

DOI: 10.31319/2519-8106.2(41)2019.185106

УДК 539.2+546.06

В.Г. Верещак¹, д.т.н., проф., vereschak@bigmir.net

О.С. Баскевич¹, к.ф.–м.н., с.н.с., abaskevich@ukr.net

О.О. Пасенко¹, к.т.н., доц., smfs@i.ua

Б.П. Середя², д.т.н., проф., seredabp@ukr.net

¹Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет", м. Дніпро

²Дніпровський державний технічний університет, г. Кам'янське

МОДЕЛЮВАННЯ РОЗЧИННОСТІ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ У МАТРИЦІ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

У даній роботі проведено моделювання утворення асоціатів «катіон домішка–вакансія» та отримано напівемпіричне рівняння, яке задовільно описує експериментальні дані розчинності оксидів металів в матриці діоксиду цирконію. На підставі чисельних розрахунків показано, що найбільшу розчинність в матриці діоксиду цирконію мають оксиди тривалентних металів: оксиди ітрію, скандію, церію та рідкісноземельних елементів. На основі цих висновків, що співпадають з літературними даними, в якості стабілізаторів високотемпературних модифікацій діоксиду цирконію для отримання високоякісних стабілізованих матеріалів рекомендується використовувати оксиди ітрію і скандію, як найбільш перспективні в технології стабілізованого ZrO₂.

Ключові слова: математичне моделювання; діоксид цирконію; гетеровалентні заміщення; розчинність оксидів; стабілізовані матеріали.

In this work the modelling of associates formation was conducted "cation of impurity–vacancy" and semiempirical equalization that satisfactorily describes experimental data of solubility of metals oxides in the matrix of zirconium dioxide is got. It is shown on the basis of numeral calculations, that most solubility in the matrix of zirconium dioxide the oxides of trivalent metals have: oxides of yttrium, scandium, cerium and rare earth elements. On the basis of these conclusions that coincide with literary data, as stabilizers of high temperature modifications of zirconium dioxide for the receipt of high-quality steady-state materials it is recommended to use the oxides of yttrium and scandium, as most perspective in technology of stabilized ZrO₂.

Keywords: mathematical modeling; of zirconium dioxide; heterovalent replacement; solubility of oxides; stabilize materials.

Постановка проблеми

Стабілізація високотемпературних модифікацій діоксиду цирконію є важливим питанням сучасного матеріалознавства. Для стабілізації діоксиду цирконію необхідно дослідити розчинність стабілізуючих домішок оксидів металів Me_xO_y. Сучасні погляди на процес стабілізації високотемпературних модифікацій діоксиду цирконію базуються на гіпотезі утворення твердих розчинів заміщення, які сприяють стійкості кубічних структур [2]. Введення донорних катіонів в ґратку ZrO₂ з радіусами іонів, більшими, ніж у іона цирконію збільшує об'єм елементарної ґратки діоксиду цирконію, а це дає можливість атомам кисню зайняти позиції, характерні для кубічного, або тетрагонального діоксиду цирконію і підвищити тим самим термодинамічну стійкість даних структур при низьких температурах. Ефект стабілізації залежить від розчинності оксидів металів в матриці ZrO₂ і характеру взаємодії між ними. Вивчення процесів розчинності є актуальним з точки зору розробки теоретичних критеріїв розчинності оксидів металів в ґратках ZrO₂.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Теоретичний розрахунок характеристик розчинності оксидів металів в матриці діоксиду цирконію отримували методами термодинамічного аналізу даного процесу [2]. В роботах [2–4] розглянуто модельну систему, в якій кубічна кристалічна ґратка ZrO₂ вважається базо-

вою (матрицею) і знаходиться в рівновазі з оксидом іншого металу. При тій, чи іншій дії на дану систему, вона буде прагнути до стану в якому її енергія Гіббса (G) буде мінімальною, а хімічні потенціали компонентів в кожній із співіснуючих фаз будуть однакові [5]. Стехіометричний склад розчинного оксиду (Me_xO_y), а також розмір іона, можуть відрізнятися від базових параметрів для ґратки ZrO_2 , а це призводить до істотного перерозподілу атомів кисню навколо атома проникнення, утворенню вакансій і перерозподілу електронної густини поблизу домішки. Врахування цих ефектів можливе при введенні в рівняння Гіббса наступних видів енергії:

- додаткової енергії пружної деформації ґратки — U_{np} ;
- енергії перерозподілу електронної густини поблизу атома домішки — $\Delta E_{ел}$;
- енергії утворення додаткових вакансій в кисневій підґратці базової кристалічної ґратки ZrO_2 — $E_{вак}$.

Формулювання мети дослідження

Мета роботи полягає в отриманні математичного рівняння в рамках моделі утворення асоціатів «катион домішка–вакансія» з урахуванням експериментальних даних, яке з першого наближенні описує розчинності оксидів металів в матриці діоксиду цирконію.

Виклад основного матеріалу

Зробимо припущення: число атомів Zr в базовій кристалічній ґратці фіксоване і рівне N_z , система ZrO_2 знаходиться в рівновазі з оксидом металу домішки MeO а, перехід атома металу домішки в базові ґрати ZrO_2 (розчинність оксиду) супроводжується утворенням додаткового елементарного осередку в базових ґратках. Якщо доля домішки α не дорівнює 2, то утворюються вакансії в кисневій підґратці базової ґратки ZrO_2 . Позначимо через N' — число катіонів металу домішки, які перейшли в базову ґратку ZrO_2 , тобто розчинилися в ній. Термодинамічний потенціал Гіббса в загальному вигляді визначається виразом [2]

$$G = E - TS + PV, \quad (1)$$

де, E — внутрішня енергія системи, Дж/моль; T — температура, К; S — ентропія, Дж/моль; P — тиск, МПа; V — об'єм системи, моль.

