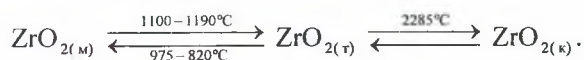


ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

И. В. Пищ, Е. В. Радион

Белорусский государственный технологический университет

Незаменимым материалом в производстве конденсаторной керамики является диоксид циркония. Для него характерны полиморфные превращения при нагреве [1], которые могут быть представлены так:



Как видно, при нагреве до 1100°C наблюдается переход стабильной моноклинной модификации в тетрагональную. Моноклинная модификация образуется при температуре $600-750^{\circ}\text{C}$ из метастабильных фаз. Обратимое превращение происходит при более низкой температуре и сопровождается уменьшением объема, что приводит к растрескиванию изделий. Поэтому моноклинную модификацию необходимо стабилизировать путем перевода ее в твердые растворы кубической или тетрагональной модификации. В качестве стабилизирующей добавки применяется в основном оксид кальция, который вводится в виде порошка.

Цель настоящей работы — получить цирконаты кальция, стронция, кадмия методом осаждения и исследовать влияние оксидов RO на стабилизацию ZrO_2 при термообработке синтезированных соединений.

В работе использованы реактивы: CaCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, CdSO_4 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза цирконатов готовили 0,5 М растворы солей, осаждение проводили 1 М раствором NaOH или раствором NH_3 (1 : 1). Синтез и исследование веществ проводили так же, как в предыдущих работах [2]. Соотношение R : Zr (R = Ca, Sr, Cd) задавали равным 1 : 1, порядок сливания осадителя и растворов солей во всех случаях был прямым.

Для получения данных о возможном взаимодействии двузарядных ионов металлов с ионами циркония в процессе совместного щелочного осаждения было проведено pH-метрическое титрование растворов солей щелочью (универсальный иономер ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами). Значения произведений растворимости гидроксидов кальция, стронция, кадмия и циркония составляют $6,5 \cdot 10^{-6}$, $3,2 \cdot 10^{-4}$, $2,2 \cdot 10^{-14}$ и $7,9 \cdot 10^{-55}$ соответственно [3]. При такой разности в растворимости гидроксиды циркония и двузарядных металлов должны титроваться отдельно при любой концентрации солей, т.е. на кривой титрования должно наблюдаться два скачка. На самом деле, на кривых 1 и 2 (рис. 1) процессу осаждения отвечает один скачок, что однозначно указывает на химическое взаимодействие ионов $\text{Ca}(\text{II})$ и $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Sr}(\text{II})$ и $\text{Zr}(\text{IV})$ при добавлении щелочи. Продуктом такого взаимодействия могут быть соединения типа цирконатов кальция и стронция.

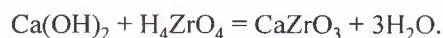
Известно, что в процессах совместного осаждения гидроксидов доминирующим является кислотно-основное взаимодействие, которое может осуществляться через ионный обмен, координационный и хемосорбционный захват, образование химических соединений и твердых растворов [4]. В качестве критерия для оценки относительной кислотности гидроксидов используется ионный потенциал

$$\varphi = q/r,$$

где q — заряд иона;

r — его радиус.

Ионные потенциалы исследуемых ионов, вычисленные с использованием справочных данных по ионным радиусам [3] и расположенные в порядке увеличения, составляют $16,67$ (Sr^{2+}) < $19,23$ (Ca^{2+}) < $20,20$ (Cd^{2+}) << $48,78$ (Zr^{4+}). Следовательно, в этом же порядке усиливаются кислотные свойства гидроксидов. Это означает, что при взаимодействии $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ с гидроксидом циркония могут образоваться соли, поскольку разница между значениями φ очень велика: 32,11 для системы Sr – Zr, 29,55 для системы Ca – Zr, 28,58 для системы Cd – Zr. Действительно, при добавлении NaOH к раствору солей кальция и циркония образуются гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Первый является щелочью, второй имеет амфотерный характер. Значит, должно происходить кислотно-основное взаимодействие между ними, которое упрощенно можно представить в виде реакции:



