлических пленок гафния, дано в работе [44], авторы которой нашли, что в данном случае состав кубической фазы отвечает формуле Hf₂O и имеет структуру куприта. По их мнению, аналогично должен протекать и процесс окисления циркония. Объяснение различия трактовок процесса фазообразования в окисных пленках дано также в работе [45], автор которой показал, что механизм существенно изменяется в зависимости от компактности окисляемого металла и размера его зерна.

Вместе с тем ввиду склонности метастабильных модификаций при охлаждении переходить в стабильные исследование оксидных образцов после их охлаждения, а также длительная выдержка перед исследованием могут исказить действительную картину, имеющую место в нагретом состоянии, и привести к ошибочному выводу об отсутствии метастабильных форм в процессе окисления. Образование метастабильных форм при окислении металлического циркония является таким же типичным явлением, как и возникновение их при термолитизе солей.

Метастабильные формы отмечены также при окислении нитридов [46], оксикаридов [47] и карбидов [48] циркония.

5.3. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТОНКИХ НАПЫЛЕННЫХ ОКСИДНЫХ СЛОЯХ

Фазовые превращения в тонких оксидных пленках также обычно сопровождаются образованием метастабильных структур. Получение и свойства пленок из ZrO₂ и HfO₂ описаны в ряде работ и патентов [49–52]. По данным Эль-Чанчауэри, Руденко и Ибрагима [49], в квазиморфных пленках ZrO₂ при отжиге в вакууме до 600 °C стабилизируется кубическая структура, отжиг от 600 до 900 °C превращает ее в тетрагональную, которая выше 900 °C переходит в моноклинную. Температуры появления моноклинной и исчезновения тетрагональной фаз на воздухе на 200° ниже, чем в вакууме. Эти данные подтверждены в работе [52], авторы которой нашли, что образование кристаллической структуры в пленках

ZrO_2 при нагреве протекает в интервале 520–540 °C (при времени нагрева 5 мин) или в интервале 450–470 °C (при времени нагрева 30 мин). Структура, закристаллизованных пленок характеризуется кубической симметрией с примесью α -формы, образующейся при повышенной температуре./

Иванова, Игнатов и Лазарев [51] наблюдали кристаллизацию $\gamma\text{-ZrO}_2$ в двухслойных пленках системы $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$. Эти авторы считают, что так называемый низкотемпературный кубический ZrO_2 можно считать таковым лишь условно, так как всякий раз, когда удавалось получить электронограммы с хорошо разрешенными линиями, можно было легко заметить расщепление линий с индексами 002, 220, 113, 400 и др., что свидетельствовало о тетрагональности структуры.

Частицу с очень малым размером можно считать частью пленки. Поэтому в таких частицах также следует ожидать проявления метастабильных структур. Способ получения кубического диоксида циркония описан в патенте [53], согласно которому смесь H_2O и ZrCl_4 нагревают до 1200–1800 °C в течение 0,001–0,050 с и охлаждают до 200 °C в течение 1 с. Образовавшиеся частицы ZrO_2 размером 20–200 нм имеют кубическую структуру. Частицы размером 0,04 мкм, полученные путем испарения и сублимации диоксида циркония, в структурном отношении представляли смесь β' - и α -фаз поровну [54].

5.4. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Гидроксид циркония образуется в результате глубоко идущего гидролиза солей циркония либо при действии на водные растворы этих солей реагентов, являющихся донорами гидроксильных групп.

По мнению Зайцева [55], существуют три формы гидроксида циркония, различающиеся количеством OH -групп, приходящихся на 1 атом циркония, и соответствующие формулам $\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}$, $\text{Zr}_4\text{O}_2(\text{OH})_{12}$ и $\text{Zr}_4\text{O}_4(\text{OH})_8$.

Вследствие присущего гидроксидам свойства старения [56] состав их постепенно изменяется. Процесс старения очень сложен, в ходе его протекает ряд последовательных и параллельных стадий, которые можно сгруппировать по их сущности как относящиеся к физическому, либо к химическому старению [57]. К радикальным изменениям приводит хемостарение, причина которого у гидроксидов заложена в неустойчивости диоловых мостиков, самопроизвольно превращающихся в оксо-мостики путем отщепления воды. Процесс хемостарения протекает уже при осаждении [57–59], о чем свидетельствует зависимость состава и свойств гидроксида циркония от условий его приготовления [60–64], а при взаимодействии с твердыми солями циркония можно сразу получить его малогидратированный [65, 66] гидроксид. Влияние условий осаждения на состав гидроксида циркония, механизм его старения и влияние различных факторов на этот процесс описаны в ряде работ [60, 64, 67–70].

Протекающие при осаждении и последующем старении процессы полимеризации и конденсации обуславливают непостоянство содержания в гидроксиде циркония гидроксильной и координированной воды, след-

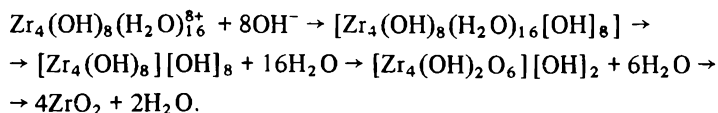
ствие чего некоторые авторы приписывают ему формулу $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и называют гидратированным диоксидом циркония [28, 60]. Однако при такой записи не выражен главный химический признак гидроксида — присутствие в его составе гидроксильных групп. Наилучшим образом реальный состав гидроксида циркония и его изменчивость могут быть отражены общей формулой $\text{ZrO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для выяснения процесса формирования структуры гидроксида циркония очень важные данные содержатся в работах [71, 72]. Гидроксид циркония, находясь еще в маточном растворе, начинает постепенно перестраиваться. Образовавшиеся первоначально вследствие гидролиза, полимеризации, коллоидообразования и коагуляции агрегаты-полимеры или первичные частицы, в которых ионы металла связаны главным образом оловыми мостиками, начинают затем распадаться вследствие оксоляции на отдельные молекулы оксидной фазы. Это приводит к большому пересыщению объема первичных частиц молекулами оксидной фазы и создает благоприятные условия для формирования зачатков кристаллической структуры.

Естественно, что процесс кристаллизации развивается неравномерно. Одни первичные частицы могут остаться в исходном полимерном состоянии, другие быть в стадии распада, третьи могут превратиться в зародыш, а четвертые достигнуть больших размеров в составе вторичных кристаллов (вследствие кристаллизации путем наращивания последние имеют сильно дефектную структуру). Поэтому отфильтрованный и высушенный осадок гидроксида имеет в аморфной массе зародыши кристаллической фазы и даже кристаллиты больших размеров. Именно так описали строение гидроксида циркония Лесникович и Свиридов [73], которые считают, что его можно представить как систему, "замороженную" на стадии превращения гидроксида в оксид. В такой системе зародыши кристаллического ZrO_2 размером 10–20 Å в виде пластинок или отдельных плоскостей связаны аморфным гидроксидом, который, помимо структуры, отличается и большим содержанием воды.

В работах [74–76] показано, что аморфный ZrO_2 представляет собой агрегаты из плоскостей 111 кубической или тетрагональной структуры. Размер пластин 27 Å, их толщина 4 Å. Значение толщины пластины имеет порядок величины атомного диаметра циркония, следовательно, пластины являются двумерными, причем в плоскости расположение атомов циркония упорядочено [77].

Нагревание осадков гидроксида циркония ускоряет процесс конденсации и отщепления воды. Исходя из тетрамерного строения комплексов циркония в хлоридном растворе [70], Вайзей [60] приводит следующую схему образования и термического разложения его гидроксида:



Эта схема согласуется с представлениями Зайцева [55, 69], однако вслед за ним следует подчеркнуть, что она отражает лишь идеализированный процесс. В определенных условиях могут быть получены промежу-

точные фазы, характеризующие отдельные стадии приведенной схемы, но реальный процесс, конечно, сложнее.

На любой стадии вплоть до точки кристаллизации такое вещество может быть описано моделью Лесниковича и Свиридова [73]. После практически полного удаления воды образуется аморфный оксид [68, 78], который может быть описан как стеклообразное тело в свете кристаллитной теории: в неупорядоченной аморфной массе вещества существуют области кристалличности. Согласно авторам работы [79], такими областями являлись тетрагонально-подобные зародыши, которые при дальнейшем нагревании служат ядрами роста β' -фазы. Обычно в таких веществах при достижении определенной температуры происходит скачкообразное превращение в кристаллическое состояние, однако при длительной выдержке развитие кристалличности может осуществиться и при относительно низких температурах.

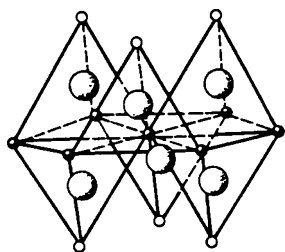
Термическое разложение гидроксида циркония изучалось многими авторами [7, 8, 60, 68, 77, 69, 80–87]. В зависимости от режима термообработки температурная характеристика отдельных стадий разложения может изменяться. Так, в политермическом режиме при обычно принятых скоростях нагрева в дифференциально-термическом анализе (5–20 град/мин) на термограмме гидроксида циркония отмечаются три характерных эффекта: эндотермический эффект обезвоживания с минимумом пика при $(200 \pm 20)^\circ\text{C}$, экзотермический эффект с максимумом при $(400 \pm 20)^\circ\text{C}$, обусловленный переходом диоксида циркония из аморфного состояния в кристаллическое, и слабый эндотермический эффект при $(1190 \pm 50)^\circ\text{C}$, обусловленный $\alpha \rightarrow \beta$ -превращением ZrO_2 . Первая, характерная для всех гидроксидов стадия обезвоживания в основном завершается к началу кристаллизации (400°C), однако выделение оставшейся к этому времени воды растягивается еще на значительный температурный интервал.

Процесс перехода аморфного диоксида циркония в кристаллическое состояние изучен Глушковой и Щербаковой [88]. Они отмечают, что образование кристаллической структуры фактически начинается значительно раньше наблюдаемого на кривых ДТА экзотермического пика. Возможность получения кристаллической формы ZrO_2 из гидроксида циркония даже при 290°C была показана еще раньше Комиссаровой с сотр. [81] и позднее подтверждена авторами работ [85, 89]. Автор работы [85] получил $\gamma'\text{-ZrO}_2$ в результате выдержки гидроксида циркония при 285°C .

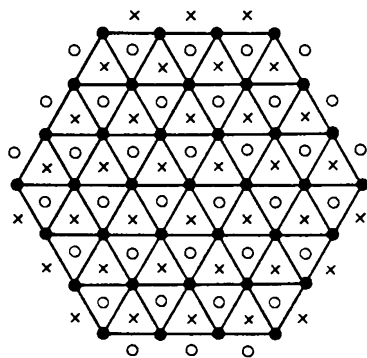
Эти данные свидетельствуют о том, что процесс кристаллизации, начинаясь еще в маточном растворе, продолжается и ускоряется с повышением температуры. По-видимому, кристаллический диоксид циркония можно получить из его гидроксида при любой температуре выше 200°C (после обезвоживания), если достаточно длительно выдерживать образец при заданной температуре.

Механизм кристаллизации заключается в ориентированной укладке пластин, сшивание которых, по Глушковой [77], происходит через вакансии циркониевых атомов (рис. 5.1).

Относительно кристаллической структуры ZrO_2 , образующегося при кристаллизации аморфной фазы, литературные сведения противоречивы. Многие авторы в качестве первичной кристаллической фазы отмечают



○ Вакансия • Цирконий ○ Кислород



• Цирконий ○ Кислород (верхний слой)
× Кислород (нижний слой)

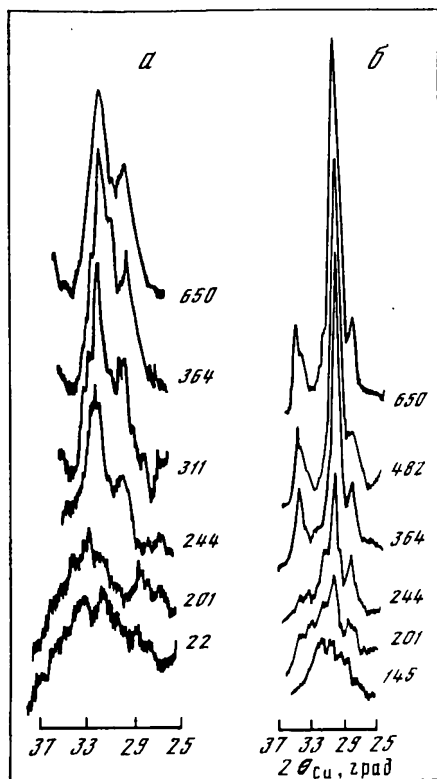


Рис. 5.1. Структура аморфного диоксида циркония [74]

а — координация атомов; б — фрагмент плоскости при виде сверху

Рис. 5.2. Фрагменты дифрактограмм, характеризующие кристаллизацию ZrO_2 из гидроксида циркония при $290^\circ C$

Числа около кривых указывают время термообработки, ч. Гидроксид циркония получен аммиачной нейтрализацией хлоридного (а) и фторидного (б) растворов

β' - ZrO_2 . Впервые β' - ZrO_2 была обнаружена еще Гольдшмидтом с сотр. [90, 91] при разложении гидроксида циркония. Позднее многие исследователи подтвердили это. Однако данные по температурным интервалам существования метастабильных форм отличаются у различных авторов (табл. 5.1). Более того, некоторые авторы совсем не обнаружили метастабильных фаз [34].

Представляют интерес результаты Каца [85], получившего γ' - ZrO_2 при $285^\circ C$. Это не согласуется с данными работы [81], в которой при $290^\circ C$ была получена β' - ZrO_2 . Поэтому были проведены опыты с целью проверки этих данных. Гидроксид циркония получали в результате нейтрализации 0,5-молярных растворов солей $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ХЧ), K_2ZrF_6 (ОЧ) аммиаком с последующей отмывкой гидрогеля от водорастворимых солей. Гидрогель из хлоридных растворов промораживали при $-10^\circ C$, оттаивали массу, декантировали избыточную жидкость и твердый остаток высушивали при $110^\circ C$.

Таблица 5.1. Образование кристаллических фаз ZrO_2 при термическом разложении гидроксида циркония

γ	β'	$\beta' + \alpha$	α	Литература
Температура, °C				
—	405–600	600–800	800	[15]
—	400–500	500–700	700	[7, 8]
—	405–600	600–900	900	[30]
285–300	300–320	320–600	600	[31]

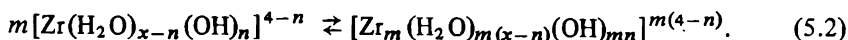
Гидрогель из фторидных растворов сразу высушивали при этой же температуре. Образцы выдерживали при $290 \pm 5^\circ\text{C}$ различное время и снимали рентгенограммы. Участки дифрактограмм, включающие наиболее интенсивные линии всех модификаций ZrO_2 , представлены на рис. 52. Как видно из рисунка, появление кристаллов достаточных размеров наблюдается только после 200 ч нагревания, причем в обоих образцах сразу возникают две фазы: моноклинная и тетрагональная, что соответствует данным работы [79]. Первая выявляется даже в самой зачаточной стадии, поэтому здесь нельзя говорить о последовательности формирования фаз: обе эти фазы, вероятно, формируются параллельно, что вытекает из описанной выше структуры гидроксида циркония. Заметна разница в кинетике кристаллизации. Размеры кристаллов в первом образце даже после 650 ч нагревания остаются очень малыми, тогда как во втором уже достаточными, чтобы рентгенограмма становилась отчетливой. Здесь сказывается влияние физико-химической предыстории образцов.

5.4.1. ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

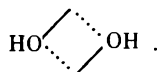
Ввиду высоких электростатических характеристик иона Zr^{4+} при растворении солей циркония в воде наблюдается глубоко идущий гидролиз [92, 93], химическая сущность которого заключается в том, что происходит отщепление протона от координированной воды вследствие отталкивания его положительно заряженным ионом металла:



С увеличением концентрации, pH и температуры происходит полимеризация за счет связывания мономеров посредством гидроксильных мостиков:

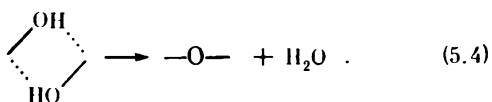
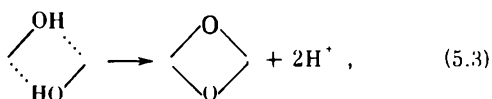


Для гидроксокомплексных полимеров характерна так называемая диоловая связь [94] посредством двух гидроксогрупп:



Эта связь нестабильна и легко превращается в более прочную оксосвязь. Превращение диоловой связи в оксосвязь может происходить двумя пу-

тями [95] — отщеплением протона или отщеплением воды:



Старение гидроксокомплексных полимерных агрегатов в растворах протекает преимущественно по схеме (5.3), что следует из принципа электронейтральности. Действительно, содержащееся в растворе эквивалентное концентрации металла количество анионов кислоты должно быть нейтрализовано другими положительными ионами вместо ионов металла, связанных в гидроксокомплексный полимер и имеющих меньший удельный свободный заряд. Такими положительными ионами в растворе могут быть только ионы водорода.

Весьма показателен в этом отношении эксперимент Клирфилда [96]. Он приготовил 2-молярный раствор $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и постепенным добавлением аммиака довел значение его pH до 2,5. Полученный раствор автор кипятил различное время в колбе с обратным холодильником, при этом наблюдалось непрерывное уменьшение pH:

Время, ч	0	1	3	19	26	44
pH	2,5	1,6	1,1	0,9	0,7	0,4

Образование осадка начиналось спустя 20 ч и затем продолжалось очень долго.

Полученный осадок был отделен центрифугированием и высушен, рентгенограмма его соответствовала $\alpha\text{-ZrO}_2$. Как отмечает автор, на ранних стадиях продукты гидролиза содержали некоторое количество $\gamma'\text{-ZrO}_2$. Размер кристаллитов ZrO_2 оценен автором в 20–25 Å, что эквивалентно 12–24 единичным ячейкам ZrO_2 или 48–96 мономерным единицам. По мнению Клирфилда, это может представлять верхний предельный размер полимеров, образующихся в растворе.

Результаты Клирфилда подтвердили авторы работы [97]. Они полагают, что в результате полимеризации образуются агрегаты, состав которых может быть описан формулой $\{[\text{Zr}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_4^{4+}\}_n$. После 25 ч кипячения 0,055-молярного раствора $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ими были получены коконо- и звездообразные частицы $\alpha\text{-ZrO}_2$ размером от 400 до 900 Å (преобладали частицы размером 700 Å). Эти частицы при последующем наблюдении в течение 3 мес не изменялись и могут считаться конечными продуктами гидролитической полимеризации. Авторы указывают, что при связы-

вании тетрамеров между собой посредством мостиков —Zr—O—Zr—

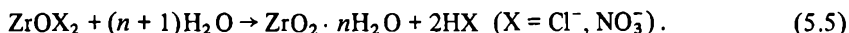
образуется структура флюорита (экспериментально $\gamma'\text{-ZrO}_2$ не обнаружена ими), которая, искажаясь, превращается в устойчивую α -форму. Как показано авторами работы [98], в определенных условиях при кипяче-

нии раствора оксихлорида циркония могут быть получены γ' - β' -формы диоксида циркония.

Согласно [99], выпадению осадков солей циркония предшествует образование весьма крупных агрегатов полимеров типа $\{Zr[(OH)_4Zr]_n\}^{4+}$. В момент осаждения величины n для серно-, соляно- и азотнокислых растворов близки к 13,49 и 68 соответственно. Отсюда для солянокислого раствора получается агрегат, соответствующий 50 мономерным единицам, что хорошо согласуется с данными Клирфилда [96].

Гидролитическая полимеризация многовалентных ионов металлов сильно ускоряется с дальнейшим повышением температуры. Согласно Фокееву [100], максимальная степень гидролиза достигается при 200 °С. Если водный раствор соли циркония нагреть до 180–190 °С под давлением 10–14 кГ/см², то в течение 2–60 мин больше 95% циркония выпадает в осадок [101, 102].

Подобные исследования с соляно- и азотнокислыми растворами циркония [103] показали, что при концентрации растворов от 10 до 250 г/л ZrO₂ в интервале температур 165–250 °С происходит полное их разложение с выделением в осадок гидроксида или диоксида циркония с освобождением при этом кислоты:



Гидролиз протекает даже при очень высокой концентрации кислоты. Так, гидролиз солянокислых растворов подавляется только при исходной концентрации свободной HCl > 170 г/л, а азотнокислые растворы разлагаются даже при концентрации свободной HNO₃, равной 830 г/л. При содержании свободной кислоты в исходных соляно- и азотнокислых растворах меньше 130 г/л 95–99% циркония выделяется в осадок за 2 ч при любой температуре в указанных пределах. Причем кристаллическая структура водного диоксида циркония, получаемого таким путем, всегда соответствовала моноклинной сингонии. Ни в одном опыте не было получено продукта хотя бы с примесью γ' - или β' -ZrO₂. Продукты при термогидролизе обычно получались настолько высокодисперсными, что осадок можно было отделить от раствора только центрифугированием.

При автоклавировании сульфатных растворов с концентрацией 40–60 г/л ZrO₂ и мольном отношении SO₃ : Zr < 2 при температурах 200–250 °С также образуется α -ZrO₂. Если указанное отношение > 2, то в тех же условиях продуктом термогидролиза является основной сульфат ZrO₂ · (0,1 ÷ 0,2) SO₃ · nH₂O.

При автоклавировании растворов формирование продуктов гидролиза идет в кислой среде. Чтобы избежать этого, изменили эксперимент. Кристаллический порошок Zr(SO₄)₂ · 4H₂O помещали в обогреваемый герметический фильтр (диаметром 16 мм) и под давлением 100 кГ/см² продавливали через фильтр дистиллированную воду со скоростью 1 мл/мин при температуре 300 °С. Первые порции вытекающей жидкости были сильноокислыми, однако присутствия циркония в макроконцентрациях в них не было обнаружено. После фильтрования воды в течение 5 ч полученный продукт извлекли из фильтра. По данным рентгеновского анализа, он был представлен смесью γ' - и α -форм ZrO₂ с содержанием их соответственно 58 и 42%. Этот опыт свидетельствует о том, что уменьше-

ние кислотности среды (растворимый продукт гидролиза – кислота постоянно удаляется из слоя) способствует формированию метастабильных форм диоксида циркония.

Вода существенно ускоряет и процессы старения осадков гидроксида циркония. Так же как и при кипячении растворов, старение гидроксидных осадков в присутствии жидкости может завершиться образованием кристаллической фазы ZrO_2 . Кларифилд [96, 104] установил, что при кипячении аморфного осадка гидроксида циркония в щелочном растворе ($pH > 9$) образуется γ' - ZrO_2 . Глушкова [77] при кипячении гидроксида циркония в кислом растворе в течение 100 ч получила осадок аморфной $ZrO_2 \cdot nH_2O$, а в щелочном растворе за это же время ею был получен продукт кубической структуры с размером частиц около 130 Å.

Для проведения подобных опытов гидроксид циркония, синтезированный из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ХЧ) путем нейтрализации 0,5-молярного раствора этой соли аммиаком и тщательной отмывки от солей маточного раствора, смешивали с водой из расчета суспензии с массовой долей ZrO_2 , равной 4,2%. В полученной суспензии растворяли едкий натр в таком количестве, чтобы концентрация его в жидкой фазе составила 5 моль/л. Суспензию выдерживали при 83 °С и периодически отбирали пробы для определения состава твердой фазы. Уже спустя 6 ч на рентгенограмме отмечались линии метастабильной кристаллической модификации ZrO_2 , однако ввиду сильной размытости линий однозначно идентифицировать ее принадлежность к β' - или γ' -форме оказалось невозможно. Размер кристаллов был приблизительно равен 30 Å и при дальнейшей выдержке в течение недели не изменился.