Зміну внутрішньої енергії системи E при розчинності N' молекул оксиду домішки можна записати у вигляді

$$\Delta E = -N'_z W_{ym}(MeO_\alpha) + N'_z W_{ym}(ZrO_2) + N'_z \Delta E_{ел} + (2 - \alpha) N'_z E_{вак} + U_{np} \cdot N'_z, \quad (2)$$

де $N'_z W_{ym}(MeO)_\alpha$ — енергія утворення оксиду MeO_α і ZrO_2 ; $E_{ел}$ — енергія перерозподілу електронної густини при впровадженні атома домішки в базову ґратку; $E_{вак}$ — енергія вакансії, що утворюється в базових ґратках; U_{np} — енергія пружної деформації базових ґраток поблизу домішки.

Множник $(2 - \alpha)$ визначає число вакансій, що утворюються в підґратці кисню ZrO_2 , при розчинності одного катіона домішки. Ентропію системи визначимо з відомого рівняння Больцмана [2]

$$S = k \ln W, \quad (3)$$

де k — постійна Больцмана; W — число можливих станів системи, що відповідають заданому значенню енергії системи.

В розбавлених розчинах можна вважати, що всі катіони домішки знаходяться в однаковому оточенні і дають однаковий внесок у внутрішню енергію системи, а отже число можливих станів системи буде дорівнювати множнику числа можливих станів підґратки Цирконію на число можливих станів підґратки кисню в базовій ґратці діоксиду цирконію: $W = W_{Zr} \cdot W_0$. Число станів у підґратці Zr визначиться з виразу:

$$W_Z = \frac{(N_z + N')!}{N_z! N'!}.$$

Діоксид цирконію в підґратці кисню має вдвічі більше вузлів, ніж у підґратці Zr , тому число можливих станів цієї підґратки можна записати у вигляді

$$W_0 = \frac{(2(N_z + N'))!}{(2N_z + \alpha N')!((2 - \alpha)N')!}.$$

Загальне число можливих станів системи, що складається з N_z , атомів Zr, N' атомів металу домішки $2N_z + \alpha N'$ і атомів кисню $(2 - \alpha)N'$ для відповідного значення енергії системи визначиться рівнянням

$$W = \frac{(N_z + N')!}{N_z!(N')!} \cdot \frac{(2(N_z + N'))!}{(2N_z + \alpha N')!((2 - \alpha)N')!}.$$

Тоді ентропію системи можна записати

$$S = k \ln \left[\frac{(N_z + N')!}{N_z!(N')!} \cdot \frac{(2(N_z + N'))!}{(2N_z + \alpha N')!((2 - \alpha)N')!} \right]. \quad (4)$$

Підставивши (4) і (2) в (1), отримаємо вираз для енергії Гіббса

$$G = N'(W_{y_{me}}(ZrO_2) - W_{y_{me}}(MeO_\alpha)) + N'\Delta E_{el} + (2 - \alpha)N'E_{вак} + U_{np} \cdot N' - kT \cdot \ln \left[\frac{(N_z + N')!}{N_z!(N')!} \cdot \frac{(2(N_z + N'))!}{(2N_z + \alpha N')!((2 - \alpha)N')!} \right].$$

Враховуючи те, що числа N_z і N' великі, то для логарифмів факторіалів можна скористатися формулою Стірлінга [6]. Після нескладних перетворень отримаємо остаточний вираз для енергії Гіббса

$$G = N'\Delta W + N'\Delta E_{эл} + (2 - \alpha)E_{вак}N' + N'U_{np} - KT \{ (N_z + N') \ln(N_z + N') - N_z \ln N_z - N' \ln N' + 2(N_z + N') \ln[2(N_z + N')] - (2N_z + \alpha N') \ln(2N_z + \alpha N') - (2 - \alpha)N' \ln[(2 - \alpha)N'] \}.$$

Знайдемо мінімум потенціалу враховуючи, що число атомів Zr в системі залишається постійним ($N_z = \text{Const}$):

$$\frac{\partial G}{\partial N'} = \Delta W + \Delta E_{эл} + (2 - \alpha)E_{вак} + U_{np} - KT \{ \ln(N_z + N') - \ln N' + 2 \ln[2(N_z + N')] - \alpha \ln(2N_z + \alpha N') - (2 - \alpha) \ln[(2 - \alpha)N'] \} = 0.$$

Після нескладних перетворень отриманий вираз можна надати у вигляді

$$\Delta W + \Delta E_{эл} + (2 - \alpha)E_{вак} + U_{np} = KT \ln \frac{N' + N_z}{N'} \cdot \frac{(2(N' + N_z))^2}{(\alpha N' + 2N_z)^\alpha ((2 - \alpha)N')^{2 - \alpha}}. \quad (5)$$

Якщо позначити атомну частку розчинного в матриці ZrO_2 металу домішки через $\rho = N'/(N_z + N')$ і підставити цей вираз в (5), то отримаємо

$$\Delta W + \Delta E_{эл} + (2 - \alpha)E_{вак} + U_{np} = KT \ln \left[\frac{1}{\rho} \cdot \frac{(2/(2 + \alpha))^{2 - \alpha}}{(1 - (2 - \alpha)\rho/2)^\alpha \rho^{2 - \alpha}} \right]. \quad (6)$$

Рівняння (6) визначає атомну частку розчинного в матриці металу домішки, що відповідає мінімуму потенціалу Гіббса. Виконавши потенціювання виразу (6) приведемо його до зручного вигляду для подальшого дослідження

$$(2/(2 - \alpha))^{2 - \alpha} \cdot \left\{ \frac{1}{(1 - (2 - \alpha)\rho/2)^\alpha \rho^{3 - \alpha}} \right\} = \exp \frac{\Delta W + \Delta E_{эл} + (2 - \alpha)E_{вак} + U_{np}}{KT}. \quad (7)$$

Структура лівої частини рівняння (7) істотно залежить від валентності оксиду металу, що розчиняється, і залежно від значення α , отримаємо різні рівняння для умов рівноважного розчинення MeO_α в матриці діоксиду цирконію.

