Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

ПРЕДЕЛЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ТРОЙНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Cr_2O_3—ZrO_2—SiO_2

В. Ф. Смачная

Наилучшими по огнеупорной устойчивости являются массы, состоящие из окислов, образующих твердые растворы. Отсутствие эвтектик, обусловливающих преждевременное размягчение и деформацию при сравнительно низких температурах, делает твердые растворы окислов ценным высокоогнеупорным материалом. С этой точки зрения значительный интерес представляют области твердых растворов в системе Cr_2O_3—ZrO_2—SiO_2, характеризующиеся высокими температурами плавления. О существовании тройных твердых растворов в этой системе заставляло предполагать наличие областей твердых растворов в двойных системах ZrO_2—SiO_2 и Cr_2O_3—ZrO_2.

Предположение о существовании твердых растворов в системе ZrO_2—SiO_2 было высказано Ц. Доелтером еще в 1918 г. [5], а в 1933 г. Н. А. Жирнова доказала образование в этой системе твердых растворов со стороны ZrO_2 с предельной концентрацией в них примерно до 10 мол. % SiO_2 [1]. Эти выводы были подтверждены О. Геллером и С. Ландом [6], Г. Кларком и Д. Рейнойтисом [7] с указанием пределов распространения SiO_2 не более 10 вес. %.

С другой стороны, методами микроскопического и рентгенографического исследований было констатировано существование фазы с непрерывно меняющимися показателями преломления и параметрами кристаллической решетки [2]. Эта фаза переменного состава представляет твердый раствор двуокиси циркония в окиси хрома с предельной концентрацией до 40 мол.% ZrO_2.

Принимая во внимание установленное существование твердых растворов в двух двойных системах, ограничивающих площадь концентрационного треугольника тройной системы Cr_2O_3—ZrO_2—SiO_2, при построении диаграммы проекции поверхности ликвидуса этой системы были ориентировочно намечены предположительные области образования твердых растворов [3].

Выявление границ распространения твердых растворов производилось методами термического, химического, микроскопического и рентгенографического анализов.

Термический анализ сводился к определению температур плавления тройных смесей из Cr_2O_3, ZrO_2 и SiO_2. Исследуемые образцы, изготовленные в виде конусов, плавились при помощи кислородно-ацетиленового пламени. Температуры плавления измерялись оптическим пирометром. Метод определения температур плавления и условия плавки конусов те же, что и в ранее проведенных исследованиях двойных [2, 4] и тройной [3] систем.

Химический анализ двуокиси циркония и окиси кремния производился из одной навески, а окиси хрома — из отдельной. Разложение сплавов достигалось сплавлением с перекисью натрия в никелевых тиглях. Окись хрома переходила в расплав в виде растворимого хромата натрия, который определялся титрованием иодометрическим способом.

Для определения ZrO_2 и SiO_2 сернокислый раствор выпаривался до паров серной кислоты. Осадок SiO_2 отфильтровывался, прокаливался и взвешивался. Затем выпаривался со смесью серной и плавиковой кислот и вновь прокаливался и взвешивался. Потеря в весе показывала содержание SiO_2. Остаток сплавлялся с $KHSO_4$ и присоединялся к общему фильтрату. Из сернокислого раствора, свободного от SiO_2, двуокись циркония выделялась в виде гидрата путем двукратного переосаждения аммиаком. Осадок прокаливался и взвешивался в виде ZrO_2.

Фазовый состав и структура кристаллических фаз устанавливались микроскопическим и рентгенографическим методами.

Микроскопическое изучение производилось в проходящем свете иммерсионным методом и в отраженном свете — исследованием полированных шлифов.

Рентгенографическое исследование сплавленных образцов, выполненное М. С. Белецким, осуществлялось методом Дебая. Съемка производилась в фильтрованном медном излучении. Для повышения разрешающей способности использовались камеры РРС с диаметром барабана 143,25 *мм*. С целью улучшения резкости интерференционных максимумов (уменьшения их ширины, зависящей от инструментальных условий) размеры щелей в камере выбирались узкие.

