

## ВЛИЯНИЕ ЗАКАЛКИ НА ПОЛИМОРФИЗМ $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ и $\text{HfO}_2$ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Д. Л. Гурьев, Л. И. Копанева, С. С. Бацанов  
(Менделеево)

Полиморфизм окисей металлов IV-A группы при высоких статических и динамических давлениях изучался многими авторами. Динамические методы позволяют создавать в веществе значительно более высокие давления, чем статические методы, однако их недостаток состоит в том, что после прохождения ударной волны (УВ) в веществе возникают высокие остаточные температуры, которые ведут к отжигу метастабильных модификаций высокого давления.

В настоящей работе для получения плотных модификаций двуокисей титана, циркония и гафния при динамическом сжатии используется методика охлаждения потоком хладагента. Для сохранения веществ использовались ампулы, аналогичные примененным в [1, 2] для синтеза термически неустойчивых соединений. Давление в рабочем объеме ампулы создавалось зарядом ВВ. Под действием УВ исследуемое вещество выбрасывалось в дополнительный объем, где происходило его охлаждение. Извлеченное из ампулы и очищенное от примесей вещество исследовалось рентгенографически. Используемая методика позволяет применять мощные ВВ (вплоть до  $p = 40$  ГПа в точке Чепмена — Жуге), что дает возможность создавать в рабочем объеме ампулы давления до 60 ГПа и осуществлять закалку со скоростями  $10^8 \div 10^9$  град/с.

Известно, что при нормальных условиях устойчивы три модификации  $\text{TiO}_2$ : анатаз, брукит и рутил. Наиболее стабильной фазой является рутил; анатаз и брукит при  $T = 600 \div 800^\circ\text{C}$  монотропно переходят в рутил. Рентгеновская плотность рутила равна  $\rho = 4,28$ , анатаза —  $3,89$  г/см<sup>3</sup>, поэтому повышение давления способствует превращению анатаза в рутил. Дальнейшее повышение  $p$  приводит к образованию еще более плотной орторомбической модификации  $\text{TiO}_2$  со структурой типа  $\alpha\text{-PbO}_2$  и с  $\rho = 4,35$  г/см<sup>3</sup>. Такая модификация впервые получена на статическом прессе [3]. В динамическом эксперименте также было получено небольшое количество двуокиси титана в структуре  $\alpha\text{-PbO}_2$  при импульсном нагружении рутила [4]. Переход рутил — структура  $\alpha\text{-PbO}_2$  анизотропен, давление перехода, определенное по излому ударной адиабаты для разных кристаллооптических направлений, изменяется от 10 ГПа (в направлении 001) до 17,0 ГПа (в направлении 110) [5]. Необратимый переход анатаз — рутил в УВ наблюдался в эксперименте [6]. Авторы работы [7], по-видимому, не знали этого факта, так как утверждают, что они впервые обнаружили превращение анатаза в рутил. Полиморфный переход из анатаза в брукит и рутил дает также и механическое дробление [8].

В настоящей работе в качестве исходного материала использовался мелкодисперсный порошок анатаза ( $a = 3,785$  Å,  $c = 9,514$  Å,  $\rho = 3,89$  г/см<sup>3</sup>). Под импульсным воздействием ВВ со скоростью детонации  $D = 6,0$  км/с (конечное давление в рабочем объеме ампулы  $p_a = 10$  ГПа) анатаз со 100%-ным выходом перешел в орторомбическую структуру типа  $\alpha\text{-PbO}_2$  ( $a = 4,531$  Å,  $b = 5,498$  Å,  $c = 4,900$  Å). Повышение температуры в рабочем объеме в момент действия импульса давления за счет использования смеси  $\text{TiO}_2$  с гексогеном при использовании тех же условий нагружения ( $D = 6,0$  км/с) и закалки привело к появлению в продуктах смеси анатаза, рутила и фазы со структурой  $\alpha\text{-PbO}_2$ .

Изоструктурные двуокиси циркония и гафния претерпевают одинаковые полиморфные превращения при высоких  $p$  и  $T$ . При нормальных условиях устойчива моноклинная форма [9]. Нагревание  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  соответственно до  $1200$  и  $1900^\circ\text{C}$  ведет к переходу из моноклинной в бо-

Рентгенограмма кубической модификации двуокиси гафния

$hkl$	$d, \text{Å}$	$I/I_{100}$ ( $a=5,077\text{Å}$ )
111	2,931	100
200	2,540	40
220	1,795	35
113	1,529	38
222	1,467	13

лее плотную тетрагональную модификацию с искаженной структурой флюорита, а выше 2330 и 2700°C — к существованию этих соединений в кубической фазе типа флюорита [10, 11]. Под действием статических давлений в двуокисях циркония и гафния при  $T < 1000^\circ\text{C}$  реализуется следующая последовательность структур: моноклинная — тетрагональная — орторомбическая [12]. В  $\text{ZrO}_2$  эти переходы осуществляются соответственно при 5 и 15 ГПа [13]. В экспериментах с УВ [14] отмечен частичный переход из моноклинной в тетрагональную модификацию между 17 и 22 ГПа, максимальная степень превращения в конечных продуктах  $\xi = 20\%$ . Под действием динамического давления  $\text{HfO}_2$  в условиях классического эксперимента в плоских ампулах сохраняет моноклинную форму [6].