Многие исследователи отмечают, что с повышением pH растворов процессы старения гидроксидов и кристаллизации аморфных осадков ускоряются [71, 72, 104–111]. Согласно [112], при старении вначале образуется комплекс с максимальным числом ОН-лигандов в структуре, который затем распадается с образованием оксида металла.

Механизм ускоряющего действия гидроксил-ионов в процессе превращения гидроксидов в оксиды, вероятно, заключается в каталитической их роли в реакции оксоляции. Действительно, процесс оксоляции протекает в результате взаимодействия двух гидроксильных групп [113], поэтому введение в координационную сферу дополнительных гидроксидов из раствора (при увеличении концентрации щелочи) облегчает нахождение группы-партнера соответствующему лиганду другого центрального атома. Реакция оксоляции практически необратима, поэтому и при большой концентрации ОН-групп протекает в сторону образования оксосвязей.

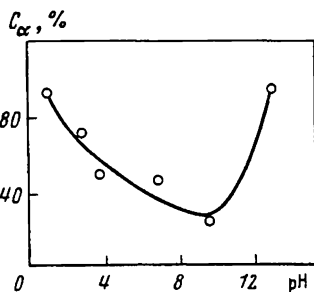
Дальнейшая интенсификация процесса старения гидроксида циркония возможна за счет повышения температуры жидкости выше точки ее кипения, т.е. в гидротермальных условиях.

По результатам исследований гидротермального изменения текстуры, состава и структуры гидроксида циркония [114–116] установлено, что процессы старения его в гидротермальных условиях можно подразделить на два этапа. На первом этапе (до 100–150 °С) идет увеличение удельной поверхности и уменьшение объема пор, что связано с дроблением скелета геля под действием напряжений, возникающих вследствие изменения мольного объема вещества в ходе его фазового превращения (кристалли-

зации). Затем (выше 150 °С) вследствие процессов молекулярного растворения, переноса и переосаждения вещества наблюдается монотонное уменьшение поверхности и увеличение размера пор при постоянном их объеме.

В работе [117] обращено внимание на изменение кристаллической структуры продуктов старения. Гранулы высушенного при 110 °С гидроксида циркония выдерживали в автоклаве из стали Х18Н10Т под слоем воды и равновесном давлении ее паров при 300 °С (отношение Т:Ж брали равным 1:10). При этом происходило понижение pH равновесной с осадком

Рис. 5.3. Влияние pH жидкой фазы на содержание α -ZrO₂ (C_α) в продуктах гидротермального старения гидроксида циркония при 300 °С



жидкости на 2—4 единицы. Снижение pH обусловлено наличием в гидроксиде химически связанных анионов в составе основных солей, разрушающихся в гидротермальных условиях.

При контакте с водой или раствором в условиях повышенных температур и давлений гидроксид циркония довольно быстро переходит в кристаллическую форму. При 300 °С достаточно 0,5-часовой выдержки, чтобы на рентгенограмме регистрировались отчетливые линии β - или α -ZrO₂, тогда как на воздухе для этого требуется 250 ч. Здесь отчетливо проявляются каталитические свойства воды в процессе кристаллизации. Фазовый состав продукта зависит от pH равновесной с твердой фазой жидкости (рис. 5.3). Следует также подчеркнуть, что данные рисунка получены при минимально возможном солевом фоне. Даже небольшая добавка нейтральных солей сильно изменяет результат. Например, при pH 9,4 добавка NaCl из расчета 0,5 г/л в жидкой фазе увеличивает содержание α -ZrO₂ с 24,6 до 83,2%.

Чтобы выдержать заданное значение pH жидкой фазы и минимальный солевой фон, часть опытов проводили в динамических условиях, пропуская воду через слой гранул гидроксида под давлением 100 кГ/см². При фильтровании воды через слой гидроксида циркония понижение pH наблюдалось только в первых порциях вытекающей жидкости, в дальнейшем (по окончании процесса разрушения основных солей) значения pH исходной и вытекающей из фильтра жидкости сравнивались. При фильтровании аммиачной воды (pH 9,5) при 300 °С кристаллизация диоксида циркония происходит очень быстро еще в процессе разогрева фильтра до рабочей температуры. Равновесной твердой фазой в этих условиях также является смесь β - и α -форм ZrO₂ с содержанием первой 25%.

Были проведены эксперименты по гидротермальному старению гидроксида циркония в кислых и щелочных растворах. Для этого гидроксид циркония, отмытый от солей маточного раствора, суспендировали в воде

путем перемешивания в фарфоровой шаровой мельнице до образования однородной пасты с содержанием 4,6% ZrO_2 . В пасту добавляли расчетное количество кислоты или щелочи для получения заданной их концентрации в жидкой фазе суспензии и нагревали последнюю при непрерывном перемешивании в автоклавах с платиновыми вкладышами. В результате экспериментов было установлено, что при концентрации HF до 0,2 моль/л равновесной твердой фазой при температурах до 200 °С является $\alpha\text{-ZrO}_2$, при концентрации HF 0,5–1,2 моль/л – новый оксофторид циркония состава $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{F}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а при концентрации HF ≥ 4 моль/л твердая фаза отсутствует. При 250 °С, равновесном давлении паров воды и концентрации HF, равной 1 моль/л, в твердой фазе регистрируется смесь $\alpha\text{-ZrO}_2$ и $\text{Zr}_2\text{O}_3\text{F}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а при 300 °С – только $\alpha\text{-ZrO}_2$. Следовательно, в гидротермальных условиях температурный порог устойчивости данного оксофторида лежит в интервале 250–300 °С.

В широком диапазоне концентраций соляной кислоты (от 0,1 до 6 моль/л) обнаружена единственная равновесная фаза – $\alpha\text{-ZrO}_2$. При продолжительности обработки от 1 до 24 ч диоксид циркония остается плохо кристаллизованным, рентгенограммы нечетки, линии очень размыты. Размеры кристаллитов колеблются от 100 до 300 Å. Это свидетельствует о том, что в кислых растворах диоксид циркония формируется как первично моноклинная фаза, а дальнейшая перекристаллизация его практически не имеет места.

В солянокислый раствор циркония перед осаждением добавляли также мочевины. Как известно, нагревание растворов, содержащих мочевины, приводит к ее разложению и осаждению гидролизующихся элементов в условиях, когда нейтрализующий агент зарождается в самом растворе (так называемый гомогенный гидролиз). Поэтому термическое разложение растворов в присутствии мочевины позволяет нейтрализовать освобождающуюся кислоту. Опыты, проведенные с различной концентрацией растворов при различном дозировании мочевины, показали, что в данном случае конечное значение pH не играет роли: во всех опытах продукт представлял собой $\alpha\text{-ZrO}_2$.

При концентрациях HNO_3 от 0,1 до 6–8 моль/л в твердой фазе фиксируется только $\alpha\text{-ZrO}_2$, а при более высоких концентрациях азотной кислоты – оксинитрат циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Так же как и в солянокислых растворах, диоксид циркония слабо кристаллизован, размеры кристаллитов его ни в одном опыте (при продолжительности обработки до 24 ч) не были получены более 700 Å.

При температурах 200–300 °С и диапазоне концентраций NaOH от 1 до 10 моль/л равновесной твердой фазой является $\alpha\text{-ZrO}_2$. В отличие от кислых растворов в щелочной среде диоксид циркония кристаллизуется отлично; рентгенограммы отчетливы, размеры кристаллитов превышают 2000 Å. Это свидетельствует о том, что в щелочных растворах интенсивно идет перерождение вещества за счет растворения мелких и увеличения крупных кристаллов, связанное с некоторой растворимостью гидроксида циркония в щелоках.

Таким образом, в присутствии воды и водных растворов скорость процесса перехода аморфного гидроксида циркония в кристаллический диоксид циркония резко возрастает. Вероятно, это связано с увеличени-

ем содержания в твердой фазе гидратных молекул воды и гидроксильных ионов, ослабляющих химические связи в гидроксиде и облегчающих диффузию ионов циркония, необходимую для образования и роста зародышей кристаллической структуры.

При относительно низком солевом фоне гидротермальное старение гидроксида циркония приводит к образованию смеси α - и β '-форм ZrO_2 , а при концентрации кислоты или щелочи более 0,1 моль/л кристаллизуется только α - ZrO_2 .

5.4.2. ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ НА ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

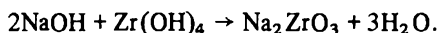
Гидроксиды относятся к числу соединений, чувствительных к условиям получения. На их свойства влияют такие технологические факторы, как концентрация растворов при осаждении гидроксида, их температура, значение pH, при котором ведется и заканчивается осаждение, порядок сливания реагентов, продолжительность выдерживания в контакте с маточным раствором, условия промывки осадка и многие другие. Влияние всех этих факторов в той или иной степени освещено в литературе. Менее изучено влияние так называемых технологических примесей, которые остаются в продукте при его получении. Например, если вести осаждение гидроксида циркония из раствора $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ едким натром, то гидроксид циркония может быть загрязнен продуктом нейтрализации — NaCl , при избытке осадителя в осадке может остаться NaOH , а при недостатке его — не полностью нейтрализованная соляная кислота. Такого рода технологические примеси могут остаться в осадке за счет недостаточно полной его отмывки. Просачивание промывающей жидкости через слой осадка обычно происходит неравномерно вследствие неодинакового уплотнения и пористости его; в нем всегда сохраняются области, относительно недоступные промывной жидкости и остающиеся недостаточно деминерализованными. Поэтому отсутствие солей в промывной жидкости еще не является гарантией полной отмывки. Кроме того, часть анионов может быть связана в осадке в составе основных солей, устойчивых в воде. Все это приводит к тому, что препараты гидроксидов оказываются загрязненными подобными технологическими примесями. Последние не контролируются, и, как правило, им не придается значения, что также может быть причиной плохой воспроизводимости результатов. Целесообразно было изучить их влияние.

По литературным данным [118], гидроксид циркония может содержать в составе основных солей от 6 до 14 мол.% анионов. Поэтому было выбрано среднее значение (8 мол.%) для большинства исследуемых примесей. Образцы готовили путем пропитки порошкообразного гидроксида циркония состава $\text{ZrO}_2 \cdot 1,4\text{H}_2\text{O}$ определенным количеством раствора соответствующей добавки. При исследовании влияния катионов использовали растворы щелочей, в случае анионов — растворы кислот, а в случае нейтральных солей — растворы последних. Количество раствора для пропитки и его концентрация подбирались такими, чтобы при смачивании порошка получалась лишь увлажненная масса без признаков свободной жидкости. В этом случае растворенное вещество равномерно распре-

делялось в массе осадка. После пропитки образцы высушивали при 250 °С в течение 1 ч для удаления основной массы воды, прессовали в таблетки под давлением 2000 кГ/см² и исследовали методом высокотемпературного рентгеновского анализа.

При пропитывании гидроксида раствором кислоты происходит взаимодействие с образованием основных солей: $Zr(OH)_4 + xHCl \rightarrow Zr(OH)_{4-x}Cl_x + xH_2O$ (аналогично реакция идет и с другими кислотами). Соответственно этому при нагревании происходит разложение не собственно гидроксида циркония, а основных солей. Чем больше прочность связи аниона с цирконием, тем более высокая температура требуется для разложения соли. Например, хлориды, нитраты и оксалаты циркония разлагаются почти при той же температуре, что и гидроксид циркония, поэтому соответствующие анионы не оказывают влияния на термическое поведение образца. Сульфаты циркония термически более устойчивы, поэтому введение в образец сульфат-ионов оказывает тормозящее действие на процесс фазообразования ZrO_2 . При содержании в образце всего лишь 2 мол.% H_2SO_4 появления α - ZrO_2 не наблюдается вплоть до температур устойчивости β -формы; здесь наблюдается прямой переход $\beta' \rightarrow \beta$.

Добавки щелочей также не остаются в свободном виде; при нагревании они взаимодействуют с гидроксидом или продуктами его разложения с образованием цирконатов. Взаимодействие едкого натра с диоксидом циркония начинается при температуре около 320 °С [119], т.е. вблизи точки плавления щелочи. Возможно, что LiOH и KOH тоже вступают в реакцию вблизи точек их плавления (462 и 406 °С соответственно [120]). При этих температурах гидроксид циркония уже почти полностью обезвоживается и взаимодействие щелочей происходит с оксидом циркония. Однако вследствие высокой реакционной способности гидроксида циркония реакция его с едкими щелочами может начаться значительно раньше. На примере едкого натра соответствующую реакцию можно представить следующим образом:



По-видимому, ионы щелочных металлов при нагревании не остаются на поверхности частиц, а диффундируют в глубь структуры, внедряясь в междоузлия кристаллической решетки и ускоряя структурные превращения. Поэтому в их присутствии температурный интервал существования β' -фазы сокращается. Ионы калия имеют большой размер и не могут внедриться в междоузлия решетки. Напротив, образовавшийся на поверхности частиц слой цирконата затормаживает превращение ZrO_2 (такое действие ионов калия наблюдала также Глушкова [77]).

Гидроксид аммония не вступает в реакцию с гидроксидом циркония и при нагревании улетучивается еще до начала кристаллизации ZrO_2 , поэтому его введение не оказывает влияния на термические свойства вещества.

Соли можно разбить на четыре группы: 1) улетучивающиеся при нагревании (NH_4Cl , NH_4NO_3 и др.); 2) разлагающиеся при нагревании ($NaNO_3$, $KClO_4$ и др.); 3) не изменяющиеся при нагревании ($NaCl$, KCl , $LiCl$ и др.); 4) фториды.

Соли первой группы практически не оказывают влияния, поскольку улетучиваются в основном еще до начала кристаллизации. Соли второй

группы действуют аналогично щелочам, поскольку они при нагревании также образуют цирконаты, например $2\text{NaNO}_3 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZrO}_3 + 2\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Это подтверждается сходством поведения образцов с добавками NaOH и NaNO_3 .

Влияние солей третьей группы является промежуточным по величине эффекта между солями первой и второй групп. При нагревании гидроксида циркония в присутствии таких солей также возможно образование цирконатов, например $2\text{LiCl} + \text{Zr}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{ZrO}_3 + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$. За этот счет и наблюдается их ускоряющее влияние. Однако ввиду устойчивости солей в реакцию вступает лишь часть введенной добавки либо соль не реагирует совсем. Поэтому и степень влияния этих солей различна. Здесь можно было бы ожидать минерализующего действия за счет образования жидкой фазы при плавлении солей, однако точки плавления их лежат выше 800°C и существенного влияния на фазообразование этот процесс оказать не может.

По своему влиянию на термическое поведение продуктов разложения гидроксида циркония особое место занимают фториды. Если все анионы либо не оказывают влияния, либо тормозят процесс, то в присутствии HF наблюдается положительный эффект. Очень сильное влияние оказывают LiF , PbF_2 , NH_4BeF_3 и NH_4HF_2 . В присутствии двух последних, а также в образце гидроксида, полученного из K_2ZrF_6 , при кристаллизации образуется только α -фаза, β' -фазы не наблюдается совсем.

При использованной выше методике внесения примесей последние локализовались на поверхности частиц гидроксида циркония. Следовательно, в процессах фазообразования диоксида циркония большую роль играет природа поверхности. Отсюда следовало ожидать и влияния газовой среды на структурные превращения. Для выяснения этого вопроса исследовали превращения продуктов термоллиза гидроксида циркония в различной газовой среде.

Образец гидроксида циркония в виде порошка помещали в проточный реактор, включали ток газа (давление газа в реакторе было близким к атмосферному) или создавали вакуум $1,3$ Па и нагревали реактор со скоростью 10 град/мин до заданной температуры (одновременно производили запись кривых дифференциально-термического анализа). Не прекращая тока газа (не снижая вакуума), реактор быстро извлекали из печи, охлаждали в течение 3 – 5 мин до комнатной температуры и образец сразу же подвергали рентгеновскому анализу (время от конца опыта до начала съемки рентгенограмм не превышало 5 мин). По данным ДТА было установлено, что газовая среда не влияет на температуру перехода диоксида циркония из аморфного состояния в кристаллическое. Значение температуры кристаллизации колебалось в пределах $(400 \pm 20)^\circ\text{C}$. Поэтому исследования продуктов нагревания проводили начиная с 450°C . Результаты приведены на рис. 5.4.

Все продукты термообработки представляли смесь α - и β' -форм ZrO_2 . Относительное их содержание изменялось в зависимости от температуры и газовой среды. При нагревании в аргоне, воздухе и кислороде фазовый состав продуктов близок при любых температурах, существенные различия наблюдаются лишь при обжиге в водороде и особенно в вакууме. С ростом температуры во всех образцах происходит превращение $\beta' \rightarrow \alpha$, заканчиваю-

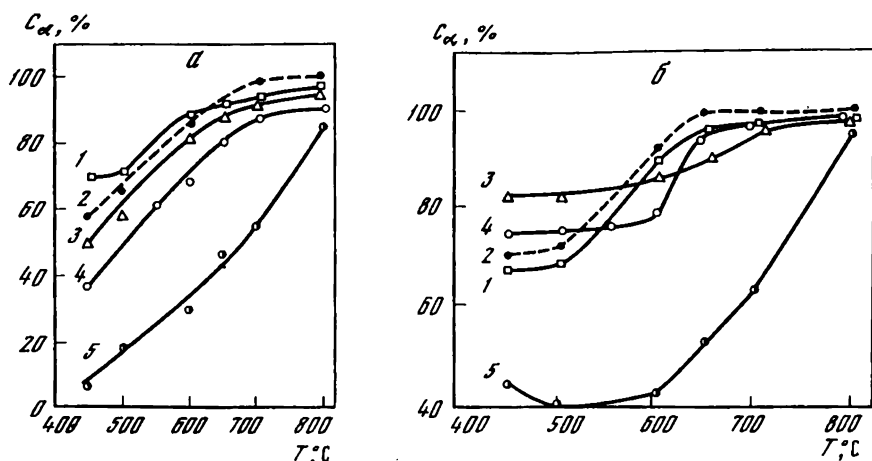


Рис. 5.4. Содержание α - ZrO_2 (C_α) в продуктах, полученных нагреванием гидроксида циркония в воздухе (1), кислороде (2), аргоне (3), водороде (4) и вакууме (5)
 а — непосредственно после термообработки; б — те же образцы после 30-суточного хранения

шееся тем скорее, чем больше парциальное давление кислорода в газовой фазе. Если это превращение не завершилось в процессе термообработки, то оно продолжается и после охлаждения до комнатной температуры, поэтому выдержка образцов в течение месяца приводит к тому, что фазовый состав их выравнивается, сильно отличаются от всех остальных лишь образцы после нагревания в вакууме.

В связи с тем что при проведении исследований порошкообразные образцы гидроксида циркония часто прессуют в таблетки (в некоторых методах исследований без этого не обойтись), было исследовано влияние давления предварительного прессования образцов на их последующее термическое поведение. В качестве исходного материала использовали порошкообразный гидроксид циркония состава $\text{ZrO}_2 \cdot 1,92 \text{ H}_2\text{O}$. Давление прессования изменяли от 250 до 12 700 кГ/см². Образцы исследовали методом высокотемпературного рентгенофазового анализа.

В результате исследований установлено, что уплотнение образца выступает как фактор, стабилизирующий β' - ZrO_2 . Очевидно, это связано с тем, что $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращение протекает с увеличением объема, поэтому, чем прочнее частицы связаны друг с другом (спрессованы), тем большие упругие напряжения нужно преодолеть при фазовом превращении.

В качестве примера влияния состава образца и условий исследования можно привести также данные работы [121], в которой исследовано термическое поведение β' - ZrO_2 , выделяющегося при термическом разложении NaNHfSiO_5 . В этом случае частицы β' - ZrO_2 находятся в смеси с цирконодисиликатом натрия. При нагревании прессованного образца частицы $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$ спекаются, образуя прочный каркас, в пустотах которого находятся частицы β' - ZrO_2 . Чтобы произошло превращение $\beta' \rightarrow \alpha$ или $\beta \rightarrow \alpha$, необходимо допустить возможность увеличения объема частиц ZrO_2 . Однако возникающее в спрессованных образцах давление окружающих час-

тиц на грани β' - или β -фазы препятствует превращению их в α -форму. Поэтому при нагревании превращения не происходит совсем, а при охлаждении оно сдвинуто в область низких температур. В первую очередь превращение начинается в слабых местах каркаса и завершается лишь тогда, когда каркас полностью разрушен (растирание образца).

Приведенные в настоящем разделе данные убедительно свидетельствуют о том, что при сравнительном исследовании гидроксидов необходима стандартизация условий приготовления образцов. Это также следует учитывать при сопоставлении и интерпретации литературных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruff O., Ebert F. Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. I: Die Formen des Zirkondioxyds // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1929. Bd. 181, N 1. S. 19–28.
2. Сухаревский Б.Я., Алапин Б.Г., Гавриш А.М. Кинетика и механизм полиморфного превращения двуокиси циркония // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 9. С. 1537–1544.
3. Сухаревский Б.Я., Гавриш А.М., Алапин Б.Г. Полиморфное превращение ZrO_2 // Тр. Укр. НИИ огнеупоров. 1968. Вып. 9. С. 5–28.
4. Clark G.L., Reynolds D.H. Chemistry of zirconium dioxide: X-ray diffraction studies // Ind. and Eng. Chem. 1973. Vol. 29, N 6. P. 711–715.
5. Hennicke H.W., Vaupel H. Thermal decomposition of some zirconium compounds in the presence of aluminum hydroxides // Keram. Ztschr. 1968. Bd. 20, N 10. S. 652–655.
6. Beden B., Guillaume I. Décomposition thermique a l'air ambiant du chlorure de zirconyle octohydrate // C.r. Acad. Sci. C. 1969. Vol. 269, N 25. P. 1629–1632.
7. Murase Y., Matsumoto H., Kato E. Crystallization and phase transformation of low temperature form Zirconia prepared from different starting materials // Rep. Gov. and Res. Inst. Nagoya. 1973. Vol. 22, N 3. P. 106–115.
8. Murase Y., Kato E., Matsumoto H. Crystallization and phase transformation of low temperature form zirconia prepared from different starting materials // J. Chem. Jap. 1972, N 12. P. 2329–2336.
9. Inoue S., Oki H., Hagiwara Z. The nature of the thermal decomposition products of zirconium salts // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1975. Vol. 37, N 4. P. 929–936.
10. Иващенко А.И., Герасимов В.Б., Герасимов Б.А. Термическое разложение восьми-водных хлорокисей циркония и гафния // Вопр. химии и хим. технологии. Иркутск: Гиредмет, 1968. С. 99–105.
11. Комиссарова Л.Н., Плющев В.Е., Кременская И.Н. Исследование растворимости и термической устойчивости хлорокиси циркония // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5, № 3. С. 586–592.
12. Powers D.A., Gray H.B. Characterization of the thermal dehydration of zirconium oxide halide octahydrates // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12, N 11. P. 2721–2726.
13. Шлыков А.В., Бычихина Е.С., Погребская Е.С. О кинетике термического разложения кристаллогидратов хлорокиси циркония // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20, № 12. С. 3261–3264.
14. Макушина Н.И., Петров Е.С. Термическое разложение оксихлорида циркония $ZrCl_2 \cdot 8H_2O$ // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1967. Вып. 3, № 7. С. 64–66.
15. Морозов А.И., Морозов И.С. Безводные хлорокиси циркония и гафния и их взаимодействие с хлоридами щелочных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1, № 4. С. 600–603.
16. Takagi S. Zirconium compounds. I: Thermal decomposition of zirconyl chloride octahydrate // J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect. 1954. Vol. 75, N 6. P. 637–639.
17. Beden B., Guillaume I. Décomposition thermique a l'air ambiant du tétrachlorure de zirconium // C.r. Acad. sci. C. 1970. Vol. 270, N 2. P. 198–201.
18. Bear I.J. Factors influencing the mode of thermal decomposition of zirconium sulphate tetrahydrate // Austral. J. Chem. 1967. Vol. 20, N 3. P. 415–428.
19. Комиссарова Л.Н., Плющев В.Е., Юранова Л.И. Изучение термической устойчивости тетрагидрата сульфата циркония // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1958. № 1. С. 37–42.

