

© Альмяшева О.В., Гусаров В.В.

**ВЛИЯНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ZrO_2 НА СТАБИЛИЗАЦИЮ
АМОРФНОГО СОСТОЯНИЯ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ
В СИСТЕМАХ $ZrO_2-Al_2O_3$, ZrO_2-SiO_2**

*Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Россия, 199155,
Санкт-Петербург, Одоевского, 24, корп. 2*

e-mail: almjasheva@isc.nw.ru

АННОТАЦИЯ

Рассмотрены процессы структурных и химических превращений в системах $ZrO_2-Al_2O_3$ и ZrO_2-SiO_2 , содержащих нанокристаллы ZrO_2 . Показано, что присутствие частиц в смеси оксидов диоксида циркония в наноразмерном состоянии тормозит процессы кристаллизации и фазообразования. Обнаруженный эффект объяснен пространственным блокированием зародышеобразования в рассмотренных системах.

ВВЕДЕНИЕ

Изучению взаимного влияния компонентов на скорость химических и структурных превращений в гетерогенных смесях оксидов с различной дисперсностью посвящено большое число работ [1-3]. Были обнаружены эффекты как повышения скорости химических и структурных превращений при увеличении поверхности контакта между различными оксидами, так и понижение скорости указанных процессов [4-7]. Анализ возможных причин различного влияния увеличения площади контакта компонентов в

гетерогенной системе на скорость трансформационных процессов в зависимости от химического состава и структуры сосуществующих оксидов проводился в работе [8]. Однако, однозначного ответа на данный вопрос до настоящего времени не получено. Определенный интерес представляет исследование композиций, в которых один или несколько компонентов представлены нанокристаллами, так как сами нанокристаллы, как правило, имеют структуру не характерную для макрокристаллов, находящихся в тех же условиях [9]. Кроме того, в этом случае можно ожидать максимально большой площади контакта между компонентами в гетерогенной системе и, следовательно, максимального эффекта взаимного влияния оксидов на структурные и химические превращения.

В связи с перечисленными причинами представляет интерес изучение влияния нанокристаллического состояния компонентов на структурные и химические превращения в гетерогенных системах. В частности в данной работе рассматриваются превращения в системах $ZrO_2-Al_2O_3$ (SiO_2), в которых диоксид циркония представлен нанокристаллами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанокристаллы на основе диоксида циркония получали в гидротермальных условиях по методике, подробно описанной в работе [9].

Гетерогенную смесь оксидов циркония и алюминия готовили путем осаждения гидроксида алюминия на из раствора $AlCl_3$ (ЧДА) во взвеси

наночастиц ZrO_2 и последующей гидротермальной обработкой образовавшегося осадка при значениях температуры 350, 400 и 470°C.

Смесь диоксидов циркония и кремния готовили путем механического перемешивания макрокристаллического или нанокристаллического ZrO_2 и SiO_2 в виде аэросила А-300. Термообработку смеси диоксидов циркония и кремния осуществляли в режиме «отжиг-закалка».

Термические и термогравиметрические эффекты в ходе нагревания образцов системы $ZrO_2-Al_2O_3$ фиксировали методом комплексного термического анализа на дериватографе Q-1500С (Венгрия).

Фазовые изменения определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-3 ($Cu_{K\alpha}$ -излучение).

Элементный состав образцов определяли методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа с помощью микронзондовой приставки Oxford Link к сканирующему электронному микроскопу. Погрешность определения содержания элементов в среднем составляла ± 0.3 масс. %.

Размер частиц определяли по уширению линий на рентгеновских дифрактограммах образцов по формуле Шеррера и методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп ЭМ-125 с $U_{иск}=75$ кВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная для гидротермальной обработки композиция была получена осаждением гидроксида алюминия в суспензии наночастиц диоксида циркония, предварительно синтезированных в гидротермальных условиях. Для стабилизации кубической структуры нанокристаллов на основе диоксида циркония ($c\text{-ZrO}_2$) в них было введено 3 мол % оксида иттрия. Соотношение Al:Zr, как показали данные энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа, в рассматриваемой композиции соответствует эвтектическому соотношению оксидов алюминия и циркония [10]. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что в полученном осадке присутствуют нанокристаллы $c\text{-ZrO}_2$ с размером кристаллитов 15-20 нм и следовые количества гиббсита (рис.1, кривая 1).

