

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА И ВОДЫ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В СИСТЕМЕ ZrO_2 - In_2O_3

О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, О.В. Суворова

Воронежский Государственный архитектурно-строительный университет

Исследовано термическое поведение наноразмерных композиций состава 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2 , полученных после гидротермальной обработки ($T=400^\circ C$, $p=70$ МПа, $\tau=1$ ч). Установлено, что распад твердого раствора на основе кубического диоксида циркония в системе In_2O_3 – ZrO_2 происходит при температуре более $550^\circ C$. Выявлены температурные пределы существования наноразмерных частиц ZrO_2 высокотемпературных модификаций, роль размерного фактора и содержания воды, предложен механизм их стабилизации.

ВВЕДЕНИЕ

Возможность создания функциональных материалов на основе диоксида циркония с различными свойствами базируется, прежде всего, на легировании диоксида циркония добавками оксидов металлов II и III групп, имеющих ионный радиус, близкий к ионному радиусу циркония. Это приводит к стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO_2 [1, 2]. Легирование ZrO_2 позволяет получать анион-дефицитные твердые растворы типа $Zr_{1-x}(M^{2+})_xO_{2-x}$ или $Zr_{1-y}(M^{3+})_yO_{2-0.5y}$, которые существуют в виде тетрагональной или кубической модификаций в широком интервале температур. Механизм стабилизации широко обсуждается, однако окончательные выводы пока не сделаны. В качестве основных причин стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO_2 выделяют три фактора:

- введение второго компонента в систему;
- размерный эффект;
- удерживание в структуре координационной воды.

Проанализировав закономерности стабилизации высокотемпературных модификаций чистого ZrO_2 , целесообразно провести исследование по влиянию размерного фактора и содержания воды на стабилизацию структуры, а также свойства композиций в системе ZrO_2 - In_2O_3 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала в работе использовали наноразмерные порошки (10 – 15 нм) твердого раствора на основе диоксида циркония

(состава 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2), полученные в гидротермальных условиях. Гидротермальный синтез осуществляли по методике описанной в работе [3].

Для определения температуры начала распада твердого раствора на основе кубического диоксида циркония в системе In_2O_3 – ZrO_2 проведено исследование по изучению термического поведения образцов (порошков), полученных после гидротермальной обработки. Образцы выдерживали в печи (марки SNOL 7,2/1100) при температурах от 300 до $650^\circ C$ и продолжительности выдержки 30 мин.

Для анализа качественного и количественного состава, а также структуры и размера частиц полученных композиций в работе использовались: рентгенофлуоресцентный анализ (рентгеновский анализатор марки – VRA-30), дифференциально-термический и термогравиметрический анализ (дериватограф марки – Paulik-Paulik-Erdey Q-1500C), рентгенофазовый анализ (рентгеновский диффрактометр марки – Siemens D-500HS и ДРОН-4), просвечивающая электронная микроскопия (электронный микроскоп марки – ЭМ-125 с $U_{уск} = 75$ кВ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Так как тетрагональная (t) и кубическая (c) модификации диоксида циркония являются высокотемпературными и, как правило, при низких температурах без введения стабилизирующих добавок не существуют, то особый интерес представляет выявление температурных пределов существования наноразмерных частиц ZrO_2 в этих модификациях и механизма их стабилизации.

На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов системы 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2

