

Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Малков А.А., Гусаров В.В.

**Синтез и свойства нанокристаллических порошков
и нанокерамики на основе диоксида циркония**

Сборник научных трудов «Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем»
Под ред. А.А.Малыгина. СПб.: СПбГТИ (ТУ). 2002. С. 13-20

Синтез и свойства нанокристаллических порошков и нанокерамики на основе диоксида циркония

О.В. Альмяшева, Э.Н. Корыткова, А.А. Малков, В.В. Гусаров

Получение и исследование вещества в наноразмерном состоянии является одной из актуальных проблем науки о материалах [1-6]. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, изучение его структуры и свойств представляет особый интерес в силу возможности использования данного соединения как удобного модельного объекта, изменяющего свою структуру в зависимости от размера частиц, а так же вследствие перспективы получения нанокерамики с уникальными механическими характеристиками [7-9]. Так как различные параметры синтеза в разной степени влияют на процесс кристаллизации наночастиц ZrO_2 , то при отсутствии развитой теории формирования нанокристаллов, практически невозможно прогнозировать образование и рост нанокристаллов с определенной кристаллической структурой в зависимости от изменения параметров процесса на количественном уровне. В связи с этим было проведено систематическое экспериментальное исследование влияния условий синтеза на структуру нанокристаллов ZrO_2 .

Для выявления закономерностей формирования наноразмерных частиц ZrO_2 с определенной кристаллической структурой изучено влияние на этот процесс введения в гидротермальный раствор гидроксидов и галогенидов щелочных металлов [10-11]. Результаты исследований приведены на рис.1. Анализ полученных данных показывает, что в ряду H_2O , $LiOH$, $NaOH$, KOH , т.е. с повышением щелочного характера соединения увеличивается количество моноклинной модификации диоксида циркония ($m-ZrO_2$). При этом проявляется некоторая тенденция к увеличению размеров образующихся частиц при замене в гидротермальном растворе ионов Li^+ на ионы Na^+ , K^+ , обладающих существенно большим значением степени ионности связи. В случае использования в качестве гидротермальных растворов галогенидов щелочных металлов независимо от вида щелочного металла хлоридные и бромидные гидротермальные растворы практически не вносят каких-либо заметных изменений в структурное состояние формирующихся нанокристаллов диоксида циркония по сравнению с чисто водной гидротермальной средой (см. рис. 1а, 1в, 1г). При использовании фторидных гидротермальных растворов формируются преимущественно (в присутствии фторида лития) или исключительно (в присутствии фторидов натрия и калия) нанокристаллы моноклинной модификации ZrO_2 (рис. 1б). Введение в гидротермальный раствор KI приводит к кристаллизации только моноклинной модификации диоксида циркония (рис. 1д). Следует отметить, что данный случай резко выделяется из всех описанных выше тем, что размер формирующиеся в том

же температурно-временном режиме кристаллов ZrO_2 практически в два раза превышает размер нанокристаллов образующихся в гидротермальных растворах, не содержащих КІ. Кристаллизация тетрагональной модификации диоксида циркония из гидроксокомплекса $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+}(OH)_8^-$ в дистиллированной воде при $T=250^\circ C$, $P=70$ МПа может быть объяснена тем, что структура исходного гидроксокомплекса наиболее близка структуре кубического и тетрагонального ZrO_2 . Необходимо отметить, что в гидротермальных условиях наблюдается лавинообразный характер кристаллизации $t-ZrO_2$ после достижения определенной температуры (см. рис.2). С небольшим отставанием происходит формирование моноклинной модификации диоксида циркония, что можно объяснить неоднородным строением исходного оксигидроксида циркония $ZrO_2 \cdot nH_2O$ и связать, прежде всего, с кристаллизацией аморфной части оксигидроксида циркония. Увеличение времени гидротермальной обработки в исследуемом температурно-временном диапазоне не приводит к каким-либо заметным изменениям в размере и структурном состоянии частиц.

Отсутствие влияния введения в гидротермальный раствор хлоридов и бромидов щелочных металлов на структурное состояние образующихся наноразмерных частиц диоксида циркония (см. рис. 1) находит полное объяснение в рамках предложенного авторами механизма кристаллизации наночастиц ZrO_2 (данный механизм как один из основных результатов в области естественных наук был включен в «Отчет о деятельности РАН в 2000 г.» [12]), так как протекающая в гидроксокомплексе реакция замещения происходит с заменой гидроксильных групп во внешнесферной области, т.е. без разрушения самого гидроксокомплекса.