Так для оксидів лужних металів $\alpha = 0,5$ і рівняння (7) прийме вигляд

$$\left(\frac{4}{3} \right)^{3/2} \cdot \left[\frac{1}{(1 - 3\rho/4)^{1/2} \rho^{5/2}} \right] = \exp \frac{\Delta W + \Delta E_{эл} + 1.5E_{вак} + U_{np}}{KT}. \quad (8)$$

Для оксидів двовалентних металів типу CaO, $\alpha = 1$, тоді

$$2 \cdot \left[\frac{1}{(1 - \rho/2)\rho^2} \right] = \exp \frac{\Delta W + \Delta E_{el} + E_{вак} + U_{np}}{KT}. \quad (9)$$

При використанні в якості стабілізуючої добавки оксидів тривалентних металів типу Y_2O_3 , $\alpha = 1,5$ і рівняння (7) матиме вигляд

$$2 \cdot \left\{ \frac{1}{(1 - \rho/2)^{3/2} \rho^{3/2}} \right\} = \exp \frac{\Delta W + \Delta E_{el} + 0,5E_{вак} + U_{np}}{KT}. \quad (10)$$

Якщо розчинений оксид має такий же стехіометричний склад, як і базова кристалічна ґратка ZrO_2 , то $\alpha = 2$ і в підґратці кисню вакансії не утворюються. Додатковий множник W_0 , який визначає число станів підґратки кисню, стає рівним одиниці і для рівняння (7) отримаємо

$$\frac{1}{\rho} = \exp \frac{\Delta W + \Delta E_{el} + U_{np}}{KT}. \quad (11)$$

Діапазон робочих температур синтезу даних систем знаходиться в межах 1000—1500°C. Для цього інтервалу температур знаменник показника експоненти має значення $1,38 \cdot 10^{-20} \sim 2 \cdot 10^{-20}$ Дж, або 0,1eВ. З іншого боку розчинення оксидів металів в матриці діоксиду цирконію в більшості випадків супроводжуються виділенням тепла, а величина експоненти, що стоїть в чисельнику показника, приймає значення порядку 1~5eВ. При цьому показник експоненти може приймати значення порядку 10—50eВ, що вказує на дуже малу розчинність даного оксиду в матриці ZrO_2 . Для оцінювання розчинності оксидів розглянемо детальніше кожен додаток показника експоненти в рівнянні (11). Сильна взаємодія металів з киснем обумовлює високий ступінь іонного зв'язку в сполуках типу MeO, проте навіть у даному випадку ефективні заряди атомів, надані в електронних одиницях, не співпадають з валентністю хімічних елементів, які утворюють оксид. Це означає, що і компоненти матриці ZrO_2 , і компоненти оксиду, що розчиняються, вже «складені» з відповідних іонів, а при утворенні твердих розчинів практично не змінюють своїх енергетичних характеристик, що особливо характерно для ізовалентних твердих розчинів. Ця властивість ще більше проявляє себе для ізоstrukturних сполук, оскільки навіть число найближчих сусідів навколо кожного з типів іонів виявляється незмінним. Якщо компоненти суміші не ізоstrukturні (ізодиморфізм), то необхідно враховувати енергію поліморфних перетворень структури оксиду впровадження в структуру матриці ZrO_2 .

Для гетеровалентних заміщень, які є одним з найбільш поширених типів заміщення, виникає необхідність зарядової (або валентної) компенсації, що приводить до цілої низки структурно-термодинамічних наслідків, один з яких — зміна ближнього порядку у складі суміші та утворення комплексу «атом домішки — компенсатор».

Для врахування цього явища зробимо наступні зауваження. У виразах (7—10) атомна частка металу домішка ρ в лівій частині рівнянь стоїть в знаменнику в різних ступенях, причому ступінь зростає при зменшенні валентності металу. Фізично це означає, що навіть при великому значенні показника експоненти правої частини у рівняннях (7—10) розчинність навіть оксидів лужних металів повинна бути відмінною від нуля. Це можливо за рахунок збільшенням ентропійного додатка в потенціалі Гіббса за рахунок збільшенні числа вакансій в кисневій підґратці матриці ZrO_2 . Кількість таких вакансій повинна зростати при збільшенні різниці у валентностях атомів Zr і домішки, яка буде найбільшою у випадку, якщо метал домішки лужний.

Отримані розрахункові дані не співпадають з експериментальними [1]. Це зумовлено тим, що рівняння (8—11) отримані для випадку ідеального твердого розчину з хаотичним розподілом як атомів металу домішки, так і вакансій в матриці діоксиду цирконію без урахування взаємодій в комплексі «атом домішка — вакансія». Взаємодія в таких комплексах може істотно впливати на кількість вільних вакансій в підґратці кисню, змінюючи таким чином величину ентропійної складової в енергії Гіббса.

Ґрунтуючись на теорії точкових дефектів у кристалічних тілах [7], виникнення взаємодії між домішковими атомами і вакансіями в гетеровалентних ізоморфних сумішах можна пояснити таким чином.

Катіони домішки, які мають меншу валентність, ніж атом Цирконію, що заміщуються в кристалічній ґратці, є акцепторами електронів, тобто несуть негативний ефективний заряд. Аніонні вакансії є донорами електронів і несуть позитивний ефективний заряд. Оскільки дефекти з протилежними зарядами взаємно притягаються, то виникають асоціації протилежно заряджених дефектів. Енергію електростатичної взаємодії в такому асоціаті можна визначити рівнянням [2]

$$\Delta E = \frac{q_M e q_V}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon d}, \quad (12)$$

де, q_M , q_V — ефективний заряд металу домішки і вакансії; ϵ — діелектрична проникність речовини матриці; d — відстань між елементами асоціату.

Зробимо оцінювання енергії утворення асоціату на прикладі розчинення Na_2O в ZrO_2 . Два атоми натрію, заміщаючи два атоми цирконію в кристалічній ґратці діоксиду цирконію, утворюють в ній три вакансії. Ефективний заряд кожного іона натрію буде меншим одиниці і має величину 0,6—0,7 еВ. Іони Zr^{4+} в сполуках ZrO_2 мають ефективний заряд 2,0—2,1. Отже, іон натрію нестиме негативний заряд близький до 1,4, а кисневі вакансії повинні нести позитивний заряд $q_V = 2q_{Na}/3 = 0,93$. При відстані між вакансією та іоном 0,5 нм і діелектричною проникністю для діоксиду цирконію ~ 10 , енергія утворення асоціату буде дорівнювати 0,4 еВ.