20. Кузьмин Л.Б., Майская Т.З., Нехамкин Л.Г., Куцев В.С. К механизму термического разложения тетрагидрата дисульфата циркония // Журн. неорг. химии. 1975. Т. 20, № 12. С. 3265–3268.
21. Чухланцев В.Г., Галкин Ю.М. Термическое разложение основного сульфата циркония // Там же. 1973. Т. 18, № 6. С. 1456–1458.
22. Спицын В.И., Комиссарова Л.Н., Владимирова З.А. Вольфраматы циркония и гафния // Докл. АН СССР. 1959. Т. 127, № 1. С. 120–123.
23. Garvie R.C., Nicholson P.S. Phase analysis in zirconia systems // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. Vol. 55, N 5. P. 303–305.
24. Руководство по препаративной неорганической химии / Под ред. Г. Брауэра. М.: Изд-во иностр. лит., 1956. С. 568.
25. Юранова Л.И., Комиссарова Л.Н., Плющев В.Е. Исследование растворимости и термической устойчивости гексагидратов оксинитратов циркония и гафния // Журн. неорг. химии. 1962. Т. 7, № 5. С. 1062–1067.
26. Плющев В.Е., Юранова Л.И., Комиссарова Л.Н. Основные оксинитраты циркония и гафния // Там же. 1965. Т. 10, № 3. С. 643–646.
27. Плющев В.Е., Юранова Л.И., Комиссарова Л.Н., Трунов В.К. Синтез и свойства кристаллогидратов нитратов циркония и гафния // Там же. Т. 13, № 4. С. 956–964.
28. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 341 с.
29. Mazdizyarni K.S., Lynch C.T., Smith J.S. Metastable transitions of zirconium oxide obtained from decomposition of alkoxides // J. Amer. Ceram. Soc. 1966. Vol. 49, N 5. P. 286–287.
30. Иоффе А.И., Стрекаловский В.Н., Рутман Д.С., Карпачев С.В. Получение кубических твердых растворов Y_2O_3 в ZrO_2 с использованием металлоорганических соединений // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209, № 3. С. 646–647.
31. Mazdizyarni K.S., Lynch C.T., Smith J.S. Preparation of ultra-high-purity submicron refractory oxides // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. Vol. 48, N 7. P. 372–375.
32. Домрачев Г.А., Титова Э.В., Водзинский В.Ю. и др. Механизм образования пленок двуокиси циркония из ацетилацетоната циркония и некоторые их электрофизические свойства // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226, № 5. С. 1080–1083.
33. Коробков И.И., Игнатов Д.В. Электронографическое исследование полиморфизма двуокиси циркония в тонких пленках // Там же. 1958. Т. 120, № 3. С. 527–530.
34. De Gelas B., Beranger G., Lacombe P. L'oxydation à haute température du zirconium et de ses alliages binaire à faible teneur en élément d'addition // J. Nucl. Mater. 1969. Vol. 29, N 1. P. 1–26.
35. Kitada M., Koda S. Direct observation of oxidation of zirconium thin films and zirconia thin films produced // J. Jap. Inst. Metals. 1969. Vol. 33, N 8. P. 911–916.
36. Roy C., David G. X-ray diffraction analyses of zirconia films on zirconium and zirkaloy-2 // J. Nucl. Mater. 1970. Vol. 37, N 1. P. 71–81.
37. Пемслер Дж. Механизм высокотемпературного окисления циркония и гафния // Тр. III Междунар. конгр. по коррозии металлов. М.: Мир, 1968. Т. 4. С. 45–56.
38. Burchard W.G., Buresch F.E. Zur Stabilität des kubischen ZrO_2 // Ber. Dt. keram. Ges. 1971. Bd. 48, N 11. S. 484–486.
39. Bailey J.E. On the oxidation of thin films of zirconium // J. Nucl. Mater. 1963. Vol. 8, N 2. P. 259–262.
40. Douglass D.L., Van Landuyt J. The oxidation of zirconium: An electron microscopy study of zirconia formed in the thin-film region // Acta met. 1965. Vol. 13, N 10. P. 1069–1079.
41. Vahldiek F.W. Epitaxial oxidation of zirconium at various temperatures // J. Less-Common Metals. 1967. Vol. 12, N 1. P. 19–28.
42. Paidassi J., Nierlich J. Sur les phénomènes de germination et de croissance de la zirconie, ainsi que de striation du zirconium, au cours de la réaction de ce métal avec l'oxygène sous basses pressions, aux températures élevées // C. r. Acad. sci. C. 1968. Vol. 267, N 18. P. 1085–1088.
43. Войтхова Е.А., Иванов О.С. О структуре окисной пленки, образующейся на цирконии при 400–500 °С в окислительной среде // Строение и свойства сплавов для атомной энергетики. М.: Наука, 1973. С. 169–178.
44. Хитрова В.И., Киселева З.Г. Исследование окислов гафния в тонких пленках // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 392–398.
45. Коробков И.И. Влияние состояния поверхности циркония на структуру и за-

- щитные свойства окисных пленок, образующихся при коррозии // Атом. энергия. 1973. Т. 34. С. 112–113.
46. *Glasson D.R., Jafaweera S.A.* Formation and reactivity of nitrides. IV: Titanium and zirconium nitrides // *J. Appl. Chem.* 1969. Vol. 19, N 6. P. 182–184.
 47. *Жиляев В.А.* Структурно-химические исследования высокотемпературного окисления соединений некоторых переходных металлов IV–V групп с углеродом, азотом, кислородом: Автореф. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т химии УНЦ АН СССР, 1974.
 48. *Бреусов О.Н., Тацкий В.Ф.* Окисление карбида циркония после воздействия ударных волн // *Журн. неорган. химии.* 1974. Т. 19, № 11. С. 2928–2931.
 49. *El-Shanshaury I.A., Rudenko V.A., Ibrahim G.A.* Polymorphic behaviour of thin evaporated films of zirconium and hafnium oxides // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1970. Vol. 53, N 5. P. 264–268.
 50. *Naguil H.M., Kelly R.* The crystallization of amorphous ZrO_2 by thermal heating and by ion bombardment // *J. Nucl. Mater.* 1970. Vol. 35, N 3. P. 293–305.
 51. *Иванова Р.С., Игнатов Д.В., Лазарев Э.М.* Изучение фазовых превращений в тонких пленках ZrO_2 – SiO_2 и HfO_2 – SiO_2 // *Журн. неорган. химии.* 1971. Т. 16, № 3. С. 846–849.
 52. *Balog M., Schieder M., Potai S., Michman M.* Thin films of metal oxides on silicon by chemical vapour deposition with organometallic compounds // *J. Cryst. Growth.* 1972. Vol. 17. P. 298–301.
 53. Pat. 3110681 (US) Process for the preparation of cubic colloidal zirconia aquasols / Meadows G.W., Sears G.W. Заявл. 2.01.59; Опубл. 12.11.63. НКИ 252–313.
 54. *Vahldiek F.W.* Phase transition on submicron particles of ZrO_2 // *J. Chem. and Eng. Data.* 1965. Vol. 10, N 1. P. 31–33.
 55. *Зайцев Л.М.* О гидроокисях циркония // *Журн. неорган. химии.* 1966. Т. 11, № 7. С. 1684–1692.
 56. *Чалый В.П.* Гидроокиси металлов. Киев: Наук. думка, 1972. 220 с.
 57. *Вассерман И.М., Фомина Е.А.* Изучение хемотростарения и вызываемого им аномального старения осадков на примере основного карбоната никеля // *Журн. прикл. химии.* 1961. Т. 34, № 1. С. 90–99.
 58. *Савенко М.Ф., Шека И.А., Матяш И.В., Калиниченко А.М.* Спектры ПМР гидроокисей циркония и гафния // *Укр. хим. журн.* 1973. Т. 39, № 1. С. 79–80.
 59. *Вассерман И.М.* Об аномальном старении осадков, полученных химическим осаждением // *Журн. прикл. химии.* 1959. Т. 32, № 9. С. 1959–1963.
 60. *Whithey E.D.* Observations on the nature of hydrous zirconia // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1970. Vol. 53, N 12. P. 697–698.
 61. *Черных О.А., Бойчинова Е.С.* Влияние некоторых условий получения на ионно-обменные свойства гидратированной окиси циркония // *Журн. прикл. химии.* 1971. Т. 44, № 12. С. 2628–2632.
 62. *Соколова И.А., Бойчинова Е.С.* Влияние условий синтеза двуокиси циркония на сорбцию перекиси бензоила // Там же. 1972. Т. 42, № 10. С. 2209–2213.
 63. *Pant K.M.* Amphoterism of hydrous zirconium oxide // *J. Indian Chem. Soc.* 1969. Vol. 46, N 6. P. 541–544.
 64. *Sokol V.A., Bromberg A.V., Brudz V.G.* Ovlivnovani struktury anorganickych srazenin // *Chem. listy.* 1970. Roč. 64, N 6. S. 587–590.
 65. *Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Сахаров В.В.* и др. Получение малогидратированной гидроокиси циркония // *Журн. неорган. химии.* 1972. Т. 17, № 1. С. 60–65.
 66. *Сахаров В.В., Зайцев Л.М., Забелин В.Н., Апраксин И.А.* О свойствах гидроокисей циркония и гафния // Там же. № 9. С. 2392–2398.
 67. *Зайцев Л.М., Боцкарев Г.С.* Об образовании оксостомиков в соединениях циркония // Там же. 1964. Т. 9, № 12. С. 2715–2718.
 68. *Зайцев Л.М., Шубина Т.Н.* Старение гидроокисей циркония // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1966. Т. 11, № 9. С. 1592–1598.
 69. *Химия долгоживущих осколочных элементов / Н.М. Синицын, Г.В. Корпусов, Л.М. Зайцев и др. М.: Атомиздат, 1970. 328 с.*
 70. *Clearfield B.A., Vovghan P.A.* The crystal structure of zirconyl chloride octahydrate and zirconyl bromide octahydrate // *Acta crystallogr.* 1956. Vol. 9, N 7. P. 555–558.
 71. *Буянов Р.А., Криворучко О.П., Рыжак И.А.* Изучение механизма зарождения и

- рост кристаллов гидроокиси и окиси железа в маточных растворах//Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, № 2. С. 470–478.
72. Буйнов Р.А., Рыжак И.А. Механизм зарождения и роста кристаллов гидроокиси алюминия в маточных растворах//Там же. 1973. Т. 14, № 5. С. 1265–1268.
 73. Лесникович А.И., Свиридов В.В. К вопросу о структуре гидроокиси циркония//Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1971. № 4. С. 46–51.
 74. Doi K. La structure atomique de ZrO_2 amorphe // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1966. Vol. 89, N 2. P. 216–225.
 75. Livage J. Contribution a l'etude de l'oxyde de zirconium hydrate amorphe // Bull. Soc. chim. France. 1968. N 2. P. 507–513.
 76. Livage J., Vivien D., Mazieres C. Nature et propriétés de l'oxide de zirconium divise obtenu par précipitation // Compte rendus journees des études solides finement divises, Saclay, 1968. P., 1968. P. 39–44.
 77. Глушкова В.Б. Фазовые переходы в окислах циркония, гафния и редкоземельных элементов: Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова АН СССР, 1972.
 78. Guymont M., Livage J., Mazieres Ch. Structure et évolution thermique des oxydes de zirconium et de thorium précipités // Bull. Soc. franç. minér. et cristallogr. 1973. Vol. 96, N 3. P. 161–165.
 79. Keramidas V.G., White W.B. Raman scattering study of the crystallization and phase transformations of ZrO_2 // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. Vol. 57, N 1. P. 22–24.
 80. Боганов А.Г., Руденко В.С., Макаров Л.П. Рентгенографическое исследование двуокисей циркония и гафния при температурах до 2750° // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160, № 5. С. 1065–1068.
 81. Комиссарова Л.Н., Симапов Ю.П., Владимирова З.А. О некоторых свойствах кристаллических модификаций ZrO_2 // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5, № 7. С. 1413–1417.
 82. Clark G.L., Reynolds D.H. Chemistry of zirconium dioxide. X-ray diffraction studies // Ind. and Eng. Chem. 1937. Vol. 29, N 6. P. 711–715.
 83. Cypres R., Wollast R., Raucq J. Beitrag zur Kenntnis der polymorphen Umwandlungen des reinen Zirkonoxides // Ber. Dt. keram. Ges. 1963. Bd. 40, N 9. S. 527–532.
 84. Печковский В.В., Костин Л.П., Звездин А.Г. Исследование процесса обезвоживания гидроокисей цинка, магния, алюминия, циркония, никеля термовесовым и термографическим методом//Тр. Перм. политехн. ин-та. 1961. Вып. 10. С. 155–159.
 85. Katz G. X-ray diffraction powder pattern of metastable cubic ZrO_2 // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54, N 10. P. 531.
 86. Фомина Л.Н., Пальгуев С.Ф., Стрекаловский В.Н. и др. Термическое поведение некоторых гидроокисей//Тр. Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. Свердловск, 1973. Вып. 20. С. 134–139.
 87. Фань Фу-кан, Кузнецов А.К., Келер Э.К. Цирконаты редкоземельных элементов и их физико-химические свойства//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1964. № 7. С. 1151–1157.
 88. Глушкова В.Б., Щербакова Л.Г. О механизме кристаллизации аморфной гидроокиси циркония// Докл. АН СССР. 1971. Т. 197, № 2. С. 377–380.
 89. Livage Y., Doi K., Mazieres C. Nature and thermal evolution of amorphous hydrated zirconium oxide // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. Vol. 51, N 6. P. 349–353.
 90. Goldschmidt V.M., Barth T., Holmsen D. et al. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VI: Über die Kristallstrukturen vom Rutiltypus, mit Bemerkungen zur Geochemie zweiwertiger und vierwertiger Elemente // Skr. Norske vid.-Acad. Oslo. Kl. I. 1926. N 1. S. 5–21.
 91. Weber B.C. Inconsistencies in Zirconia Literature // J. Amer. Ceram. Soc. 1962. Vol. 45, N 12. P. 614–615.
 92. Соловкин А.С., Цветкова З.Н. Химия водных растворов солей циркония//Успехи химии. 1962. Т. 31, № 11. С. 1394–1416.
 93. Рейнтген Х.Т. Образование, приготовление и свойства гидратированной двуокиси циркония//Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. М.: Мир, 1973. С. 332–383.
 94. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Л.: Химия, 1966. 631 с.

95. Химия координационных соединений/Под ред. Дж. Бейлара, Д. Буша. М.: Изд-во иностр. лит. 1960. 695 с.
96. *Clearfield A.* Crystalline hydrous zirconia // *Inorg. Chem.* 1969. Vol. 3, N 1. P. 146–148.
97. *Fryer J.R., Hutchison J.L., Paterson K.* An electron microscopic study of the hydrolysis products of zirconyl chloride//*J. Colloid and Interface Sci.* 1970. Vol. 34, N 2. P. 238–248.
98. *Murase Y., Kato E.* Products hydrolysis of Solvent $ZrOCl_2$ // *J. Chem. Soc. Jap.* 1976. N 3. P. 425–430.
99. Жуков А.И., Мансуров А.П., Синцеров В.С. Сорбция циркония смолой КУ-1 из солянокислых растворов//Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44, № 12. С. 2621–2627.
100. Фокиев В.М. Влияние гидролиза на образование пород и некоторых рудных минералов//Изв. вузов. Геология и разведка. 1966. № 11. С. 105–109.
101. Pat. 3090670 (US).
102. Тосович Р.М., Буркович Д.Н. Получение двуокиси циркония гидролизом растворов хлорида циркония//Гласник хем. друшт. Белград. 1974. Т. 39, № 7/8. С. 515–523.
103. Чухланцев В.Г., Полежаев Ю.М. Термические разложения соляно- и азотнокислых растворов циркония//Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42, № 1. С. 185–186.
104. Pat. 3334962 (USA).
105. *Mackenzie R.C., Meldau R.* Übergang vom Amorphen zum kristalline Zustand bei feinstreiligen reinen Al_2O_3 -Gelen // *Staubjournal.* 1962. Bd. 22, N 8. S. 329–333.
106. Вассерман И. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.
107. *Mackenzie R.C., Meldau R., Gard J.A.* The ageing of sesqui-oxide gels. II: Alumina gels // *Miner. Mag.* 1962. Vol. 33, N 257. P. 145–147.
108. *Kuron H., Preube H.-U.* Über künstliche Eisenhydroxydgele und deren Alterung // *Ztschr. Pflanzenernähr. und Bodenchem.* 1963. Bd. 100, N 1. S. 12–22.
109. Кульский Л.А., Лонцова М.И., Медведев М.И. Исследование влияния катионов щелочноземельных металлов (Na^+ , Ca^{2+}) на скорость старения гидроокиси алюминия//Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1971. Вып. 3. С. 198–200.
110. Вишнякова Г.П., Дзисько В.А., Кефели Т.М. и др. Влияние условий получения на удельную поверхность катализаторов и носителей//Кинетика и катализ. 1970. Т. 11, № 6. С. 1545–1551.
111. *Milligan W.O., Dwight D.W.* Ageing of hydrous neodymium trihydroxide gels // *J. Electron Microsc.* 1965. Vol. 14, N 4. P. 264–274.
112. Угорец М.З., Букетов Е.А., Ахметов Е.М. Термографическое изучение дегидратации гидроокиси меди в щелочных растворах//Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13, № 6. С. 1525–1529.
113. *Freund F., Gentsch H.* Thermische Abspaltung von H_2 aus $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ und Kaolinit // *Naturwissenschaften.* 1967. Bd. 54, N 7. S. 164.
114. Чертов В.М., Окопная Н.Т. Гидротермальное активирование гидроокиси хрома//Укр. хим. журн. 1973. Т. 39, № 8. С. 842–844.
115. Окопная Н.Т., Зеленцов В.И., Чертов В.М., Ляшкевич Б.Н. Регулирование дисперсности аэрогеля ZrO_2 гидротермальным методом // Адсорбция и абсорбенты. 1974. Вып. 2. С. 108–109.
116. Чертов В.М., Окопная Н.Т. Исследование гидротермального модифицирования двуокиси циркония//Коллоид. журн. 1976. Т. 38, № 6. С. 1208–1211.
117. Полежаев Ю.М., Кузнецов А.В. Кристаллизация двуокиси циркония в гидротермальных условиях//Тез. докл. совещ. по химии, технологии и применению циркония, гафния и их соединений. М.: Гиредмет, 1971. С. 85–86.
118. *Singh R.P., Banerjee N.R.* Electrometric studies on the precipitation of hydrous oxides of some quadrivalent cations. I: Precipitation of zirconium hydroxide from solutions of zirconium salts // *J. Indian Chem. Soc.* 1961. Vol. 38, N 11. P. 865–870.
119. Полежаев Ю.М., Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Галкин Ю.М. Температура как фактор стабилизации низкотемпературной тетрагональной двуокиси циркония//Тез. докл. совещ. по химии, технологии и применению циркония, гафния и их соединений. М.: Гиредмет, 1971. С. 87–91.

120. Хитров В.А., Хитрова Н.Н., Хмельков В.Ф. О температурах плавления и полиморфных превращениях гидроокисей лития, натрия и калия//Журн. общ. химии. 1953. Т. 23, № 10. С. 1630–1632.
121. Полежаев Ю.М., Устьянцев В.М. Фазовые превращения двуокиси циркония, выделяющейся при термическом разложении NaNHfSiO_3 (влияние предварительного прессования)//Исследования в области химии силикатов и окислов. М.; Л.: Наука, 1965. С. 217–220.

Глава 6

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ ГИДРОКСИД ЦИРКОНИЯ И МЕХАНИЗМ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Приведенные выше экспериментальные результаты свидетельствуют о большой роли поверхности в процессах фазообразования, поэтому для выяснения природы метастабильных форм диоксида циркония наибольший эффект может дать исследование высокодисперсных образцов гидроксида циркония. Для получения высокодисперсного гидроксида циркония использовали метод быстрого замораживания гидрогеля (погружение в жидкий азот) с последующим удалением воды сублимацией в вакууме [1].

6.1. СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Сублимационно-высушенный гидроксид циркония представляет собой порошок из шаровидных частиц размером 0,2–0,4 мкм с удельной поверхностью 200 м²/г. Он содержит 19,4% воды, что соответствует формуле $\text{ZrO}_2 \cdot 1,67 \text{H}_2\text{O}$.

На дериватограмме образца (рис. 6.1) отмечается эндотермический эффект в интервале 40–135°C, соответствующий дегидратации образца, и экзотермический эффект в интервале 390–420°C, обусловленный переходом вещества из аморфного состояния в кристаллическое. Кривые,

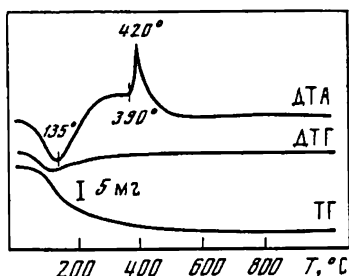


Рис. 6.1. Дериватограмма высокодисперсного гидроксида циркония

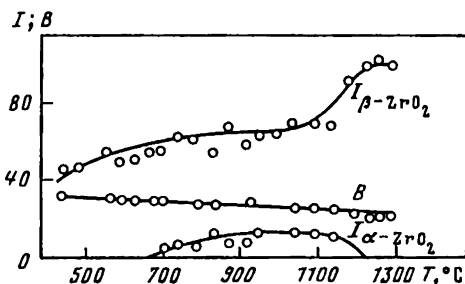


Рис. 6.2. Кривые высокотемпературного рентгенофазового анализа высокодисперсного гидроксида циркония при скорости нагревания 10 град/мин

B – полуширина линии $\beta\text{-ZrO}_2$, 2θ , в мин; I – интенсивность линий α - и $\beta\text{-ZrO}_2$, в отн. ед.

полученные на основании данных высокотемпературного рентгенофазового анализа, представлены на рис. 6.2.

Визуальное наблюдение за изменением цвета свежеприготовленного высокодисперсного гидроксида циркония при нагревании показало, что разогрев порошка сопровождается его интенсивным почернением, которое сразу же исчезает при повышении температуры. Кратковременный нагрев (до 5 мин) при 500°С позволяет получить образцы темно-серого цвета со структурой β' -фазы с примесью 10% α -фазы. Поскольку черный цвет имеет нестехиометрический диоксид циркония, то приведенные факты свидетельствуют о возникновении анионных дефектов в структуре оксида, для идентификации которых использовали метод термостимулированной экзoeлектронной эмиссии (ТСЭЭ) [2, 3].