Методом просвечивающей электронной микроскопии определено, что гидроксид алюминия, по-видимому, сконцентрирован на поверхности наночастиц ZrO_2 и в пространстве между наночастицами ZrO_2 , что привело к образованию агломератов размером до 200 нм (рис. 2-1). При этом, гидроксид алюминия находится, по-видимому, как в аморфном состоянии, так и в виде гиббсита (рис. 1-1). После гидротермальной обработки при температуре 350°C РФА показал присутствие в системе, наряду с фазой $c\text{-ZrO}_2$, кристаллов $\gamma\text{-AlOOH}$. О наличии бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$) в системе свидетельствуют и данные электронной микроскопии – на микрофотографии (рис. 2-2) видны на фоне агломератов наночастиц $c\text{-ZrO}_2$ кристаллы, характерной для бемита формы. После гидротермальной обработки при 400°C в системе уменьшается количество бемита (рис. 1-3). При этом, как

можно заключить на основании формы кривых дифракционных максимумов, уменьшается доля относительно крупных частиц γ -AlOOH. Анализ данного эффекта и его объяснение было дано в работе [11]. После гидротермальной обработки при 470°C в системе идентифицируется только одна кристаллическая фаза – нанокристаллы c -ZrO₂ (рис. 1-4), вместе с тем, соотношение Zr:Al, как было показано методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа, остается на том же уровне, что и на начальной стадии – при образовании гидроксида алюминия в суспензии наночастиц диоксида циркония. Отметим, что при этом агрегаты наночастиц диоксида циркония проявляют меньшую степень связанности частиц друг с другом, чем в том случае, когда в системе существовали кристаллы бемита (сравни рис. 2-2 и 2-4). Перечисленные особенности строения композиции оксид алюминия – диоксид циркония можно объяснить тем, что при дегидратации бемита формируется слой аморфного оксида алюминия на поверхности нанокристаллов диоксида циркония. Следует заметить, что в отсутствие нанокристаллов диоксида циркония бемит в тех же условиях гидротермальной обработки, как было показано в работе [11], разлагался с образованием кристаллического оксида алюминия. Термообработка данной композиции до температуры 1000°C не приводит к образованию кристаллического оксида алюминия (рис. 1-5), в отличие от термообработки в таких же условиях чистого оксида алюминия [11] и, как можно заключить на основании данных об уширении рентгеновских

максимумов, размер частиц $c\text{-ZrO}_2$ при этом практически не меняется. В то же время, следует отметить образование более плотных агломератов после термообработки нанокomпозиции (рис. 2-5), связанное, по-видимому, с их спеканием.

Гетерогенную эквимольную смесь диоксидов циркония и кремния готовили механическим смешением нанокристаллов ZrO_2 , полученных гидротермальным методом [9], и наноразмерного (диаметр частиц около 5 нм) аморфного SiO_2 (аэросил А-300). Кроме того, аналогичным способом для сравнения была приготовлена смесь макрокристаллов диоксида циркония (размер частиц несколько десятков мкм) с аэросилом того же химического состава (табл. 1). Анализ дифрактограмм исходных смесей показал, что если нанокристаллы ZrO_2 представлены, главным образом, кубической модификацией (рис. 3-1), то макрокристаллы – моноклинной (рис. 3-2). Термообработка смеси наночастиц диоксидов циркония и кремния при температуре 1300°C привела к трансформации части кубического диоксида циркония в моноклинный ZrO_2 . Следует отметить, что размер наночастиц ZrO_2 при этом практически не изменился. Ни кристаллизации аморфного диоксида кремния, ни образования циркона (ZrSiO_4) при этом обнаружено не было (рис. 3-3, 3-4). Только при термообработке смеси наночастиц при 1500°C произошло значительное увеличение размера кристаллов диоксида циркония и появились следовые количества кристаллического диоксида циркония в виде крстобалита (рис. 3-5). Образования ZrSiO_4 при этом в