Для оцінювання ступеня дисоціації асоціатів і породжуваних ними вакансій скористаємося розподілом Больцмана [162]

$$\chi_{disc} = \frac{N_v(\text{дис})}{N_{vo}} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx 0,03.$$

Для ($T=1000^\circ\text{C}$; $kT=0,1$ еВ). Розглянутий приклад показує, що навіть при температурі 1000°C велика частина вакансій пов'язана з іонами натрію, що не враховано в рівняннях (8—11). Уточнимо вираз для ентропійного чинника в рівнянні Гіббса з урахуванням ступеня дисоціації комплексу «атом домішка — вакансія». Число вільних вакансій можна визначити з рівняння: $N_v(\text{дис}) = (2-\alpha)N'\chi$. Тоді число вакансій, пов'язаних з іонами домішки, визначиться з виразу: $N_{vz} = (2-\alpha)N'(1-\chi)$, а загальне число вузлів підґратки кисню, які можуть бути зайняті вільними вакансіями, запишемо у вигляді $2(N_z + N') - (2-\alpha)N'(1-\chi)$. З урахуванням цього рівняння отримаємо вираз для числа станів W_0 з урахуванням ступеня дисоціації комплексу «атом домішки — вакансія»

$$W_0 = \frac{[2(N_z + N') - (2-\alpha)N'(1-\chi)]!}{(2N_z + \alpha N')! ((2-\alpha)N'\chi)!},$$

а загальний вираз для ентропії системи, рівняння (3) перепишемо у вигляді

$$S = k \ln \left[\frac{(N_z + N')!}{N_z! (N')!} \cdot \frac{[2(N_z + N') - (2-\alpha)N'(1-\chi)]!}{(2N_z + \alpha N')! ((2-\alpha)N'\chi)!} \right]. \quad (13)$$

Після нескладних перетворень в рівнянні (13), підставимо його у вираз (1) для енергії Гіббса. Виконавши процедуру мінімізації рівняння Гіббса і замінюючи N' на атомну частку металу, що розчиняється, отримаємо узагальнене рівняння, яке визначає масову частку розчиненого в матриці діоксиду цирконію металу домішки з урахуванням утворення асоціатів «атом домішки — вакансія»:

$$\left[\frac{1}{(2-\alpha)\chi} \right]^{(2-\alpha)\chi} \cdot \frac{[1 - \rho(2-\alpha)(1-\chi)/2]^{\alpha+(2-\alpha)\chi}}{(1-(2-\alpha)\rho/2)^\alpha \rho^{1+(2-\alpha)\chi}} = \exp \left(\frac{\Delta W + \Delta E_{el} + (2-\alpha)E_{вак} + U_{np}}{KT} \right). \quad (14)$$

Для оксидів лужних металів типу Me_2O , це рівняння буде

$$\left[\frac{4}{(3\chi)} \right]^{3/2\chi} \cdot \frac{[1 - 3(1-\chi)\rho/4]^{0,5+3/2\chi}}{(1-3\rho/4)^{1/2} \rho^{1+3/2\chi}} = \exp \left(\frac{\Delta W + \Delta E_{el} + 1,5E_{вак} + U_{np}}{KT} \right). \quad (15)$$

Для оксидів лужноземельних металів $\alpha=1,0$ і рівняння (14) прийме вигляд

$$\left[\frac{2}{\chi} \right]^\chi \cdot \frac{[1 - (1-\chi)\rho/2]^{1+\chi}}{(1-\rho/2)\rho^{1+\chi}} = \exp \left(\frac{\Delta W + \Delta E_{el} + E_{вак} + U_{np}}{KT} \right). \quad (16)$$

Для оксидів металів типу Me_2O_3 рівняння (14) отримаємо у вигляді

$$[4/\chi]^{1/2\chi} \cdot \frac{[1-(1-\chi)\rho/4]^{3/2+1/2\chi}}{(1-\rho/4)^{3/2} \rho^{1+1/2\chi}} = \exp\left(\frac{\Delta W + \Delta E_{el} + 0,5E_{vak} + U_{np}}{KT}\right). \quad (17)$$

У випадку використання оксидів чотиривалентних металів ($\alpha=2,0$) додаткові вакансії не утворюються і рівняння (15) набуває вигляд

$$\frac{1}{\rho} = \exp\left(\frac{\Delta W + \Delta E_{el} + U_{np}}{KT}\right). \quad (18)$$

При малому ступені дисоціації асоціатів «атом домішка — вакансія» ($\chi > 0$) вирази (15—17) наближаються до співвідношення (18) і ентропійний внесок кисневої підґратки наближається до нуля.

Зробимо оцінку впливу ступеня дисоціації асоціатів «атом домішки — вакансія»: для дво- і тривалентних металів, на їх розчинність в матриці діоксиду цирконію. При розчиненні оксиду типу MeO в ZrO_2 на кожен атом металу припадає одна киснева вакансія, ефективний заряд якої за величиною повинен дорівнювати ефективному негативному заряду домішкового іона металу. Навіть для лужноземельних металів ступінь іонізації зв'язку в оксиді близький до 0,5—0,6 і тому ефективний заряд іона металу буде наближатися до одиниці. Отже, іон домішка і вакансія несуть однакові за величиною, але протилежні за знаком заряди, які дорівнюють заряду електрона. Тоді енергія утворення асоціату відповідно до виразу (12) буде дорівнювати $0,43 \cdot 10^{-19}$ Дж, або 0,28 еВ. Це приблизно в 1,3 рази менше, ніж для лужних металів. Ступінь дисоціації χ при цьому буде дорівнювати $\approx 0,06$.

Оскільки, кількість вакансій, що припадають на один атом для двовалентних металів домішки, менший, проте ступінь дисоціації комплексів «атом домішка — вакансія» — вища, що повинно приводити до збільшення ентропійного внеску у вільну енергію Гіббса. У разі тривалентного атома металу домішки ступінь іонності є такою ж (0,5). При цьому ефективний заряд металу в оксиді приблизно дорівнює 1,5, а його ефективний заряд в матриці діоксиду цирконію є негативним і дорівнює 0,5. Оскільки, на два атоми домішки в цьому випадку доводиться одна вакансія, то її ефективний заряд знову буде наближатися до одиниці і тоді відповідно до (12) енергія комплексу «атом домішка — вакансія» дорівнює $\approx 0,23 \cdot 10^{-19}$ Дж, або 0,14 еВ, а ступінь дисоціації $\chi \approx 0,2$. Таким чином, для оксидів тривалентних металів ступінь дисоціації комплексів «атом домішка — вакансія» в цьому випадку виявляється найбільшою і внесок ентропійної складової, пов'язаної з підґраткою кисню, у вільну енергію Гіббса буде також найбільшою.