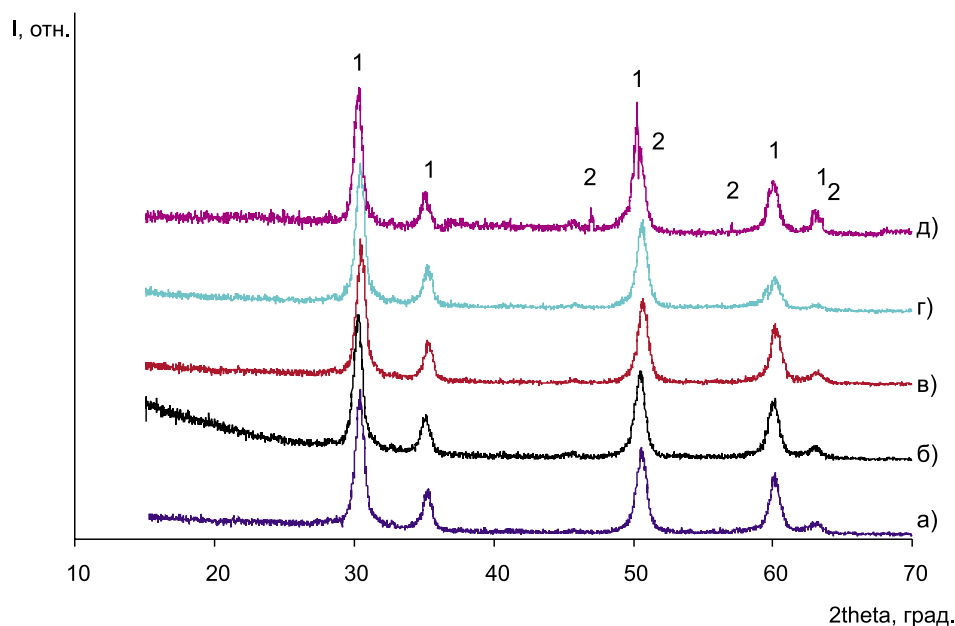


Рис. 1. Дифрактограммы образцов системы 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2 , термообработанных после гидротермального синтеза при различных температурах и продолжительности обработки 30 мин: а) – 300°C, б) – 420°C, в) – 460°C, г) – 550°C, д) – 650°C. 1 – кубическая модификация ZrO_2 , 2 – кубическая модификация In_2O_3

термообработанных при различных температурах и продолжительности 30 мин. На основании полученных данных можно сделать вывод, что распад твердого раствора на основе кубического диоксида циркония в системе 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2 происходит при температуре более 550°C. При этом образуются высокотемпературные кубические модификации диоксида циркония и оксида индия. Стоит отметить, что размеры частиц при температурах 300 – 460°C изменяются незначительно и составляют 20-25 нм (по данным рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии – рис. 2). Образцы, термообработанные при температурах 550 и 650°C, имеют размер частиц от 40 нм (при 550°C) до 60-70 нм (при 650°C), то есть размеры частиц значительно увеличиваются с ростом температуры.

Существование при низких температурах нанокристаллов диоксида циркония $t(c)$ – модификаций в большинстве случаев связывают с размерным фактором [4, 5]. Как показано выше, при исследовании системы ZrO_2 – In_2O_3 , нами установлено, что стабилизируется в основном кубическая модификация диоксида циркония, при этом полученные кристаллиты являются наноразмерными и обладают сферической формой (по данным ПЭМ). Эти данные хорошо коррелируют с результатами, полученными при синтезе чистого диоксида циркония [6]. Гидротермальная обработка геля гидроксида циркония приводит к образованию чистой

неравновесной фазы тетрагонального диоксида циркония (синтез при $T=150^\circ\text{C}$ и $D=15$ мин.). Диоксид циркония, полученный в этих условиях, по данным ПЭМ, представляет собой нанокристаллический порошок с частицами изотропной сферической формы с $d = 10 - 15$ нм. Таким образом, первичным продуктом формирования ZrO_2 из аморфного геля гидроксида циркония является метастабильная тетрагональная модификация диоксида циркония, которая постепенно переходит в равновесную моноклинную модификацию при повышении температуры. Известно [7], что в аморфном геле гидроксида циркония имеются кластеры состава $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$. Наиболее вероятной моделью образования тетрагональной фазы ZrO_2 из аморфного геля является модель топотактической кристаллизации. Имеющийся дефектный кристаллический каркас, по-видимому, легко деформируется и на его основе формируется неравновесная тетрагональная фаза. Кроме того, фаза ZrO_2 , формирующаяся из гидроксида циркония может содержать некоторый избыток OH ионов. Это приводит к формированию катион-дефицитной, имеющей вакансии в катионной подрешетке, фазы, состав которой можно, по-видимому, выразить формулой $\text{ZrO}_{(1+x)}(\text{OH})_{2(1-x)}$, и может способствовать формированию неравновесной тетрагональной фазы ZrO_2 , поскольку последние остатки воды удерживаются в структуре неравновесной фазы до достаточно высоких температур [5], ког-