6.2. ОБРАЗОВАНИЕ АНИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Первоначально исследовали ТСЭЭ диоксида циркония ОЧ [4]. При первом нагревании ТСЭЭ этого образца измерить не удалось вследствие падения вакуума на 3–4 порядка за счет выделения адсорбированной воды, поэтому охлажденный в вакууме образец снова возбуждали и нагревали в том же режиме, производя измерение ТСЭЭ. При повторении циклов нагрева регистрировался спектр ТСЭЭ, характеризующийся несколькими максимумами. На рис. 6.3 приведена кривая для пятого цикла. При сходстве картины спектров полученной серии наблюдалось температурное смещение максимума, отмеченного на кривой звездочкой, в следующих пределах:

Номер цикла	1	2	3	4	5	6
Положение максимума, °С	–	210	145	190	180	180

Этот пик примечателен тем, что после предварительного прокаливания образца на воздухе при 1200°С в течение 2 ч он исчезает из спектра ТСЭЭ (см. рис. 6.3, б). При исследовании предварительно прокаленного образца не наблюдалось и увеличения остаточного давления в камере. Отсюда следует, что рассматриваемый пик возникает в результате дегидратации образца в вакууме.

Возникновение максимумов ТСЭЭ после электронной бомбардировки свидетельствует о существовании в оксиде центров захвата, которые теряют электроны при нагревании. Показано [5, 6], что такие центры могут быть созданы вакансиями кислорода, которые, заполняясь при электронном возбуждении, образуют донорные F- или F'-центры.

Для более определенной идентификации этих центров был исследован диоксид циркония с различной степенью нарушения его стехиометрии [6–8]. С этой целью диоксид циркония ОЧ был подвергнут высокотемпературному обжигу (1900°С) на воздухе и в вакууме $13 \cdot 10^{-2}$ Па. Как известно [9, 10], при вакуумном обжиге в диоксиде циркония образуются кислородные вакансии. В нашем опыте об этом свидетельствовало изменение цвета образца (он становился темно-серым). Прокаленный на воздухе образец не изменял цвета (оставался белым). Оба образца после термообработки имели моноклинную структуру. Кривые ТСЭЭ образцов представлены на рис. 6.4. Видно, что анионодефектный образец, полученный в

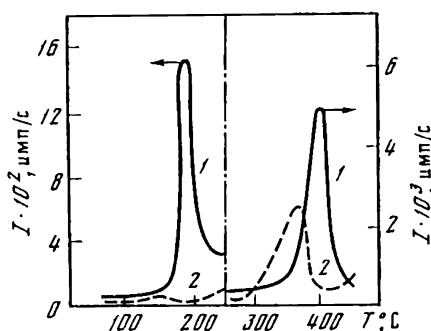


Рис. 6.3. Кривые ТСЭ особо чистого ZrO_2

1 — исходный образец; 2 — тот же образец после обжига при $1200^\circ C$ в течение 2 ч

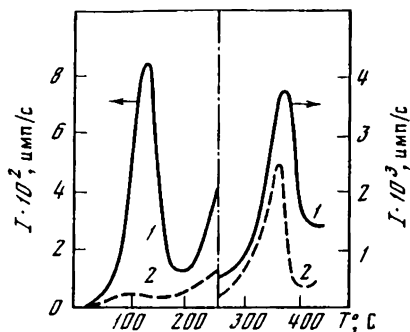


Рис. 6.4. Кривые ТСЭ особо чистого ZrO_2 после обжига при $1900^\circ C$ в вакууме (1) и на воздухе (2)

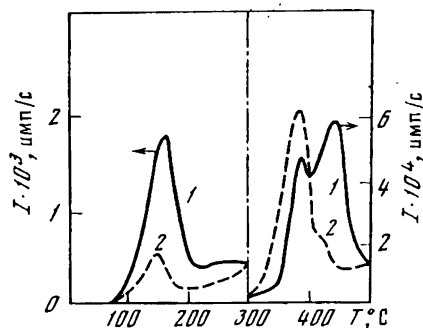


Рис. 6.5. Кривые ТСЭ твердого раствора Y_2O_3 (10 мол.%) в ZrO_2 , прокаленного в вакууме (1) и окисленного затем в кислороде (2)

Рис. 6.6. Кривые ТСЭ продуктов термического разложения высокодисперсного гидроксида циркония в вакууме $1,3$ Па при $800^\circ C$ в течение 1 ч (1) и $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па при $500^\circ C$ в течение 0,5 ч (2)

результате обжига в вакууме, характеризуется дополнительным пиком экзотермической эмиссии при $130-140^\circ C$.

Анионные дефекты в ZrO_2 могут быть созданы не только прокаливанием в вакууме, но и введением в структуру двух- или трехвалентных катионов с образованием твердых растворов замещения. Поэтому мы измерили экзотермическую эмиссию (рис. 6.5) твердого раствора Y_2O_3 (10 мол.%) в ZrO_2 кубической структуры. Как видно из сравнения кривых, твердый раствор имеет эмиссионный максимум при $150-170^\circ C$, интенсивность которого возрастает при обжиге в вакууме ($1900^\circ C$, 4 ч, $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па).

Эти эксперименты убедительно свидетельствуют о том, что максимумы ТСЭ при $130-170^\circ C$ возникают в нестехиометрическом диоксиде циркония и связаны с анионными дефектами. Интенсивность максимумов зависит от концентрации анионных дефектов, их температурное положение —

от структуры оксида, поскольку на энергетические уровни F' -центров влияют параметры решетки. Максимумы ТСЭЭ при 365–385°С не чувствительны к изменению стехиометрии оксида. Высокая стабильность этого пика позволяет считать его характеристическим для ZrO_2 . Оксид с кубической структурой, кроме того, характеризуется высокотемпературным пиком при 430–440°С. Возникновение характеристических пиков ТСЭЭ обнаружено у ряда оксидов [11] и используется для их идентификации.

В структурном отношении поверхностные слои оксидов, содержащих хемосорбированные гидроксильные группы, и гидроксидов сходны. Поэтому если при дегидратации оксидов образуются вакансии, то аналогичный эффект должен проявиться и при термоллизе гидроксидов.

На рис. 6.6 представлены эмиссионные кривые образцов диоксида циркония, полученных после дегидратации высокодисперсного гидроксида циркония в вакууме 1,3 Па при 800°С в течение 1 ч (кривая *а*) и в вакууме $2,6 \cdot 10^{-4}$ Па при 500°С в течение 0,5 ч (кривая *б*). Оба образца имели черно-серый цвет. Как видно из этого рисунка, в обоих спектрах в интервале 150–190°С регистрируется характерный для дефектных образцов пик ТСЭЭ, интенсивность которого увеличивается в зависимости от глубины вакуума. Очевидно, при более глубоком вакууме больше и концентрация вакансий, возникающих в процессе обезвоживания. Однако количественно определить различие в концентрации вакансий не удалось, поскольку изменение массы в результате последующего окисления образцов оказалось в пределах ошибки взвешивания.

Взаимосвязь интенсивности соответствующего пика ТСЭЭ с анионной дефектностью особенно наглядно проявляется у образца TiO_2 , полученного нагреванием сублимационно-высушенного гидроксида титана в вакууме 1,3 Па при 800°С в течение 1 ч. После такой обработки порошок становился сине-черным. В спектре ТСЭЭ отчетливо регистрируется пик в области 120–180°С. По мере последующего окисления образца интенсивность этого пика уменьшается, а образец становится белым.

На кривых ТСЭЭ продуктов термовакuumной обработки гидроксидов титана и циркония регистрируются еще пики при температурах ниже 100°С (см. рис. 6.6) (этим пикам соответствует энергия активации ~0,5–0,6 эВ, что свидетельствует о их адсорбционной природе). Очевидно, кроме кислородных вакансий, в оксидах, полученных подобным образом, возникают дефекты, служащие центрами адсорбции электронов.

6.3. ОБРАЗОВАНИЕ И ОТЖИГ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ ПРИ ТЕРМОВАКУУМНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Проведенные эксперименты не дают возможности определить температурные интервалы образования и отжига дефектов. Поэтому были выполнены дополнительные опыты с применением метода ЭПР.

Исходный порошок высокодисперсного гидроксида циркония и продукты его нагревания на воздухе при температурах до 1250°С не давали сигнала ЭПР. При нагревании в вакууме выше 400°С наблюдалось почернение порошка и в спектре ЭПР появилась синглетная линия (рис. 6.7, *а*), интенсивность которой достигала максимального значения при 700°С (рис. 6.8).

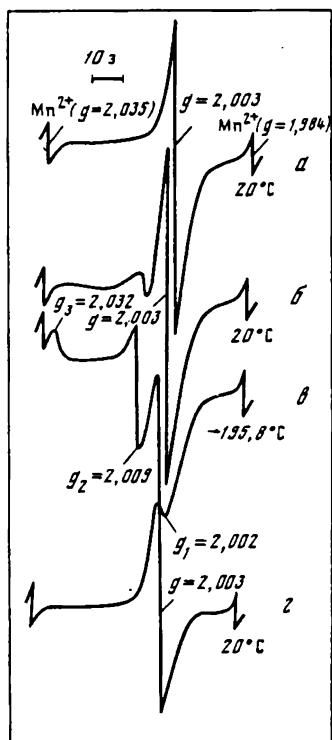


Рис. 6.7. Спектры ЭПР продукта разложения высокодисперсного гидроксида циркония в вакууме $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па при 700°C в течение 1 ч, снятые в том же вакууме при 20°C (а), после снижения вакуума до 13,3 Па при 20°C (б), при температуре жидкого азота (в) и на воздухе при 20°C (г)

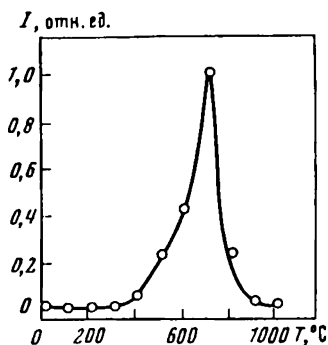


Рис. 6.8. Зависимость интенсивности I сигнала ЭПР продукта, полученного 20-минутным обжигом высокодисперсного гидроксида циркония в вакууме $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па, от температуры

Дальнейшее повышение температуры вызывало посветление порошка и исчезновение сигнала ЭПР.

Возникновение парамагнитных центров (ПМЦ) в образцах после термовакуумной обработки естественно связать с возникновением нестехиометрии. Зарядовая компенсация при образовании кислородных дефектов может происходить либо путем присоединения электрона к иону Zr^{4+} и перехода его в низшее валентное состояние Zr^{3+} , либо путем локализации электрона в кислородной вакансии с образованием F-центра (при отщеплении OH-групп на одну кислородную вакансию требуется один электрон). Спектр, подобный представленному на рис. 6.8, а, наблюдается, например, после термовакуумной обработки гидроксида титана. В этом случае он обусловлен переходом в зону проводимости электронов Ti^{3+} [12, 13], поскольку спектр иона Ti^{3+} отчетливо регистрируется при охлаждении до температуры жидкого азота. В спектрах ЭПР исследованных продуктов термовакуумной дегидратации высокодисперсного гидроксида циркония ни при каких условиях не было обнаружено линий, которые можно было бы приписать Zr^{3+} . Поэтому следует исходить из того, что зарядовая компенсация при образовании анионных дефектов на ZrO_2 осуществляется F-центрами. Этот вывод находится в соответствии с данными работы [14], в которой установлено, что в системе $\text{Zr}-\text{ZrO}_2$ электроны захватываются преимущественно кислородными вакансиями.

Если вакуум при нагревании был ниже $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па или пробирка перед

измерением выдерживалась несколько часов, то в спектрах ЭПР появлялась дополнительная линия (см. рис. 6.7, б).

При охлаждении образца со спектром, представленным на рис. 6.8, а, до температуры жидкого азота его спектр становился аналогичным показанному на рис. 6.8, б, а при охлаждении до этой же температуры образца со спектром, представленным на рис. 6.7, б, на диаграмме регистрировался триплет (см. рис. 6.7, в) со значениями g -факторов, близкими приведенным в работе [15] для анион-радикала O_2^- на ZrO_2 . При температуре жидкого азота спектр менялся постепенно и становился стабильным лишь спустя ~ 20 мин. Точно так же при обратном нагревании до комнатной температуры переход от спектров, приведенных на рис. 6.7, б или в, соответственно к спектрам, приведенным на рис. 6.8, а или б, тоже происходил постепенно. Картина отчетливо воспроизводилась при многократном термодублировании.

Эти данные свидетельствуют о том, что на F-центрах, образовавшихся при термическом разложении гидроксида циркония, адсорбируются молекулы кислорода с образованием анион-радикалов O_2^- , как это имеет место и на других оксидах, частично восстановленных путем термовакuumной обработки [16, 17].

При напуске в пробирку воздуха или кислорода до атмосферного давления всегда регистрировался синглет (см. рис. 6.7, з), такой спектр наблюдается и у образца, хранящегося в контакте с воздухом. При большом парциальном давлении кислорода на поверхности оксида образуются комплексы O_4^- [18, 19], при этом электронные облака молекул перекрываются, в результате чего неспаренные электроны уже не локализуются в пределах одной орбитальной системы O_2^- , а принадлежат всем поверхностным молекулам кислорода, т.е. становятся свободными поверхностными электронами, для которых так же, как и для F-центров, характерен синглет типа, приведенного на рис. 6.7, з. При откачке воздуха или кислорода до $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па спектр при температуре жидкого азота изменялся от сигнала, показанного на рис. 6.7, з, к показанному на рис. 6.7, в и затем б. При повторных напусках и откачках воздуха изменения спектра воспроизводятся.

Таким образом, изменения в спектрах ЭПР термообработанных образцов в зависимости от температуры, давления или времени определяются адсорбционным равновесием, устанавливающимся между поверхностью образцов и газовой средой.

Для исследования отжига ПМЦ, возникающих при термовакuumной обработке гидроксида циркония, было получено два образца: высокодисперсный гидроксид циркония был прокален в вакууме при $500^\circ C$ 1 ч (образец 1) и при $700^\circ C$ 20 мин (образец 2). Оба образца перед съемкой кривых отжига несколько суток находились в контакте с воздухом. Отжиг во всех опытах производился нагреванием образца при каждой температуре в течение 20 мин. Как видно из кривых температурного изменения интенсивности сигнала ЭПР (рис. 6.9), отжиг ПМЦ на воздухе протекает в одну стадию в интервале температур $400-800^\circ C$. Небольшой сдвиг кривых свидетельствует о том, что с повышением температуры, при которой происходит образование ПМЦ, последние становятся более термостойкими.

В вакууме кривые отжига ПМЦ имеют более сложный характер

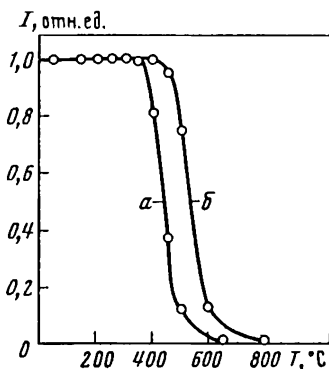


Рис. 6.9. Отжиг ПМЦ на воздухе в образцах 1 (а) и 2 (б)

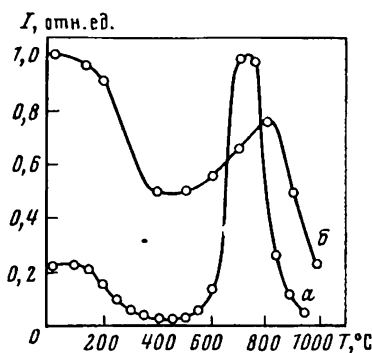


Рис. 6.10. Отжиг ПМЦ в вакууме $6,7 \cdot 10^{-2}$ Па в образцах 1 (а) и 2 (б)

(рис. 6.10). Вначале (при $150\text{--}400^\circ\text{C}$) наблюдается уменьшение концентрации ПМЦ. Как видно из рис. 6.3 и 6.6, в этой области температур наблюдается эмиссия электронов, захваченных поверхностными дефектами. По-видимому, захват электронов происходит при низких температурах в процессе хранения образцов.

Дальнейшее повышение температуры вновь вызывает образование ПМЦ, концентрация которых достигает максимума при $700\text{--}800^\circ\text{C}$ с последующим их полным отжигом. Образование ПМЦ происходит в том же интервале температур, что и при первичном нагреве (см. рис. 6.9), следовательно, обусловлено одним и тем же процессом. В образце 1 существование пика на кривой отжига понятно, поскольку он был нагрет лишь до 500°C . Существование пика на кривой образца 2 может быть обусловлено, во-первых, неполной дегидратацией при первичном нагреве и, во-вторых, удалением регидратационной воды, поглощенной веществом из воздуха при низких температурах.

Если предположить, что анионные дефекты образуются как на поверхности, так и в объеме вещества, то и в отжиге их следовало бы допустить две стадии: вначале исчезли бы поверхностные ПМЦ, а при более высокой температуре — глубинные. Поскольку отжиг ПМЦ в воздухе протекает в одну стадию (см. рис. 6.10), следовательно, центры однотипны. В свете приведенных выше результатов влияния адсорбции кислорода на спектры ЭПР можно однозначно заключить, что ПМЦ образуются только на поверхности оксида. Поверхностные F-центры при бомбардировке электронами захватывают их и образуют F'-центры, как это было показано при измерении ТСЭЭ.

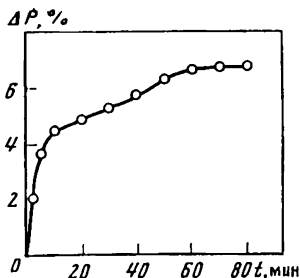
Отжиг ПМЦ в воздухе сводится к окислению образца и заполнению кислородных вакансий. По-видимому, аналогично протекает отжиг и в вакууме, разница лишь в том, что ввиду более низкого парциального давления кислорода процесс в последнем случае сдвинут в сторону высоких температур.

6.4. ПРИРОДА ВОДЫ В ГИДРОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

Объяснение экспериментального материала, представленного выше, возможно на основе знания природы воды и механизма дегидратации гидроксида циркония. Поэтому были проведены дополнительные опыты с целью выяснения этого вопроса.

Образец высокодисперсного гидроксида циркония (42 мг), содержащий 18,2% воды, помещали в вакуумную камеру, имеющую весы непрерывного

Рис. 6.11. Изменение массы ΔP высокодисперсного гидроксида циркония в процессе откачки при 20 °С



взвешивания с автоматической записью кривой изменения массы, и производили откачивание системы. В процессе откачивания наблюдалось уменьшение массы в течение 80 мин (рис. 6.11), при этом общая убыль составила 6,6%. Совершенно очевидно, что при этом удалялась молекулярная, адсорбционная или межслоевая вода.

Зная остаточное содержание воды (11,6%) и приняв, что радиус гидроксильной группы приблизительно равен радиусу молекулы воды (0,138 нм), можно найти, что общая площадь, занимаемая монослоем гидроксильных групп, составит 232 м²/г. Учитывая, что не вся оставшаяся вода является гидроксильной (полностью физически адсорбированная вода удаляется лишь вакуумированием при 300 °С [20]), можно утверждать, что при удельной поверхности порошка, равной 200 м²/г, все гидроксильные группы могут разместиться на поверхности частиц при монослойном покрытии.

В ИК-спектрах продуктов термообработки СВГЦ в воздухе и в вакууме можно выделить три группы полос поглощения: первая группа в области 400–900 см⁻¹, вторая группа в области 900–1800 см⁻¹ и третья группа в области 2900–3800 см⁻¹. Первая группа обусловлена собственными колебаниями диоксида циркония, причем первоначально в этой области не обнаруживаются полосы поглощения, а затем по мере нагревания появляются полосы тетрагонального ZrO₂ и напряженной моноклинной структуры [21], причем в вакууме появление полос тетрагонального ZrO₂ наблюдается при более низкой температуре, чем в воздухе (характерные полосы для β-ZrO₂ соответствуют частотам 425, 510 и 575 см⁻¹; у напряженного α-ZrO₂ к ним добавляется полоса при 740 см⁻¹ [22]).

Как следует из работ [22, 23], вторая группа полос обусловлена адсорбированными на гидроксильрованной поверхности карбонатными группами при поглощении CO₂ из атмосферы (за исключением полосы при 1630 см⁻¹, обусловленной δ-H₂O [23]). Широкая полоса с максимумом вблизи 3400 см⁻¹ вызвана валентными колебаниями молекул H₂O в конденсированной фазе; здесь же имеется и вклад колебаний гидроксильных

групп. В некоторых образцах отмечаются еще слабые полосы при 1057, 1098 и 2950 см^{-1} , все они появляются синхронно и в соответствии с [22] принадлежат углеводородным загрязнениям.

Состояние воды в зависимости от степени гидратации продукта не изменяется. Во всех образцах вода присутствует частью в виде молекул и частью в виде гидроксильных групп, причем, согласно данным работ [20–24], можно с определенностью утверждать, что преобладают поверхностные гидроксильные группы.

Для подтверждения этого были сняты спектры ПМР частично дегидратированных при различной температуре образцов высокодисперсного гидроксида циркония. В спектре ПМР была обнаружена только одна линия шириной $0,25 \pm 0,03$ Гс, форма которой не зависела от степени дегидратации, лишь интенсивность линии изменялась симбатно содержанию воды. Такая ширина линии характерна для поверхностных ОН-групп, так как объемным структурным ОН-группам обычно присущи линии шириной в несколько гаусс [25]. Например, для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ширина линии равна 13 Гс [26]. Авторами работы [26] ширина линии спектра ПМР гидратированного оксида циркония также найдена равной 0,6 Гс. После нагревания образца в вакууме $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па до 380°C в спектре образца ими обнаружены две линии: шириной 0,34 и 0,06 Гс. Последнюю авторы приписывают свободной H_2O , включенной в микрополости кристаллической фазы. Авторы этой работы пришли к выводу, что вода в гидроксиде циркония слабо связана на поверхности частиц.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии и ПМР позволяют заключить, что на любой стадии дегидратации гидроксильные группы в гидроксиде циркония преимущественно находятся на поверхности частиц. Это подтверждает описанную выше пластинчатую структуру гидроксида циркония, согласно которой слои атомов циркония сверху и снизу покрыты слоями гидроксильных групп.

6.5. МЕХАНИЗМ ДЕГИДРАТАЦИИ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Для решения вопроса о механизме дегидратации произвели [27] съемку кривых изменения массы высокодисперсного гидроксида циркония при нагревании в различных газовых средах и на разных установках. На рис. 6.12 представлены кривые дегидратации в вакууме, аргоне, воздухе и кислороде, снятые на высокочувствительной (погрешность изменения массы $\pm 0,01$ мг) установке с автоматической записью массы [28]. На рис. 6.13 представлены аналогичные кривые, полученные путем 1-часовых изотермических выдержек и последующего определения остаточной воды гравиметрическим методом и методом ИК-спектроскопии.

В отличие от дегидратации в воздухе, кислороде и аргоне в одну стадию обезвоживание в вакууме протекает в две отчетливо разделенные стадии. Первая стадия имеет место до 400°C , как и в воздухе, вторая — при температурах выше $600\text{--}700^\circ\text{C}$. В условиях непрерывного повышения температуры (см. рис. 6.12, а) вторая стадия затягивается до высоких температур (1200°C и более). Двухстадийность дегидратации в вакууме и одностадийность в воздухе четко воспроизводятся не только гравиметрическим методом, но и методом ИК-спектроскопии (см. рис. 6.13).