На кривой титрования раствора смеси солей кадмия и циркония (см. рис. 1, кривая 1) отмечаются два

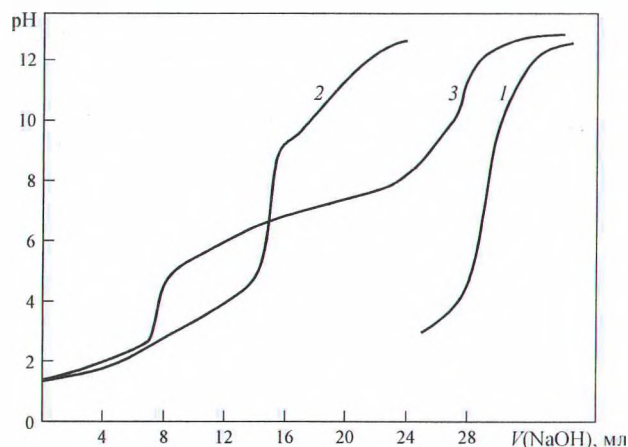
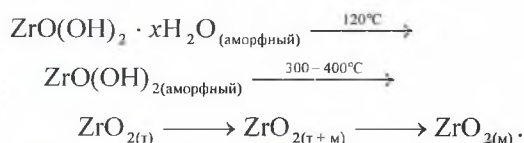


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования растворов 1 — $\text{Ca}(\text{II})$ – $\text{Zr}(\text{IV})$; 2 — $\text{Sr}(\text{II})$ – $\text{Zr}(\text{IV})$; 3 — $\text{Cd}(\text{II})$ – $\text{Zr}(\text{IV})$

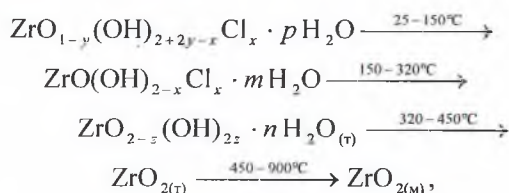
скачка, что не позволяет однозначно судить о взаимодействии между ними. Однако малая величина первого, искаженный второй и наличие очень большого пологого участка между ними указывают на возможное взаимодействие Cd(II) и Zr(IV) при осаждении щелочью.

Полученные осадки после промывания, фильтрования и высушивания исследованы методом ДТА на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей в интервале температур 20 – 1000°C со скоростью нагрева 25°C/мин (см. таблицу).

Согласно данным работы [5], гель гидратированного ZrO₂ представляет собой аморфный дигидроксид ZrO(OH)₂ · xH₂O, который при термообработке претерпевает следующие превращения:



В работе [6] схема химических превращений исходного ксерогеля при прокаливании представлена следующим образом:



$$\begin{aligned} \text{где } 0 < y < 1; \\ x &= 0,2 - 0,7; \\ p &> m > n; \\ 0 < z < 1. \end{aligned}$$

На основании этих данных и по полученным нами кривым ДТА энергетические эффекты можно отнести к гидроксиду циркония (см. таблицу).

Известно [7], что при прокаливании Ca(OH)₂ при температуре 580°C удаляется 1 моль H₂O. На кривой ДТА осадка, полученного совместным осаждением гидроксидов кальция и циркония, этот эффект отсутствует так же, как и эффекты кристаллизации и полиморфного перехода ZrO₂ при температурах 430 и 880°C. Это свидетельствует об образовании нового химического соединения, отличного от индивидуальных гидроксидов, и хорошо согласуется с результатами рН-метрического титрования.

При температуре 535°C Sr(OH)₂ разлагается [7]. Однако эффект, соответствующий этому процессу, на кривых ДТА совместно осажденных гидроксидов стронция и циркония отсутствует при использовании обоих осадителей — NaOH и NH₄OH. Отсутствуют также экзотермические эффекты, характерные для гидроксида циркония. Количество воды (5,23 – 5,40 моль) оказалось значительно большим, чем аддитивное значение (2,18 от ZrO₂ · nH₂O и 1,00 от Sr(OH)₂). Следовательно, в указанной системе образовался твердый раствор замещения гидроксидов [8]. Это же относится и к системе совместно осажденных гидроксидов кадмия и циркония.

