

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ
И ДВУОКСИ ГАФНИЯ

В. И. Александров, Е. Е. Домонова, А. А. Майер,
В. В. Осипко, В. М. Татаровцев, В. Т. Удовячки

Двуокиси циркония и гафния относятся к числу наиболее тугоплавких и труднолетучих оксидов. Их кристаллы обладают высокими показателями преломления, высокой твердостью, прочностью, устойчивостью к окислительной атмосфере вплоть до температур 2500 - 2600°C [1,2]. Высокие температуры плавления ZrO_2 и HfO_2 , полиморфные превращения и химическая агрессивность расплава затрудняют выращивание кристаллов этих соединений из расплава. Ранее из раствора в расплаве [3,4] и гидротермальными методами [5,6] были получены небольшие, размерами в несколько миллиметров, кристаллы ZrO_2 и HfO_2 . Исследования свойств ZrO_2 и HfO_2 проводились до сих пор лишь на поликристаллических образцах.

В настоящем сообщении приведены результаты исследований свойств монокристаллов ZrO_2 и HfO_2 кубической структуры в зависимости от количества и состава стабилизирующей примеси. Монокристаллы ZrO_2 и HfO_2 были выращены путем направленной кристаллизации расплава на воздухе. С целью стабилизации кубической структуры в исходную шихту вводилась примесь окиси иттрия. Кристаллы росли в виде столбиков, направление оси которых совпадало с кристаллографическим направлением [011] для ZrO_2 и [011] для HfO_2 . Были выращены кристаллы длиной до 70 мм. Исследованные свойства кристаллов приведены в таблице I.

В соответствии с данными рентгенографического исследования кристаллы имеют кубическую решетку типа флюорита. Пространственная группа $O_h^5 - Fm\bar{3}m$. Эта структура характеризуется куботетраэдрической координацией и относится к типу $C_{Q/T}-(C_1)$. Число формул в элементарной ячейке $Z = 4$. Катионы Zr^{4+} и Hf^{4+} кубически

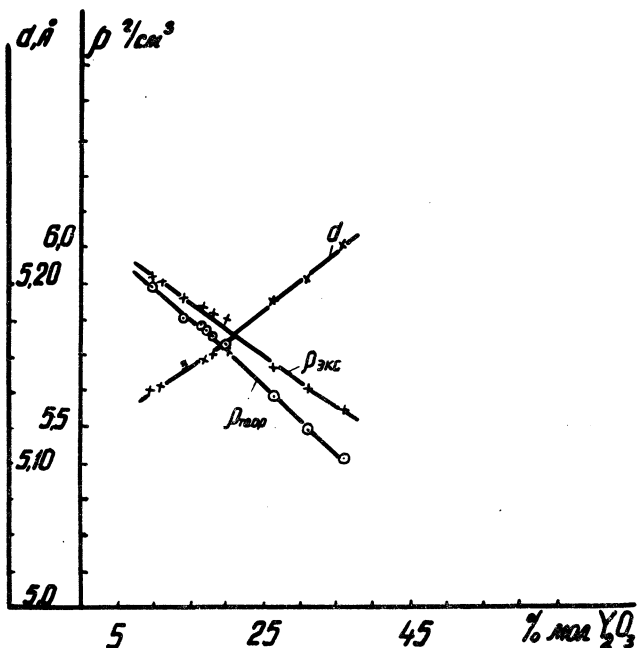
Таблица I

Свойства монокристаллов двуокиси циркония и двуокиси гафния

Формула	Кристаллич. структура. Тип. Пространств. группа.	Параметр решетки, Å, в зависимости от содержания Y_2O_3 , % мол.	Плотность, $г/см^3$, в зависимости от содержания Y_2O_3 , % мол.	Микротвердость, $кг/мм^2$, в зависимости от содержания Y_2O_3 , % мол.	Показатель преломления в зависимости от содержания Y_2O_3 , % мол.	Коэффициент термического линейного расширения $\alpha \times 10^{-6}$ в интервале температур 20-900°C при содержании Y_2O_3 10% мол.
ZrO_2	Кубическая $C_{C/T} - (C_1)$ $O_h^5 - Fm\bar{3}m$	10,3 5,141	10,3 5,910	10,3 1560	10,3 2,220	10,65
		13,8 5,156	13,8 5,863	13,8 1441	13,8 2,216	
		19,8 5,162	19,8 5,800	19,8 1390	19,8 2,195	
		26,3 5,190	26,3 5,655	26,3 1376	26,3 2,170	
		31,2 5,206	31,2 5,603	31,2 1303	31,2 2,164	
		35,9 5,220	35,9 5,543	35,9 1292	35,9 2,161	
HfO_2	Кубическая $C_{C/T} - (C_1)$ $O_h^5 - Fm\bar{3}m$	10 5,15	10 9,65	10 1327	10 2,22	10,77

координированы восемью ионами кислорода; каждый ион кислорода тетраэдрически координирован четырьмя катионами.