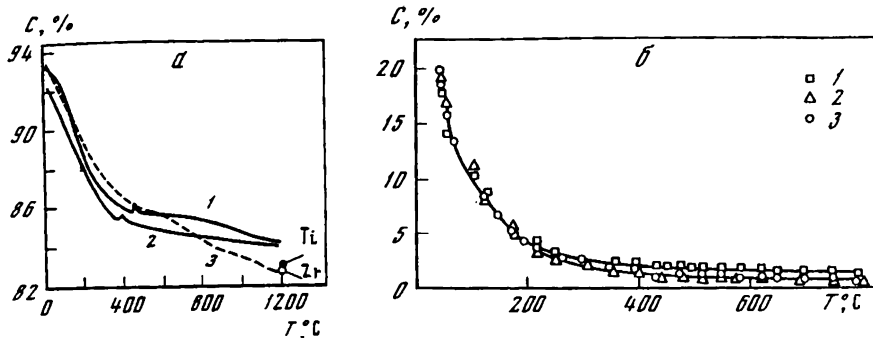


Рис. 6.12. Кривые обезвоживания высокодисперсного гидроксида циркония в вакууме 1,3 Па (1) и в кислороде 66,6 Па (2) и гидроксида титана в вакууме 1,3 Па (2), в аргоне (1), кислороде (2) и воздухе (3) (б) при давлении их, близком к атмосферному

Стрелками указано положение точек при полном обезвоживании гидроксидов Ti и Zr

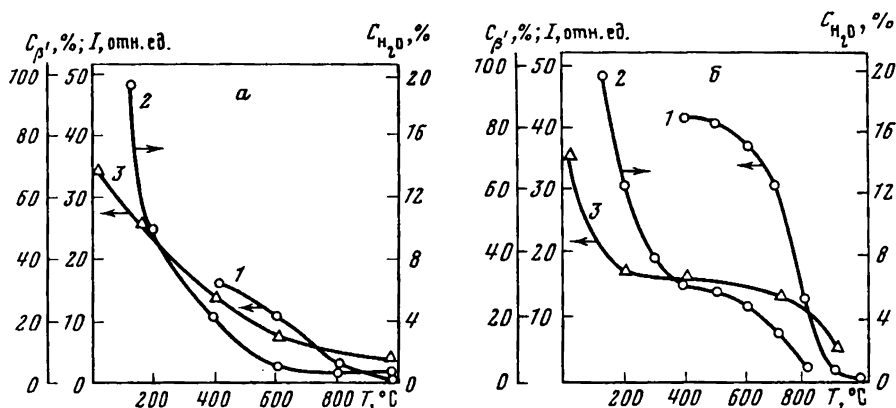


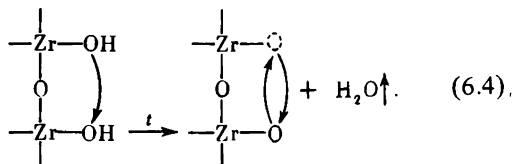
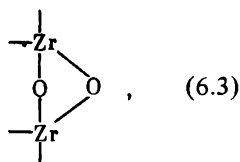
Рис. 6.13. Содержание остаточной воды C_{H_2O} (1), изменение интенсивности (I) полосы ИК-поглощения карбонатных групп (2) и содержание β' - ZrO_2 ($C_{\beta'}$) (3) в образцах, полученных в результате 1-часового обжига высокодисперсного гидроксида циркония на воздухе (а) и в вакууме 1,3 Па (б)

Полученные экспериментальные данные можно объяснить на основе перекисного механизма дегидратации, предложенного в работах [29, 30]. Поскольку в гидроксиде циркония вся гидроксильная вода преимущественно локализована на поверхности, то отщепление ее возможно двумя путями:



Энергия разрыва связи по $\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}$ и $\text{ZrO}_2 \rightarrow \text{ZrO} + \text{O}$ составляет соответственно 102,3 и 166 ккал/моль [31]. При отрыве кислорода от ZrO_2 происходит разрыв двух связей, а при отщеплении OH -группы разрывается только одна связь, поэтому энергия отрыва гидроксила составит <83 ккал/моль (первая связь разрывается легче, чем последующие). Следовательно, диссоциация гидроксида циркония по схеме (6.1) менее вероятна, чем по схеме (6.2).

Отщепление гидроксидов происходит в результате возрастания амплитуды тепловых колебаний до критического значения, при котором связь разрывается. На первой стадии дегидратации, когда на поверхности еще много OH -групп, оторвавшийся OH -радикал быстро находит себе партнера (другой гидроксил) на поверхности и вступает с ним в реакцию:



При взаимодействии соседних гидроксидов можно было бы допустить образование угловой конфигурации (6.3), но тогда следует принять, что такое присоединение кислорода характерно для всей поверхности оксида. В этом случае процесс дегидратации можно представить следующим образом: OH -группы диффундируют по поверхности и при случайном сближении реагируют друг с другом с отщеплением воды. Тогда время пребывания OH -радикала в газовой фазе было бы одинаковым на любой стадии дегидратации (перенос его всегда происходил бы на одно и то же расстояние) и характер процесса не зависел бы от давления газовой среды, что не соответствует экспериментальным данным.

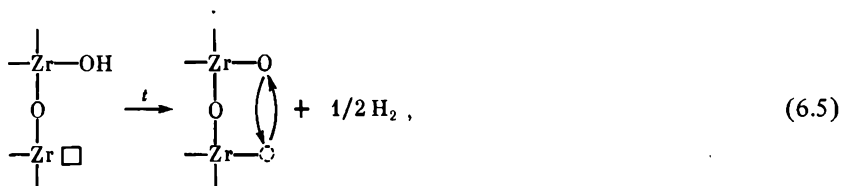
Совершенно очевидно, что оставшийся при соединении двух поверхностных OH -групп ион кислорода связан с двумя катионами. По-видимому, это происходит путем колебания иона кислорода от одного катиона к другому по схеме (6.4). Исходя из этого можно принять, что все поверхностные ионы кислорода принадлежат одновременно всем поверхностным катионам. Катионная "нагота" поверхности оксида как бы покрыта подвижной кислородной шубой (при наличии гидроксидов — кислородно-гидроксильной шубой).

При такой структурной модели поверхности оторвавшийся OH -радикал может взаимодействовать с любым гидроксидом, с которым произойдет его сближение, при этом поиск партнера происходит путем диффузии в газовой фазе. Очевидно, время пребывания OH -радикалов в газовой фазе увеличивается с уменьшением концентрации гидроксидов на поверхности, поскольку в поисках партнера им нужно преодолевать всевозрастающее расстояние.

При осуществлении процесса в газовой среде с атмосферным давлением диффузия OH -радикалов равновероятна во всех направлениях, поэтому их унос от поверхности незначителен, а при наличии кислорода в газовой фазе унос компенсируется его взаимодействием с поверхностью, поэтому совсем незаметен. Другая картина возникает в вакууме, когда вектор диффузии

направлен в сторону вакуум-насоса. Здесь с увеличением времени пребывания ОН-радикалов в газовой фазе увеличивается вероятность их уноса от поверхности, в результате чего на последней согласно схеме (6.2) накапливаются анионные вакансии. По-видимому, отщепление ОН-радикалов протекает до тех пор, пока состав поверхностного слоя не достигнет нижней границы гомогенности фазы ZrO_{2-x} , после чего процесс затормаживается, так как дальнейшее увеличение концентрации кислородных вакансий требует перестройки структуры.

При температуре выше $600-700^{\circ}C$ даже в вакууме начинается постепенное окисление поверхности кислородом газовой фазы, при этом каждый присоединившийся атом кислорода нейтрализует две анионные вакансии, соответственно чему становится возможным вновь отщепление двух ОН-групп (при сохранении состава ZrO_{2-x} постоянным). Кроме того, при высоких температурах существенную роль начинает играть другой механизм дегидратации: отщепление атомов водорода (выделение водорода на заключительной стадии дегидратации гидроксидов доказано в работе [32]). При отщеплении одного атома водорода происходит нейтрализация одной дырки:



также создающая возможность отрыва дополнительного ОН-радикала. Относительная роль второго механизма возрастает с повышением глубины вакуума.

Возможно, состав фазы ZrO_{2-x} остается постоянным до тех пор, пока содержание ОН-групп в поверхностном слое больше $2x$. По достижении этого порога концентрация анионных дефектов начинает уменьшаться и постепенно падает до нуля. Согласно рис. 6.9 отжиг дефектов в вакууме (при 20-минутных изотермических выдержках) происходит в интервале $700-900^{\circ}C$. При непрерывном нагреве интервал отжига может сместиться в область более высоких температур. Таким образом, процессы окисления и отрыва водорода приводят в конечном счете к завершению дегидратации. При дегидратации на воздухе или в кислороде в процессе участвуют молекулы кислорода газовой среды и окисляют вакансии, вследствие чего торможения процесса не возникает и он завершается в одну стадию. Как видно из рис. 6.12, а, при остаточном давлении кислорода 67 Па дегидратация идет быстрее, хотя стадийность еще сохраняется. В случае инертного газа (последний хотя и не участвует в процессе, однако при давлении его, близком к атмосферному, вероятность уноса ОН-радикалов от поверхности твердой фазы уменьшается) стадийность в процессе отщепления воды не наблюдается. В водороде процесс дегидратации также несколько затормаживается вследствие взаимодействия его с ОН-радикалами и нейтрализации их окисляющей способности.

Опыты показали, что всегда наблюдается отчетливая корреляция между содержанием гидроксильных групп в твердой фазе и содержанием в ней

метастабильных форм ZrO_2 , что было неоднократно отмечено еще ранее Глушковой [33, 34]. Если учесть это обстоятельство, то в свете приведенных выше данных легко объяснить кривые фазового состава при обжиге гидроксида циркония в различных газовых средах (рис. 6.6).

Описанный механизм дегидратации наблюдается не только у гидроксида циркония, но и у гидроксида титана (см. рис. 6.12, кривая 2). Возможность отщепления ОН-группы от иона металла допускают также авторы работы [35] при объяснении восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} в процессе нагревания глинистых минералов в вакууме. По-видимому, описанный механизм термического разложения характерен для многих гидроксилсодержащих соединений.

6.6. СВОЙСТВА МЕТАСТАБИЛЬНОГО ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

В структурном отношении β' - и β -фазы ZrO_2 не имеют резкого различия, т.е. переход $\beta' \rightarrow \beta$ происходит путем плавного растяжения структуры вдоль одной из координатных осей [36]. Из работы [36] следует, что β' - ZrO_2 , по существу, представляет собой переходную (от кубической к тетрагональной) структуру ZrO_2 . Свойства ее, таким образом, будут определяться степенью тетрагональности структуры, т.е. отношением параметров c/a .

Как следует из той же работы, существует некоторое критическое значение отношения c/a , по достижении которого β - ZrO_2 начинает превращаться в α - ZrO_2 . Способность к $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращению — одно из основных свойств этой фазы.

По данным работы [37], кинетика $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращения в интервале температур 522–650°С подчиняется уравнению Авраами:

$$1 - f(t) = \exp(-At^k),$$

где $f(t)$ — часть β' - ZrO_2 , превращенная в α -форму за время t ; A и k — константы в указанном интервале температур. Значение величины k лежит между 0,40 и 0,14.

Авторы работ [38, 39] кинетику $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращения ZrO_2 описывают уравнением

$$(C(t) - C_\infty)/(C_0 - C) = e^{-qt},$$

где C_∞ — количество β' -фазы, не превращающееся при данной температуре; C_0 — исходное количество этой фазы; $C(t)$ — количество ее спустя время t от начала изотермической выдержки; q — показатель скорости реакции. Эти авторы нашли также, что, например, β -фаза, полученная обжигом $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при температурах ниже 630°С, не превращается в α -форму при охлаждении, тогда как образец, нагретый до более высоких температур, при последующем охлаждении начинает превращаться в нее.

В работе [40] представлены данные, характеризующие изменение фазового состава образцов гидроксида циркония, предварительно нагретых до температур 420, 540, 680 и 1030°С, в процессе их последующего охлаждения. При охлаждении β' -форма сохраняется только в первом образце, тогда как в остальных она частично переходит в α -форму. Чем выше температура нагрева образцов, тем больше степень $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращения, что совпадает с

данными цитированных работ. Разница лишь в том, что исследуемый нами образец достаточно нагреть до 540°C , чтобы он начал переходить в α -форму. Этот факт еще раз подчеркивает зависимость свойств образца от его физико-химической предыстории и требует более обстоятельного обсуждения природы метастабильных форм ZrO_2 .

6.7. ПРИРОДА МЕТАСТАБИЛЬНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Этот вопрос является главным в проблеме низкотемпературного полиморфизма диоксида циркония. Имеется ряд точек зрения, объясняющих природу метастабильных модификаций.

В работе [41] было дано объяснение стабилизации ZrO_2 в кубической форме за счет кислородных вакансий. Очевидно, это объяснение применимо и для стабилизации ZrO_2 в тетрагональной форме, поскольку переход от семерной координации (α -фаза) к восьмерной (β -фаза) также требует увеличения расстояния между позициями кислорода. Например, авторы работы [42] получили устойчивую при комнатной температуре β - ZrO_2 обжигом нестехиометрического ZrO_2 в инертной атмосфере при $800\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. Процесс стабилизации β - ZrO_2 объяснен ими образованием кислородных вакансий. Андреева, Гропянов и Козловский [9, 43] нашли, что в результате образования вакансий происходит расширение кристаллической ячейки с тенденцией к переходу в искаженные тетрагональную или кубическую структуры. Автор работы [44] получил γ -, β' - и α -формы ZrO_2 при окислении тонких ориентированных слоев циркония. Он пришел к заключению, что только α - ZrO_2 является стехиометрической модификацией, а остальные модификации этого оксида представляют переходные формы от Zr к ZrO_2 . Вест и Таллан [45] также объяснили существование электронной составляющей проводимости β - ZrO_2 в интервале $1200\text{--}1700^{\circ}\text{C}$ на основе дефектной модели с образованием полностью ионизированных кислородных вакансий.

По данным авторов работ [46, 47], дефектная фаза ZrO_{2-x} с кубической структурой устойчива уже выше 1490°C (рис. 6.14), тогда как в образце, близком к ZrO_2 , граница устойчивости формы составляет 2300°C . О возможном влиянии нестехиометрии на стабилизацию высокотемпературных форм ZrO_2 свидетельствуют приведенные выше данные авторов, обнаруживших метастабильные модификации ZrO_2 в продуктах окисления циркония.

Изложенные данные позволяют заключить, что анионные вакансии стабилизируют высокотемпературные формы ZrO_2 , сдвигая области их устойчиво-

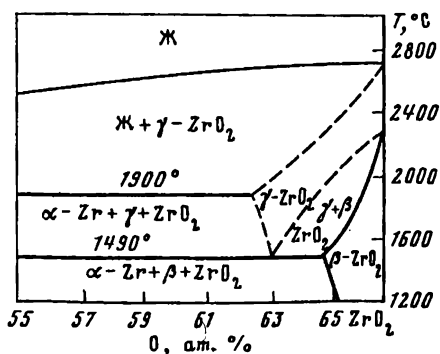


Рис. 6.14. Часть системы Zr-O [46].

сти в сторону низких температур, однако каждая форма допускает изменение нестехиометрии в значительных пределах, поэтому диоксид циркония черного цвета (признак нестехиометрии) может быть моноклинным [48, 49], тетрагональным или кубическим. Более того, в соответствии с результатами работы [50] при небольшой концентрации кислородных вакансий стабильность β - ZrO_2 даже понижается, следовательно, при малой дефектности структуры эффект может быть противоположным отмеченному выше. Влияние нестехиометрии можно рассматривать как частный случай дефектности структуры, которую авторы работы [39] относят к главному фактору, определяющему стабильность высокотемпературных форм при низких температурах.

Метастабильные формы ZrO_2 обычно образуются при переходе оксида из аморфного состояния в кристаллическое либо когда диоксид циркония возникает как продукт химической реакции. Последний на стадии предкристаллизации также является аморфным, поскольку для образования зародыша кристаллической фазы требуется накопление некоторого количества вещества. Поэтому можно считать, что во всех случаях образование метастабильных форм происходит на стадии формирования кристаллической решеткой оксида. Для этого случая Оствальд (см. [51]) сформулировал правило, которое очень часто находит подтверждение в экспериментах: при переходе от неустойчивого состояния к устойчивому система должна пройти через все промежуточные состояния. Согласно этому правилу вещество должно перейти из аморфного состояния сначала в высокотемпературную кристаллическую форму, а затем последовательно в более низкотемпературные, вплоть до устойчивой фазы.

Действительно, если мы имеем α - ZrO_2 и начинаем ее нагревать, то амплитуда тепловых колебаний (АТК) атомов начинает возрастать и затем достигает критического значения, при котором происходит перестройка структуры в β -форму. Повышение температуры вызывает дальнейший рост АТК и превращение ZrO_2 в γ -форму, а затем плавление последней. Поэтому очевидно, что в ряду $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow$ аморфная фаза \rightarrow жидкость \rightarrow пар АТК атомов или ионов должна возрастать. При обратном переходе, от аморфного состояния к кристаллическому, и АТК будет изменяться в обратном порядке, постепенно переходя через критические значения, соответствующие границам различных кристаллических структур, которые и будут последовательно формироваться как метастабильные фазы до тех пор, пока не будет достигнуто термодинамически устойчивое состояние. При этом совершенно безразлично, при какой температуре идет формирование кристаллической структуры, температура определяет лишь конечное состояние.

Модификацией правила Оствальда является принцип ориентационно-размерных соответствий Данкова [52], согласно которому в любой системе с наибольшей скоростью образуются такие фазы, структура которых в наименьшей степени отличается от структуры исходного вещества (близкие структуры соответствуют и близким значениям АТК атомов, слагающих их).

Структура аморфного диоксида циркония, как уже было отмечено выше, представляет собой агрегаты из плоскостей (111) флюоритовой решетки, поэтому, естественно, из нее должна в первую очередь формироваться γ -форма ZrO_2 .

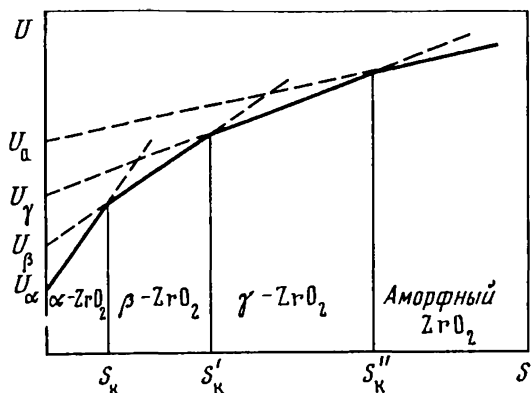


Рис. 6.15. График функции $U = f(S)$

Таким образом, правило ступеней Оствальда и принцип ориентационно-размерных соответствий Данкова указывают на то, что при переходе ZrO_2 из аморфного состояния в кристаллическое в первую очередь должна формироваться кристаллическая структура γ' - ZrO_2 , а затем β' -и α -форм. Объяснение существования метастабильных форм ZrO_2 может быть дано также на основе энергетической теории [53–55].

Внутреннюю энергию кристалла U можно представить как сумму энергии внутренней части кристалла \bar{U} и поверхностной энергии U_S . Учитывая, что $U_S = \sigma S$ (σ — удельная поверхностная энергия, S — поверхность), запишем

$$U = \bar{U} + U_S = \bar{U} + \sigma S.$$

Превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$ являются энантиотропными, поэтому справедливо неравенство $\bar{U}_\alpha < \bar{U}_\beta < \bar{U}_\gamma < \bar{U}_a$ (\bar{U}_a — энергия внутренней части аморфной фазы). Для диоксида циркония известны следующие значения σ , отнесенные к 300 К [53, 54]: $\sigma_\alpha = 1,13 \cdot 10^{-4}$ Дж/см² и $\sigma_\beta = 7,7 \cdot 10^{-5}$ Дж/см². Численное значение σ_γ пока не определено, но если между тепловым эффектом превращения и изменением удельной свободной энергии предположить существование симбатной связи, то по аналогии с неравенством можно записать, что $\sigma_\beta > \sigma_\gamma$.

Как показано Яцимирским [56], существует минимальный размер частиц кристаллической фазы, ниже которого термодинамически устойчива аморфная структура. Для диоксида циркония, образующегося при термическом разложении гидроксида, это экспериментально подтверждено. Известно [57], что для металлов $\sigma_T = 1,15 \sigma_{ж}$, поэтому и для оксидов мы можем принять, что $\sigma_T > \sigma_{ж}$ или $\sigma_\gamma > \sigma_a$.

Функция $U = f(s)$ для диоксида циркония представлена графически на рис. 6.15, из которого видно, что при значениях s_k , s'_k , и s''_k , соответствующих критическим размерам кристаллитов l_k , l'_k и l''_k , имеют место равенства: $U_\alpha = U_\beta$, $U_\beta = U_\gamma$, $U_\gamma = U_a$. При $l < l_k$ энергетически выгодной является аморфная фаза, в интервале $l'_k < l < l_k$ — кубическая, в интервале $l''_k < l < l_k$ — тетрагональная и при $l > l_k$ — моноклинная форма ZrO_2 . Поэтому при переходе ZrO_2 из аморфного состояния в кристаллическое при

температурах ниже границы устойчивости β -формы должно наблюдаться последовательное образование γ -, β - и α -форм.

Следует отметить, что критические размеры кристаллитов зависят от удельной поверхностной энергии, на величину которой влияют примеси, особенно адсорбирующиеся на поверхности, а также вещества, с которыми контактирует ZrO_2 (химический состав их и агрегатное состояние), дефекты и упругие напряжения структуры. Поэтому неудивительно, что практически в каждом эксперименте получается свой критический размер кристаллитов [55].

По существу энергетическая теория является термодинамическим обоснованием правила ступеней Оствальда. Термодинамическое обоснование фазового перехода при изменении толщины металлических пленок дано Бубликом и Пинесом [58]. Оно приложимо как к оксидным пленкам, так и к порошкам (частицу можно рассматривать как пленку с малой площадью) и является еще одним вариантом доказательства влияния размера частиц на их структуру.

Ряд авторов объясняет существование метастабильных форм ZrO_2 за счет стабилизирующего действия примесей.

Как указывают Мамптон и Рой [59], взаимодействие тяжелых многовалентных ионов (Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , Pb^{4+} и Ce^{4+}) с водой и гидроксильными ионами усиливает для соответствующих оксидов образование метастабильных форм, которые обычно формируются и существуют при высоких температурах. Это точку зрения поддерживают Вайзей [37], Глушкова [33] и другие авторы.

Механизм стабилизации не раскрывается в большинстве опубликованных работ, лишь Глушкова уделяет внимание этому вопросу [33, 34]. Она указывает, что монокрипные переходы типа $\beta' \rightarrow \alpha$ или $\gamma' \rightarrow (\beta') \rightarrow \alpha-ZrO_2$ сопровождаются одновременным изменением состава и структуры соединений. В то же время превращения нельзя отождествлять с обычными реакциями разложения. По мнению автора, их следовало бы назвать псевдополиморфнохимическими превращениями, поскольку изменение кристаллической структуры непосредственно связано с незначительным изменением состава, например с отщеплением остаточных ОН-групп или изменением стехиометрии [60]. Такая трактовка необратимых полиморфных превращений возникла и развивается в Институте химии силикатов АН СССР [61] и наряду с Глушковой активно разрабатывается Богановым и Руденко [62]. Вассерман [63] отнес подобный тип фазовых превращений к хемополиморфным.