Экспериментально установлено (рис. 2), что для исследованных систем гидроксидов количество удаляемой воды (по данным ДТА) прямо пропорционально

Соединение	Скорость нагрева, °C/мин	Осадитель	Температура эффекта по кривой ДТА*, °C	Интервал температур эффекта, °C		Потери массы		Энергетические эффекты
				по кривой ДТА	по кривой ДТГ	% от исходного количества	количество H ₂ O, моль	
ZrO ₂ · nH ₂ O	25	NaOH	150(-)	40 – 340	40 – 440	22,94	2,04	Дегидратация [5. 6] Кристаллизация [5. 6] Полиморфный переход т → м [5. 6]
			430(+) 880(+)	380 – 480 780 – 930				
CaO · ZrO ₂ · nH ₂ O	5	NH ₄ OH	140(-)	20 – 360	20 – 360	19,64	2,43	Дегидратация
			430(-) 500(+) 625(-)	360 – 430 430 – 560 560 – 700				
SrO · ZrO ₂ · nH ₂ O	25	NaOH	130(-)	20 – 370	20 – 480	23,64	3,90	Дегидратация
			565(+)	480 – 640				
SrO · ZrO ₂ · nH ₂ O	25	NH ₄ OH	180(-)	20 – 420	20 – 460	23,75	3,93	Дегидратация Кристаллизация
			600(+) 680(-) 920(+)	510 – 620 620 – 720 850 – 960				
CdO · ZrO ₂ · nH ₂ O	5	NaOH	120(-)	20 – 340	20 – 260	18,29	3,13	Дегидратация
			380(-) 550(+)	340 – 460 500 – 600				
				20 – 1000		30,29	6,07	Кристаллизация

* Знаком “-” отмечен эндотермический эффект, а знаком “+” — экзотермический.

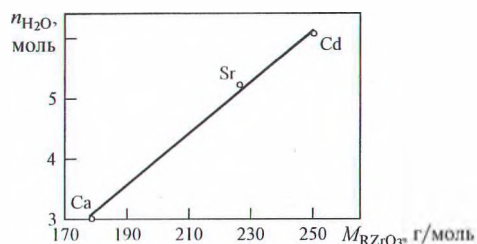


Рис. 2. Зависимость количества удаляемой при термообработке воды от молярной массы цирконатов

молярной массе цирконата, образующегося при термообработке осадка. Знание такой зависимости важно в практическом (технологическом) отношении, поскольку объем осадков гидроксидов определяет размер рабочих емкостей, скорость промывания осадков и расход воды на данную операцию.

Прокаленные при температурах 1000, 1100 и 1200°C осадки были исследованы методом РФА (ДРОН-2).

На рентгенограмме термообработанного гидроксида циркония отмечены рефлексы, относящиеся к разным модификациям ZrO_2 , преимущественно — моноклинной (3,24, 2,92, 2,60 Å). Обнаружены также рефлексы псевдокубической модификации, близкой к моноклинной (2,92, 1,85, 1,56 Å).

На штрихрентгенограмме осадка совместно осажденных гидроксидов стронция и циркония (рис. 3) отмечены рефлексы $SrZrO_3$ (2,97, 1,82, 1,43 Å) и SrO (2,56, 2,10, 1,51 Å). Последний является стабилизатором и фактически предотвращает переход нестабильной тетрагональной формы ZrO_2 в моноклинную в результате приобретения кристаллической решеткой ZrO_2 прочных устойчивых связей, которые не разрушаются при термообработке. Стабилизация достигается благодаря перестройке неустойчивой тетрагональной решетки в кубическую. При этом образуется твердый раствор замещения.

