

Известия Академии наук СССР

Отделение химических наук

№ 2, 1956 г.

Н. А. Торопов и Ф. Я. Галахов

ЛИКВАЦИЯ В СИСТЕМЕ ZrO_2-SiO_2

Н. А. ТОРОПОВ и Ф. Я. ГАЛАХОВ

ЛИКВАЦИЯ В СИСТЕМЕ $ZrO_2 - SiO_2$

Изучение систем, содержащих двуокись циркония, связано с развитием производства новых видов силикатных изделий и в первую очередь — огнеупорных. Важное значение имеет система двуокись циркония — кремнезем, не только как таковая, но и как основа для изучения трехкомпонентных циркониево-силикатных систем.

Жирнова [1] впервые построила диаграмму плавкости, согласно которой циркон $ZrSiO_4$ плавится без разложения и дает две эвтектики: одну — с двуокисью циркония и другую с кремнеземом. Подобный характер плавления циркона описывался в более ранних работах [2], но не был подтвержден в более поздних исследованиях [3,4], согласно которым циркон плавится с разложением, и на диаграмме имеется только одна эвтектика.

Эти противоречия явились поводом к дополнительной проверке характера плавления циркона. В процессе работы в системе были обнаружены явления ликвации, что заставило расширить область системы, подлежащую исследованию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов были взяты двуокись циркония, полученная прокаливанием азотнокислого циркония, содержащая 0,35% SiO_2 , 0,03% TiO_2 , 0,16% Al_2O_3 и 0,06% Fe_2O_3 , и порошкообразный горный хрусталь с содержанием 99,90% SiO_2 . Точные навески материалов тщательно смешивались в яшмовой ступке, увлажнялись раствором декстрина, прессовались в виде палочек и сплавлялись в электрической дуге. Опыты проводились в микропечи, сходной с описанной ранее [5]; вольфрамовая спираль готовилась из проволоки толщиной 0,8 мм; внутренний диаметр спирали составлял 5 мм; число витков — 20. Спираль защищалась 5 экранами из тантала и одним наружным из никеля. Все это позволило нагревать образцы до 2500° в атмосфере очищенного от кислорода аргона. Температура измерялась оптическим пирометром. Градуировка шкалы пирометра производилась по образцам с известной температурой плавления: Al_2O_3 — 2050° , $MgO \cdot Al_2O_3$ — 2135° , La_2O_3 — 2316° и BeO — 2520° . Определение температуры плавления производилось путем наблюдения за образцом посредством оптического пирометра. Фиксировалась температура, при которой наступало отчетливое оплавление образца. Нагревание от температуры 1500° до начала плавления производилось за 10—20 сек., и опыт повторялся 3—4 раза, причем каждый раз бралась новая порция пробы. Летучесть кремнезема при высоких температурах заставляла все опыты производить очень быстро и давать минимальные выдержки.

На кривой, проведенной по точкам плавления, максимума для соединения $ZrSiO_4$ не оказалось. В шлифах образцов разного состава было установлено выделение только одной кристаллической фазы, весьма склонной к образованию дендритов, или, реже, изометричных зерен (фиг. 1). По показателю светопреломления, который оказался выше 2,05, кристал-



Фиг. 1. Кристаллы циркона (отраженный свет) $\times 450$



Фиг. 2. Ликвация в системе ZrO_2-SiO_2 (отраженный свет) $\times 450$

лы представляли собой двуокись циркония. Рентгеновский анализ кристаллов показал, что они являются твердым раствором ZrO_2 с SiO_2 , как это было установлено в предыдущих работах [1, 3]. Все образцы после плавления были непрозрачны. В иммерсионных препаратах прозрачное стекло наблюдалось в образцах, содержащих не более 20% двуокиси циркония. По мере увеличения процента двуокиси циркония стекло приобретает коричневую окраску, мутнеет и становится непрозрачным.

Природные кристаллы циркона также были подвергнуты нагреванию в течение 10—15 сек. при различных температурах и затем просмотрены в шлифах. При 1800° наблюдается появление стекла и образование мельчайших кристаллов. С увеличением температуры относительное количество стекла растет, а также увеличиваются размеры новообразованных кристаллов. Неожиданным оказалось образование двух несмешивающихся жидкостей. Соответствующая структура отчетливо наблюдается в шлифах. Одна жидкость распределяется в другой в виде шариков, либо образует капли овальной формы. Микрофотография шлифа представлена на фиг. 2. Одна из жидкостей, образующая отдельные шарики, кристаллизуется и из нее выделяются мельчайшие кристаллы ZrO_2 . Другое стекло мутное и окрашено в бурый цвет. Таким образом, окончательно было установлено ранее высказанное Барлетт [6] предположение о возможности образования в системе двух несмешивающихся жидкостей. Однако никаких точных исследований в этом направлении Барлетт не производилось.