Залежність ентропійного чинника від атомної частки домішкового металу з урахуванням зв'язаних вакансій наведена на рис. 1. Як видно, врахування утворення асоціатів «атом домішка — вакансія» принципово змінює вплив ентропійного чинника на розчинність домішок різних металів.

Розчинення в матриці ZrO_2 оксидів дво- і тривалентних металів є переважним при температурі 1000°C . Зміна температури системи впливає на ступінь дисоціації асоціатів, наявність і кількість вільних вакансій. Це у свою чергу визначатиме поведінку кривих, наведених на рис.1.

Розглянуті вище міркування стосуються тільки ентропійної частини умови рівноваги, проте основне значення для розчинності оксидів металів має енергетична складова умови рівноваги. Вплив енергетичних складових на розчинність оксидів металів в матриці діоксиду цирконію розглянуті в роботі [8]. Так як кожен із додатків в лівій частині рівняння (14) не може бути розрахований в загальному випадку, розглянемо кожен додаток окремо, і оцінимо його основні залежності і поведінку із загальних міркувань.

Першим додатком є зміна енергій утворення оксидів системи при розчиненні домішок в матриці ZrO_2 . Процес переходу молекул оксидів в матрицю ZrO_2 можна розбити на декілька етапів [10]. Перший — плавлення оксиду добавки, тобто руйнування його кристалічної ґратки; другий — кристалізація молекул оксиду добавки в матриці ZrO_2 . Плавлення кристалічної ґратки відбувається тоді, коли енергія теплового руху молекул стає близькою до енергії зв'язку молекул в кристалі, тому температура плавлення може бути використана для оцінювання зміни

енергії утворення оксидів. В даному випадку відбувається процес руйнування однієї кристалічної ґратки (оксид домішка) і утворення іншої (матриця ZrO_2), тому для оцінювання ΔW можна використовувати різницю температур плавлення оксиду домішки і матриці ZrO_2 .

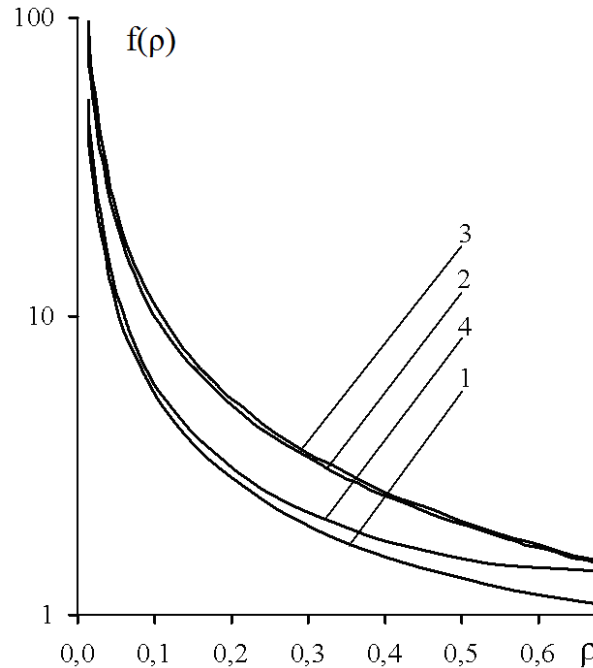


Рис. 1. Залежність ентропійного чинника від атомної частки домішки металу з урахуванням зв'язаних вакансій: 1 — лужні; 2 — двовалентні; 3 — тривалентні; 4 — чотиривалентні метали

$$\Delta W = K_t (T_{Zr} - T_{Me}). \quad (19)$$

Коефіцієнт K_t вибирається емпірично на підставі експериментальних даних про розчинність оксидів різних металів в ZrO_2 . Енергія пружної напруги, що виникає в кристалі у наслідок різних розмірів іонів $Zr(IV)$ і металу оксиду (розмірний чинник) має визначальний вплив на розчинність оксидів. Експериментальні результати і теоретичний аналіз показують, що енергія деформації викликана відмінністю в розмірах іонів матриці і домішки заміщення пропорційна квадрату відносної різниці до їх розмірів

$$\Delta U = \left(\frac{\Delta R}{R} \right)^2 \left(\frac{R_2 - R_1}{R} \right)^2, \quad (20)$$

де R_2 — радіус іона заміщення.

У роботі [9] зроблена спроба розрахунку критеріїв (показників) розчинності оксидів металів в діоксиді цирконію, що базується на співвідношенні розмірів іонів заміщення та іонів матриці. Проте, просте порівняння радіусів іонів не дає однозначної відповіді на розчинність оксидів в матриці ZrO_2 . Для оцінювання показників розчинності в [10] використовувалися потенціали іонізації атомів заміщення та їх іонні радіуси, що природно для іонного типу зв'язків. Проте, ступінь іонності зв'язку змінюється залежно від оточення даної сполуки і змінюватиметься при розчиненні її в діоксиді цирконію. Ступінь іонності в системі $ZrO_2 - Me_xO_y$ задається основною сполукою і коливається в інтервалі величин 0,5—0,6. Приблизно такий же ступінь іонності характерний і для інших оксидів (CaO , MgO , Sc_2O_3 , CeO_2), за винятком оксидів лужних металів. Виходячи із загальних квантово-механічних уявлень про характер хімічного зв'язку в кристалах [11], в найбільш наочному і простому методі лінійної комбінації атомних орбіталей можна стверджувати, що хвильові функції електронів зовнішніх оболонок можуть бути побу-