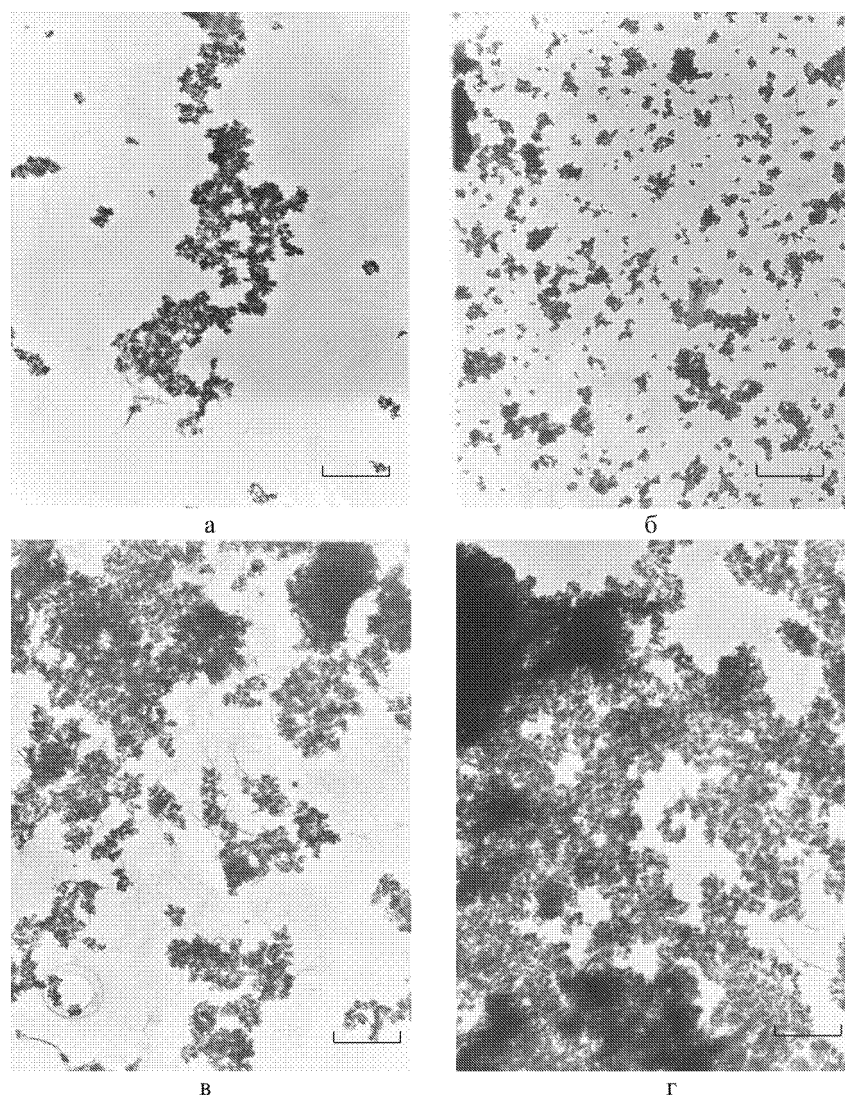


Рис. 2. Микрофотографии композиций 90% ZrO_2 –10% In_2O_3 , полученных после гидротермальной обработки при температуре 400°C и продолжительности выдержки 1ч., с повторной термообработкой продолжительностью 30мин., при различных температурах: а) 300°C, б) 550°C, в) 420°C, г) 650°C. Размер метки 1см – 100нм

да обычно и завершается процесс перехода $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$.

В литературе, кроме исследований, посвященных чистому диоксиду циркония, имеется ряд работ по получению и исследованию диоксида циркония, легированного оксидами различных металлов [8 – 14]. Твердые растворы на основе диоксида циркония стабилизируются или в кубической, или в тетрагональной модификации ZrO_2 . Возможность возникновения и существования неравновесной тетрагональной модификации, как в чистом, так и в легированном ZrO_2 , тесно связана с размерами частиц синтезированных порошков. На основании проведенного нами анализа данных [8 – 14] для образцов чистого ZrO_2 и диоксида циркония, легированного различными оксидами металлов (M – Al, Ce, Y, Fe, La), можно сделать вывод, что метаста-

бильная тетрагональная (кубическая) фаза устойчива до тех пор, пока размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), по данным рентгеновской дифракции, не достигают некоторой критической величины – 22 ± 2 нм. При $D > 22 \pm 2$ нм устойчивой является равновесная моноклинная модификация.

