

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

Канд. хим. наук В. Ф. Смачная и проф. П. Я. Сальдау

1. Краткий литературный обзор

Первые литературные данные относятся к 1930 г., когда были сделаны попытки исследовать диаграмму плавкости системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ [1, 2]. Обнаружив значительную летучесть окиси хрома, авторы отказались от дальнейших исследований. Результаты работы представлены на рис. 1, по которому видно, что полученные данные не могут явиться даже ориентировочными.

Этими данными исчерпываются литературные сведения по системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

Считая, что летучесть Cr_2O_3 сама по себе не может служить препятствием для исследования системы, так как состав каждой точки может быть определен химическим анализом сплавленной части образцов, после определения температуры плавления, мы решили заняться исследованием диаграммы равновесия данной системы, представляющей не только теоретический, но и значительный практический интерес.

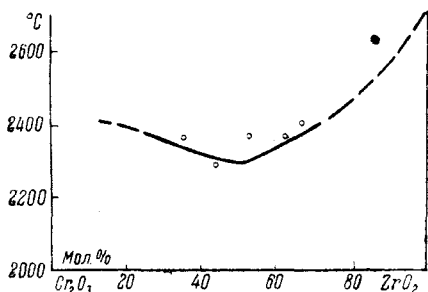


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

2. Собственные исследования

Исходные материалы, приготовление образцов и определение температур плавления. В качестве исходных материалов служили: двуокись циркония (от Кальбаума), прокаленная при 1200° , химический анализ которой показал следующий состав: 99,97% ZrO_2 ; 0,01% SiO_2 ; 0,02% Fe_2O_3 ; 0,05% $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}_4$. Окись хрома готовилась из химически чистого хромовокислого аммония путем прокаливании; она имела состав: 99,95% Cr_2O_3 ; 0,025% Al_2O_3 ; 0,01% $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$; CaO следы.

Способ приготовления образцов и метод определения температур плавления исследуемых смесей были такими же, как и при исследовании системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (изложены в предыдущей статье).

Результаты определения температур плавления смесей приведены в таблице.

Химический анализ сплавов. Определение окиси хрома было описано в предыдущей статье, поэтому здесь можно ограничиться лишь описа-

нием способа определения двуокиси циркония в образцах после их сплавления.

Т а б л и ц а

№ образца	Исходный состав		Состав после плавления				Температура плавления °С
	вес. %		вес. %		мол. %		
	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	
1	100	—	—	—	—	—	2110
2	95,91	4,09	94,33	5,6	93,2	6,8	2100
3	91,74	8,26	90,12	9,95	88,0	12,0	2090
4	87,49	12,51	86,08	14,20	83,1	14,7	2075
5	83,16	16,84	81,67	18,52	78,12	21,88	2060
6	78,73	21,27	77,39	22,45	73,65	26,35	2040
7	74,22	25,78	72,93	21,10	68,56	31,44	2000
8	69,61	30,39	68,36	31,78	63,54	36,46	1970
9	64,91	35,09	63,54	36,69	58,40	41,60	1930
10	60,12	39,88	58,95	40,97	53,70	46,30	1880
11	55,24	44,76	53,82	46,01	48,67	51,33	1910
12	50,24	49,76	49,02	51,03	43,78	56,22	1940
13	45,13	54,87	43,98	56,19	38,81	61,19	1980
14	39,90	60,10	38,67	61,31	33,86	66,14	2020
15	34,58	65,42	33,27	67,05	28,68	71,32	2065
16	29,14	70,86	27,31	72,79	23,32	76,68	2150
17	23,58	76,42	21,62	78,35	18,30	81,70	2220
18	17,88	82,12	15,59	84,55	13,0	87,0	2310
19	12,05	87,95	9,53	90,59	7,84	92,16	2400
20	6,09	93,91	—	—	—	—	2530
21	2,45	97,55	—	—	—	—	2630
22	—	100	—	—	—	—	2175

