Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 2

ХИМИЯ

Э. К. КЕЛЕР и Н. А. ГОДИНА

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ZrO_2 — CaO

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 19 II 1955)

Система ZrO_2 — CaO представляет интерес для технологии изготовления высокоогнеупорных и электрокерамических материалов. Согласно ряду исследований ([1–4]), в системе образуется одно бинарное соединение $CaO \cdot ZrO_2$ и твердые растворы в области ZrO_2. Однако реакции, протекающие при нагревании в смесях двуокиси циркония с окисью и карбонатом кальция, изучены недостаточно, поэтому наша работа была посвящена изучению этих реакций.

В качестве методов исследования мы применяли химический фазовый анализ, рентгеноструктурный и термический анализы.

Принцип фазового химического анализа основывался на избирательном растворении в соляной кислоте. Нами было установлено ([3]), что твердые растворы ZrO_2 с CaO, как и сама двуокись циркония, практически не растворяются в соляной кислоте, в то время как цирконат кальция легко переходит в раствор. Таким образом, переход окиси кальция в нерастворимое состояние свидетельствовал об образовании твердого раствора, а растворение двуокиси циркония указывало на образование цирконата.

Для проведения рентгеноструктурного анализа образцы подвергались съемке в камере Дебая радиусом 28,5 мм в монохроматических лучах медного антикатода.

При термографическом исследовании мы пользовались прибором для комплексного термоанализа, сконструированным Э. К. Келером и А. К. Кузнецовым ([5]). Применяемая нами двуокись циркония (99,5% ZrO_2) готовилась термическим разложением нитрата циркония. Карбонат кальция применяли в виде реактива с маркой ч. д. а. Окись кальция получали из карбоната.

Смеси состава 50 мол. % ZrO_2—50 мол. % $CaCO_3$ и 90 мол. % ZrO_2 — 10 мол. % $CaCO_3$ прокаливались при температурах от 1000 до 1300° и подвергались химическому и рентгеноструктурному анализу. Химический анализ показал, что уже при 1000° двуокись циркония весьма интенсивно реагирует с карбонатом кальция и менее интенсивно с окисью кальция ([3]). При 1200° и выдержке 2 часа в образцах, имеющих исходный состав 50% ZrO_2 — 50% $CaCO_3$ образовывалось 96,5% цирконата. Образование цирконата подтверждалось и рентгеноструктурным анализом. Образцы состава 90% ZrO_2 — 10% $CaCO_3$, прокаленные в таких же условиях, по данным рентгеноструктурного анализа соответствовали твердому раствору ZrO_2 с CaO. Проведя обработку соляной кислотой этих образцов, мы обнаружили, что в раствор переходит лишь 1,3% CaO. По разности содержания свободной CaO в исходной смеси (4,8 вес. % CaO) и продукте обжига можно видеть, что 3,5% CaO связалось с ZrO_2 в твердый раствор.

Для термического исследования поведения смесей двуокиси циркония с карбонатом и окисью кальция предварительно был проведен термиче-

ский анализ двуокиси циркония без добавок. Двуокись циркония, как известно ([6]), характеризуется полиморфными превращениями. Устойчивая при низких температурах моноклинная форма двуокиси циркония переходит при нагревании до 1000—1100° в тетрагональную. Процесс этот обратим и сопровождается объемными изменениями вследствие различия плотностей моноклинной и тетрагональной форм.

Для проведения термического анализа ZrO_2 и смесей ее с $CaCO_3$ и CaO двуокись циркония предварительно прокаливалась до 1250°. Термоанализ проводился при следующем режиме: скорость нагревания 6—7° в минуту, скорость охлаждения 10—12° в минуту. Термограмма двуокиси циркония представлена на рис. 1. Из рисунка видно появление на кривой нагревания эндотермического эффекта, соответствующего превращению ZrO_2 моноклинной формы в тетрагональную, что сопровождается сжатием испытуемого образца. При охлаждении появляется экзотермический эффект превращения тетрагональной ZrO_2 в моноклинную, сопровождающийся расширением образца.

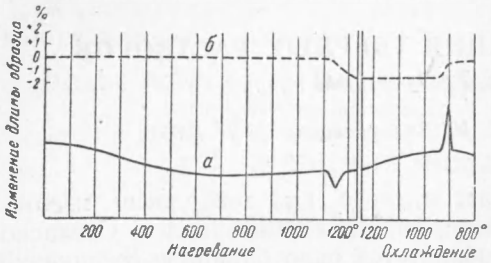


Рис. 1. Термограмма двуокиси циркония. *а* — кривая термических эффектов; *б* — изменение длины образца

Термический анализ двуокиси циркония проводился также Геллером и Яворским ([7]). Полученная ими термограмма по существу совпадает с нашей, но несколько отличается от нее по положению термических эффектов, что, повидимому, зависит от различий в условиях проведения термического анализа. Следует отметить, что обнаруженное как нами, так Геллером и Яворским значительное расхождение температур максимумов эндотермического и экзотермического эффектов обусловлено гистерезисом, свойственным полиморфному превращению двуокиси циркония ([4]).