Согласно известному правилу Оствальда, в неравновесных условиях быстрее образуется не самая стабильная полиморфная модификация (с ΔG_{min}), а имеющая наиболее низкую энергию активации (E_{amin}). Первичное образование тетрагональной модификации объясняется различной поверхностной энергией (is , где i – удельная поверхностная энергия, s – молярная поверхность кристалла) моноклинных и тетрагональных кристаллов и их малыми размерами. Начальный размер кристаллов, образующихся из рентгено-аморфной фазы, состав-

ляет $\sim 5 - 10$ нм, их удельная поверхность $\sim 200 - 70$ м²/г. Полная энергия кристалла E_n равна сумме энергии кристаллической решетки E_p и поверхностной энергии ($E_n = E_p + is$). Энергия решетки E_p тетрагональной фазы (11016 кДж/моль) близка к таковой для моноклинной фазы (11011 кДж/моль) [15], и образование той или иной модификации зависит от величины is , прямо зависящей от размера (D) образующихся частиц, и при равном D – от величины i . При 25°C i кубической и тетрагональной фаз диоксида циркония равна $(7.5 - 7.7) \cdot 10^{-5}$ Дж/см², а моноклинной фазы $\sim 11.3 \cdot 10^{-5}$ Дж/см². Причина образования тетрагональных (или кубических) кристаллов заключается, прежде всего, в меньшем значении их удельной поверхностной энергии по сравнению с моноклинными. Таким образом, присутствие в решетке диоксида циркония катионов индия (иттрия, церия, железа и др.) приводит к уменьше-

нию поверхностной энергии и к увеличению критического размера кристаллитов, кристаллизующихся в метастабильной тетрагональной структуре.

Исследования кинетики перехода $t - ZrO_2 \rightarrow m - ZrO_2$ [9] свидетельствуют о том, что, хотя размерный параметр и оказывает влияние на механизм стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO_2 , он не является единственным фактором, приводящим к стабилизации неравновесных фаз в подобных диоксиду циркония «гидрофильных» системах. В ходе кинетического исследования полиморфного перехода авторами [9] выявлена следующая закономерность: с увеличением температуры заметный рост частиц ZrO_2 наблюдается, начиная с температур около 500°C, а заметное уменьшение количества t – модификации ZrO_2 – лишь с температур 850-900°C. Очевидно, что формирование диоксида циркония (как и по-

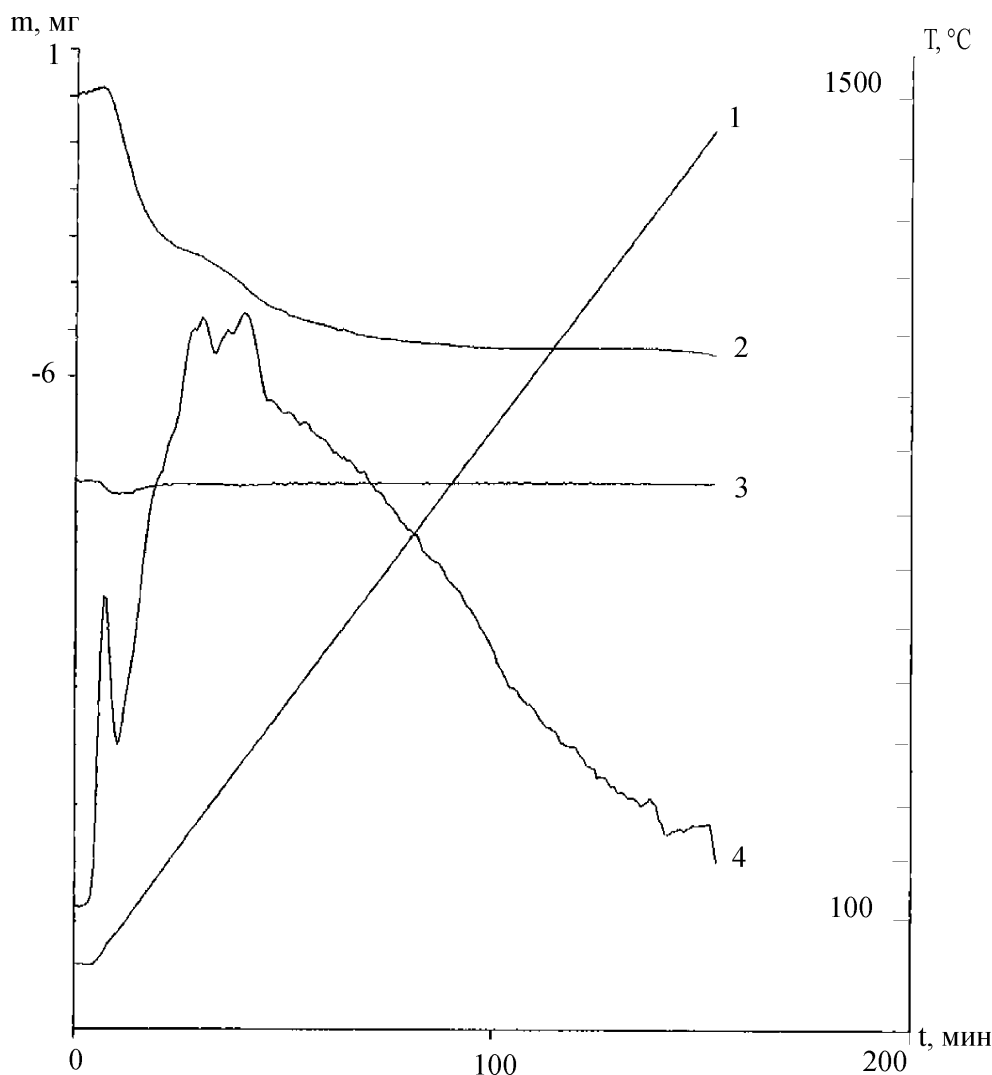
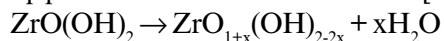