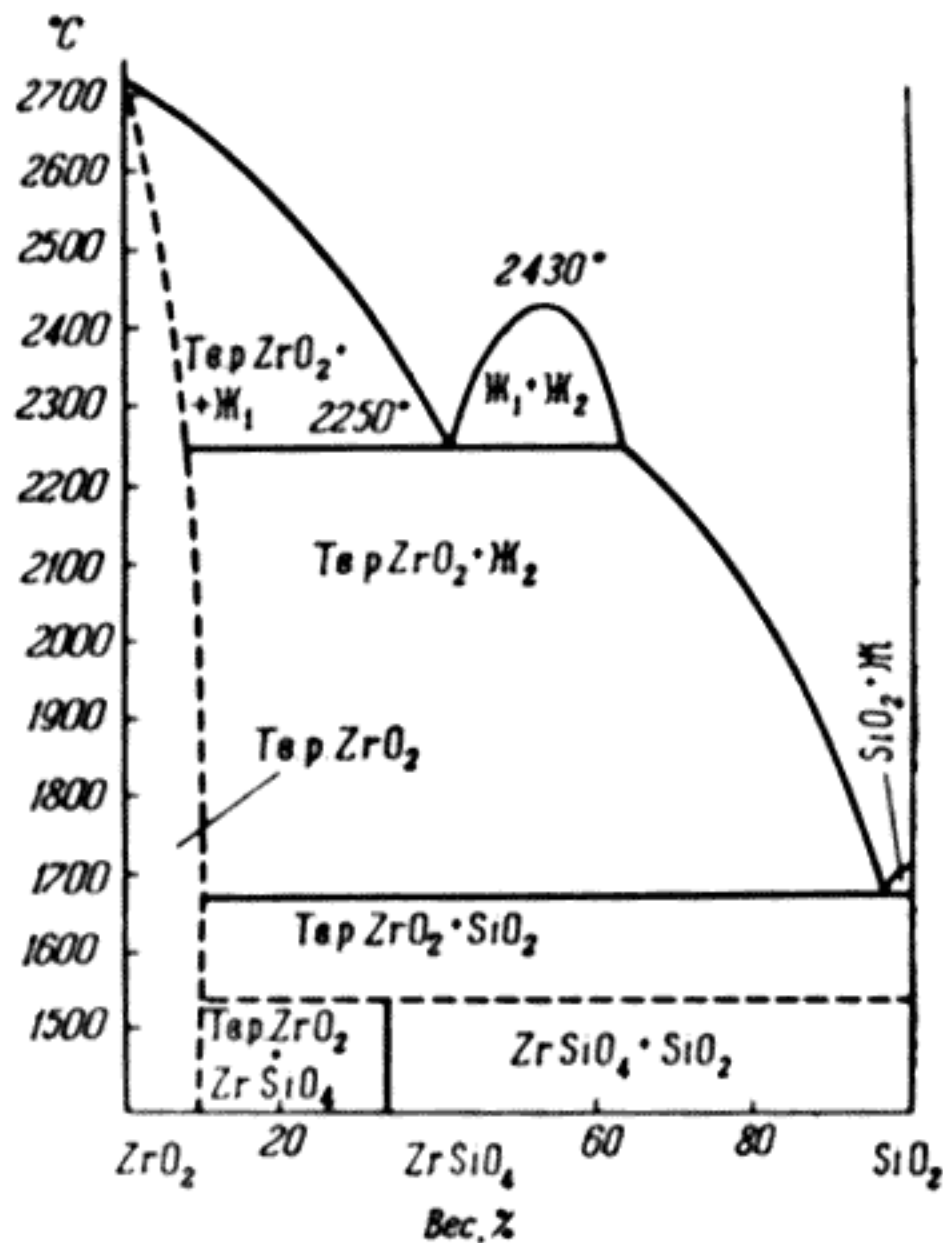
Т а б л и ц а

Результаты определения области ликвации
в системе $ZrO_2 - SiO_2$

№ образца	Состав в вес. %		Т. пл. в $^\circ C$	Т. отжига в $^\circ C$	Фазы
	ZrO_2	SiO_2			
3	75	25	2400		
4	67	33	2350	2450	Стекло
				2380	ZrO_2 + стекло
12	62	38	2280	2400	Стекло
				2320	ZrO_2 + стекло
5	57	43	2280	2350	Стекло
				2300	Два стекла
8	52	48		2450	Стекло
				2370	Два стекла
				2280	» »
				2240	ZrO_2 + стекло
6	47	53		2460	Стекло
				2420	Два стекла
				2400	» »
				2320	» »
				2200	ZrO_2 + стекло
14	43	57	2230	2400	Два стекла
				2350	» »
				2260	ZrO_2 + стекло
9	40	60	2260	2350	Стекло
				2300	Два стекла
				2200	ZrO_2 + стекло
13	35	65	2200	2300	Стекло
				2230	ZrO_2 + стекло
7	30	70	2180		

Дальнейшие наши опыты имели целью установить пределы области ликвации. Образцы нагревались до полного расплавления, охлаждались до температуры отжига, при которой выдерживались 5—30 сек., после чего сбрасывались при помощи магнита в холодную зону печи.