Необходимо, чтобы ионный радиус стабилизатора был близок к ионному радиусу Zr^{4+} . В данном случае $r_{Sr^{2+}} = 1,27$ Å, а $r_{Zr^{4+}} = 0,87$ Å. Это приводит, очевидно, к образованию псевдокубической искаженной решетки. Степень стабилизации зависит от температуры термообработки и исходных материалов. При получении цирконата стронция из осадков при температуре 1200°C и выдержке 1 ч практически исчезают пики SrO и ZrO_2 .

Во всех случаях (см. рис. 3) отмечено образование твердого раствора замещения $SrZrO_3$. Судя по высоте рефлексов, при использовании осадков реакция при температуре 1200°C проходит более полно. Остаются незначительные рефлексы ZrO_2 (1,80, 1,44, 1,30 Å). Фактически весь SrO входит в кристаллическую решетку ZrO_2 и стабилизирует ее.

По мере повышения температуры происходит более полное образование $SrZrO_3$. Однако фактически уже при температуре 1100°C достигается максимальное образование твердого раствора, который имеет кристалли-

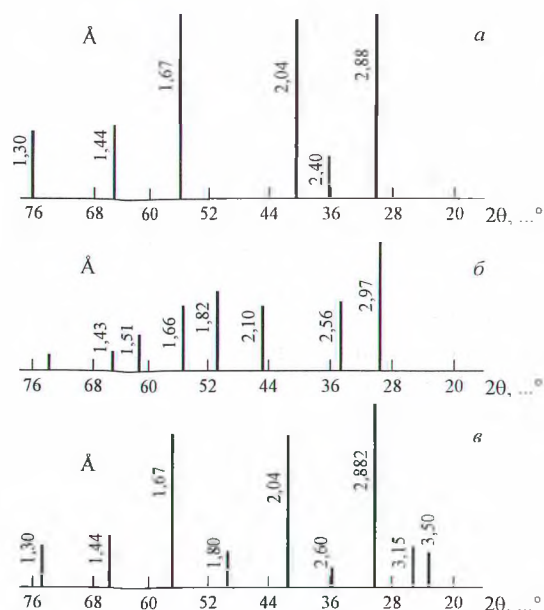


Рис. 3. Штрихрентгенограммы прокаленных образцов цирконата стронция
а — 1100°C, спекание порошков SrO и ZrO_2 ; б — 1100°C, совместное осаждение гидроксидов; в — 1200°C, совместное осаждение гидроксидов

ческую решетку кубической формы, что препятствует изменению линейных размеров изделий, изготовленных из стабилизированного диоксида циркония.

При термообработке образца, полученного совместным осаждением гидроксидов кадмия и циркония, происходит твердофазная реакция образования $CdZrO_3$. Поскольку $r_{Cd^{2+}} < r_{Sr^{2+}}$, процессы внедрения CdO протекают более интенсивно. Сначала при температуре 1000°C появляется $CdZrO_3$, а затем при повышении температуры до 1200°C происходят во взаимодействии CdO с основной массой ZrO_2 и образование твердого раствора CdO в ZrO_2 .

Таким образом, используя метод совместного осаждения, можно снизить удельный расход энергии на подготовку массы, исключив помол, и получить на основе ZrO_2 стабилизированные цирконаты кальция, стронция и кадмия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канарский И. С. Процессы технологии огнеупоров. — М.: Металлургия, 1969.
2. Пищ И. В., Радион Е. В. Получение пигментов методом осаждения // Стекло и керамика. — 1995. — № 4. — С. 20–21.
3. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989.
4. Скороход О. Р. Химический анализ: основы методов концентрирования и разделения веществ. — Минск: Изд. БГУ, 1980.
5. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. — М.: Мир, 1973.
6. Каракчиев Л. Г., Ляхов Н. З. Термообработка геля диоксида циркония // Неорганические материалы. — 1998. — Т. 34. — № 5. — С. 575–579.
7. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1991.
8. Чальев В. П. Гидроокиси металлов. — Киев: Наукова думка, 1972.