Так как тетрагональная модификация диоксида циркония является высокотемпературной и, как правило, при низких температурах без введения стабилизирующих добавок не существует, то особый интерес представляет выявление температурных пределов существования наноразмерных частиц ZrO_2 в тетрагональной модификации и механизма их стабилизации. В литературе [13, 14] существование нанокристаллов диоксида при низких температурах циркония тетрагональной модификации в большинстве случаев связывают с размерным фактором. Однако исследования кинетики перехода $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ (см. рис.3) свидетельствуют о том, что, хотя размерный параметр и оказывает влияние на механизм стабилизации высокотемпературных модификаций диоксида циркония, но является далеко не решающим. В ходе кинетического исследования полиморфного перехода выявлена следующая закономерность: с увеличением температуры заметный рост частиц ZrO_2 наблюдается начиная с температур около $500^\circ C$, а заметное уменьшение количества тетрагональной модификации – лишь с

температур около 850-900°C. Исследование поведения нанокристаллов диоксида циркония при нагревании методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало, что при повышении температуры вплоть до 1400°C наблюдается уменьшение массы образца (около 6 мас.%). Уменьшение массы образца при температурах выше 150°C связано с удалением воды, присутствующей в структуре нанокристаллов оксида циркония и стабилизирующей нестабильные при нормальных условиях модификации ZrO₂. Это подтверждает наблюдающийся в диапазоне температур 380-450°C экзотермический эффект (рис.4) обусловленный структурным превращением ZrO₂ и сопровождающийся одновременно резким изменением массы, связанной с потерей воды [15].

При изучении поведения нанокристаллических порошков диоксида циркония методом "отжиг-закалка" размер частиц оценивался методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии высокого разрешения, а также рассчитывался на основании данных по удельной поверхности соответствующих образцов. Сравнивая значения размера частиц ZrO₂, полученные различными методами (см. рис. 3) необходимо отметить, что значения, полученные по данным об удельной поверхности при температуре около 600°C резко возрастают. Этот факт может быть объяснен тем, что при данной температуре начинают активизироваться процессы спекания, т.е. наночастицы диоксида циркония образуют относительно прочные агломераты, приводящие к уменьшению удельной поверхности. Данный вывод подтверждается и результатами исследований методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (см. рис. 5). На микрофотографии видно, что частицы нанопорошка, подвергшегося температурной обработке при температуре 600°C, имеют более совершенную кристаллическую огранку, чем до термообработки, и начинают срастаться по граням.

В связи с тем, что в качестве исходных материалов для получения керамики используется, как правило, диоксид циркония частично стабилизированный оксидом иттрия (содержащий 3-4 мол% Y₂O₃) или полностью стабилизированный (содержащий 8-10% Y₂O₃), было проведено исследование влияния параметров синтеза на фазовый состав и размер частиц в системе ZrO₂ – Y₂O₃. В ходе исследования получены порошки ZrO₂ (3.5, 10 мол% Y₂O₃) со средним размером частиц 15 нм, которые были использованы в качестве исходных для получения керамического материала. Эксперименты по определению трещиностойкости (K_{Ic}) нанокерамических материалов, показали, что в зависимости от содержания оксида иттрия (10 и 3.5 мол%) значения K_{Ic} изменяются от 15 до 20 МПа·м^{1/2}. Необходимо отметить, что значения K_{Ic} для обычной керамики (размеры зерен 10-100 мкм) того же состава составляют 2-5 МПа·м^{1/2}, причем в этом диапазоне

размеров зерен наблюдается некоторый рост значений K_{Ic} с увеличением размера частиц, что противоположно тенденции изменения K_{Ic} с ростом зерен в нанометровом диапазоне.

Список литературы

1. Мамчик А.И., Вертегел А.А., Томашевич К.В., Олейников Н.Н., Кецко В.А., Третьяков Ю.В. Об особенностях поведения гидроксида алюминия, полученного с использованием метода ионного обмена, при термической обработке // Журн. неорганической химии. 1998. т. 43, N 1. С.21-25.
2. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства // Екатеринбург: УрО РАН, 1998. ISBN 5-7691-0770-7.
3. Гусаров В.В., Малков А.А., Ишутина Ж.Н., Малыгин А.А. Особенности твердофазной химической реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции // Докл. РАН 1997. Т.357. Вып.2.С. 203-205.
4. Ghosh N.N., Pramanik P. Synthesis of Mullite-Zirconia Composite Powders Using Aqueous Sol-gel Method // Eur. J. Solid State Inorgan. Chem. 1997. V. 34, P. 905-912.
5. Tretyakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A. Cryochemical Technology of Advanced Materials. London, New York: Chapman and Hall. 1997. 323p.
6. Раков Э.Г. Нанотрубки неорганических веществ // Журн. неорганической химии. 1999. Т. 44, N 11. С. 1827- 1840.
7. Nishizawa H., N.Yamasaki, K. Matsuoka, H. Mitsushio. Crystallization and transformation of zirconia under hydrothermal condition // J. Amer. Ceram. Soc. 1982. V. 65, N 7. P. 343-346.
8. Tani E., M. Yoshimura, S. Somiya. Formation of ultrafine tetragonal ZrO₂ powder under hydrothermal condition // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66, N 1. P. 11-17.
9. Pyda W., Haberko K., Bucko M.M. Hydrothermal crystallization of zirconia and zirconia solid solutions // J. Amer. Ceram. Soc. 1991. V. 74, N 10. P. 2622-2629
10. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общей химии. 1999. Т. 69, № 8. С.1265 - 1270
11. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава // Журн. общей химии. 2002. Т. 72, № 6. С. 910 – 914

