

ZrO₂-HfO₂-CaO 系类似萤石的固溶体的性能及测定结果的数学处理

Е. И. Зоз, Н. Г. Яковенко

(苏联乌克兰耐火材料科学研究所)

ZrO₂-HfO₂-CaO 系的类似萤石的固溶体, 做为开发具有可调性能的新材料的基础而言很有意义。此系中各种类似萤石的固溶体存在的相当广阔的均质性范围, 便于选择具有所需性能的材料, 并为其进一步工业应用创造了前提条件。然而对ZrO₂-HfO₂-CaO 系中各种固溶体的性能缺少研究。

本文中陈述了 ZrO₂-HfO₂-CaO 系中各种类似萤石的固溶体的X射线和比重计测定的密度结果。为了确定组成—性能(密度、热膨胀、熔点)关系, 利用了数学统计学方法和概率理论。用X射线膨胀测量法获得了单位晶格线膨胀温度系数(Тк_{лр})值。在空气中于0~1550℃温度区间用УРС—50И衍射计测定了单位晶格参数。按照 Фомичев Е. Н等人

确定的方法(参看 Журнал Неорганической Химии, 1978Г. 23 Вып. 5. С. 1417~1420)测定了熔点, 根据ГОСТ2211—65的规定用比重计测出了密度。单位晶格各种参数的测量误差为 $\pm 1 \times 10^{-4}$ nm, 较高温度(1300~1500℃)下的测量误差不超过 $\pm 2 \times 10^{-4}$ nm。

通过X射线法测定确认,ZrO₂-HfO₂-CaO 系中, 在均质性范围内, 类似萤石的固溶体的单位晶格参数随固溶体中铪离子浓度的增大而直线增大。对指定的固溶体, 根据其中的CaO和HfO₂浓度X射线计算的和比重计测定的密度, 参看表1和表2。

用两种不同方法测得的密度值的良好吻合说明, ZrO₂-HfO₂-CaO 系的三元固溶体和相应限制系中的二元固溶体一样, “二氧化铪及

在ZrO₂-HfO₂-CaO系统中类似萤石的固溶体CaO的浓度与测量密度的均方根差、线回归方程式和相关系数的关系

表 1

组成	组成	密度ρ, g/cm ³			线回归方程式	均方根差	
		X射线法	比重计法	计算		实验	计算
1	Zr _{0.9} Ca _{0.10} O _{1.9} □ _{0.10}	5.747	5.744	5.753	ρ = -0.0394X + 6.147	0.108	0.114
2	Zr _{0.85} Ca _{0.15} O _{1.85} □ _{0.15}	5.558	5.555	5.556			
3	Zr _{0.8} Ca _{0.20} O _{1.80} □ _{0.20}	5.374	5.370	5.539			
4	Zr _{0.8} Hf _{0.03} Ca _{0.10} O _{1.9} □ _{0.10}	6.133	6.133	6.133	ρ = -0.0407X + 6.540	0.118	0.118
5	Zr _{0.75} Hf _{0.085} Ca _{0.15} O _{1.85} □ _{0.15}	5.930	5.923	5.923			
6	Zr _{0.7} Hf _{0.085} Ca _{0.10} O _{1.8} □ _{0.20}	5.727	5.726	5.726			
7	Zr _{0.7} Hf _{0.1} Ca _{0.10} O _{1.9} □ _{0.10}	6.931	6.931	6.927	ρ = -0.0593X + 7.435	0.147	0.146
8	Zr _{0.55} Hf _{0.55} Ca _{0.5} O _{1.85} □ _{0.15}	6.676	6.672	6.673			
9	Zr _{0.5} Hf _{0.5} Ca _{0.10} O _{1.8} □ _{0.20}	6.427	6.423	6.439			
10	Hf _{0.90} Ca _{0.10} O _{1.9} □ _{0.10}	9.736	9.732	9.730	ρ = -0.0327X + 10.557	0.233	0.233
11	Hf _{0.85} Ca _{0.15} O _{1.85} □ _{0.15}	9.319	9.316	9.317			
12	Hf _{0.80} Ca _{0.20} O _{1.8} □ _{0.20}	8.909	8.904	8.903			