Хотя связь необратимых полиморфных превращений с изменением состава вещества установлена теперь бесспорно, кристаллохимический механизм их еще не вполне ясен. Специальными исследованиями было показано, что многие так называемые технологические примеси оказывают влияние на температурные параметры метастабильных форм ZrO_2 , причем это явление неоднозначно: одни примеси стабилизируют метастабильные формы, другие, напротив, дестабилизируют их. Особо рассмотрим влияние воды, поскольку это наиболее распространенная примесь.

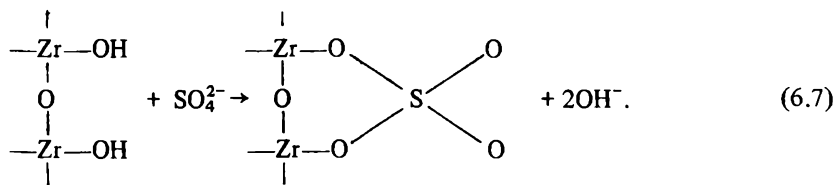
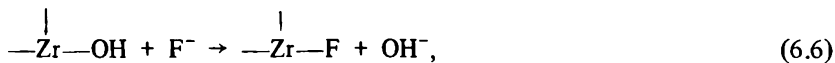
Термогравиметрические измерения Глушковой показали, что переход $\beta' \rightarrow \alpha$ в ZrO_2 сопровождается изменением массы образца на 1,3%. Из представленных кривых дегидратации гидроксида циркония (см. рис. 6.12 и

6.13) видно, что при нагревании на воздухе нет отчетливой связи между $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращением и содержанием воды, тогда как из термовакuumных кривых со всей очевидностью следует, что переход $\beta' \rightarrow \alpha$ коррелируется с содержанием в образцах гидроксильных групп, поскольку вторая стадия дегидратации и интервал $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращения совпадают.

Как было показано выше, разложение гидроксида циркония в вакууме сопровождается образованием кислородных вакансий, поэтому, естественно, возникает вопрос, гидроксильные группы или вакансии оказывают стабилизирующее действие на β' -фазу, содержание которой резко увеличено в сравнении с соответствующими образцами, прокаленными на воздухе. Как видно из рис. 6.7, отжиг ПМЦ (исчезновение кислородных вакансий) происходит в интервале 700–1000 °С, т.е. совпадает с интервалом наиболее интенсивного $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращения. Поэтому исключить влияние анионных дефектов на основании этих данных нельзя, хотя между второй стадией дегидратации и $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращением корреляция лучше.

Обратимся еще к данным по влиянию различных добавок. Наиболее сильное затормаживающее действие на $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращение оказывают сульфат-ионы. Действительно, добавка всего 2 мол.% H_2SO_4 полностью устраняет $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращение при нагревании образца. Более того, добавка 5 мол.% H_2SO_4 к гидроксиду гафния приводит к тому, что при переходе его в кристаллическое состояние образуется только β' -фаза, которая сохраняется до 700 °С и лишь затем начинает переходить в α -форму, тогда как без добавки сульфат-ионов сразу кристаллизуется $\alpha\text{-HfO}_2$. Фториды же оказывают противоположное действие. Например, добавка 8 мол.% NH_4HF_2 к высокодисперсному гидроксиду циркония приводит к тому, что при нагревании его сразу кристаллизуется $\alpha\text{-ZrO}_2$. Это было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

Здесь важно еще подчеркнуть роль способа введения добавки. То же количество сульфат- или фторид-ионов, оставленное в осадке гидроксида при его неполной отмывке после осаждения из растворов солей $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или K_2ZrF_6 , не оказывает такого сильного эффекта, как пропитка сухого гидроксида растворами, содержащими соответствующие ионы. Это свидетельствует о том, что решающую роль в стабилизации низкотемпературных форм играют поверхностные примеси. При пропитке растворами, содержащими какие-либо анионы, происходит замещение поверхностных гидроксильных групп на соответствующие ионы. Например, при пропитке растворами фторидов или сульфатов имеют место процессы



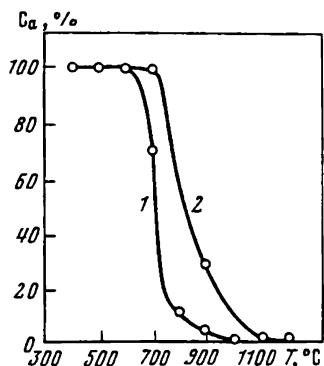


Рис. 6.16. Содержание анатаза C_a в образцах, полученных в результате 1-часовой выдержки гидроксида титана при различных температурах в вакууме 1,3 Па (1) и на воздухе (2)

Эти данные указывают на то, что решающую роль в стабилизации метастабильных форм ZrO_2 играет анионный покров поверхности. Очевидно, хемосорбция анионов влияет на поверхностное натяжение и соответственно на поверхностную энергию частиц. При переходе $\gamma' \rightarrow \beta' \rightarrow \alpha$ происходит увеличение объема, поэтому если при образовании анионного покрова поверх-

ностное натяжение изменяется так, что вектор упругих напряжений направлен к центру частицы, то такое превращение затормозится. При растягивающих усилиях, когда вектор напряжений направлен от центра частиц к периферии, соответствующее фазовое превращение будет ускоряться.

Направление вектора упругих напряжений зависит от плотности поверхностного слоя. Если поверхностный слой более плотен, чем ядро частицы, то возникают сжимающие усилия; при менее плотном поверхностном слое возникают растягивающие усилия. Например, при адсорбции воды на оксиде магния возникает менее плотный гидроксидный слой и растягивающие усилия приводят к увеличению параметра решетки MgO [64]. Данных по плотности гидроксида циркония нет, однако, исходя из его строения, представляющего плоскости флюоритной структуры, можно заключить, что плотность гидроксида циркония больше плотности β - или α -формы ZrO_2 , поскольку кубическая модификация ZrO_2 обладает наибольшей плотностью по сравнению с другими ее формами. Следовательно, гидроксильный покров поверхности ZrO_2 будет приводить к возникновению сжимающих усилий, затормаживающих $\beta'(\gamma') \rightarrow \alpha$ -превращение; аналогичное действие оказывают сульфат-ионы. Напротив, хемосорбция ионов фтора на поверхности ZrO_2 приводит к возникновению менее плотного слоя, что меняет направление вектора сил, обусловленных поверхностным натяжением, и вызывает кристаллизацию ZrO_2 в моноклинной форме.

Справедливость приведенных рассуждений можно подтвердить на примере гидроксида титана, при нагревании которого первоначально кристаллизуется анатаз, превращающийся с повышением температуры в более плотную модификацию — рутил. В этом случае увеличение поверхностного натяжения, обусловленное задержкой дегидратации, должно ускорить указанное превращение. Полученные нами политермы превращения анатаз \rightarrow рутил в воздухе и в вакууме представлены на рис. 6.16, откуда видно, что политерма в вакууме, когда гидроксильный покров сохраняется дольше (см. рис. 6.12), сдвинута в сторону низких температур на 100–150° по сравнению с политермой на воздухе.

Любопытны также данные авторов работы [65]. Они нашли, что в моноклинных образцах β' - ZrO_2 , полученных при гидротермальной обработке гидроксида циркония, механическое измельчение вызывает быстрый пере-

ход $\beta' \rightarrow \alpha$. Тогда как в полидоменных образцах, полученных нагреванием того же гидроксида на воздухе, механическая активация $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращения не столь эффективна. В монодоменных образцах стабилизация β -формы обусловлена только поверхностными гидроксильными группами; трение частиц друг с другом при измельчении нарушает гидроксильный покров, что вызывает скачкообразное их превращение в α -форму. В полидоменных образцах стабилизирующее действие оказывают еще напряжения, возникающие на стыках доменов. Чтобы снять эти напряжения, нужно путем измельчения превратить образец в монодоменный, что осуществить значительно труднее.

Таким образом, экспериментальные данные со всей убедительностью свидетельствуют в пользу концепции стабилизирующего действия примесей на структуру метастабильных форм ZrO_2 . В частности, такими примесями являются и ОН-группы, остающиеся в ZrO_2 при разложении гидроксида циркония. При этом следует особо подчеркнуть, что между энергетической теорией и точкой зрения стабилизирующего действия примесей нет противоречия, как это, например, считают авторы работы [65]. Они указывают, что очень часто при комнатной температуре встречаются тетрагональные частицы больше 1000 Å в диаметре и стабильные моноклинные частицы ZrO_2 размером меньше 100 Å, поэтому энергетическая теория, по их мнению, не может адекватно объяснить существование метастабильных форм этого оксида. Но, с другой стороны, можно привести примеры, когда объяснить существование метастабильной β -фазы ZrO_2 наличием примесей невозможно. Например, при испарении и сублимации ZrO_2 образуются сферические частицы размером $\sim 0,04$ мкм, представляющие собой смесь равных количеств β' -и α -форм [66]. Метастабильные формы ZrO_2 образуются и при окислении металлического циркония в сухом воздухе или кислороде, когда примесей тоже нет.

По-видимому, все экспериментальные факты можно объяснить энергетической теорией с учетом влияния примесей. Действительно, образование на поверхности частиц слоя другой химической природы (хемосорбция анионов или катионов, образование поверхностных соединений или комплексов с газообразными или растворенными веществами) обуславливает изменение поверхностной энергии и соответственно критического размера кристаллитов, что вызывает непостоянство последнего. Кроме того, даже малые количества примесей (иногда 0,01%) могут уменьшать значение скорости рекристаллизации на несколько порядков, так что температура рекристаллизации увеличивается на сотни градусов [67]. Это, в свою очередь, приводит к изменению температурного интервала устойчивости метастабильных форм. Отсюда и вытекает разноречивость литературных данных по метастабильным формам диоксида циркония. Полученные результаты показывают, что поверхностный слой кристаллов играет очень большую роль в кристаллохимических превращениях.

По существу энергетическая теория метастабильных форм и влияния примесей на их стабильность есть проявление более фундаментального свойства вещества, определяемого P - T -диаграммой состояния. Величина поверхностного натяжения, наличие примесей, дефектов структуры в конечном счете определяют характер и величину внутренних напряжений в кристалле. Вследствие влияния всех этих факторов суммарная величина

напряжений может быть довольно большой и эквивалентной возникающим в результате приложения внешнего давления, при котором термодинамически устойчивой становится более высокотемпературная форма кристаллической структуры в соответствии с P - T -диаграммой ZrO_2 .

Поэтому термин "метастабильность" в данном случае следует понимать условно, поскольку он не отражает фактического состояния твердого тела. При данной концентрации напряжений в кристалле, формируемых совокупностью отмеченных выше факторов, наблюдаемая кристаллическая структура является самой стабильной по сравнению со всеми другими формами. Ее "метастабильность" проявляется лишь в сравнении с более совершенным кристаллом, помещенным в те же внешние условия. Поэтому, характеризуя кристаллические формы диоксида циркония (или других кристаллических веществ), находящиеся в термодинамически несвойственных им температурных интервалах, следует говорить не о их "метастабильности", а о их несовершенстве, в конечном счете определяющем структурные состояния при данных температурах и внешнем давлении.

В соответствии с P - T -диаграммой ZrO_2 при увеличении давления α - ZrO_2 превращается в ромбическую форму; поля тетрагональной и кубической фаз лежат при комнатной температуре в области очень высоких давлений. Тот факт, что в сверхтонких частицах ZrO_2 , в которых вклад поверхностного натяжения в общую величину упругих напряжений наибольший, наблюдается иногда γ' -фаза, свидетельствует о наличии больших упругих напряжений в структуре, труднодостижимых прямым приложением давления. О том, что деформации кристаллической решетки и напряжения в ней приводят к перестройке структуры, свидетельствуют данные работы [68], в которой осуществлено превращение $\alpha \rightarrow \beta'$ ZrO_2 путем измельчения.

Только наличием упругих напряжений можно объяснить наблюдавшийся многими исследователями и отмеченный выше экспериментальный факт превращения $\beta' \rightarrow \alpha$ при измельчении. На первый взгляд это может показаться противоречащим данным работы [68], в которой осуществлено обратное превращение путем измельчения. Однако противоречия здесь нет. Действительно, $\beta' \rightarrow \alpha$ -превращение при измельчении протекает только тогда, когда оно заторможено упругими напряжениями, возникающими в процессе термического превращения веществ. Механическое разрушение кристалла или агрегата кристаллов происходит в первую очередь по плоскостям с наибольшей концентрацией дефектов, которые и являются главным внутренним источником напряжений. При разрушении кристалла дефекты оказываются на поверхности, их влияние ослабевает, концентрация упругих напряжений уменьшается, что обуславливает протекание полиморфного превращения. Однако длительное измельчение вызывает обратный эффект — накопление напряжений в структуре, генерируемое воздействием ударной нагрузки, и как следствие этого превращение моноклинной фазы в тетрагональную. Уместно подчеркнуть, что упругие напряжения в структуре обуславливают не только существование метастабильных форм ZrO_2 , но и в соответствии с выводами авторов работы [69] главные особенности высокотемпературного $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения.

В свете данных работы [36] можно заключить, что упругие напряжения в кристалле препятствуют осевому растяжению структуры и тем самым стабилизируют низкотемпературные γ' - и β' -формы ZrO_2 .

1. *Полежаев Ю.М., Микшевич М.В.* Свойства гидроокиси циркония, полученной методом сублимационной сушки // Химия редких элементов: Тр. Урал. политехн. ин-та. Свердловск, 1975. Вып. 226. С. 9–13.
2. *Кортов В.С., Шифрин В.П.* Экзоэлектронная спектроскопия как метод определения энергетической глубины уровней поверхностных электронных центров // ФТТ. 1975. Т. 17, № 7. С. 2134–2135.
3. *Мелехин В.П., Кортов В.С., Минц Р.И.* Установка для измерения экзоэлектронной эмиссии и работы выхода электрона при деформации металлов // Завод. лаб. 1969. Т. 35, № 8. С. 996–998.
4. *Полежаев Ю.М., Кортов В.С., Микшевич М.В., Гаприндашвили А.И.* Образование анионных дефектов при дегидратации окислов и гидроокисей Ti и Zr // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 3. С. 486–490.
5. *Grunberg L., Wright K.H.R.* Crystal defects in freshly worked surfaces // Nature. 1954. Vol. 174, N 4431. P. 657.
6. *Мойжес Б.Я.* Физические процессы в оксидном катоде. М.: Наука, 1968. 479 с.
7. *Кортов В.С., Саенко Г.П., Полежаев Ю.М.* и др. Экзоэлектронная эмиссия окисленного сплава Zr–1% Nb // Атом. энергия. 1974. Т. 36, № 5. С. 370–373.
8. *Кортов В.С., Полежаев Ю.М., Гаприндашвили А.И., Шаляпин А.Л.* Экзоэлектронная эмиссия анионодефектной двуокиси циркония // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1975. Т. 11, № 2. С. 257–260.
9. *Андреева Н.А., Гропянов В.М., Козловский Л.В.* К вопросу о поведении моноклинной двуокиси циркония при высоких температурах в вакууме. // Тр. Всесоюз. ин-та н.-н. и проект. работ огнеупор. пром-сти. 1968. Вып. 40. С. 189–200.
10. *Саркисов Э.С., Чеботарев Н.Г. Невзорова А.А., Зверьков А.И.* Окисление циркония при высоких температурах и структура первичных оксидных пленок // Атом. энергия. 1958. Т. 5, № 5. С. 550–553.
11. *Kramer J.* Exoelektronen an extrem kleinen Substanzmengen // 3 rd Czechosl. Conf. Electron. and Vacuum Phys. Trans. Prague, 1967. Prague, 1967. P. 361–368.
12. *Мащенко А.И., Казанский В.Б., Парийский Г.Б., Шаранов В.М.* Изучение радикалов, образующихся при хемосорбции электронно-акцепторных молекул на поверхности *n*-полупроводников: I. Условия образования и спектры ЭПР радикальных форм абсорбции кислорода на восстановленной двуокиси титана // Кинетика и катализ. 1967. Т. 8, № 4. С. 853–861.
13. *Jyengar R.D., Codell M.* TiO₂ and ZnO surface studies by electron spin resonance spectroscopy // Adv. Colloid and Interface Sci. 1972. Vol. 3, N 4. P. 365–388.
14. *Smith T.* Diffusion coefficients and anion vacancy concentrations for the zirconium-zirconium dioxide system // J. Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112, N 6. P. 560–567.
15. *Хоригучи Х., Сетака М., Сансьер К.М., Кван Т.* Окислительный катализ и адсорбированное состояние кислорода на окиси цинка // Основы предвидения каталитического действия. М.: Наука, 1970. Т. 1. С. 102–109.
16. *Спиридонов К.Н., Кадушин А.А., Крылов О.В.* Изучение радикальных форм кислорода на твердых растворах CoO–MgO методом ЭПР. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 7. С. 1661–1662.
17. *Никиша В.В., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б.* О механизме окисления частично восстановленной двуокиси титана // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13, № 3. С. 774–778.
18. *Давыдов А.А., Комарова М.П., Ануфриенко В.Ф., Максимов Н.Г.* Изучение абсорбции кислорода на восстановленной двуокиси титана методами ИК-спектроскопии и ЭПР // Там же. 1973. Т. 14, № 6. С. 1519–1525.
19. *Грива А.П., Никиша В.В., Шелимов Б.Н.* и др. Комплексообразование адсорбированных анион-радикалов O₂⁻ с молекулярным кислородом // Там же. № 5. С. 1246–1252.
20. *Третьяков Н.Е., Поздняков Д.В., Оранская О.М., Филимонов В.Н.* Исследование адсорбции некоторых молекул на двуокиси циркония методом инфракрасной спектроскопии. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 4. С. 1077–1083.
21. *Philippi C.M., Mazdizyari K.S.* Infrared and Raman spectra of zirconia polymorphs // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54, N 5. P. 254–258.
22. *Григорьев Я.М., Поздняков Д.В., Филимонов В.М.* Исследование форм хемосорб-

- ции CO_2 на окислах металлов методом инфракрасной спектроскопии // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46, № 2. С. 316–320.
23. Vivien D., Livage J., Mazieres C. Nature des précipités d'oxydes hydratés des métaux du groupe IV à I. Analyse thermique et spectroscopie infrarouge // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1970. Vol. 67, N 1. P. 199–204.
 24. Платонов В.В., Третьяков Н.Е., Филимонов В.Н. Инфракрасные спектры ОН-групп поверхности окислов // Успехи фотоники. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. Вып. 2. С. 82–120.
 25. Калвицкая В.И. Изучение адсорбированной воды методом ядерного магнитного резонанса // Связанная вода в дисперсных системах. М. Изд-во МГУ, 1970. Вып. 1. С. 41–55.
 26. Vivien D., Livage J., Mazieres C. L'oxyde de zirconium hydrate amorphe: Etude de son évolution thermique par résonance magnétique nucléaire du proton // Bull. Soc. chim. France. 1968. N 4. P. 1307–1312.
 27. Полежаев Ю.М., Афонин Ю.Д., Жилев В.А. и др. Механизм термической дегидратации гидроокисей Ti и Zr // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 3. С. 476–480.
 28. Афонин Ю.Д., Шалагинов В.Н., Безденежных В.А., Бекетов А.Р. Термогравиметрическая установка для исследования процессов взаимодействия газ–твердое тело // Журн. физ. хим. 1976. Т. 50, № 8. С. 2156–2158.
 29. Креч Э.И. Перекисный механизм термического распада кислородсодержащих неорганических кислот // Журн. неорган. хим. 1960. Т. 5, № 12. С. 2662–2671.
 30. Ожерельева Д.И., Краснянский М.Е. К вопросу о перекисном механизме разложения гидроокиси // Там же. 1968. Т. 13, № 6. С. 1530–1534.
 31. Веденеев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей: Потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справочник. М.: Изд-во АН СССР. 1962. 215 с.
 32. Freund F. Retention of hydroxyl groups on magnesium oxide // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. Vol. 50, N 9. P. 493–494.
 33. Глушкова В.Б. Полиморфизм в окисных системах La_2O_3 – ZrO_2 и La_2O_3 – HfO_2 // Редкоземельные металлы, сплавы и соединения. М.: Наука, 1973. С. 216–217.
 34. Глушкова В.Б. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1967. 133 с.
 35. Плачинда А.С., Овчаренко Ф.Д., Макаров Ф.Д. и др. О восстановлении Fe(III) в Fe(II) при нагревании железосодержащих глинистых минералов в вакууме // Докл. АН СССР. 1972. Т. 206, № 6. С. 1373–1376.
 36. Домнина М.И., Филатов С.К. Высокотемпературная диффрактометрия метастабильного диоксида циркония // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19, № 6. С. 920–924.
 37. Whitney E.D. Kinetics and mechanism of the transition of metastable tetragonal to monoclinic zirconia // Trans. Faraday Soc. 1965. Vol. 61, N 9. P. 1991–2000.
 38. Сухаревский Б.Я., Вишневецкий И.И. О кинетике полиморфного превращения ZrO_2 // Докл. АН СССР. 1962. Т. 147, № 4. С. 882–885.
 39. Сухаревский Б.Я., Алапин Б.Г., Гавриш А.М. Об особенностях кинетики полиморфного превращения ZrO_2 при охлаждении // Там же. 1964. Т. 156, № 3. С. 677–680.
 40. Полежаев Ю.М., Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Галкин Ю.М. Температура как фактор стабилизации низкотемпературной тетрагональной двуокиси циркония // Тез. докл. совещ. по химии, технологии и применению циркония, гафния и их соединений. М.: Гиредмет, 1971. С. 87–91.
 41. Вишневецкий И.И., Гавриш А.М., Сухаревский Б.Я. О возможном механизме стабилизации кубической ZrO_2 // Тр. Укр. НИИ огнеупоров. 1962. Вып. 6 (53). С. 74–80.
 42. Livage J., Mazieres Ch. Zircon non-stoéchiométrique et stabilisation de la zircon quadratique // C.r. Acad. sci. 1965. Vol. 261, N 21. P. 4433–4435.
 43. Андреева Н.А., Гропянов В.М., Козловский А.В. Изменение структуры двуокиси циркония при высоких температурах в вакууме // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1969. Т. 5, № 7. С. 1302–1303.
 44. Denoux M. Sur l'oxydation de couches minces orientées de zirconium // C.r. Acad. sci. 1965. Vol. 260, N 19. P. 5003–5005.