12. Отчет о деятельности Российской академии наук в 2000 году. Основные результаты в области естественных, технических, гуманитарных и общественных наук. Секция химия поверхности. М.: РАН. 2001. С. 65.
13. Петрунин В.Ф., Ермолаев А.Г., Бурханов А.В. и др. Нейтроноструктурное исследование ультрадисперсных порошков диоксида циркония // Порошковая металлургия. 1989. №3, С. 46-50
14. Шевченко В.Я., Малочкин О.В., Панов В.С., Баринов С.М. Размерный эффект при синтезе ультрадисперсного стабилизированного оксидом иттербия (Yb_2O_3) диоксида циркония // ДАН. 1999. Т. 365, № 5. С.649-652.
15. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н. Гусаров В.В. Синтез нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных условиях и особенности их структуры и свойств // I Всероссийская конференция «Химия поверхности и нанотехнология». Санкт-Петербург–Хилово. 27 сентября-1 октября. СПб. 1999 г. С. 82.

Подписи к рисункам к статье Альмяшевой О.В., Корытковой Э.Н., Малкова А.А., Гусарова В.В. "Синтез и свойства нанокристаллических порошков и нанокерамики на основе диоксида циркония"

Рис.1. Фазовый состав и размер частиц диоксида циркония полученного в различных гидротермальных средах: воде и гидроксидах щелочных металлов (а), растворах фторидов (б), хлоридов (в), бромидов (г) щелочных металлов, KI (д). Тетрагональная модификация – светлое поле, моноклинная модификация – темное поле.

Рис.2. Кинетика кристаллизации диоксида циркония в гидротермальных условиях при температуре в печи 250 °С и давлении 70 МПа в воде. α – степень превращения, τ – время, час. 1 – доля образовавшегося ZrO_2 кубической модификации; 2 – доля образовавшегося ZrO_2 моноклинной модификации. Индукционный период (до 1.5 ч) связан с прогревом автоклава до температуры кристаллизации диоксида циркония 150°С).

Рис.3. Зависимость размера частиц диоксида циркония от температуры. 1 – расчет по формуле Шеррера; 2 – по данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения; 3 – расчет на основании данных об удельной поверхности; 4 – зависимость фазового состояния частиц ZrO_2 от температуры.

Рис. 4. Данные термического и термогравиметрического анализа нанопорошков ZrO_2 .

Рис. 5. Микрофотография частиц диоксида циркония до термообработки (а) и после термообработки (б) при температуре 600°С.