В качестве исходных продуктов использовались мелкодисперсные порошки  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ . Под действием импульсного давления 60 ГПа моноклинная  $\text{ZrO}_2$  ( $a = 5,148 \text{ Å}$ ,  $b = 5,203 \text{ Å}$ ,  $c = 5,316 \text{ Å}$ ,  $\beta = 99^\circ 23'$ ,  $\rho = 5,83 \text{ г/см}^3$ ) и моноклинная модификация  $\text{HfO}_2$  ( $a = 5,116 \text{ Å}$ ,  $b = 5,172 \text{ Å}$ ,  $c = 5,295 \text{ Å}$ ,  $\beta = 99^\circ 11'$ ) необратимо и со 100%-ным выходом перешли соответственно в тетрагональную модификацию ( $a = 5,07 \text{ Å}$ ,  $c = 5,16 \text{ Å}$ ,  $\rho = 6,19 \text{ г/см}^3$ ) и кубическую структуру типа флюорита ( $a = 5,077 \text{ Å}$ ) (см. таблицу). При этом, насколько известно, данная кубическая структура в чистой  $\text{HfO}_2$  не была получена никакими другими способами, хотя твердые растворы в структуре флюорита на основе двуокиси гафния хорошо известны [15]. Точность определения концентрации различных модификаций в сохраненных образцах определяется чувствительностью рентгеновского анализа. В данном случае для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  она составила 1—2%, а  $\text{ZrO}_2 \sim 7\%$ .

Фазовый состав сохраненных образцов зависит от кинетики фазообразования на всех стадиях действия УВ, а также в остаточном режиме. Осуществление высоких скоростей сброса температуры с уменьшением давления в волне разгрузки позволило сохранить при нормальных давлениях плотные метастабильные модификации двуокисей  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  и существенно повысить их выход по сравнению с ранее использовавшимися методиками. Метод охлаждения потоком хладагента может быть использован для большого класса веществ, химически стойких к действию хладагента в области высоких давлений и температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Мартынов, Е. В. Лазарева, Л. И. Копанева и др. Тезисы докл. III Всесоюз. симпоз. по импульсным давлениям. М., ВНИИФТРИ, 1979.
2. S. S. Batsanov. Shock Waves in Condensed Matter, 1984/Ed. W. J. Nellis, L. Seaman, R. A. Graham. N. Y., 1982.
3. И. А. Бенделиани, С. В. Попова, Л. Ф. Верещагин. Геохимия, 1966, 5, 499.
4. R. G. McQueen, I. C. Gamisson, S. P. Marsh. Science, 1967, 155, 140.
5. T. Mashimo, K. Nagayama, A. Sawaoka. J. Appl. Phys., 1983, 54, 9, 5043.
6. Г. А. Адагуров, О. И. Бреусов, А. Н. Дремин и др. ФГВ, 1974, 7, 7, 272.
7. B. Morosin, R. A. Graham, J. M. White e. a. Chem. Phys. Lett., 1984, 112, 6, 555.
8. Y. Suwa, M. Inagaki, S. Naka. J. Matter Sci., 1984, 19, 5, 1397.
9. J. Adams, M. D. Rogers. Acta Crystallogr., 1959, 12, 951.
10. G. Teufer. Acta Crystallogr., 1962, 15, 1187.
11. А. Г. Богданов, В. С. Руденко, Л. П. Макаров. Докл. АН СССР, 1965, 160, 1065.
12. G. C. Liu. J. Phys. Chem. Solids., 1980, 41, 331.
13. L. C. Ming, M. H. Manghnani. High Pressure in Science and Technology, 1983. Pt. 3. N. Y., 1984.
14. B. Morosin, R. A. Craham, J. R. Pellmann. Shock Waves in Condensed Matter. 1983/Ed. J. R. Asay, R. A. Graham, G. K. Straub. Elsevier Science Publishers, 1984.
15. Э. К. Келер. Диоксид гафния и его соединения с оксидами РЗМ. Ленинград: Наука, 1984.

Поступила в редакцию 10/XI 1985,  
после доработки — 7/II 1986