* 所有情况下的相关系数均为1.000

在ZrO₂-HfO₂-CaO系统中类似萤石的固溶体HfO₂的浓度与测量密度的均方根差、线回归方程式和相关系数的关系

表 2

组成号 (见表1)	计算密度ρ, g/cm ³	相关系数 ΓK	线回归方程式	均方根差	
				实验	计算
1	5.749	0.965	ρ = 0.0396X + 5.749	0.900	0.893
4	6.145				
7	6.937				
10	9.709	1.000	ρ = 0.0376X + 5.561	0.845	0.846
2	5.551				
5	5.927				
8	6.679				
11	9.319				
3	5.371				
6	5.724				
9	6.430				
12	8.901				

其与稀土元素氧化物的化合物”一文(参看 *Ансср-Л:Наука, 1984—176C.*)中所列的模式是正确的。根据该模式,当不等价置换 Zr⁴⁺或Hf⁴⁺离子时,由于形成阴离子空位,而使晶格保持电中性。在ZrO₂-HfO₂-CaO系的类似萤石的固溶体中,每一个被置换的Zr⁴⁺或

Hf⁴⁺离子形成一个空位。测出的密度值随固溶体中CaO浓度的增高而直线减小(见表1),随固溶体中HfO₂浓度的增高而不断增大(见表2)。

在衍射计炉内加热所研究的试样时,单位晶格参数随温度的升高而直线增大(见图1)。

根据测定的单位晶格参数数据，确定出线膨胀的平均温度系数，并求出了TKJP与固溶体中CaO和HfO₂浓度之间存在的线性关系。加入HfO₂可使TKJP值减小1/2~1/2.5（见表3和表4）。

由于能确定ZrO₂-HfO₂-CaO系统中类似萤石的固溶体的熔点，故可根据与CaO浓度的增高呈线性关系而确定出其减少量（见表5）。这类固溶体的熔点与HfO₂浓度的关系则非线性关系（图2）。

在研究ZrO₂-HfO₂-CaO系的一系列射线断面：ZrO₂-CaO, (Hf_{0.1}, Zr_{0.9})O₂-CaO, (Hf_{0.3}, Zr_{0.7})O₂-CaO和HfO₂-CaO过程中，取得了熔点、TKJP和密度关系等的关系。为了总结实验结果，利用了回归相关分析法（见表1~5）。

确定ZrO₂-HfO₂-CaO系中类似萤石的固

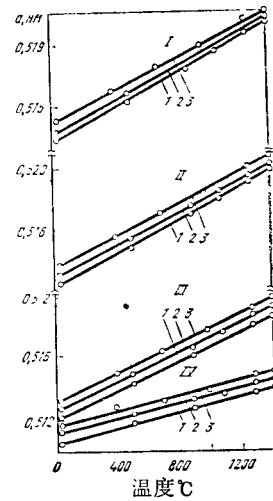


图1 ZrO₂-HfO₂-CaO系统中类似萤石的固溶体单位晶格参数α与温度的关系
I - ZrO₂-CaO; II - (Hf_{1.1}, Zr_{0.9})O₂-CaO; III - (Hf_{0.3}, Zr_{0.7})O₂-CaO; IV - HfO₂-CaO; 1-20; 2-15; 3-10% (克分子) CaO

在ZrO₂-HfO₂-CaO系统中类似萤石的固溶体中CaO的含量与测量单位晶格TKJP的均方根差、线回归方程式和相关系数的关系

表3

组成号 (见表1)	α 实验 10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹	α 计算 10 ⁻⁶ ℃ ⁻¹	相关系数 r _k	线回归方程式	均方根差 Δ10 ⁻⁶	
					实验	计算
1	10.55	10.554	-0.999	α=4.5×10 ⁻⁸ X+11.004×10 ⁻⁶	0.137	0.130
2	10.34	10.335	-0.994	α=4.69×10 ⁻⁸ X+10.473X10 ⁻⁶	0.136	0.134
3	10.10	10.105				
4	10.03	10.004	-0.983	α=5.8×10 ⁻⁸ X+9.521×10 ⁻⁶	0.167	0.157
5	9.74	9.77				
6	9.56	9.54	-0.999	α=1.99×10 ⁻⁸ X+5.047×10 ⁻⁶	0.183	0.155
7	8.95	8.941				
8	8.63	8.651				
9	8.37	8.381				
10	4.35	4.846				
11	4.74	4.747				
12	4.65	4.647				