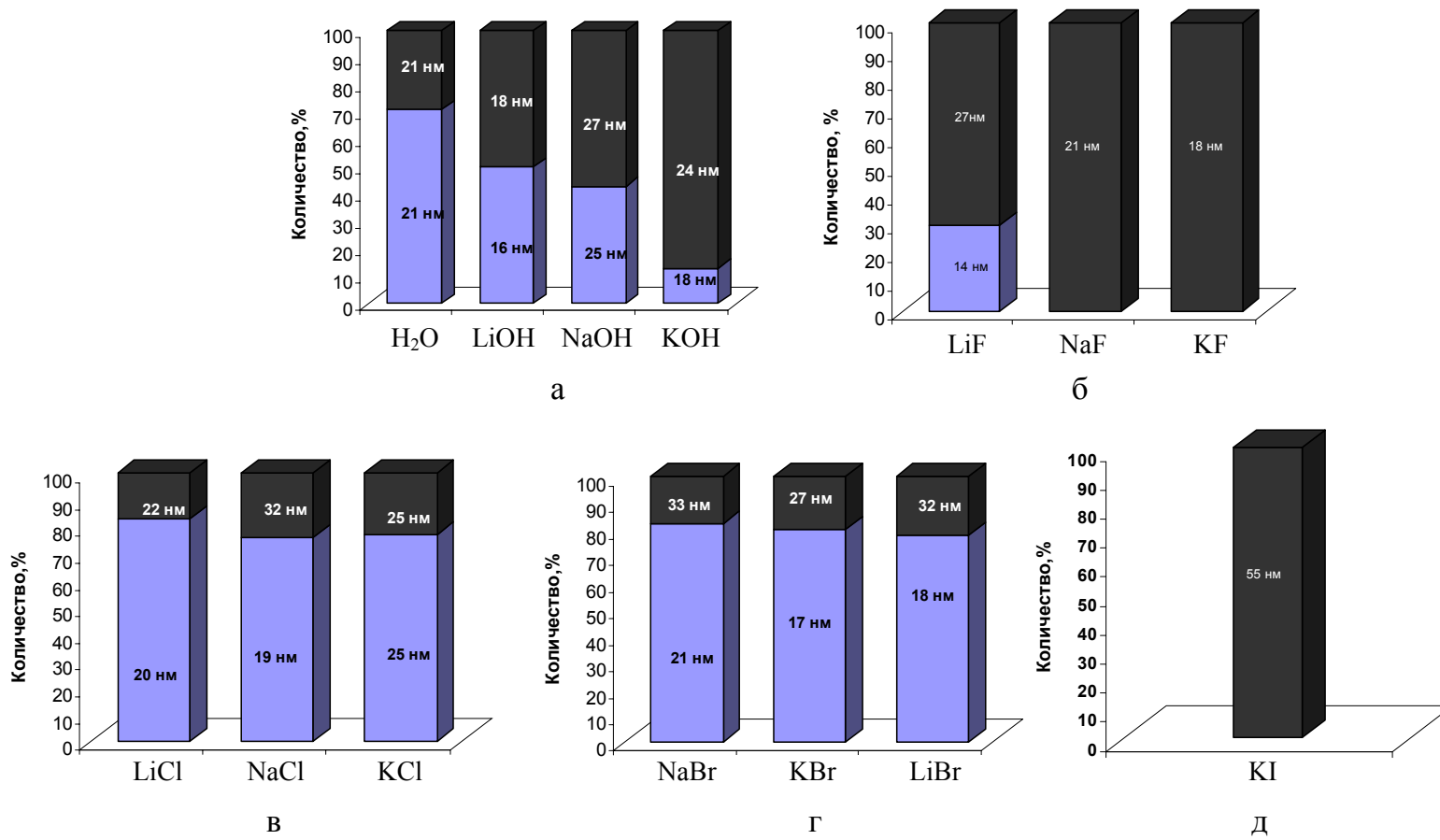


Рис.1.