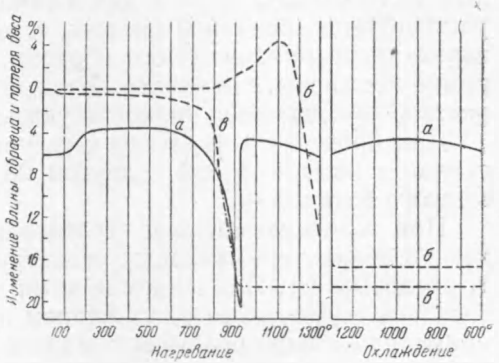


Рис. 2. Термограмма смеси состава 50% ZrO_2 — 50% $CaCO_3$. *а* — термические эффекты; *б* — изменение длины образца; *в* — потеря веса образца

Термограмма образцов состава 50% ZrO_2 — 50% $CaCO_3$ представлена на рис. 2. В этом случае на кривой нагревания появляется значительный эндотермический эффект, обусловленный разложением карбоната кальция. Эффекты, характеризующие превращение двуокиси циркония, не обнаруживаются как при нагревании, так и при охлаждении. На кривой изменения линейных размеров отмечается заметный рост испытуемого образца в температурном интервале 800—1130°. Проведенный нами химический анализ образцов, закаленных при температуре максимума роста (1130°), показал, что количество образовавшегося цирконата составляет 68,5%. При дальнейшем нагревании количество цирконата увеличивается и в образце, подвергнутом термическому анализу до 1300°, достигает уже 92,7%.

Нами проводились также опыты по синтезу цирконатов стронция и бария в аналогичных условиях. Во всех случаях в период образования цирконата наблюдался рост нагреваемых образцов. Таким образом, рост образцов является характерным признаком образования цирконатов.

Далее проводился термоанализ образцов смесей 90% ZrO_2 — 10% $CaCO_3$ (рис. 3). В этом случае на термограмме фиксируется эндотермический эффект, характеризующий полиморфное превращение ZrO_2 при нагревании. При охлаждении экзотермический эффект и сопровождающее его объемное изменение уже не обнаруживаются. На кривой линейных изменений при нагревании наблюдается заметный рост испытуемого образца, характерный для реакции образования цирконата. Химический анализ образцов, закаленных при температуре максимума этого роста, показал, что почти вся содержащаяся в них окись кальция прореагировала с двуокисью циркония с образованием цирконата. Составы 90% ZrO_2 — 10% CaO по диаграмме состояния ([2]) и нашим данным ([3]) лежат в области твердых растворов. И действительно, в образцах, подвергнутых термоанализу до 1300° с последующим постепенным охлаждением, твердый раствор был обнаружен как рентгеноструктурным, так и химическим анализом. Растворимость в соляной кислоте образца, закаленного при температуре максимума роста 1060°, достигала 14,25%. В растворе было найдено 9,50% ZrO_2 и 4,72% CaO. Пересчитывая содержание ZrO_2 в растворе на $CaZrO_3$ мы получаем 13,75%. Теоретически возможное содержание цирконата в данном образце составляет 15,3%. Таким образом, при температуре максимума роста количество образовавшегося цирконата составляет 90% от теоретически возможного. После термоанализа, доведенного до 1300°, растворимость образца в кислоте снижалась до 1,5%. Уменьшение растворимости в кислоте обусловлено тем, что образовавшийся в начале цирконат кальция при дальнейшем нагревании взаимодействует с двуокисью циркония и переходит в твердый раствор.

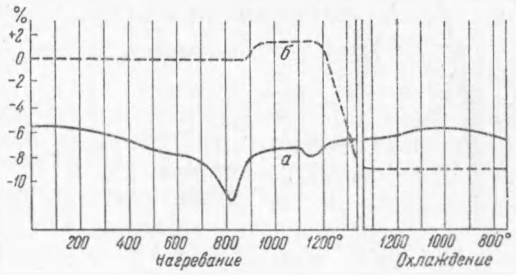


Рис. 3. Термограмма смеси состава 90% ZrO_2 — 10% $CaCO_3$. *а* — термические эффекты; *б* — изменение длины образца

Аналогичные результаты были нами получены при проведении термического, рентгеноструктурного и химического анализа смесей двуокиси циркония с 10 мол. % CaO.