довані у вигляді лінійної комбінації хвильових функцій атомів металу і атомів кисню. Співвідношення коефіцієнтів в цій лінійній комбінації і визначає ступінь іонності зв'язку. Якщо коефіцієнт при хвильових функціях кисню істотно перевищує значення коефіцієнтів при хвильових функціях атома металу, то зв'язок носить переважно іонний характер. Якщо розглядати кристал діоксиду цирконію без домішок, то для нього будуть характерні певні значення електронної густини на атомах цирконію і кисню, а також самоузгоджені потенціали електростатичного поля в кристалічній ґратці на цих же атомах. Значення самоузгодженого потенціалу на атомі цирконію буде дещо вище за потенціал іонізації Zr^{4+} , оскільки ступінь іонізації зв'язку Zr-O відмінний від одиниці, а валентні електрони цирконію деякий час проводять на іоні цирконію, тим самим зменшуючи його ефективний заряд [10], самоузгоджений потенціал і збільшуючи ефективний радіус. У разі заміщення атома цирконію іншим елементом взаємодія останнього з самоузгодженим полем кристалічної ґратки необхідно розглянути детальніше. Якщо потенціали самоузгодженого поля в кристалічній ґратці чистого оксиду домішки мають більші значення на його катіонах, ніж в матриці ZrO_2 , то валентні електрони цього атома (домішки) в кристалічній ґратці ZrO_2 «перетягуюватимуться» на іони кисню, збільшуючи іонний характер зв'язку цього атома і, тим самим, зменшуючи його ефективний радіус. Якщо ж потенціал самоузгодженого поля в кристалічній ґратці чистого оксиду домішки має менше значення на катіонах, ніж в матриці ZrO_2 , то валентні електрони такого атома в кристалічній ґратці ZrO_2 повинні «перетягуватися» на цей же іон, зменшуючи іонний характер зв'язку і збільшуючи його ефективний радіус. Проте, збільшення ступеня іонності зв'язку можливе для системи з великою часткою ковалентних зв'язків між атомами. Кисневі сполуки металів вже мають достатньо високий ступінь іонності зв'язку і подальше їх збільшення відбувається із значними затратами енергії. Тому, навіть у разі великої різниці між потенціалами самоузгодженого поля чистого оксиду і матриці ZrO_2 , істотної зміни ступеня іонності зв'язку і ефективних радіусів іонів не відбувається (це особливо характерно для оксидів лужних металів).

Для визначення квантово-механічних особливостей будови атомів домішок запропоновано враховувати таку їх характеристику, як електронегативність, яка великою мірою залежна від електронної конфігурації атома. Так, великі значення електронегативності вказують на те, що даний атом здатний утримувати електрони поблизу себе і віддавати їх примусово, а її малі значення свідчать про складність утворення негативних іонів. Тому вираз, який використано в роботі [9], є додатком, що враховує різницю електронегативностей елементів

$$\Delta R = \Delta R_{Me} + Le + R_{Me} \cdot \Delta \varepsilon \cdot K_\varepsilon. \quad (21)$$

При цьому необхідно прийняти до уваги, що процеси, які приводять до зміни ефективного радіуса катіона, не є однаково направленими, тобто при одній і тій же різниці електронегативностей в залежності від її знаку змінюється радіус іона. Врахуємо той факт, що змінюючи коефіцієнт K_ε залежно від знаку заряду для остаточного оцінювання поведінки енергії виникаючої пружної напруги при розчиненні оксиду домішки в матриці ZrO_2 можна використовувати вираз

$$\Delta U_{np} = K_2 \cdot \Delta R^2, \quad (22)$$

де константа K_2 визначається емпірично.

Основний внесок в енергію утворення твердого розчину дає розмірний чинник елемента домішки і електронна складова цієї енергії, яка впливає на поведінку твердих розчинів, якщо атоми заміщення мають близькі розміри. Так, дослідження розчинності оксидів в ZrO_2 показали, що практично не розчиняються в ZrO_2 оксиди, метали яких окрім заповнених s- оболонки мають валентні електрони на p- оболонці (відзначимо, що цирконій має конфігурацію валентних електронів $4d^2 5s^2$). Відмінність валентності металу оксиду, що розчиняється, і цирконію призводить до появи додаткової енергії змішування, пропорційної різниці цих валентностей Ez . Ці ефекти повинні бути враховані при виведенні кількісних емпіричних критеріїв розчинності оксидів металів один в одному. Проте, кількісне оцінювання значень величин енергій, та їх поведінки при переході від елемента до елемента можлива тільки на базі квантово-механічних розрахунків, а такий підхід не може бути використаний для емпіричного оцінювання розчинності оксидів.

У роботах [11—14] пропонується за кількісний критерій енергії змішування твердих розчинів, які обумовлені відмінністю в характері хімічного зв'язку, вибрати різниці ефективних зарядів іонів домішок і цирконію $UE_k(Uz^*)$. Проте, і в цьому випадку в основу подібних оцінювань можна покласти той же критерій — електронегативність атомів. Різниця в електронегативності атома домішки і атома Zr може бути використана як характеристика ступеня відмінності їх енергетичної структури, а її збільшення повинне приводити до різкого зростання UE_{el} . Для оцінювання UE_{el} пропонується наступний напівемпіричний критерій [8]

$$\Delta E_{el} = K_3 \cdot (\Delta \varepsilon)^6, \quad (23)$$

де K_3 — емпірична константа.

Таким чином, комбінуючи рівняння (19–23), отримуємо критерій, який хоча і не є точною величиною зміни енергії системи «ZrO₂+оксид домішка», але який ураховує загальні тенденції залежності цієї величини від властивостей елемента, що розчиняється:

$$K_p = K_t \cdot \text{abs}(T_{Zr} - T_{Me}) + K_R \cdot (\Delta R)^2 + K_{el} (\Delta \varepsilon)^6. \quad (24)$$

В цьому рівнянні для величини розрахунку ΔR використовується співвідношення з роботи [9]

$$\Delta R = \Delta R_{Me-Zr} + K_1 \cdot R_{Me} \cdot \Delta \varepsilon + K_2 \cdot \Delta R_{Me-Zr} \cdot \ln \left(\frac{U_{Zr} \cdot R_{Me}}{U_{Me} \cdot R_{Zr}} \right), \quad (25)$$

де T_{Zr} — температура плавлення діоксиду цирконію; T_{Me} — температура плавлення оксиду домішки; $\Delta \varepsilon$ — різниця електронегативності металу домішки і цирконію; R_{Me} — радіус іона металу домішки; R_{Zr} — радіус іона цирконію; R_{Me-Zr} — різниця радіусів іонів металу домішки і цирконію; U_{Zr} — потенціал іонізації іона цирконію; U_{Me} — потенціал іонізації іона металу домішки. Константи виразів (15) і (16) підібрані емпірично: $K_t = 0,00067$; $K_R = 75$; $K_{el} = 20000$, якщо $\Delta \varepsilon < 0$ і $K_{el} = 25000$, якщо $\Delta \varepsilon > 0$; $K_1 = 0,12$, якщо $e < 0$ і $K_1 = 0,35$, якщо $\Delta \varepsilon > 0$; $K_2 = 0,09$, якщо логарифм у виразі (15) менше нуля і $K_2 = 1,5$ в протилежному випадку.