Для разложения сплавов применялся способ обработки смесью серной, плавиковой и хлорной кислот. Навеска из тонко истертого материала помещалась в платиновый тигель, смачивалась несколькими каплями воды и обрабатывалась сначала серной, а затем чистой плавиковой кислотой и нагревалась на песчаной бане до появления паров серной кислоты. Содержимое тигля переносилось в стакан, куда приливалось несколько миллилитров хлорной кислоты, и раствор выпаривался на песчаной бане до появления паров хлорной кислоты. Затем стакан закрывался часовым стеклом, и нагревание продолжалось до полного разложения сплава. При этом, кроме разложения сплава, происходило окисление хрома в шестивалентную форму.

Цирконий из раствора осаждался аммиаком, в присутствии хлористого аммония, в виде гидрата окиси, дважды переосаждался из азотнокислого раствора, промывался 5% азотнокислым аммонием, прокаливался и взвешивался в виде ZrO₂.

Результаты химического анализа сплавленных образцов приведены в таблице, по которой видно, что максимальная потеря окиси хрома в области сплавов с высокой температурой плавления не превышает 2 вес. %.

Микроскопический анализ. Микроскопический анализ сплавов производился, как и при исследовании системы Cr₂O₃ — MgO, иммерсионным методом.

Рис. 2. 88 мол. % Cr_2O_3 +
+ 12 мол. % ZrO_2 . Твердый
раствор ZrO_2 в Cr_2O_3 . $\times 240$

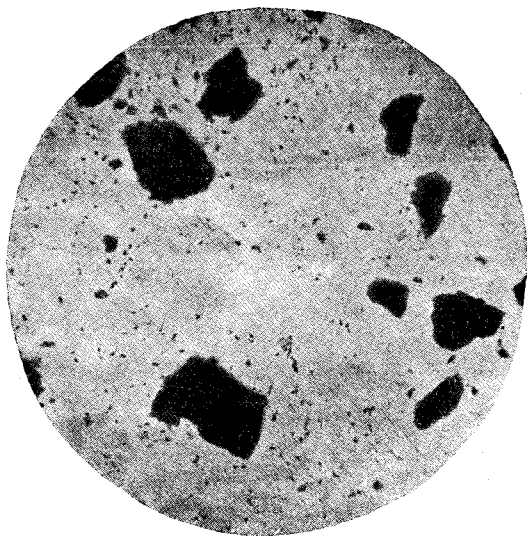


Рис. 3. 48,67 мол. % Cr_2O_3 +
+ 51,33 мол. % ZrO_2 . Твердый
раствор + ZrO_2 . $\times 50$

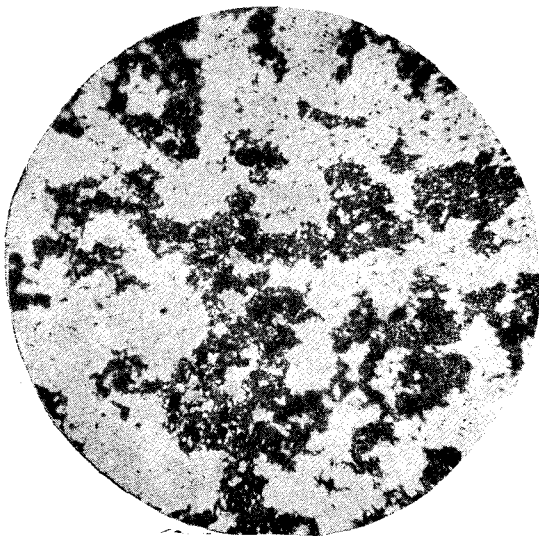
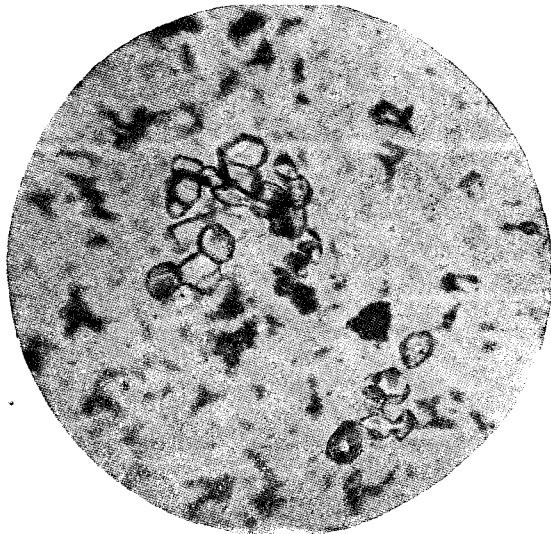