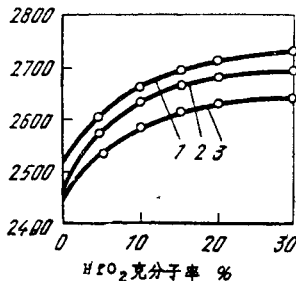


图2 ZrO₂-HfO₂-CaO系类似萤石的固溶体的熔点T熔与HfO₂浓度的关系
1-10; 2-15; 3-20% (克分子) CaO

溶体的密度表明，加入CaO和HfO₂对该指标值的变化有着不同的影响：随CaO浓度的增大r_k<0（见表1），即密度减小；如果HfO₂的浓度增大（见表2），r_k>0，即密度增高。

在确定TKJP过程中相关系数r_k出现负值说明，无论是加入CaO或HfO₂，其值均减小。（然而，加入HfO₂时相关系数的绝对值却接近一个单位数，这与TKJP和HfO₂浓度之间存在着较密切的线性关系相一致，且似乎是接近

在 ZrO_2 - HfO_2 - CaO 系统中类似萤石的固溶体中 HfO_2 的含量与测量单位晶格TKJIP的均方根差、线回归方程式和相关系数的关系

表4

组成号 (见表1)	线膨胀的计算 温度系数 $\alpha, 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$	相关系数 r_k	线回归方程式	均方根差 $\Delta, 10^{-6}$	
				实验	计算
1	10.533	-0.939	$\alpha = -5.71 \times 10^{-8} X + 10.539 \times 10^{-6}$	0.123	0.129
4	10.027				
7	8.333				
10	4.373				
2	10.314	-0.333	$\alpha = -5.57 \times 10^{-8} X + 10.314 \times 10^{-6}$	0.123	0.125
5	9.757				
8	8.312				
11	4.749				
3	11.070	-0.933	$\alpha = -5.44 \times 10^{-8} X + 10.074 \times 10^{-6}$	0.123	0.123
6	9.53				
9	3.142				
12	4.631				

在 ZrO_2 - HfO_2 - CaO 系统中类似萤石的固溶体 CaO 的浓度与测量熔点的均方根差、线回归方程式和相关系数的关系

表5

组成号 (见表1)	熔点 $T, ^\circ\text{C}$		相关系数 r_k	线回归方程式	均方根差, $^\circ\text{C}$	
	实验	计算			实验	计算
1	2530	2525	-0.989	$T = -8.379X + 2608.99$	24.46	24.19
2	2470	2483				
3	2450	2441				
4	2675	2666	-0.999	$T = -8.021X + 2756.61$	23.18	20.33
5	2639	2636				
6	2595	2596				
7	2730	2731	-0.997	$T = -9.305X + 2824.74$	26.75	26.00
8	2690	2693				
9	2638	2642				

Zr^{4+} 和 Hf^{4+} 离子半径值的结果。

熔点与 CaO 含量从属关系的类似规律性 r_k 列入表5。

表1~5中所列的线回归方程式均属 $y = AX + B(1)$ 型式的方程式。

求得的线性回归考虑了所研究的相关系数(见表1~5)。对 ρ 和 α 而言,观察到与 CaO 和 HfO_2 的浓度呈线性关系,由方程式(1)确定的线性关系特性。对 $T_{\text{熔}}$ 而言,亦观察到与 CaO 浓度呈线性关系,由方程式(1)确定的线性关系特性。 $T_{\text{熔}}$ 与 HfO_2 浓度之间则非线性关系,而属抛物线型式的关系:

$$y = AX^2 + BX + C \quad (2)$$

对比计算数据和实验数据,说明所得结果准确一致,均方根差证明了此点(见表1~5)。

结论

本文在 ZrO_2 - HfO_2 - CaO 系中类似萤石的固溶体以X射线和比重计测定了密度,证明三元系中的固溶体和限制系中的固溶体一样,当不等价置换离子和铪离子时,由于形成了阴离子空位,而使晶格保持电中性。

求出了线回归方程式,算出了相关系数,说明这些方程式能描述密度、TKJIP和熔点与添加剂之间存在着线性关系。

(王元化译自《Огнеупоры》, 1987, №10, 9~13; 吕峻校)