Для выяснения пределов распространения твердых растворов в системе Cr_2O_3—ZrO_2—SiO_2 было исследовано две группы тройных смесей, расположенных в областях, богатых двуокисью циркония и окисью хрома.

Исходными материалами для приготовления смесей служили химически чистые двуокись циркония, окись хрома и кремнезем. Каждый окисел истирался в агатовой ступке и просеивался через сито 200 меш. Полученный материал прокаливался в муфеле при 1000° Для проверки чистоты исходных материалов произведен химический анализ прокаленных окислов:

	TiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3	ZrO_2
ZrO_2	—	0,07	0,042	—	99,89
Cr_2O_3	0,03		—	99,97	
SiO_2	99,85	0,15			

Навески исходных веществ тщательно перемешивались встряхиванием в бюксе и длительным растиранием в агатовой ступке, что гарантировало получение достаточно однородных смесей. Из смесей готовились образцы в виде конусов на бакелитовом растворе. Конусы высушивались вначале на воздухе в течение суток, затем в сушильном шкафу 8 часов и прокаливались при 1200° для большей механической прочности.

Исследование твердых растворов со стороны ZrO_2. Для изучения тройных твердых растворов в области с высоким содержанием двуокиси циркония исследовано девять тройных смесей. Четыре смеси содержали по 3 мол.% Cr_2O_3 и 97 мол.% ZrO_2+SiO_2 в переменных количествах. Три смеси содержали по 5 мол.% Cr_2O_3 и 95 мол.% ZrO_2+ $+SiO_2$ в переменных количествах. Две смеси имели более высокое содержание Cr_2O_3. Состав сплавленных образцов проверялся химическим анализом.

Рентгенографическое исследование циркониевых образцов 1, 2 и 3 (см. таблицу), содержащих 3% окиси хрома и различные количества кремнезема, показало наличие одной фазы, представляющей твердый раствор на основе двуокиси циркония. Растворителем в этой системе является двуокись циркония моноклинной модификации, тогда как

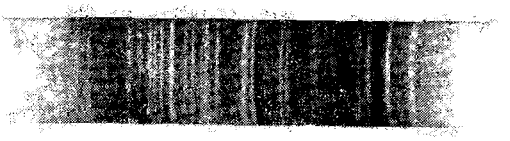


Рис. Рентгенограмма сплава 2

в качестве исходного вещества взята кубическая ZrO_2. На рентгенограмме сплава 2 (рис. 1) видны резкие интерференционные максимумы двуокиси циркония моноклинной модификации, расположенные под

Характеристика исследуемых смесей

Номер смеси	Состав смеси, мол.			Температура плавления смесей, °С
	ZrO_2	SiO_2	Cr_2O_3	
	Со стороны ZrO_2			
1	95	2	3	2600
2	90	7	3	2550
3	88	9	3	2540
4	85	12	3	2525
5	92	3	5	2560
6	90	5	5	2520
7	88	7	5	2480
8	92	2	6	2500
9	90	3	7	2490
	Со стороны Cr_2O_3			
10	10	87	3	2075
11	15	82	3	2065
12	20	77	3	2050
13	25	72	3	2025
14	30	67	3	2000
15	35	62	3	1980
16	10	85	5	2065
17	15	80	5	2055
18	20	75		2045
19	25	70		2020

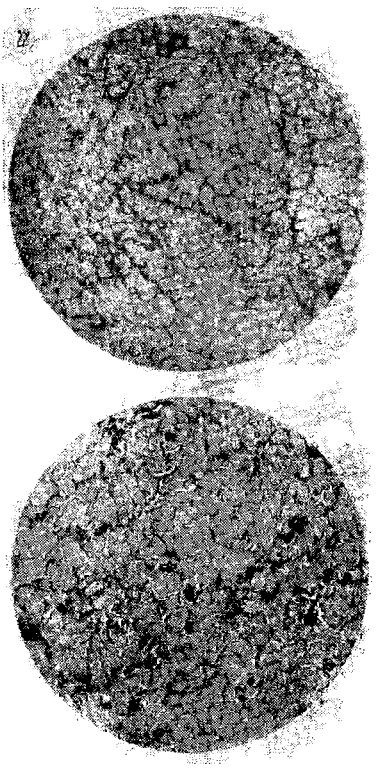


Рис. 2. Микрофотографии сплавов, богатых двуокисью циркония.
а — сплав 2; *б* — сплав 4×32

близкими углами, и весьма размытые максимумы и сильный фон — под большими углами, что свидетельствует об образовании твердых растворов внедрения. В итоге, проведенное рентгенографическое исследование сплавов, богатых двуокисью циркония, позволило выявить гомогенную область, являющуюся тройным твердым раствором SiO_2 и Cr_2O_3 в ZrO_2.