Рис. 4. 61,19 мол. % ZrO_2 +
+ 38,81 мол. % Cr_2O_3 . ZrO_2 +
+ твердый раствор. $\times 60$



Сплавленная окись хрома, как и в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$, представлена в виде зеленых зерен с показателем преломления $n = 2,50$.

Сплав, содержащий 88 мол. % Cr_2O_3 и 12 мол. % ZrO_2 (рис. 2), имеет однородную кристаллическую структуру и состоит из зеленых анизотропных зерен с показателем преломления n несколько выше 2,39.

С увеличением содержания двуокиси циркония до 20 мол. % показатель преломления n изменяется и становится меньше 2,39, структура же сплава сохраняет свой однофазный характер.

По мере дальнейшего увеличения содержания ZrO_2 (до 45 мол. %) наблюдается такая же однородная структура сплавов, показатель же преломления n постепенно уменьшается до 2,28.

В сплаве, содержащем 51,33 мол. % ZrO_2 (рис. 3), наблюдается появление второй анизотропной фазы бесцветных зерен. Обе фазы встречаются в виде тонких прорастаний.

Из изложенного выше можно заключить, что в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ со стороны компонента Cr_2O_3 образуются твердые растворы в пределах примерно до 46 мол. % ZrO_2 .

Сплав, содержащий 61,19 мол. % ZrO_2 (рис. 4), состоит из двух фаз. Одна фаза представляет бесцветные идиоморфные зерна со средним двупреломлением и показателем преломления, несколько большим, чем 2,18. Вторая фаза зеленого цвета, с показателем преломления больше 2,28.

Структура чистой сплавленной двуокиси циркония состоит из зерен-табличек со средним двупреломлением и высоким светопреломлением:

$$N_g > 2,18; N_p = 2,13.$$

Таким образом, микроскопический анализ показывает, что в сплавах с содержанием ZrO_2 до 46 мол. % обнаружено наличие лишь одной фазы с постепенно изменяющимся показателем преломления, что свидетельствует об образовании твердых растворов в этой области.

Рентгенографический анализ¹. Методика рентгенографического исследования сплавленных образцов была такой же, как и исследования системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ (см. предыдущую статью).

От прибавления окиси хрома рентгенограмма существенно не изменяется. Смещаются лишь интерференционные максимумы, что указывает на образование твердых растворов двуокиси циркония в окись хрома. На основании полученных данных найдены средние значения для постоянной кристаллической решетки:

$$a_{\text{cp}} = 5,97 \text{ \AA} \text{ и для } c_{\text{cp}} = 13,84 \text{ \AA}.$$

При повышении содержания ZrO_2 в сплавах до 41 мол. % на рентгенограммах наблюдается дальнейшее смещение интерференционных максимумов относительно линий, отвечающих Cr_2O_3 , что характеризует образование твердых растворов.

При содержании 51,33 мол. % ZrO_2 наблюдается уже наличие двух фаз. Это свидетельствует о том, что граница распространения твердых растворов проходит, если принять среднее значение между обоими сплавами, примерно при содержании двуокиси циркония около 45 мол. %, что хорошо согласуется с данными микроскопического анализа (46 %). Одна из наблюдаемых на рентгенограмме фаз — твердый раствор с по-

¹ Рентгенографическое исследование сплавленных образцов произведено М. С. Белецким.