Результати розрахунку критерію розчинності відповідно до рівнянь (24) і (25) наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Критерій розчинності (K_p) оксидів елементів в ґратці діоксиду цирконію

Елемент	Hf	Ce	Sc	Y	Yb	Lu	Ca	La	Mg
K_p	0.121	0.271	0.314	0.328	0.371	0.598	0.749	0.796	1.132
Елемент	Ti	Sr	Na	Ba	Al	Li	Be	Pb	K
K_p	2.827	3.676	4.261	8.24	10.66	14.7	22.3	34.08	36.48
Елемент	Rb	Mn	Cs	Sn	Si	B	Rb	-	-
K_p	61.6	77.4	110.3	392.3	506.4	6579	6160	-	-

Невеликі значення критерію відповідають хорошій розчинності відповідного оксиду в діоксиді цирконію ($< \sim 1$), збільшення величини критерію відповідає погіршенню розчинності оксидів в матриці ZrO₂.

Висновки

Таким чином, в рамках моделі утворення асоціатів «катіон домішка–вакансія» отримано напівемпіричне рівняння, яке задовільно описує експериментальні дані розчинності оксидів металів в матриці діоксиду цирконію. На підставі чисельних розрахунків показано, що найбільшу розчинність в матриці діоксиду цирконію мають оксиди тривалентних металів: оксиди ітрію, скандію, церію та рідкісноземельних елементів. На основі цих висновків, що співпадають з літературними даними, в якості стабілізаторів високотемпературних модифікацій діоксиду цирконію для отримання високоякісних стабілізованих матеріалів рекомендується використовувати оксиди ітрію та скандію, як найбільш перспективні в технології стабілізованого ZrO₂.

Література

1. Огданский Н. Ф. Структура и механизм образования оксида никеля в потоке низкотемпературной плазмы / Н. Ф. Огданский, Л. В. Шаповалова, А. А. Семенова // Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по плазмохимии. – Днепропетровск, 1984, – Т. 2. – С. 11.
2. Румер Ю. Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю. Б. Румер, М. Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1972. – 564 с.
3. Верещак В. Г. Процессы стабилизации высокотемпературных кристаллических модификаций диоксида циркония Сообщение 1. Растворимость оксидов металлов в диоксиде циркония. Влияние энтропийного фактора / В. Г. Верещак, Н. Г. Нестеренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – №3. – С.149–154.
4. Верещак В. Г. Закономерности образования твердых растворов в системе $ZrO_2-Me_xO_y$ / В. Г. Верещак, Н. Г. Нестеренко // Матеріали IV Української науково-технічної конференції “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”. – Дніпродзержинськ: ДДТУ, 2008. – С. 21–22.
5. Полторак О. М. Физико-химические основы неорганической химии / О. М. Полторак, Л. М. Ковба. – М.: издательство МГУ. – 1984.– 288 с.
6. Батунер Л. М. Математические методы в химической технике / Л. М. Батунер, М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1971. – 824 с.
7. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Креггер Ф. – М.:Мир, 1969. – 573 с.
8. Верещак В. Г. Процессы стабилизации высокотемпературных кристаллических модификаций диоксида циркония. Сообщение 2. Растворимость оксидов металлов в диоксиде циркония. Влияние упругих напряжений / В. Г. Верещак, Н. Г. Нестеренко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 4. – С.169–171.
9. Леонов А. И. О закономерностях образования твердых растворов / А. И. Леонов // Журнал неорганической химии. – 1995. – № 6. – С. 389–394.
10. Ніколенко Н.В. Вплив поверхнево-активних речовин на дисперсність гідроксиду цирконію / М.В. Ніколенко, А.Д. Грабчук, В.Г. Верещак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2003. – Т.4, №1. – С. 168–171.
- 11.Бокий Г. Б. Кристаллохимия / Г. Б. Бокий. – М.: Наука, 1971. – 400 с.
- 12.Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости / В. С. Урусов. – М.: Наука, 1977. – 370 с.
- 13.Урусов В. С. Границы изовалентного изоморфизма в зависимости от различия в характере химической связи компонентов / В. С. Урусов // Геохимия. – 1970. – №1. – С. 371–378.
- 14.Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений / А. И. Гусев. – М., 1991. – 286 с.
- 15.Glanz G. Polimorfismul bioxidului de zirconiu si aspecte privind stabilizaua / Glanz G., Zuda A., Goran M., Crivat D. // Studiu si ceretari fizice. – 1978. – Vol. 30, № 2. – С. 157–158.

MODELLING OF METAL OXIDES SOLUBILITY IN THE ZIRCONIUM DIOXIDE MATRIX

Vereshchak V.H., Baskevych O.S., Pasenko O.O., Sereda B.P.

Stabilizing of high temperature modifications of zirconium dioxide is the important question of modern science of materials. For stabilizing of zirconium dioxide it is necessary to know solubility of stabilizing additive of metals oxides of Me_xO_y . Stoichiometric composition of oxide (Me_xO_y) solubility and also size of ion, can differ from base parameters for the lattice of ZrO_2 , and it results in the substantial redistribution of oxygen atoms round the atom of penetration, to formation of vacancies and redistribution of electronic closeness near-by an admixture.