системе не зафиксировано, ни после часовой, ни после более длительной термообработки (рис. 4). Следует отметить, что при взаимодействии макрокристаллов диоксида циркония с аэросилом в тех же условиях наблюдается как значительно более интенсивная кристаллизация аморфного диоксида кремния (рис. 3-5), так и достаточно активное химическое взаимодействие компонентов с образованием циркона (рис. 3-5, 4).

Таким образом, при уменьшении размера частиц до нанометровых значений в гетерогенных композициях скорость химических и структурных превращений понижается по сравнению с аналогичными процессами в системах, содержащих макрочастицы. Данный результат противоречит традиционным представлениям о влиянии размера частиц на скорость фазовых и химических превращений в системах [1]. Объяснением более стабильного состояния наноразмерных гетерогенных систем по сравнению с системами такого же химического состава, но состоящими из макрочастиц, может быть влияние этих наночастиц на процессы зародышеобразования. Например, в случае, когда размер равновесного зародыша больше, чем среднее расстояние между наночастицами другого компонента, изображенное на рис. 5, образование зародыша блокируется указанным компонентом. И, пока вследствие перекристаллизационных процессов размеры этих частиц не увеличатся до таких значений, при которых пространство между ними не превысит размер равновесного зародыша, кристаллизация новой фазы будет не возможна. Хорошей иллюстрацией данного заключения являются данные РФА (рис. 3-5), свидетельствующие о

том, что только после значительного увеличения размера частиц диоксида циркония стал наблюдаться процесс кристаллизации аморфного диоксида кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показали, что, в отличие от макрогетерогенных систем, в наногетерогенных системах скорость процессов, как правило, определяется не столько скоростью массопереноса, сколько скоростью зародышеобразования и, следовательно, управлять скоростью структурных и химических превращений в таких системах можно, управляя процессами зародышеобразования.

Таким образом, равномерное распределение определенного числа наночастиц в гетерогенной системе может препятствовать процессам кристаллизации аморфных компонентов и фазообразованию в том, случае, когда размер зародыша новой фазы превышает характеристический размер пространства между наночастицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.
2. Болдырев В.В. Регулирование химических реакций в твердой фазе // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 3. С. 48-58.
3. Трисветов А.А., Ишутина Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А. Совместное влияние компонентов на твердофазные химические реакции в системе $Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ // Журн. общей химии. 1997. Т.67, Вып. 11. С. 1795-1798.
4. Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. Образование титаната алюминия в композициях с высоким уровнем пространственного и структурного сопряжения компонентов // Журн. общей химии. 1994. Т.64, Вып. 4. С.554 - 557.
5. Смирнова Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А., Фирсанова Т.В., Малыгин А.А., Суворов С.А. Высокоскоростной синтез муллита // Журн. общей химии. 1995. Т. 65, Вып. 2. С. 199 - 204.
6. Смирнова Ж.Н., Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.С. Стабилизация γ -формы оксида алюминия в системе $AlO_{1.5} - SiO_2$ с различным уровнем пространственного сопряжения компонентов // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68, Вып. 12. С.1950 - 1954.
7. Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А., Малыгин А.А. Особенности твердофазной химической реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции // ДАН. 1997. Т. 357, № 2. С. 203-205.

8. Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. 1997. Т. 67, N 12. С.1959-1964.
9. 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, N 8. С.1265-1269.
10. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. / Под ред. Ф.Я. Галахова. Л.: Наука. 1985. С.310-311.
11. Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // Неорган. матер. 2005. Т. 41, N 5. С. 540-547.