стоянной кристаллической решеткой $a = 4,97 \text{ \AA}$, $c = 13,85 \text{ \AA}$, интенсивность интерференционных максимумов которого заметно снижается.

Второй фазой является ZrO_2 . Увеличение содержания ZrO_2 вызывает увеличение интенсивности максимумов от двуокиси циркония и уменьшение их от окиси хрома. При содержании в сплаве 81,70 мол. % ZrO_2 интерференционные максимумы от Cr_2O_3 едва заметны.

Было установлено, что ZrO_2 в сплавах имеет моноклинную модификацию с параметрами: $a = 5,174 \text{ \AA}$, $b = 5,266 \text{ \AA}$ и $c = 5,308 \text{ \AA}$.

В образцах с высоким содержанием ZrO_2 параметры кристаллических решеток остаются без изменений. Это приводит к заключению, что моноклинная модификация ZrO_2 не образует твердых растворов с окисью хрома.

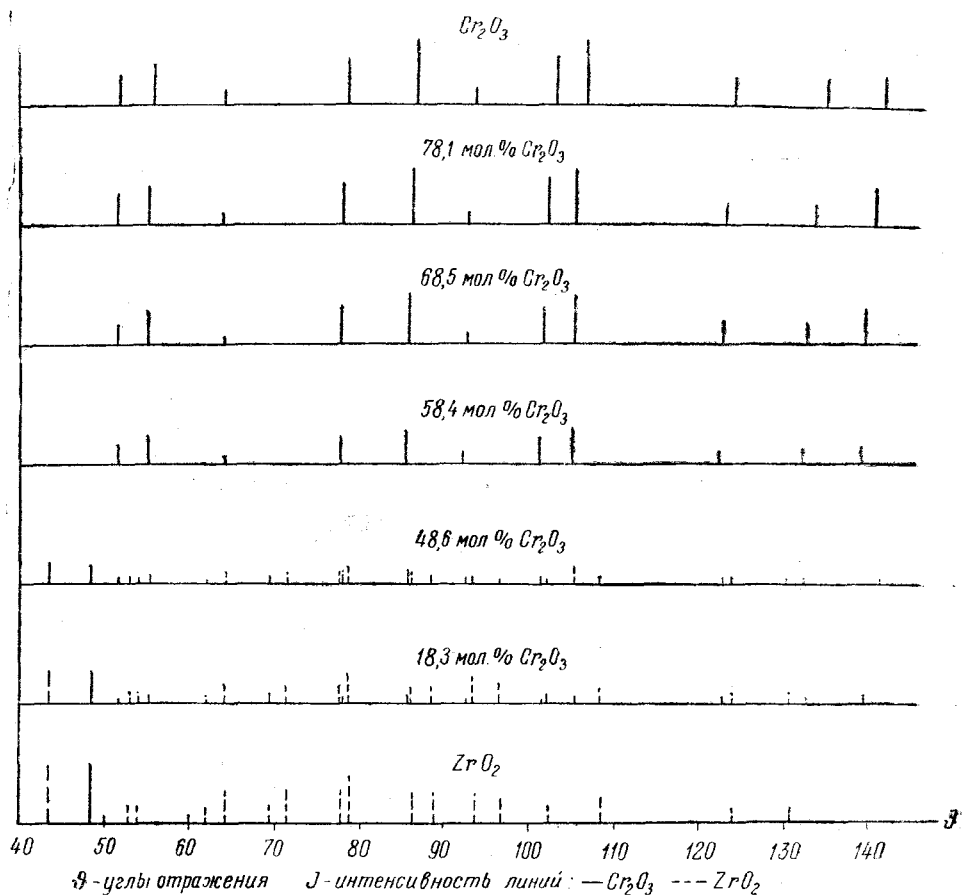


Рис. 5. Схематическое изображение рентгенограмм системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

На рис. 5 представлено схематическое изображение рентгенограмм системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

Диаграмма равновесия системы $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. На основании найденных температур плавления смесей из окиси хрома и двуокиси циркония и результатов исследования сплавленных образцов методами хими-

ческого, микроскопического и рентгенографического анализов построена диаграмма равновесия системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, представленная на рис. 6, по которому видно, что линия ликвидуса состоит из двух кристаллизационных ветвей — AE и EB , отвечающих температурам первичного выделения двух фаз: твердого раствора α и ZrO_2 .