Рис. 3. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для системы 10 мол.% $In_2O_3 - 90$ мол.% ZrO_2 . 1 – температурная кривая (T), 2 – кривая потери массы (TG), 3 – интегральная термическая кривая (DTG), 4 – дифференциальная термическая кривая (DTA)

добных ему «гидрофильных» систем), происходящее в результате дегидратации прекурсора $ZrO(OH)_2$, связано с непрерывным, постепенным изменением состава конденсированной фазы (особенно в области, где $x \rightarrow 1$) и наглядно демонстрирует эффект топохимической памяти [16]:



При этом каждому из промежуточных состояний, отвечающих неполной дегидратации и характеризующимся величиной x ($x < 1$), отвечает, по-видимому, свое значение критического размера R , величина которого должна быть минимальна при $x=1$. Действительно, любое состояние системы $ZrO_{1+x}(OH)_{2-2x}$, описываемое величиной $x < 1$, соответствует повышенной концентрации катионных вакансий в структуре диоксида циркония (как результат замещения одного кислородного аниона двумя анионами OH^-), наличие которых повышает вероятность существования метастабильных модификаций. Следовательно, любой реальный материал на основе диоксида циркония целесообразно рассматривать как один из составов системы $ZrO_2 - H_2O$. При этом свойства таких материалов будут в значительной степени определяться количеством содержащейся в них воды и скоростью её удаления [17]. Ещё более сложным является поведение материалов, принадлежащих тройным системам $ZrO_2 - M_2O_3 - H_2O$, что связано с гидрофильностью второго твердофазного компонента системы – M_2O_3 .

В данной работе проведено исследование системы $ZrO_2 - In_2O_3$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (рис. 3). Установлено, что общая потеря массы образца 10 мол.% $In_2O_3 - 90$ мол.% ZrO_2 при нагревании до температуры $1300^\circ C$ составляет 8.4 мас.%. Потери массы на участке $20 - 200^\circ C$, $200 - 400^\circ C$ составляют 4.8 мас.% и 2.1 мас.% соответственно, что, по-видимому, связано с удалением адсорбционной воды, которая характерна для этой гидрофильной системы. Остальная потеря массы вплоть до $1300^\circ C$ составляет 1.5 мас.% и связана с удалением координационной воды, вероятно, входящей в структуру системы $ZrO_2 - In_2O_3$. Таким образом, наличие воды в структуре фиксируется при достаточно высоких температурах. Эти данные согласуются с результатами ДСК, полученными для чистого диоксида циркония. Исследование методом ДСК поведения нанокристаллов ZrO_2 при нагревании показало, что при повышении температуры вплоть до $1400^\circ C$ наблюдается уменьшение массы образца (около 6 мас.%) [9]. Уменьшение массы образ-