Микроскопический анализ подтверждает результаты рентгенографического исследования. Сплавы с 3% окиси хрома, содержащие до 9% кремнезема (смеси 1, 2 и 3), а также сплавы с 5% окиси хрома, со-

держащие до 5% кремнезема (смеси 5 и 6), в отраженном свете представляют собой однородную кристаллическую фазу в виде светло-серых зерен изометрической формы. В иммерсионных препаратах видны мелкие, ярко поляризующие зерна с высоким светопреломлением (около 2,18).

В остальных сплавах, помимо основной фазы — двуокиси циркония, наблюдаются также выделения окиси хрома и стекла. Количество их возрастает по мере обеднения сплавов двуокисью циркония.

Сплав 2 характеризует границу области твердого раствора, на микрофотографии сплава 4 ясно наблюдается неоднородность фазового состава (рис. 2).

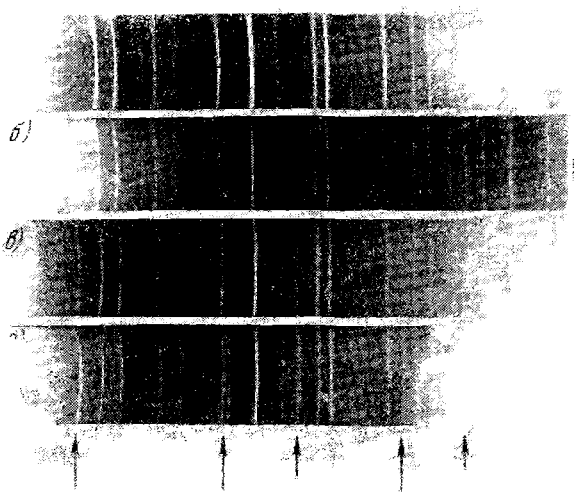


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов, богатых окисью хрома.

хрома; *б* — сплав 10; *в* — сплав 13; сплав 14

Исследование твердых растворов со стороны Cr_2O_3. Пределы распространения твердых растворов исследовались по двум сечениям, параллельным стороне Cr_2O_3—ZrO_2.

Сечение с 3 мол.% SiO_2. По этому сечению изучено шесть тройных смесей, содержащих по 3 мол.% SiO_2 и 97 мол.% $Cr_2O_3+ZrO_2$ в переменных количествах (см. таблицу).

Рентгенографическое изучение сплава смеси 10 показало, что в исследуемом образце присутствует только одна фаза, которая структурно совпадает с окисью хрома. Параметры ее кристаллической решетки несколько больше, чем у чистой окиси хрома, что свидетельствует о наличии дополнительных элементов. Из сопоставления рентгенограммы чистой окиси хрома (рис. 3) с рентгенограммой сплава 10 можно видеть, что некоторые интерференционные максимумы окиси хрома резко ослабляются в сплаве 10. Это свидетельствует об образовании твердого раствора, в котором растворителем является окись хрома.

С увеличением содержания двуокиси циркония на рентгенограммах сплавов 13 и 14 появляются и усиливаются интерференционные максимумы от второй фазы (отмечены стрелками). Следовательно, область гомогенности не превышает 25 мол.% ZrO_2.

Сплавы 10, 11 и 12 состоят из зеленых анизотропных зерен с постепенно меняющимся показателем преломления от 2,39 (сплав 10) до

2,28 (сплав 12). В полированных шлифах можно видеть хорошо образованные ромбоэдры и отчетливые скелетные формы.