Точка A соответствует температуре плавления чистой окиси хрома, которая, по данным настоящего исследования, равна $2110 \pm 20^\circ$.

От прибавления двуокиси циркония температура плавления смесей постепенно понижается по плавной кривой до эвтектической точки E , отвечающей составу 54 мол. % Cr_2O_3 и 46 мол. % ZrO_2 и плавающейся при температуре 1880° .

При дальнейшем увеличении содержания двуокиси циркония температура плавления смесей плавно повышается до точки B , соответствующей температуре плавления чистой двуокиси циркония (ZrO_2) 2715° .

Микроскопическим и рентгенографическим анализами было установлено, что структура образцов с содержанием от 46 мол. % ZrO_2 и выше состоит из двух фаз.

Постоянство параметров кристаллической решетки обеих фаз во всех сплавах от 46 до 98 мол. % ZrO_2 свидетельствует, несомненно, об отсутствии твердых растворов в этой области, и поэтому эвтектическая линия при температуре 1880° проведена до ординаты, соответствующей двуокиси циркония (ZrO_2).

Что же касается сплавов с содержанием от 0 и до 46 мол. % ZrO_2 , то микроскопическим анализом было установлено, что структура этих сплавов однофазна с постепенно меняющимся показателем преломления от 2,5 до 2,28. Рентгенограммы этих сплавов показывают только линии окиси хрома, причем параметры их с увеличением содержания ZrO_2 постепенно изменяются.

Это свидетельствует об образовании твердых растворов окиси хрома с двуокисью циркония, предельная концентрация которых при температуре эвтектики несколько ниже 46 мол. % ZrO_2 . Эта область на диаграмме равновесия (рис. 6) отмечена пунктиром и обозначена буквой α .

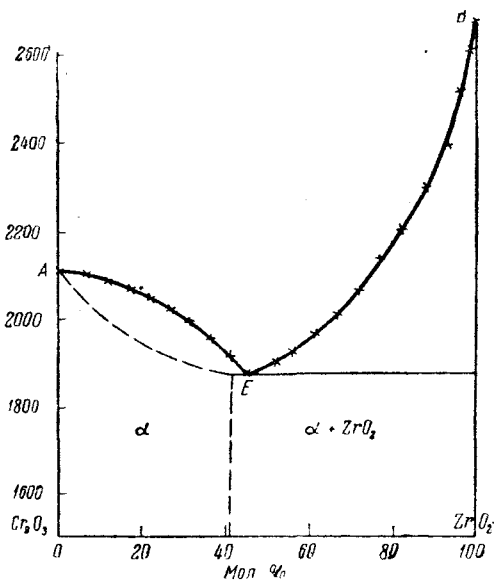


Рис. 6. Диаграмма равновесия системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$

Выводы

1. На основании результатов исследований, произведенных методами термического, химического, микроскопического и рентгенографического анализов, построена впервые полная диаграмма равновесия системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$.

2. Установлено, что система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ обладает лишь одной эвтектикой, соответствующей составу 54 мол. % Cr_2O_3 и 46 мол. % ZrO_2 , плавящемуся при температуре 1880° .

3. Впервые установлено, что в системе $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ со стороны Cr_2O_3 , в пределах до 46 мол. % ZrO_2 , образуются твердые растворы.

Смеси этой области, как не образующие эвтектики при плавлении, заслуживают особого внимания, ибо могут иметь практическое значение в качестве новых высокоогнеупорных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вартенберг и Верт, Диаграмма плавкости системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, «Журнал неорганической и общей химии», 1930, № 190.
 2. Вартенберг и Гур, Диаграмма плавкости системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$, «Журнал неорганической и общей химии», 1931, № 196.
-