Были проведены также обжиги при температурах 1100—1300° смесей состава 90 мол. % ZrO_2 — 10 мол. % $CaZrO_3$ (цирконат кальция получали синтетически). Анализ обожженных образцов показал, что в области указанных температур цирконат кальция реагирует с двуокисью цирконата с образованием твердого раствора, не растворяющегося в соляной кислоте, как это наблюдается для твердых растворов ZrO_2 с CaO, полученных при непосредственном взаимодействии окислов.

На основании полученных результатов был сделан вывод о том, что при образовании твердых растворов в системе ZrO_2 — CaO в качестве промежуточной стадии реакции возникает цирконат кальция, который при дальнейшем нагревании взаимодействует с избытком двуокиси циркония и переходит в твердый раствор.

Для изучения кинетики образования цирконата и последующего перехода его в твердый раствор при взаимодействии с ZrO_2 проводился изотермический нагрев смесей состава 90% ZrO_2 — 10% $CaCO_3$ при температурах 1000—1300°. После выдержки в течение определенного времени при заданной температуре образцы подвергались химическому анализу. Результаты представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что при 1000° образование цирконата и последующий переход его в твердый раствор происходят относительно медленно. В этом случае можно отчет-

ливо видеть, как по мере нагревания испытуемых образцов содержание цирконата в них сначала возрастает, а потом, при выдержках больше 1 часа, начинает уменьшаться. При повышении температуры увеличивается как скорость реакции образования цирконата, так и скорость взаимодействия его с двуокисью циркония. Поэтому в образцах, нагреваемых при 1100°, содержание цирконата начинает убывать через 20 мин., а при 1300° — через 10 мин. Следует отметить, что незначительное количество цирконата (1,5%) сохранялось в образцах даже при прокаливании их в течение 8 час. при 1300°. Повидимому, это обусловлено уменьшением скорости реакции с увеличением толщины слоя продуктов реакции.

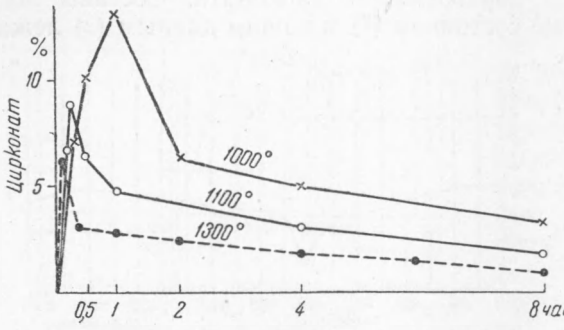


Рис. 4. Влияние температуры и продолжительности обжига на количество цирконата, обнаруживаемое в обожженных образцах. Исходная смесь 90% ZrO_2 — 10% $CaCO_3$. Теоретически возможно содержание цирконата в данной смеси 15,3%

На основании всей совокупности проведенных опытов можно было считать вполне доказанным возникновение цирконата как промежуточной фазы при образовании твердых растворов в системе ZrO_2 — CaO. Такой механизм реакции образования твердых растворов, повидимому, обусловлен тем, что окись кальция проявляет большую подвижность по сравнению с двуокисью циркония и играет роль «покрывающего» реагента. Благодаря этому создаются благоприятные условия для образования в первой стадии реакции соединения, более богатого окисью кальция, чем твердые растворы с ограниченной растворимостью CaO. В системе Z_2 — CaO таким соединением является цирконат кальция.

Аналогичное явление наблюдали Яндер и Гофман ([8]), изучавшие взаимодействие двуокиси кремния с окисью кальция. Авторы обнаружили, что в первой фазе реакции образуется ортосиликат кальция, превращающийся при дальнейшем нагревании в трехкальциевый силикат и, наконец, в метасиликат кальция. Определенная последовательность возникновения продуктов реакции характерна и для других силикатов щелочноземельных металлов ([9]).

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] O. Ruff, F. Ebert, E. Stefan, Zs. anorg. u. allg. Chem., **180**, 219 (1929). [2] P. Duwez, F. Odell, H. Brown, J. Am. Cer. Soc., **35**, 108 (1952). [3] Э. К. Келер, Н. А. Година, Огнеупоры, **9**, 416 (1953). [4] H. Dietzel, H. Tolur, Ber. Deutsch. Ker. Gesellsch., **30**, No. 3, 47 (1953). [5] Э. К. Келер, А. К. Кузнецов, ДАН, **88**, № 6, 1031 (1953). [6] O. Ruff, E. Ebert, Zs. anorg. u. allg. Chem., **180**, 19 (1929). [7] R. Geller, P. Javorsky, J. of Research, **35**, 189 (1945). [8] W. Jander, E. Hoffman, Zs. anorg. u. allg. Chem., **218**, 211 (1934). [9] W. Jander, F. Wuhrer, Zs. anorg. u. allg. Chem., **226**, 225 (1936).