Малый размер образца способствовал быстрому охлаждению его, особенно в первый период охлаждения. Для того чтобы проверить, насколько изменяется состав пробы вследствие улетучивания кремнезема в принятых условиях опыта, было определено содержание SiO_2 в исходной пробе и в пробе, подвергнутой нагреванию



Фиг. 3. Диаграмма состояния системы ZrO_2 — SiO_2 (по работе авторов и Куртиса и Соумана)

Часть диаграммы ниже 1800° взята полностью из работы Куртиса и Соумана [4]. Область твердых растворов не исследовалась и ее граница взята из той же работы. Область ликвации располагается на участке от 41 до 62 вес. % SiO_2 (58,3 — 76,80 мол. %), начинается при 2250° и имеет критическую точку при 53% SiO_2 и температуре 2430° .

Образование двух несмешивающихся жидкостей в силикатных системах до настоящего времени наблюдалось преимущественно с участием некоторых двухвалентных катионов [7]. Ликвация силикатного расплава в присутствии катионов с большей валентностью, кроме Zr^{4+} , известна только для Ti^{4+} [8]. Согласно теоретическим представлениям, развитым для силикатов Есиным [9], ликвация обусловлена определенной величиной силы взаимодействия катиона металла с O^{2-} и чем больше эта энергия взаимодействия, тем при меньшем содержании в системе SiO_2 начинается ликвация. В ряду двухвалентных катионов с уменьшением их радиусов и, следовательно, ростом силы взаимодействия с O^{2-} уменьшается и процент SiO_2 в системе, при котором начинается ликвация. Наиболее сильным из двухвалентных катионов является Mg^{2+} — 0,78 Å. Катион Zr^{4+} , хотя и имеет больший радиус — 0,87 Å, однако вследствие удвоенного по сравнению с магнием заряда должен сильнее взаимодействовать с ионами кислорода. Еще более сильным катионом является Ti^{4+} — 0,64 Å. С указанными катионами ликвация начинается при содержании в соответствующих двойных системах 60, 58,3 и 9,1 мол. % SiO_2 . Таким образом, при переходе от двухвалентных катионов к четырехвалентным соблюдается та же закономерность в отношении связи между силой катиона и началом ликвации в системе.

и в пробе, подвергнутой нагреванию в течение 10 сек. при температуре 2350° . Необходимое для анализа количество материала получалось многократным нагреванием проб одного и того же исходного состава. Кремнезем определялся по потере веса после обработки навески смесью плавиковой и серной кислот. Учитывая достаточную степень чистоты исходных препаратов, такой косвенный метод определения SiO_2 можно считать вполне приемлемым. В исходной пробе содержалось 55,60% SiO_2 и в пробе, подвергнутой нагреванию, также 55,60% SiO_2 . Полное совпадение цифр является, конечно, случайным; однако оно указывает на весьма незначительное улетучивание кремнезема, что объясняется кратковременностью нагревания. Продукты нагревания изучались микроскопически в шлифах. Результаты исследования представлены в таблице.

На фиг. 3 построена диаграмма состояния системы ZrO_2 — SiO_2 .

ВЫВОДЫ

1. Выполнено исследование системы ZrO_2-SiO_2 при температурах 1800—2500°.
2. Установлено, что циркон $ZrSiO_4$ плавится с разложением на двуокись циркония и жидкость.
3. При высоких температурах в системе наблюдается ликвация. Определены температуры и концентрации, при которых сосуществуют две жидкости.
4. Построена высокотемпературная область диаграммы состояния системы ZrO_2-SiO_2 .

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
21.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Жирнова, ВНИИ Керамики, Гизлегпром, Л., 1934, 7, вып. 45.
2. E. W. Washburn E. E. Libman, J. Am. Cer. Soc., 3, 634 (1920).
3. R. F. Geller, S. M. Lang, J. Am. Cer. Soc., 32, 12, 157 (1949).
4. C. E. Curtis, H. G. Sowman, J. Am. Chem. Soc. 36, 6 (1953).
5. Ф. Я. Галахов, Зав. лаб. № 2, 254 (1951).
6. H. V. Barlett, J. Am. Cer. Soc. 14, 11 (1931)
7. Дж. Грейг, Классические работы по физической химии силикатов, Химтесретиздат, Л., 1937.
8. R. C. Devries, R. Roy, E. F. Osborn, Trans. Brit. Cer. Soc. 53, 9 (1954)
9. О. А. Есин, Труды Второй всесоюзной конфер. по теоретич. и прикладной электрохимии. Изд-во АН Укр. ССР, Киев, 1949, стр. 215.