Плотность кристаллов измерялась гидростатическим взвешиванием при температуре 25°C на образцах, стабилизированных



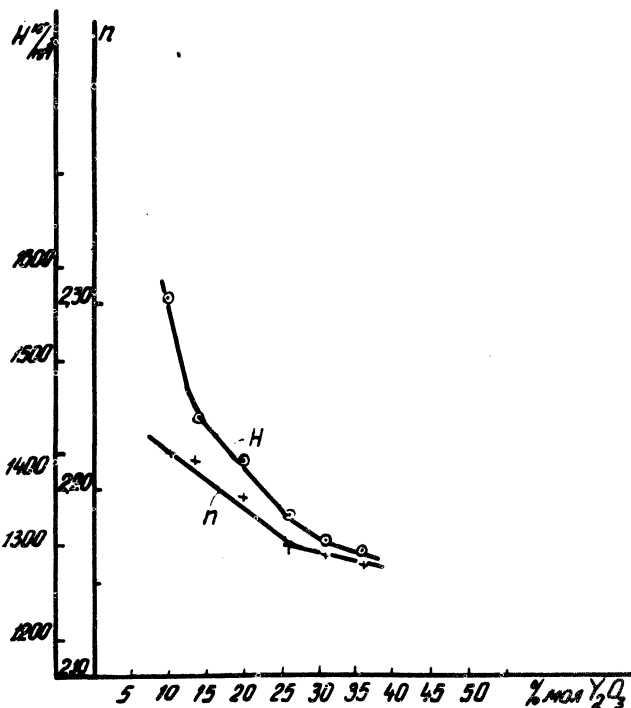
Р и с. 1. Зависимость параметров решетки и плотности кристаллов ZrO_2 от содержания Y_2O_3 .

окисью иттрия. По мере увеличения концентрации стабилизирующей добавки плотность кристаллов падает, что говорит о "разрыхлении" решетки. Об этом говорит и увеличение параметров решетки (см. таблицу I и рис. 1).

Микротвердость кристаллов измерялась на приборе ПМТ-3. Максимальное значение микротвердости 1560 кг/мм^2 кристаллы ZrO_2 имеют при концентрации окиси иттрия Y_2O_3 10% мол. (рис. 2).

Показатель преломления кристаллов измерялся на федоровском столике методом Лодочникова. Кристаллы ZrO_2 и HfO_2 имеют высокие

показатель преломления $n = 2,2$ (рис. 2), что лишь немного уступает алмазу ($n = 2,4$). Диперсия показателя преломления кристаллов ZrO_2 и HfO_2 небольшая и составляет 0,04.



Р и с. 2. Зависимость микротвердости и показателя преломления кристаллов ZrO_2 от содержания Y_2O_3 .

Коэффициент термического линейного расширения (КТР) кристаллов ZrO_2 и HfO_2 измерялся на кварцевом dilatометре в интервале температур 20–900°C на образцах 30x5x5 мм³ (см. табл. I). В интервале температур 20–1800°C был измерен КТР на кристалле ZrO_2 - Y_2O_3 10% мол. длиной 70 мм. Он равен $11,82 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Поступила в редакцию
12 апреля 1972 г.

Л и т е р а т у р а

1. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова, изд. Metallurgy, М., 1969 г.
2. Р. Б. Котельников, С. Н. Башников, З. Г. Галияхбаров, А. И. Каптанов. Особо тугоплавкие элементы и соединения. Справочник. Изд. Metallurgy, М., 1969 г.
3. З. Н. Зони, В. А. Иoffee. Сб. Рост кристаллов, т. VIII, стр. 78, изд. Наука, М., 1968.
4. A. V. Chase, S. A. Osmeg. Amer. Mineral, 51, 1808 (1968).
5. В. А. Кузнецов, О. В. Сидоренко. Кристаллография, 13, 748 (1968).