45. *Vest R.W., Tallan N.M.* Electrical properties and defect structure of zirconia. II: Tetragonal phase and inversion // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1965. Vol. 48, N 9. P. 472–475.
46. *Ruh R., Garrett H.J.* Nonstoichiometry of ZrO_2 and its relation to the tetragonal-cubic inversion in ZrO_2 // *Ibid.* 1967. Vol. 50, N 5. P. 257–261.
47. *Domagava R.F., Lyon S., Ruh R.* The pseudobinary $Ti-ZrO_2$ // *Ibid.* 1973. Vol. 56, N 11. P. 584–587.
48. *Biranger G., Lacombe P.* Relation entre les modifications observées dans la zircone au cours d'essai d'électrotransport et au cours de l'oxydation du zirconium // *C.r. Acad. sci.* 1965. Vol. 260, N 20. P. 5278–5281.
49. *Saur G., Laue H.-J., Borchers H.* Untersuchungen über die Oxydation von Reactor-grade-Zirkon // *Metall.* 1961. Bd. 15, N 1. S. 9–18.
50. *Васильева И.А., Грановская Ж.В.* Термодинамические свойства и фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ в нестехиометрической ZrO_2 // *Журн. физ. химии.* 1974. Т. 48, № 3. С. 755–756.
51. *Nowick A.S.* Amorphous structures and the Ostwald rule // *Comments Solid State Phys.* 1970. Vol. 2, N 5. P. 155–160.
52. *Данков П.Д.* К теории начальных стадий фазовых превращений: (Образование поверхностных пленок) // *Докл. АН СССР.* 1946. Т. 51, № 6. С. 449–452.
53. *Krauth A., Meyer H.* Über Abschreckmodifikationen und ihre Kristallwachstum in Systemen mit Zirkonoxid // *Ber. Dt. keram. Ges.* 1965. Bd. 42, N 3. S. 61–72.
54. *Garvie R.C.* The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect // *J. Phys. Chem.* 1965. Vol. 69, N 4. P. 1238–1243.
55. *Полежаев Ю.М.* Низкотемпературные кубическая и тетрагональная формы двуокиси циркония // *Журн. физ. химии.* 1967. Т. 41, № 11. С. 2958–2959.
56. *Яцимирский В.К.* О минимальном размере частиц кристаллической фазы // *Теорет. и эксперим. химия.* 1970. Т. 6, № 5. С. 704–708.
57. *Задумкин С.Н., Карашев А.А.* Связь между поверхностными энергиями металлов в твердой и жидкой фазах // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах.* Нальчик: Кабард-Балкар. кн. изд-во, 1965. С. 85–88.
58. *Бублик А.И., Пинес Б.Я.* Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках // *Докл. АН СССР.* 1952. Т. 87, № 2. С. 215–217.
59. *Mumpton F.A., Roy R.* Low-temperature equilibria among ZrO_2 , ThO_2 and UO_2 // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1960. Vol. 43, N 5. P. 234–240.
60. *Руденко В.С., Богонов А.Г.* Стехиометрия и фазовые превращения окислов РЗЭ // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1970. Т. 6, № 12. С. 2158–2165.
61. *Келер Э.К.* Твердофазовые процессы в окисных системах и исследование свойств окисных материалов // *Проблемы химии силикатов.* Л.: Наука, 1974. С. 38–53.
62. *Богонов А.Г., Руденко В.С.* Необратимость структурных превращений некоторых тугоплавких окислов и ее связь с отклонениями от стехиометрии // *Там же.* С. 54–70.
63. *Вассерман И.М.* О полиморфных (хемополиморфных) превращениях нестехиометрических соединений // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1977. Т. 13, № 9. С. 1623–1626.
64. *Cimino A., Porta P., Valigi M.* Dependence of the lattice parameter of magnesium oxide on crystallite size // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1966. Vol. 49, N 3. P. 152–156.
65. *Mitsuhashi T., Ichihara M., Tatsuke U.* Characterization and stabilization of metastable tetragonal ZrO_2 // *Ibid.* 1974. Vol. 57, N 2. P. 97–101.
66. *Vahldiek F.W.* Phase transition on submicron particles of ZrO_2 // *J. Chem. and Eng. Data.* 1965. Vol. 10, N 1. P. 31–33.
67. *Будников П.П., Гинстлинг А.М.* Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1965. 474 с.
68. *Bailey J.E., Lewis D., Librant Z.M.* Phase transformations in milled zirconia // *Trans. and J. Brit. Ceram. Soc.* 1972. Vol. 71, N 1. P. 25–30.
69. *Харитонов Ф.Я., Сурков М.Е.* Термодинамика и кинетика полиморфного превращения двуокиси циркония // *Тр. Всесоюз. н.-и. и проект.-технол. ин-та электрокерамики.* 1972. Вып. 12. С. 210–217.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые сделана попытка обобщить сведения, необходимые для понимания процесса синтеза гетеровалентных твердых растворов в системах $\text{MO}_2\text{—M}'\text{O}$ или $\text{M}_2''\text{O}_3$ ($\text{M} - \text{Zr, Ce, Hf, Th}$; $\text{M}' - \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $\text{M}'' - \text{Y, Sc, Ln}$).

Основное внимание уделено изучению синтеза твердых растворов со структурным типом флюорита, которые нашли широкое применение в качестве оксидных высокотемпературных электролитов и огнеупорных материалов в широком интервале парциальных давлений кислорода.

Детально рассмотрен процесс стабилизации диоксида циркония, обсуждены схемы фазовых превращений при образовании твердых растворов, в том числе в присутствии третьих оксидов. Еще раз подчеркнута трудность достижения равновесных состояний при твердофазном синтезе твердых растворов. В связи с этим в монографии специально рассмотрен вопрос о существовании и природе метастабильных фаз в исследованных системах. При этом значительное внимание уделено методам получения высокодисперсных порошков гидроксида циркония и изучению его термического разложения, превращениям при гидротермальной обработке и природе образующихся метастабильных модификаций диоксида циркония.

Синтез и анализ едины, поэтому авторы рассмотрели наиболее употребительные в настоящее время методы изучения состава и структуры оксидных твердых растворов в широком смысле этих понятий: состав — элементный и фазовый, структура — кристаллическая, дефектная, электронная. Кроме того, показана значимость изучения этих характеристик непосредственно в условиях экспериментов (температура, газовая среда).

Информативная рентабельность научной деятельности становится в наши дни все более важным экономическим фактором. В монографии затронут широкий круг сложных вопросов, связанных с получением и изучением оксидных твердых растворов, и, если читатели на основании сведений, приведенных в книге, наметят и осуществят новые направления исследований, авторы сочтут свою работу небесполезной.

Приложение

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ
ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ
НА ОСНОВЕ MO_2 , $\text{M}'\text{O}$ и $\text{M}''\text{O}_3$**

Таблица П1. Индексы отражения hkl , межплоскостные расстояния d (в Å), относительные интенсивности I/I_0 и углы θ_{Cu} (в град) для оксидов MO_2

hkl	ZrO_2			HfO_2		
	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}
100	5,039	9	8,70	5,011	9	8,85
011	3,678	14	12,06	3,633	17	12,25
110	3,619	13	12,30	3,604	14	12,35
111	3,153	90	14,15	3,137	95	14,23
111	2,831	65	15,81	2,814	75	15,90
002	2,614	20	17,15	2,600	27	17,24
020	2,596	13	17,60	2,582	17	17,37
200	2,536	16	17,70	2,515	23	17,85
102	2,488	3	18,05	2,478	9	18,13
021	2,321	5	19,39	2,312	10	19,48
211, 102	2,206	14	20,45	2,191	15	20,60
121	2,171	6	20,80	2,166	5	20,85
112	2,014	5	22,50	2,004	6	22,62
202, 211	1,985	5	27,73	1,975	6	22,82
022	1,845	17	24,69	1,833	20	24,87
220	1,814	20	25,15	1,800	20	25,35
122	1,797	12	25,40	1,787	13	25,55
221	1,774	4	25,75	1,766	6	25,88
202, 301	1,698	12	27,00	1,679	12	27,33
221	1,653	10	27,79	1,642	13	28,00
031	1,637	6	28,09	1,629	7	28,24
212	1,603	4	28,74	1,595	7	228,90

hkl	CeO_2			ThO_2		
	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}
111	3,11	100	14,34	3,22	100	13,85
200	2,69	25	16,65	2,80	38	15,98
220	1,90	80	23,93	1,97	75	23,03
311	1,62	60	28,41	1,68	88	27,31
222	1,55	10	29,82	1,399	13	33,44
400	1,374	10	34,91	1,280	38	37,03
331	1,237	25	38,55	1,245	25	38,25
420	1,207	16	39,69	1,140	38	42,54
422	1,101	20	44,44	1,074	38	45,87
511, 333	1,037	18	48,02	0,987	13	51,35
440	0,954	4	53,91	0,943	25	54,83

Таблица П 1. (окончание)

hkl	CeO_2			ThO_2		
	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}
531	0,912	14	57,70	0,931	25	55,90
600	0,899	2	59,03			
620	0,853	4	64,65			
533	0,816	2	70,85			
622						
444						
711, 551						
640						

Таблица П2. Индексы отражения hkl , межплоскостные расстояния d (в Å), отношения интенсивностей I/I_0 и углы θ_{Cu} (в град) для окислов щелочноземельных элементов

hkl	MgO			CaO			SrO		
	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}
111	2,431	10	18,49	2,76	40	16,22	2,98	90	14,99
200	2,106	100	21,47	2,39	100	18,81	2,581	100	17,37
220	1,489	52	31,17	1,69	63	27,13	1,825	80	24,98
311	1,270	4	37,37	1,445	20	32,24	1,556	51	29,70
222	1,216	12	39,34	1,382	20	33,91	1,490	26	31,21
400	1,0533	5	47,05	1,200	10	39,97	1,290	13	36,69
331	0,9665	2	52,98	1,100	7	44,49	1,1841	20	40,62
420	0,9419	17	54,93	1,071	25	46,03	1,1540	28	41,91
422	0,8600	15	63,68	0,979	13	51,94	1,0535	20	47,03
511	0,8109	3	71,92	0,922	3	56,73	0,9932	15	50,91
440				0,847	3	65,52	0,9122	10	57,68
531				0,810	3	72,12	0,8723	20	62,09
600				0,800	6	74,49	0,8600	18	63,68
620				0,759	2	—	0,8159	18	70,88
533							0,7869	9	78,42

hkl	BaO			hkl	BeO		
	d	I/I_0	θ_{Cu}		d	I/I_0	θ_{Cu}
				100	2,337	91	19,26
111	3,20	100	13,84	002	2,189	61	20,62
200	2,75	88	16,28	101	2,061	100	21,96
220	1,95	75	23,28	102	1,598	22	28,84
311	1,66	50	27,67	110	1,349	29,	34,85
222	1,59	25	29,00	103	1,238	24	38,51
400	1,38	10	33,93	200	1,1682	4	41,29
331	1,27	20	37,37	112	1,1482	16	42,17
420	1,23	25	38,81	201	1,1287	5	43,08

Таблица П 2. (окончание)

<i>hkl</i>	BaO			<i>hkl</i>	BeO		
	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	θ_{Cu}		<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	θ_{Cu}
422	1,13	15	43,02	004	1,0958	1	44,71
511	1,06	5	46,65	202	1,0308	3	48,40
440	0,98	5	51,87	104	0,9920	1	50,99
531	0,93	10	55,98	203	0,9118	10	57,11
600	0,92	5	56,92	210	0,8832	4	60,79
620				211	0,8159	5	62,93
533				114	0,8498	2	65,11
				105	0,8199	14	70,09
				212	0,8179	8	70,48

Таблица П3. Индексы отражения *hkl*, межплоскостные расстояния *d* (в Å), относительные интенсивности *I/I₀* и углы θ_{Cu} (в град) для оксидов иттрия и скандия

<i>hkl</i>	Y ₂ O ₃			Sc ₂ O ₃		
	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	θ_{Cu}	<i>d</i>	<i>I/I₀</i>	θ_{Cu}
211	4,34	16	10,22	4,021	30	11,04
222	3,060	100	14,58	2,841	100	15,73
321	—	—	—	2,631	4	17,02
400	2,652	30	16,88	2,461	15	18,12
411	2,500	7	17,94	2,321	8	19,38
420	2,372	1	18,95	2,202	3	20,47
332	2,261	8	19,92	2,099	26	21,53
422	2,165	1	20,84	2,009	4	22,54
510	2,080	12	21,73	1,9301	20	23,52
521	1,936	3	23,44	1,7977	9	25,38
440	1,874	46	24,27	1,7406	78	26,26
530	1,818	2	25,07	1,6885	5	27,14
600	1,769	1	25,81	1,6407	2	28,00
611	1,720	5	26,60	1,5968	10	28,84
620	1,677	1	27,34	1,5573	4	29,64
541	1,636	4	28,09	1,5188	9	30,57
622	1,599	31	28,79	1,4839	33	31,16
631	1,563	7	29,52	1,4517	12	32,05
444	1,531	5	30,21	1,4205	4	32,84
710	1,499	2	30,92	1,3924	4	33,59
640	1,470	1	31,59			
721	1,443	3	32,26			
642	1,417	2	32,93			
732	1,346	2	34,91			
800	1,325	4	35,54			

Таблица П4. Индексы отражения hkl , межплоскостные расстояния d (в Å), относительные интенсивности I/I_0 и углы θ_{Cu} (в град) для С-форм оксидов редкоземельных элементов

hkl	Nd_2O_3			Sm_2O_3			Eu_2O_3		
	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}
211	—	—	—	—	—	—	4,43	16	10,02
222	3,200	100	13,94	3,153	100	14,15	3,133	100	14,25
321	2,961	1	15,09	2,923	1	15,29	2,836	3	15,77
400	2,772	60	16,15	2,736	70	16,14	2,711	90	16,15
411	2,613	8	17,16	2,579	2	17,39	2,558	10	17,54
420	2,477	1	18,13	2,445	1	18,38	2,425	20	18,53
332	2,362	7	19,05	2,332	2	19,30	2,312	50	19,48
422	2,261	1	19,93	2,232	1	20,20	2,214	10	20,38
510, 431	2,174	14	20,77	2,143	10	21,08	2,127	70	21,25
521	2,016	1	22,48	1,995	3	22,73	1,982	40	22,89
440	1,959	68	23,17	1,933	65	23,50	1,918	80	23,70
530, 433	1,900	2	23,93	1,875	3	24,27	1,860	30	24,48
600	1,847	1	24,67	1,823	3	25,02	1,806	10	25,27
611	1,797	8	15,40	1,774	6	25,76	1,780	50	25,97
620	1,751	1	26,12	1,729	3	26,48	1,716	10	26,70
541	1,709	4	26,81	1,687	3	27,19	1,675	50	27,36
622	1,670	64	27,49	1,648	55	27,89	1,636	80	28,11
631	1,634	5	28,15	1,612	3	28,57	1,601	60	28,79
444	1,598	8	28,84	1,578	6	29,24	1,566	60	29,49
710, 543	1,565	6	29,49	1,546	2	29,91	1,536	40	30,12
640	1,529	1	30,28	1,516	1	30,56	1,506	10	30,79
721	1,506	3	30,79	1,488	3	31,20	1,477	50	31,46
642	1,480	1	31,44	1,461	1	31,85	1,451	20	32,09
732	1,407	3	33,22	1,389	3	33,71	1,379	40	33,99
800	1,385	9	33,82	1,367	8	34,33	1,357	60	34,62
811	1,364	6	34,41	1,346	4	34,94	1,337	60	35,21
820	1,344	1	35,00	1,325	1	35,54	1,317	40	35,83
653	1,324	3	35,61	1,307	2	36,14	1,298	50	36,43
822	1,306	1	36,17	1,288	1	36,76	1,280	20	37,03
831	1,288	3	36,76	1,271	3	37,34	1,262	60	37,65
662	1,271	18	37,34	1,254	18	37,93	1,246	70	38,22
840	1,239	11	38,47	1,223	18	39,07	1,214	70	39,42

Таблица П5. Индексы отражения hkl , межплоскостные расстояния d (в Å), относительные интенсивности I/I_0 и углы θ_{Cu} (в град) для А-форм оксидов редкоземельных элементов

hkl	La_2O_3			Ce_2O_3		
	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}
100	3,41	34	13,07	3,37	30	13,22
002	3,063	31	14,58	3,027	30	14,75
101	2,980	100	14,99	2,943	100	15,18
102	2,278	58	19,78	2,251	40	20,02
110	1,968	63	23,06	1,944	50	23,36
103	1,753	52	26,09	1,732	40	26,41
200	1,705	4	26,88	1,683	5	27,26
112	1,656	24	27,75	1,636	25	28,11
201	1,642	17	28,00	1,622	20	28,37
004	1,532	3	30,21	1,513	5	30,63
202	1,490	5	31,15	1,472	5	31,58
104	1,398	2	33,46	1,380	3	33,96
203	1,309	7	36,08	1,292	10	36,63
210	1,289	2	36,73	1,273	2	37,27
211	1,261	12	37,68	1,245	10	38,26
114	1,209	6	39,61	1,194	5	40,21
212	1,1879	4	40,46	1,173	3	41,09
105	1,1538	4	41,92	1,140	3	42,55
204	1,1396	2	42,57	—	—	—

hkl	Pr_2O_3			Nd_2O_3		
	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}
100	3,34	35	13,34	3,319	3,5	13,43
002	3,01	40	14,84	2,998	3,2	14,90
101	2,921	100	15,31	2,902	100	15,41
102	2,234	35	20,19	2,226	33	20,26
110	1,929	40	23,55	1,916	35	23,72
103	1,720	30	26,62	1,713	31	26,77
200	1,670	10	27,49	1,659	6	27,69
112	1,623	30	28,36	1,614	27	28,53
201	1,603	20	28,74	1,599	20	28,82
004	1,502	5	30,88	1,500	4	30,93
202	1,461	10	31,85	1,452	7	32,06
104	1,370	5	34,24	1,374	5	34,13
203	1,283	10	36,43	1,276	12	37,17
210	—	—	—	1,254	4	37,23
211	1,236	10	38,59	1,227	14	38,92
114	1,185	6	40,58	1,1807	8	40,76
212	1,164	5	41,47	1,1566	5	41,80
105	1,130	5	43,01	1,1282	8	43,10
204	—	—	—	1,1125	3	43,86

Таблица П6. Межплоскостные расстояния d (в Å), относительные интенсивности I/I_0 , индексы отражения hkl и углы θ_{Cu} (в град) для оксидов европия

EuO ($a = 5,142 \pm 0,001$ Å)				Eu ₂ O ₃ (орторомбический)			
d	I/I_0	hkl	θ_{Cu}	d	I/I_0	hkl	θ_{Cu}
2,963	90	111	15,11	3,011	70	0,40	14,84
2,567	100	200	17,48	2,934	100	320	15,23
1,816	35	220	25,12	2,985	50	121/140	14,44
1,549	20	311	29,93	2,872	14	201	15,57
1,483	9	222	31,32	2,793	10	211	16,02
1,285	4	400	36,86	2,793			
1,1792	7	331	40,82				
1,1494	10	420	42,12				
1,0492	8	422	47,29				
0,9896	7	511	51,19				

Eu ₂ O ₃ ($a = 10,869 \pm 0,001$ Å)				Eu ₂ O ₃ ($a=14,082$ Å, $b=3,604$ Å, $c=8,778$ Å)			
d	I/I_0	hkl	θ_{Cu}	d	I/I_0	hkl	θ_{Cu}
4,429	12	211	10,02	5,93	5	201	7,48
3,123	100	222	14,24	5,00	1	201	8,86
2,711	30	400	16,52	4,322	1	002	10,26
2,557	6	411	17,54	3,993	3	202	11,13
2,425	1	420	18,53	3,409	8	202	13,06
2,312	6	332	19,50	3,180	35	111	14,03
2,214	1	422	20,38	3,040	35	401	14,69
2,127	8	431	21,25	2,969	100	402	15,05
1,982	2	521	22,89	2,885	20	003	15,50
1,918	30	440	23,70	2,838	35	310	15,76
1,860	2	433	24,48	2,772	40	112	16,15
1,806	1	600	25,27	2,653	1	112	16,90
1,760	6	611	25,97	2,311	9	600	19,48
1,716	1	620	26,70	2,27	3	113	19,85
1,675	4	541	27,40	2,203	8	511, 602	20,48
1,636	25	622	28,11	2,176	3	113	20,75
1,601	5	631	28,98	1,142		601, 313	21,09

Таблица П7. Индексы отражения hkl , межплоскостные расстояния d (в Å), относительные интенсивности I/I_0 и углы θ_{Cu} (в град) для цирконатов редкоземельных элементов

hkl	La ₂ Zr ₂ O ₇			Nd ₂ Zr ₂ O ₇		
	d	I/I_0	θ_{Cu}	d	I/I_0	θ_{Cu}
111	6,21	5	7,00	6,14	5	7,00
200*	—	—	—	—	—	—
220	—	—	—	—	—	—
311	—	—	—	3,21	4	13,88

Таблица П 7. (окончание)

hkl	La ₂ Zr ₂ O ₇			Nd ₂ Zr ₂ O ₇		
	d	I/I ₀	θ _{Cu}	d	I/I ₀	θ _{Cu}
222	3,11	100	—	3,07	100	14,53
400	2,69	60	14,34	2,66	48	16,83
331	2,47	11	16,64	2,44	8	18,40
420*	—	—	18,17	—	—	—
422	—	—	—	2,172	3	20,77
511/533	2,075	5	—	2,046	5	22,11
440	1,907	100	21,79	1,882	70	24,16
531	—	—	23,82	1,779	3	25,20
600/442*	—	—	—	—	—	—
620	—	—	—	—	—	—
533	—	—	—	1,632	4	28,16
622	1,626	88	—	1,605	63	28,68
444	1,557	22	28,27	1,537	16	30,07
			29,65			

hkl	Gd ₂ Zr ₂ O ₇			Sm ₂ Zr ₂ O ₇	V ₂ Zr ₂ O ₇		
	d	θ _{Cu}	d	θ _{Cu}	d	I/I ₀	θ _{Cu}
111	6,08	7,29	6,10	7,25			
200*	—	—	—	—			
220	3,721	11,96	3,74	11,9			
311	3,17	14,07	3,19	14,0			
222	3,038	14,70	3,05	14,63	3,00	100	14,87
400	2,564	17,50	2,64	16,96	2,59	73	17,30
331	2,415	18,62	2,43	18,54	—	—	—
420*	—	—	—	—	—	—	—
422	2,149	21,02	2,158	20,94	—	—	—
511/533	2,026	22,37	2,034	22,17	—	—	—
440	1,861	24,48	1,872	24,32	1,837	100*	24,79
531	1,779	25,67	1,787	25,57	—	—	—
600/442*	—	—	—	—	—	—	—
620	1,664	27,59	1,671	27,47	—	—	—
533	1,605	28,70	1,612	28,57	—	—	—
622	1,587	29,06	1,593	28,93	1,567	73	29,44
444	1,519	30,49	1,526	30,34	1,501	14	30,87

*Здесь и далее в таблицах отражения запрещены.