ца, по-видимому, связано с удалением сильно связанной воды, присутствующей в структуре нанокристаллов ZrO_2 и стабилизирующей не стабильные при нормальных условиях *c*- и *t*- модификации ZrO_2 . Таким образом, важным фактором, определяющим критический размер ОКР, ограничивающим область существования неравновесной тетрагональной (кубической) фазы, вероятно, является количество ионов OH^- , удерживаемых в дефектных структурах типа $ZrO_{1+x}(OH)_{2-2x}$ в условиях неравновесной термической обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных экспериментальных исследований и анализа литературных данных можно сделать вывод, что для ультрадисперсного состояния вещества, образующегося при дегидратации твердого раствора на основе ZrO_2 , наиболее вероятно образование метастабильной кубической или тетрагональной фазы, что и подтверждается на практике. Предложенная концепция позволяет целенаправленно определять условия термической обработки материалов, находящихся в неравновесном состоянии, с целью сохранения их фазового состава и связанных с ним структурно-чувствительных свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
2. Исследование метастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе ZrO_2 / Н.Н. Олейников [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46, № 9. – С. 1413-1420.
3. Гидротермальный синтез кристаллов на основе диоксида циркония в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ / О.В. Артамонова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 11. – С. 1789-1792.
4. Уваров Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307-329.
5. Tetragonal nanophase stabilization in nondoped sol-gel zirconia prepared with different hydrolysis catalysts / X. Bokhimi [et al.] // Journal Solid State Chemistry. – 1998. – V. 135. – P. 28-35.
6. Синтез нанокристаллических порошков диоксида циркония из гидротермальных и сверхкритических растворов / А.А. Бурухин [и др.] // Вестник Воронеж. гос. техн. ун-та. Серия: Материаловедение. – 1999. – Вып. 1, № 5. – С. 19-25.
7. Clearfield A. The mechanism of hydrolytic polymerization of zirconil solutions / A. Clearfield //

Journal of Materials Review. – 1990. – V. 5. – P. 161–162.

8. Получение ультрадисперсных порошков тетрагонального твердого раствора в системе $ZrO_2 - Ce_2O_3$ / В.Я. Шевченко [и др.] // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37, № 7. – С. 821-827.

9. Синтез и свойства нанокристаллических порошков и нанокерамики на основе диоксида циркония / О.В. Альмяшева [и др.] // Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем: сб. науч. тр. – СПб., 2002. – С. 13-19.

10. *Rossignol S.* Effect of preparation method on the properties of zirconia – ceria materials / S. Rossignol, F. Gerard, D. Duprez // Journal of Materials Chemistry. – 1999. – № 9. – P. 1615-1620.

11. Формирование высокодисперсных образцов на основе диоксида циркония / А.С. Иванова [и др.] // Неорганические материалы. – 2000. – Т. 36, № 4. – С. 440-446.

12. *Pyda W.* Hydrothermal crystallization of zirconia and zirconia solid solutions / W. Pyda, K. Haberco, M.M. Bucko // Journal of American Ceramics Society. – 1991. – V. 74, № 10. – P. 2622-2629.

13. *Самсонова О.А.* Синтез в гидротермальных условиях и свойства нанокристаллов на основе твердого раствора $ZrO_2(Y_2O_3)$ / О.А. Самсонова // Молодежная научная конференция, Санкт-Петербург, 5-6 дек. 2000 г. : тез. докл. – СПб., 2000. – С. 54.

14. Об особенностях формирования диоксида циркония в системе $ZrO_2-Al_2O_3$ / Г.П. Муравьева [и др.] // Доклады РАН. – 2000. – Т. 371, № 1. – С. 52-55.

15. *Глушкова В.Б.* Фазовые переходы в оксидах циркония, гафния и редкоземельных элементов : автореф. дис. ... д-ра хим. наук / В.Б. Глушкова. – Л., 1972. – 50 с.

16. *Олейников Н.Н.* Эффект топохимической памяти: природа и роль в синтезе твердофазных веществ и материалов / Н.Н. Олейников // Российский химический журнал. – 1995. – Т. 39, № 2. – С. 85-94.

17. *Лунин В.В.* Роль твердофазных взаимодействий в формировании кислотно-основных свойств поверхности системы $Y_2O_3 - ZrO_2$ / В.В. Лунин, А.Н. Харланов // Кинетика и катализ. – 1996. – Т. 37, № 5. – С. 692-698.