В сплавах 13, 14 и 15 наряду с хорошо образованной основной кристаллической фазой, имеющей показатель преломления 2,28, наблюдается вторая фаза серого цвета (в отраженном свете) с низким рельефом. Эта серая фаза в иммерсионных препаратах состоит из мельчайших поляризующих зерен двуокиси циркония.

Сечение с 5 мол. % SiO_2. По этому сечению изучены четыре тройные смеси, содержащие по 5 мол. % SiO_2 и 95 мол. % $Cr_2O_3+ZrO_2$ в переменных количествах (см. таблицу).

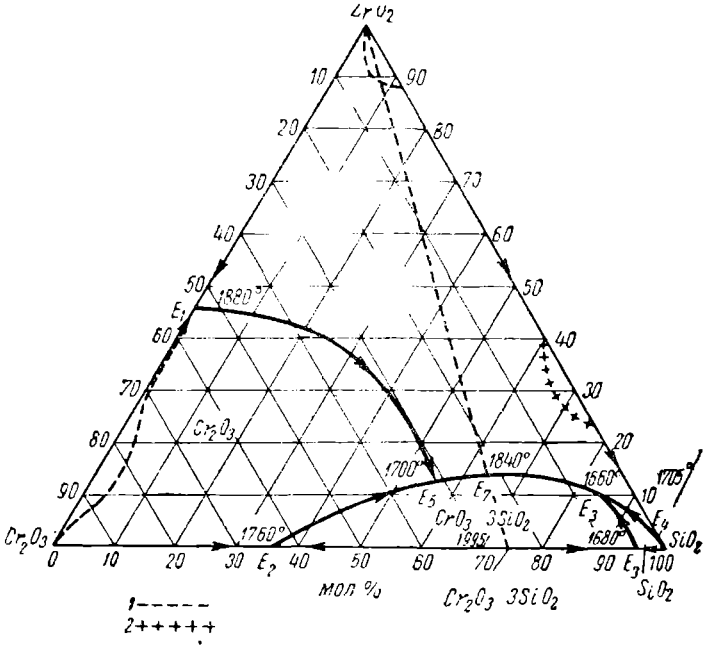


Рис. 4. Диаграммы равновесия системы Cr_2O_3—ZrO_2—SiO_2:
1 — граница твердых растворов; *2* — область ликвац; E_1 — E_7 — эвтектические точки

Первичной фазой кристаллизации этого сечения является окись хрома со светопреломлением 2,5. В полированных шлифах окись хрома наблюдается в виде дендритов, ромбоэдров, пластинок. Вторая фаза представлена светло-серой массой, расположенной в виде дендритов в стекле. По мере увеличения содержания двуокиси циркония в сплавах количество второй фазы возрастает.

На рис. 4 пунктиром показаны установленные границы распространения тройных твердых растворов.

ВЫВОДЫ

В системе $Cr_2O_3=ZrO_2$—SiO_2 образуются тройные твердые растворы: 1) со стороны ZrO_2 с предельной концентрацией в нем Cr_2O_3 не выше 5 мол. % и SiO_2 не выше 10 мол. %; 2) со стороны Cr_2O_3 с предельной концентрацией в нем ZrO_2, не превосходящей 25 мол. % и SiO_2 не выше 3 мол. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жирнова Н. А. Диаграмма плавкости системы ZrO_2—SiO_2. Журн. общей химии, 1935, т. IV, вып. 10.

2. Смачная В. Ф., Сальдау П. Я. Физико-химическое исследование двойной системы Cr_2O_3—MgO. Зап. ЛГИ, 1950, т. XXIV.

3. Смачная В. Ф. Физико-химическое исследование системы Cr_2O_3—ZrO_2—SiO_2. Изв. вузов. Черная металлургия, 1962, № 11.

4. Смачная В. Ф., Сальдау П. Я. Физико-химическое исследование системы Cr_2O_3—SiO_2. Зап. ЛГИ, 1956, т. XXXII, вып. 3.

5. Doelter C. Naturwissenschaft, 1918, N 6.

6. Geller R. E., Land S. M. J. Am. Cer. Soc., 1949, N 32 (12 part. II), p. 157.

7 Clark G. L, Reynoitis D. H. Ind. Eng. chem., 1937, N 29 (6), p. 711.