Таблица П8. Индексы отражения hkl , межплоскостные расстояния d (в Å) и углы θ_{Cu} (в град) для $CaHf_2O_7$,

hkl	d	θ_{Cu}	hkl	d	θ_{Cu}	hkl	d	θ_{Cu}
010	8,851	5,00	413	2,9671	15,01	504	2,5304	17,74
100			211			215	2,3197	19,41
112	5,0657	8,74	030	2,9307	15,25	040	2,1981	20,53
020	4,4107	10,06	104	2,7307	16,40	506	2,1486	21,03
111	4,2257	10,52	405			306	2,1085	21,44
312	3,8039	11,69	305	2,6026	17,23	115	2,0626	21,95
022	3,1679	14,03	401			316	2,0462	22,13
223	3,1126	14,34	221			042	1,9769	22,95
220			423	2,5684	17,46	526	1,9275	23,57
214			224			326	1,9001	23,93
						517	1,8958	23,99

Таблица П9. Индексы отражения hkl , экспериментальные и расчетные значения $\sin^2 \theta \cdot 10^3$, относительные интенсивности I/I_0 и углы θ_{Cu} (в град) для Sr_2ZrO_4 и Sr_2HfO_4

hkl	Sr_2ZrO_4				Sr_2HfO_4			
	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		I/I_0	θ_{Cu}	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		I/I_0	θ_{Cu}
	эксперимент	расчет			эксперимент	расчет		
103	68,74	68,91	100	15,2	69,63	69,36	100	15,3
110	69,81	70,16	56	15,3	71,06	70,79	48	15,45
006	135,3	134,9	18	21,6	136,2	136,2	30	136,6
200	140,3	140,3	40	22,0	142,2	141,6	35	22,15
116	205,4	205,1	20	26,95	207,1	206,8	22	27,05
123	209,4	209,1	30	27,2	211,5	210,8	28	27,35
107	Не набл.	218,7	—	—	224,0	222,6	8	28,25
008	Не набл.	239,8	—	—	241,7	241,8	10	29,43
206	275,5	275,5	18	31,65	278,2	278,2	15	31,85
220	280,8	280,8	10	32,0	284,7	284,4	12	32,35
109	338,7	338,9	8	35,6	341,5	341,2	9	35,75
303	349,7	349,7	11	36,3	Не набл.	351,5	—	—
310	351,3	350,7	11	36,35	354,7	354,8	11	36,55
226	415,5	415,8	7	40,10	420,1	419,9	9	40,0
11.10	Не набл.	444,9	—	—	445,7	447,0	7	41,83
129	479,1	479,1	7	43,8	484,3	484,5	5	44,10
136	Не набл.	485,6	—	—	491,8	491,3	8	44,5
10.11	488,5	488,7	9	44,34	496,5	496,0	11	44,8
400	560,9	561,5	8	48,5	563,6	564,4	6	48,6

Таблица П 10. Индексы отражения hkl , экспериментальные и расчетные значения $\sin^2 \theta \cdot 10^3$, относительные интенсивности I/I_0 и углы θ_{Cu} (в град) для Ba_2ZrO_4 и Ba_2HfO_4

hkl	Ba_2ZrO_4				Ba_2HfO_4			
	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		I/I_0	θ_{Cu}	$\sin^2 \theta \cdot 10^3$		I/I_0	θ_{Cu}
	эксперимент	расчет			эксперимент	расчет		
002	13,29	13,05	3	6,6	—	13,10	—	—
004	—	52,50	—	—	52,14	52,38	14	13,2
103	63,20	63,11	97	14,5	63,71	63,79	83	14,6
110	67,42	67,77	86	15,05	68,30	68,30	65	68,65
105	115,90	115,5	35	19,8	115,90	116,20	22	19,8
006	117,8	117,5	100	20,1	117,90	118,60	100	20,1
114	119,8	120,1	35	20,3	120,80	120,90	13	20,3
200	135,4	135,4	60	21,6	136,8	137,20	44	21,7
116	186,0	185,2	28	25,6	186,7	186,6	27	25,6
107	193,4	193,8	15	26,1	—	195,1	—	—
123	198,8	198,7	45	26,5	200,9	200,8	42	26,6
008	209,1	209,1	20	27,2	209,4	209,7	14	27,2
206	253,0	252,9	20	30,2	255,3	255,2	17	30,34
220	270,8	270,7	15	31,35	274,4	274,1	13	31,6
118	276,8	276,0	8	31,75	278,0	278,3	6	31,8
109	298,6	298,4	8	33,0	299,8	299,8	10	33,2
0010	326,9	326,5	11	34,8	—	328,0	—	—
127	—	328,9	—	—	332,3	332,1	2	35,2
303	333,9	333,9	15	35,3	338,0	338,0	11	35,6
310	338,4	338,7	8	35,6	343,2	342,8	12	39,9
208	345,3	344,5	8	36,0	—	397,2	—	—
226	388,9	388,4	6	38,6	392,6	392,1	10	38,8
11.10	392,6	393,1	6	38,8	394,7	396,0	9	38,9
10.11	428,5	429,0	8	40,9	429,4	430,8	11	41,0
129	433,5	433,4	6	41,2	436,3	436,8	6	41,3
136	456,4	456,1	8	42,5	460,8	460,8	10	42,7
20.10	461,3	461,8	5	42,8	—	465,3	—	—
0012	469,5	470,4	11	43,3	—	472,3	—	—
233	—	469,3	—	—	474,9	474,5	11	43,5
400	541,3	541,7	5	47,4	550,2	548,3	4	47,9
12.11	564,7	564,6	5	48,7	567,2	567,9	4	48,9

Таблица П 11. Индексы отражения hkl , межплоскостные расстояния d (в Å), относительные интенсивности I/I_0 и углы θ_{Cu} (в град) для метационатов щелочноземельных элементов

$CaZrO_3$				$SrZrO_3$				$BaZrO_3$			
hkl	d	θ_{Cu}	I/I_0	hkl	d	θ_{Cu}	I/I_0	hkl	d	θ_{Cu}	I/I_0
101	4,00	11,09	84	020	4,096	10,85	5	100	4,194	10,59	10
111	3,58	12,42	5	111	3,666	12,14	5	110	2,965	15,07	100
002	2,88	15,53	40	121	2,900	15,41	65	111	2,421	18,57	9
121	2,83	15,73	100	002	2,895	15,44	100	200	2,097	21,57	34
200	2,79	16,01	50	210	2,735	16,37	1	210	1,875	24,28	2

Таблица П 11. (окончание)

CaZrO ₃				SrZrO ₃				BaZrO ₃			
<i>hkl</i>	<i>d</i>	θ_{Cu}	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i>	θ_{Cu}	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i>	θ_{Cu}	<i>I/I</i> ₀
201	2,51	17,86	4	201	2,598	17,26	3	211	1,7116	26,78	37
130	2,41	18,65	6	102	2,590	17,32	3	220	1,4824	31,34	19
211	2,40	18,75	6	112,031	2,469	18,59	5	310	1,3258	35,55	17
022	2,34	19,21	2	220	2,369	18,99	5	311	1,2641	37,58	2
220	2,29	19,65	3	022	2,363	19,04	1	222	1,2104	39,54	5
131	2,22	20,31	5	131	2,272	19,83	1	321	1,1206	43,46	16
122	2,16	20,94	4	221,122	2,191	20,61	1	400	1,0482	47,34	3
202/040	2,00	22,61	74	202,040	2,050	22,09	40	411	0,9883	51,28	9
032	1,96	23,17	4	212,230	1,986	22,84	3	420	0,9376	55,30	7
212	1,94	23,33	3	231,132	1,880	24,20	3	332	0,8939	59,58	5
103	1,81	25,11	14	301,222	1,837	24,81	3	422	0,8559	64,24	6
222	1,79	25,45	24	103,141	1,832	24,88	3	511	0,8223	69,62	12
301	1,77	25,73	9	321,123	1,676	27,38	20				
123	1,65	27,77	29	042	1,672	27,45	35				
				232	1,6388	28,07	1				
				213	1,5785	29,23	1				
				331	1,5246		1				

Таблица П12. Индексы отражения *hkl*, межплоскостные расстояния *d* (в Å) и углы θ_{Cu} (в град) для метагфитов щелочноземельных элементов

SrHfO ₃			BaHfO ₃		
<i>hkl</i>	<i>d</i>	θ_{Cu}	<i>hkl</i>	<i>d</i>	θ_{Cu}
200	4,00	11,1	110	2,92	15,31
220	2,86	15,64	200	2,07	21,86
400	2,02	22,43	211	1,68	27,31
240	1,81	25,21	220	1,47	31,62
224	1,61	27,67	310	1,31	36,01
440	1,44	32,36	222	1,19	40,37
600	1,35	34,82	321	1,11	43,94
620	1,29	36,69	400	1,04	47,83
631	1,20	39,97	330	0,978	52,02
444	1,18	40,79	420	0,928	56,17
640	1,13	43,01	322	0,887	60,35
800	1,02	49,09	422	0,849	65,23
820	0,987	51,35	510	0,816	70,85
822	0,960	53,41			
840	0,912	57,70			
842	0,890	60,01			
664	0,871	62,25			
444	0,834	67,56			

Таблица П13. Индексы отражения hkl , углы θ_{Cu} (в град), экспериментальные и расчетные значения $10^4 \sin^2 \theta$ для цирконатов стронция

$Sr_2Zr_2O_7$				$Sr_4Zr_3O_{10}$			
hkl	θ_{Cu}	$10^4 \sin^2 \theta$		hkl	θ_{Cu}	$10^4 \sin^2 \theta$	
		эксперимент	расчет			эксперимент	расчет
004	8,47	216	216	117	15,26	693	690
111	11,04	367	366	0 0 10			691
006	12,57	484	487	020			702
115	15,22	689	690	200	15,36	702	706
020			703	206	18,10	965	955
200	15,38	704	706	207	18,85	1044	1044
213	18,53	1010	1004	125			1051
117	18,60	1017	1015	215	18,92	1051	1054
206			1193	208	19,88	1155	1148
020	20,22	1194	1190	0 0 14	21,60	1355	1355
0 0 10	21,60	1355	1353	2 0 10			1399
220	22,08	1413	1409	220	22,01	1404	1408
119	22,39	1451	1448	2 0 11	23,13	1541	1542
208	23,38	1575	1571	310			1765
224	23,78	1626	1625	131	24,8	1759	1763
033	24,38	1703	1703	228	25,43	1844	1850
311	24,95	1780	1777	0 0 17	25,47	1987	1996
313	25,77	1889	1886	2 0 14	27,00	2061	2061
0 0 12	26,20	1949	1949	2 2 10			2099
2 0 10			2059	317	27,34	2110	2103
0 2 10	27,00	2061	2056	2 2 14	31,70	2761	2763
				400	32,08	28 20	2826

Таблица П14. Индексы отражения hkl , межплоскостные расстояния d (в Å), углы отражения θ_{Cu} (в град) и относительные интенсивности I/I_0 для метатриатов щелочноземельных элементов

$CaThO_3$				$SrThO_3$				$BaThO_3$			
hkl	d	θ_{Cu}	I/I_0	hkl	d	θ_{Cu}	I/I_0	hkl	d	θ_{Cu}	I/I_0
200	4,41	10,07	5	110	6,22	7,00	6	110	3,18	14,03	80
220	3,12	14,30	100	200	4,42	10,04	6	200	2,25	20,04	70
310	2,79	16,04	40	220	3,13	14,26	100	211	1,84	24,76	100
311	2,66	16,84	5	310	2,80	15,98	45	220	1,59	29,00	70
400	2,20	20,51	20	400	2,21	20,41	15	310	1,42	32,88	80
420	1,97	23,04	70	420	1,98	22,91	75	222	1,30	36,36	40
422	1,80	25,36	10	422	1,81	25,21	10	321	1,20	29,97	80
511/333	1,70	26,97	60	531	1,70	26,96	75	400	1,12	43,49	50
				333							
521	1,61	28,61	30	521	1,61	28,61	25	330/411	1,06	46,65	80
				532							
440	1,56	29,62	5	611	1,43	32,62	25	420	1,01	49,75	70
532/621	1,43	32,62	10	620	1,40	33,41	10	332	0,958	53,58	60
620	1,39	33,68	20	444	1,28	37,03	40	422	0,918	57,11	60

Таблица П 14 (окончание)

CaThO ₃				SrThO ₃				BaThO ₃			
<i>hkl</i>	<i>d</i>	θ_{Cu}	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i>	θ_{Cu}	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	<i>d</i>	θ_{Cu}	<i>I/I</i> ₀
444	1,27	37,37	40	710	1,25	38,07	40	510/431	0,882	60,93	100
710	1,25	38,08	30-40	721	1,20	39,97	6	521	0,821	69,87	80
				731							
721	1,20	39,97	10	553	1,15	42,09	40	440	0,793	76,43	60
731/553	1,15	42,09	40-50	753	1,08	45,55	40				
733	1,08	45,55	30-40	653	1,06	46,66	6				
653	1,05	47,24	5	840	0,989	51,20	40				
822/660	1,03	48,50	5	664	0,944	54,80	40				
840	0,985	51,50	10-20	922	0,938	55,27	6				
664	0,940	55,10	40-50	933	0,883	60,81	25				
				10.2.0	0,867	62,76	6				

Таблица П15. Индексы отражения *hkl*, расчетные значения $\sin^2\theta$, углы θ_{Cu} (в град) и относительные интенсивности для цирконов скандия

α -Фаза ($Zr_2Sc_4O_{12}$)				β -Фаза ($Zr_{10}Sc_4O_{26}$)			
<i>hkl</i>	$\sin^2\theta$	θ_{Cu}	<i>I/I</i> ₀	<i>hkl</i>	$\sin^2\theta$	θ_{Cu}	<i>I/I</i> ₀
101	0,0174	7,6	0,1	101	0,0105	5,9	0,06
110	0,0267	9,4	1,1	012	0,0164	7,4	0,01
012	0,0400	11,6	1,1	003	0,0177		0,00
021	0,0435	12,0	0,3	110	0,0259	9,3	0,16
202	0,0672	15,05	0,1	021	0,0365	11,0	0,04
	0,0705	15,40	94,6	104	0,0397	11,5	0,39
300	0,0805	16,50	0,2	202	0,0423	11,8	0,26
	0,0942	17,90	20,0	113	0,0435	12,0	0,91
	0,0972	18,20	3,6	015	0,0571	13,8	0,04
	0,1077	19,15	1,3	211, 121	0,0626	14,5	0,12
	0,1246	20,70	4,2	212, 122	0,0686	15,2	43,28
	0,1341	21,50	4,8	006	0,0702	15,4	15,78
	0,1514	22,90	6,7	300	0,0780	16,2	0,25
024	0,1611	23,05	3,3	205	0,0836	16,8	0,08
	0,1749	24,70	0,5	214, 124	0,0922	17,7	14,40
	0,1787	25,0	1,8	120	0,0960	18,05	1,29
	0,1882	25,7	127,4	107,215	0,1041	18,85	0,30
	0,1889	25,8			0,1094	19,30	0,17
	0,2023	26,72	9,5	125,311	0,1150	18,8	1,47
	0,2045	26,90	2,4		0,1209	20,35	0,79
	0,2318	28,80	1,7		0,1217	20,40	0,57
	0,2424	29,5	8,2		0,1301	21,1	0,29
	0,2589	30,6	13,8		0,1334	21,4	1,41
	0,2596	30,7			0,1413	22,07	0,63
502	0,256		0,7		0,1443	22,30	0,84
404	0,2691		6,4		0,1469	22,60	0,95

Таблица П16. Индексы отражения hkl , межплоскостные расстояния d (в Å) и относительные интенсивности I/I_0 для гафниатов скандия

$Sc_4Hf_3O_{12}$			$Sc_2Hf_5O_{13}$			$Sc_2Hf_7O_{17}$	
hkl	d	I/I_0	hkl	d	I/I_0	d	I/I_0
110	4,68	ООС	101	7,45	ОС	4,44	ОС
104	3,840	С	110	4,76	ОС	4,14	ООС
202	3,672	ООС	021	4,01	ООС	3,607	ОС
122, 006	2,8981	ООЯ	104	3,842	ОС	3,297	ОС
300	2,7063	ООС	202	3,718	ООС	3,155	ООС
214	2,5082	Я	113	3,680	С	2,9995	ОЯ
116	2,4682	ОС	221	3,064	ООС	2,9116	ООЯ
220	2,3406	ООС	122	2,9302	ОЯ	2,8324	ООС
312	2,1809	ОС	006	2,8987	Я	2,6864	ООС
134	1,9993	ОС	300	2,7460	ОС	2,5376	ОЯ
042	1,9746	С	214	2,5320	Я	2,5169	ОС
208	1,9194	ООС	303	2,4819	С	2,3883	ООС
232	1,8206	ООС	116	2,4740	ОС	2,3534	ООС
410	1,7731	ОЯ	125	2,3166	ООС	2,3276	ООС
324	1,7113	С	131	2,2651	ОС	2,2917	ООС
502	1,5973	ООС	312	2,2097	ОС	2,2046	ООС
330	1,5623	ОС	223	2,1994	ООС	2,1508	ООС
416	1,5118	ОЯ	018	2,1026	ОС	2,1204	ООС
048	1,4839	ООС	401	2,0447	ОС	2,0606	ОС
048	1,4839	ООС	134	2,0213	ООС	2,0299	ОС
			042	2,0039	ОС	2,9901	ОС
			306	1,9926	С	1,9811	С
			315	1,9080	ООС	1,8856	ОС
			321	1,8790	С	1,8681	ОС
			410	1,7971	Я	1,8144	ОЯ
				1,7820	Я	1,7742	ОЯ
						1,7409	ОС
						1,7078	С
						1,6483	С
						1,5858	ОС

Примечание. ООЯ – очень, очень яркая линия; ОЯ – очень яркая; Я – яркая; С – слабая; ОС – очень слабая, ООС – очень, очень слабая линия.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Литература	4
<i>Глава 1</i>	
Оксиды с примесной разупорядоченностью и методы изучения их состава	5
1.1. Общие задачи анализа оксидных материалов и пути их решения	5
1.2. Определение основных и примесных элементов методами атомно-абсорбционной и плазменно-эмиссионной спектроскопии	7
1.3. Рентгеноспектральное определение элементов в оксидах	10
1.4. Определение фазового состава	14
1.4.1. Рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия в системах $\text{MO}_2-\text{M}'\text{O}$ и $\text{MO}_2-\text{M}''\text{O}_3$ ($\text{M}-\text{Zr, Ce, Hf, Th}; \text{M}'-\text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}; \text{M}''-\text{Sc, Y, лантаноиды}$)	14
1.4.2. Количественный рентгенофазовый анализ оксидов на основе ZrO_2	16
1.4.3. Рентгенографические исследования в условиях высоких температур	17
1.4.4. Фазовый анализ методом спектроскопии комбинационного рассеяния	20
1.5. Микроанализ оксидных электролитов	28
1.5.1. Рентгеноспектральный микроанализ	29
1.5.2. Лазерный спектральный микроанализ	33
1.6. Рентгеновские методы изучения электронной структуры атомов в оксидах	34
1.6.1. Исследование тонкой структуры рентгеновских спектров M -серии циркония	34
1.6.2. Исследование рентгеноэлектронных спектров атомов в цирконий-содержащих соединениях	36
1.7. Контроль дефектности кислородной подрешетки	42
1.7.1. Изучение точечных дефектов в оксидах со структурой типа флюорита рентгенографическими методами	42
1.7.2. Исследование дефектов в оксидах с помощью методов экзоэлектронной эмиссии и ЭПР	46
Литература	47
<i>Глава 2</i>	
Полиморфизм индивидуальных оксидов	52
2.1. Полиморфизм оксидов MO_2	52
2.1.1. Обратимое моноклинно-тетрагональное превращение диоксида циркония	53
2.1.2. Обратимое тетрагонально-кубическое превращение диоксида циркония	55
2.1.3. Влияние давления на полиморфные превращения диоксида циркония	57
2.2. Полиморфизм оксидов $\text{M}'\text{O}$	58
2.3. Полиморфизм оксидов PZ	60
Литература	60

Глава 3

Получение гетеротипных твердых растворов со структурным типом флюорита методом спекания	63
3.1. Трудности достижения равновесных состояний, устойчивость твердых растворов	63
3.2. Влияние третьих оксидов на формирование и стабильность флюоритовой структуры	65
3.3. Последовательность фазовых превращений при синтезе твердых растворов	67
3.4. Метастабильные фазы оксидов	75
Литература	77

Глава 4

Формирование твердых растворов при нагревании химически смешанных композиций	83
4.1. Химическое смешивание компонентов	83
4.2. Методы совместного осаждения компонентов	85
4.3. Природа и свойства соосажденных композиций	86
4.4. Фазовые превращения при нагревании	89
Литература	91

Глава 5

Фазообразование при термоллизе цирконийсодержащих соединений	94
5.1. Термическое разложение солей циркония	94
5.2. Фазообразование в оксидных пленках, образующихся при окислении металла	97
5.3. Фазообразование в тонких напыленных оксидных слоях	98
5.4. Фазообразование при термоллизе гидроксида циркония	99
5.4.1. Влияние воды на процессы фазообразования	103
5.4.2. Влияние физико-химической предыстории на процессы фазообразования	109
Литература	113

Глава 6

Высокодисперсный гидроксид циркония и механизм его термического разложения	118
6.1. Свойства высокодисперсного гидроксида циркония	118
6.2. Образование анионных дефектов при разложении высокодисперсного гидроксида циркония	119
6.3. Образование и отжиг парамагнитных центров при термовакuumном разложении высокодисперсного гидроксида циркония	121
6.4. Природа воды в гидроксиде циркония	125
6.5. Механизм дегидратации гидроксида циркония	126
6.6. Свойства метастабильного тетрагонального диоксида циркония	130
6.7. Природа метастабильных модификаций диоксида циркония	131
Литература	139
Заключение	142

Приложение

Рентгенографические данные индивидуальных и сложных оксидов на основе MO_2 , $\text{M}'\text{O}$ и $\text{M}''\text{O}_3$	143
--	-----

Виктор Николаевич Стрекаловский
Юрий Михайлович Полежаев
Сергей Федорович Пальгуйев

ОКСИДЫ
С ПРИМЕСНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬЮ
состав, структура, фазовые превращения

*Утверждено к печати Институтом электрохимии
Уральского отделения Академии наук СССР*

Редактор И.Д. Казаринова
Художник А.В. Денисова
Художественный редактор Г.П. Валлас
Технический редактор А.Л. Шелудченко
Корректор О.А. Разуменко

Набор выполнен в издательстве
на наборно-печатающих автоматах

ИБ № 35097

Подписано к печати 22.04.87. Т – 05867
Формат 60×90 1/16. Бумага офсетная № 1
Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная
Усл. печ. л. 10,0. Усл. кр.-отт. 10,4. Уч.-изд. л. 12,7
Тираж 950 экз. Тип. зак. 1459. Цена 1 р. 90 к.

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Наука"
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул. д. 90

Ордена Трудового Красного Знамени
1-я типография издательства "Наука"
199034, Ленинград В-34, 9-я линия, 12

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ "НАУКА"

готовятся к печати следующие книги:

Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю.
Вращающийся дисковый электрод с кольцом.

В монографии рассмотрены теоретические основы метода вращающегося дискового электрода с кольцом, его аппаратное оформление и методические особенности. Приведены способы расчета кинетических параметров электродных реакций. Представлены экспериментальные результаты по наиболее важным направлениям применения метода (реакции молекулярного кислорода, электрохимические реакции органических веществ, электроосаждение, коррозия металлов и сплавов и др.)

Для специалистов в области теоретической и инженерной электрохимии, органической и аналитической химии, гидрометаллургии.

Тедорадзе Г.А., Аверьянова Н.М. Электрохимический синтез хлорорганических соединений.

Монография является исчерпывающим обзором литературы по перспективному электрохимическому хлорированию органических соединений — предельных, непредельных, кислород- и азотсодержащих, ароматических. Достоинством книги является критический анализ описанных в ней процессов.

Для специалистов в области электрохимии органических соединений.

Фрумкин А.Н. Избранные труды. Электродные процессы.

Книга содержит наиболее значительные труды выдающегося советского ученого академика А.Н. Фрумкина в области электрохимической кинетики, в частности работы, рассматривающие вопросы кинетики электродных процессов, адсорбции, механизма отдельных электрохимических реакций, макрокинетики и др. В вводной статье освещен творческий путь А.Н. Фрумкина, роль и место его работ в современной науке.

Для специалистов в области физической химии и электрохимии.