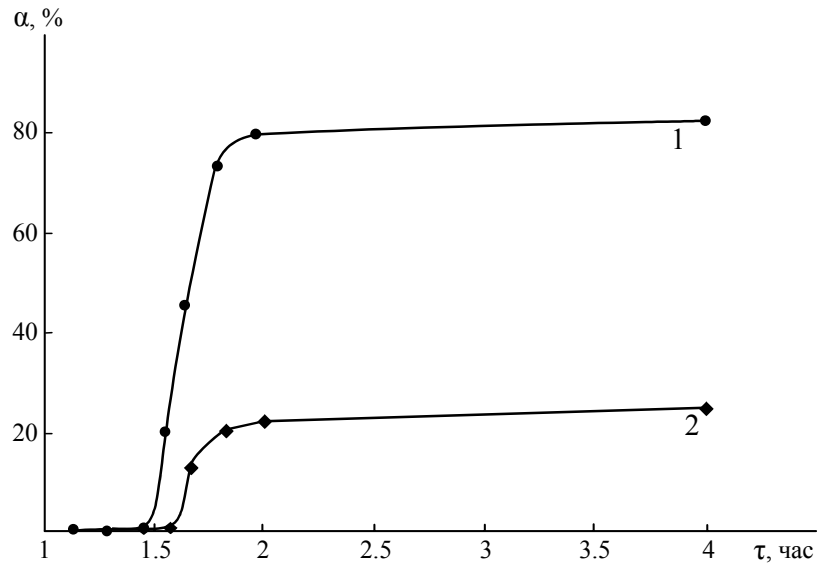


Рис. 2

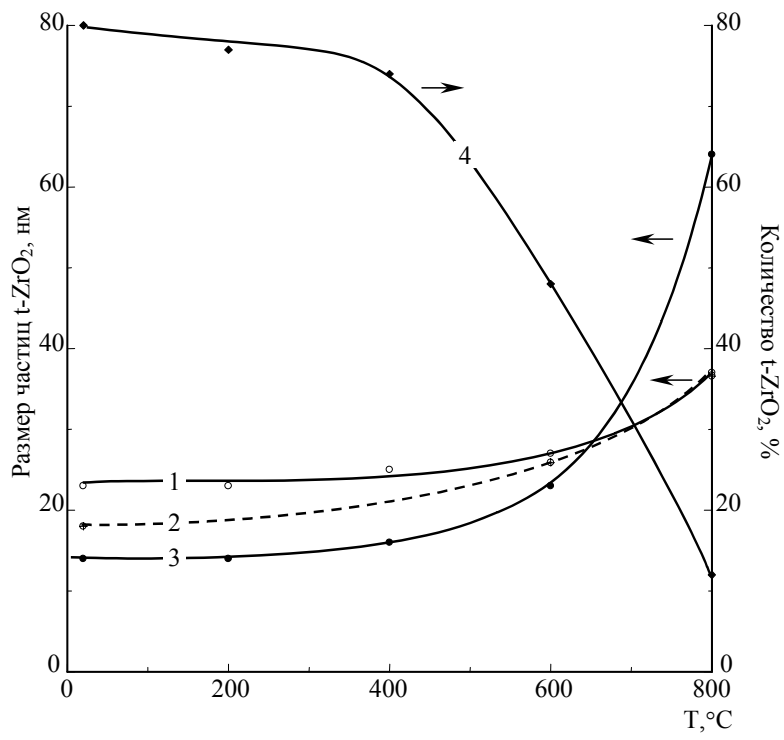


Рис. 3

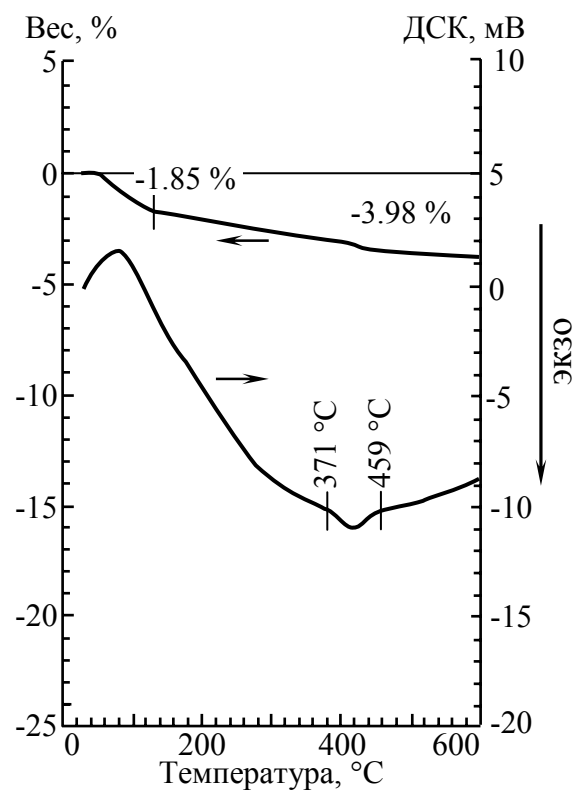
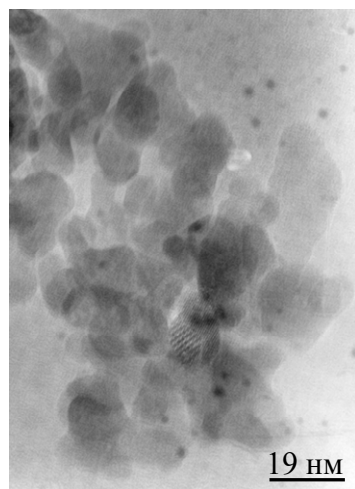
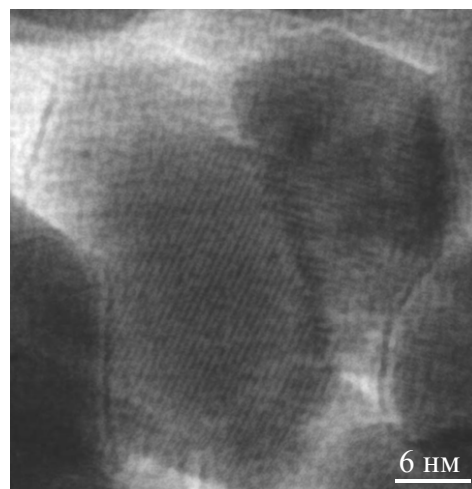


Рис. 4



а



б

Рис. 5