The strong interaction of metals with oxygen stipulates the high degree of ionic connection in connections as MeO , however even in this case the effective charges of atoms, given in electronic

units, do not coincide with valency of chemical elements that form an oxide. It means that and components of matrix of ZrO_2 , and the components of oxide, that dissolve, are already "made" from corresponding ions, and at formation of solid solutions practically does not change the power descriptions, that especially characteristically for isostructural solid solutions. This property yet more proves for isostructural compounds, as even the number of nearest neighbors round each of types of ions appears unchanging. If the components of mixture not isostructural (isodimorphism), then it is necessary to take into account energy of polymorphic transformations of structure of oxide of introduction in the structure of matrix of ZrO_2 .

For heterovalent substitutions that are one of the most widespread types of replacement, there is a necessity of charge (or valency) compensation that results in quite a few structurally thermodynamic consequences, one of that is a change of near order in composition mixture and formation of complex "an atom of compensator", the value of that in this case has vacancy.

Thus, within the framework of model of formation of associates "cation an admixture is a vacancy" is got semiempirical equalization that satisfactorily describes experimental data of solubility of oxides of metals in the matrix of dioxide of zirconium. It is shown on the basis of numeral calculations, that most solubility in the matrix of dioxide of zirconium the oxides of trivalent metals have: oxides of yttrium, scandium, cerium and rarely the landed elements.

References

- [1] Ogdanskii N. F., Shapovalova L. V. & Semenova A. A. (1984). *Struktura mekhanizm obrazovaniia oksida nikelia v potoke nizkotemperaturnoi plazmy* [A structure and mechanism of formation of oxide of nickel a rein the stream of low temperature plasma]. *Tezisy dokladov IV Vsesoiuznogo symposiuma po plazmokhimi – Abstracts of Paper of IV of the All-union symposium on plasmochimistry*. (Vol.2, p.11). Dnepropetrovsk [in Russian].
- [2] Rumer Yu. B. (1972). *Termodinamika, statysticheskaia fizika i kinetika* [Thermodynamics, statistical physics and kinetics]. Moskva: Nauka [in Russian].
- [3] Vereshchak V. G. & Nesterenko N. G. (2009). *Protsessy stabilizatsii vysokotemperaturnykh kristallicheskikh modifikatsyi dioksida tsyrkonyia* Soobshchenie 1. Rastvorimost oksidov metallov v dioksidi tsyrkonii. Vliianie entropiinoho faktora [Processes of stabilizing of high temperature crystalline modifications of dioxide of zirconium Report 1. Solubility of oxides of metals is in dioxide of zirconium. Influence of entropy factor]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 3, 149–154 [in Russian].
- [4] Vereshchak V. G. & Nesterenko N. G. (2008). *Zakonomernosti obrazovaniia tverdyykh rastvorov v sisteme ZrO_2 - Me_xO_y* [Conformities to law of formation of solid solution are in the system ZrO_2 - Me_xO_y]. *Materialy IV Ukrainskoi naukovo-tekhnichnoi konferentsii "Suchasni problemy tekhnologii neorhanichnykh rehovyn" – Proceedinhs of the IV Ukrainian scientific and technical conference "Modern problems of technology of inorganics"*. (pp. 21–22). Dniprodzerzhynsk: DDTU.[in Russian].
- [5] Poltorak O. M. & Kovba L. M. (1984). *Fyzyko-khymycheskye osnovy neorhanycheskoi khimii* [Physical and chemical bases of inorganic chemistry]. M.: Izdatelstvo MGU [in Russian].
- [6] Batuner L. M. & Pozyn M. E. (1971). *Matematicheskie metody v khimicheskoi tekhnike* [Mathematical methods in chemicaltechnique]. Leningrad: Khymyia [in Russian].
- [7] Kreger F. (1961). *Khymii nesovershennykh kristallov* [Chemistry of Imperfect Crystals]. Moskva: Mir [in Russian].
- [8] Vereshchak V. G. & Nesterenko N. G. (2009). *Protsessy stabilizatsii vysokotemperaturnykh kristallicheskikh modifikatsii dioksida tsyrkonii*. Soobshchenie 2. Rastvorimost oksidov metallov v dioksidi tsyrkonii. Vliianie upruhikh napriazhenii [Processes of stabilizing of high temperature crystalline modifications of dioxide of zirconium. Report 2. Solubility of oxides of metals is in dioxide of zirconium. Influence of resilient tensions]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii – Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 4, 169–171 [in Russian].
- [9] Leonov A. I. (1995). *O zakonomernostiakh obrazovaniia tverdyykh rastvorov* [About conformities to law of formation of solid solution]. *Zhurnal neorhganicheskoi khimii – Journal of Inorganic Chemistry*, 6, 389–394 [in Russian].

- [10]Nikolenko N.V., Hrabchuk A.D. & Vereshchak V.H. (2003). Vplyv poverkhnevo-aktyvnykh rehovyn na dyspersnist hidroksydu tsyrkoniiu [Influence superficially of active substances is on dispersion of hydroxide of zirconium]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila – Physics and Chemistry of Solid State*, 4, 1, 168–171 [in Ukrainian].
- [11]Bokyi H. B. (1971). *Krystallokhimiia [Crystal chemistry]*. Moskva: Nauka [in Russian].
- [12]Urusov V. S. (1977). *Teoryia izomorfnoi smesimosti [Theory isomorphic mixture]*. Moskva: Nauka [in Russian].
- [13]Urusov V. S. (1970). Granitsy izovalentnogo izomorfizma v zavisimosti ot razlichii v kharaktere khimicheskoi sviazy komponentov [Borders of isovalent isomorphism depending on distinction in character of chemical connection of components]. *Geokhimiia – Geochemistry*, 1, 371–378 [in Russian].
- [14]Gusev A. I. (1991). *Fizicheskaia khimiia nestekhiometricheskikh tugoplavkikh soedinenii [Physical chemistry of unstoichiometrical refractory connections]*. Moskva [in Russian].
- [15]Glanz G., Zuda A., Goran M. & Crivat D. (1978). Polimorfismul bioxidului de zirconiu si aspecte privind stabilizaua [Polymorphism of zirconium dioxide and stability issues]. *Studiu si ceretari de fizice – Study and physical research*, 30, 2, 157–15 [in Romanian].