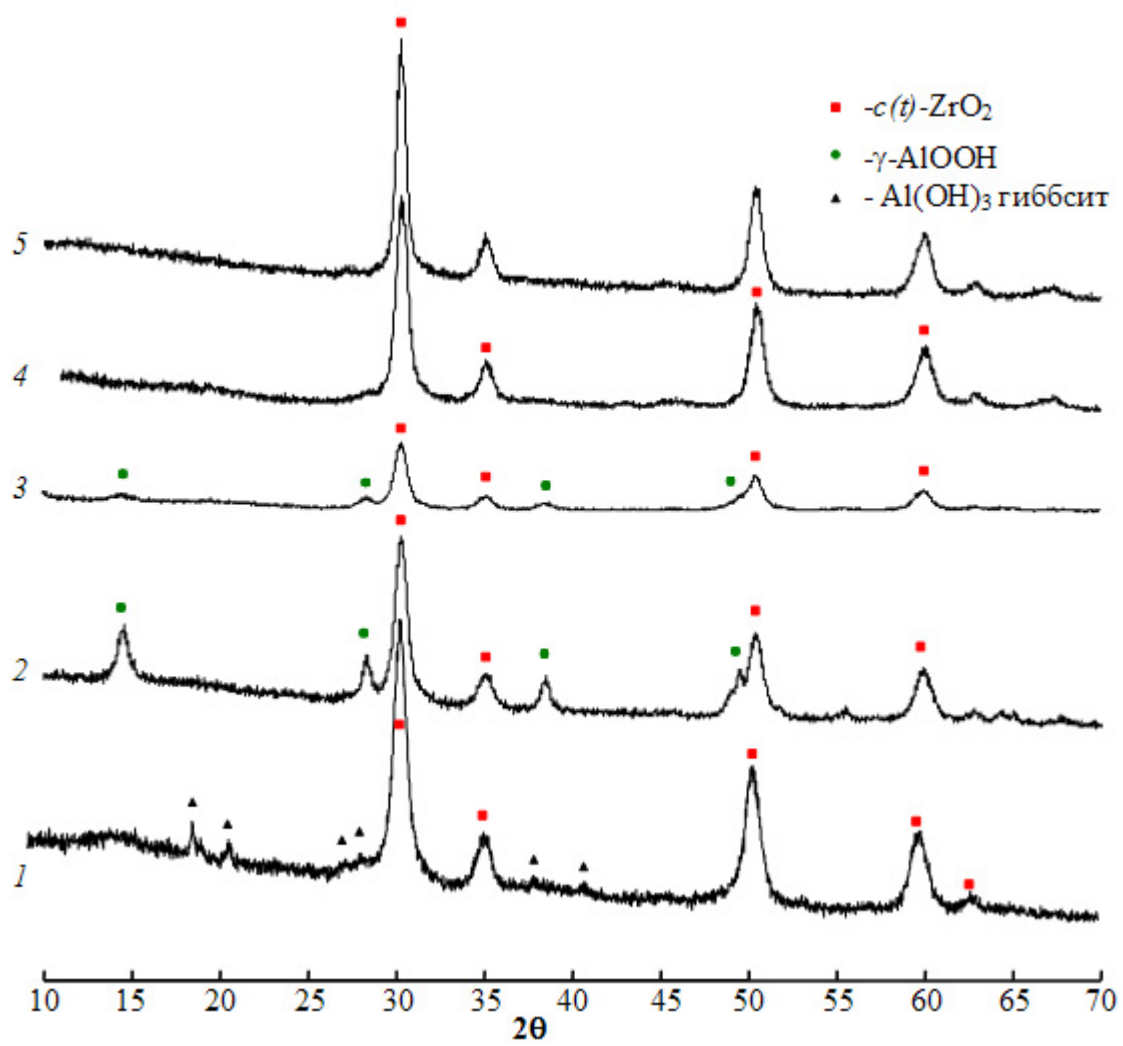


Рис. 1.

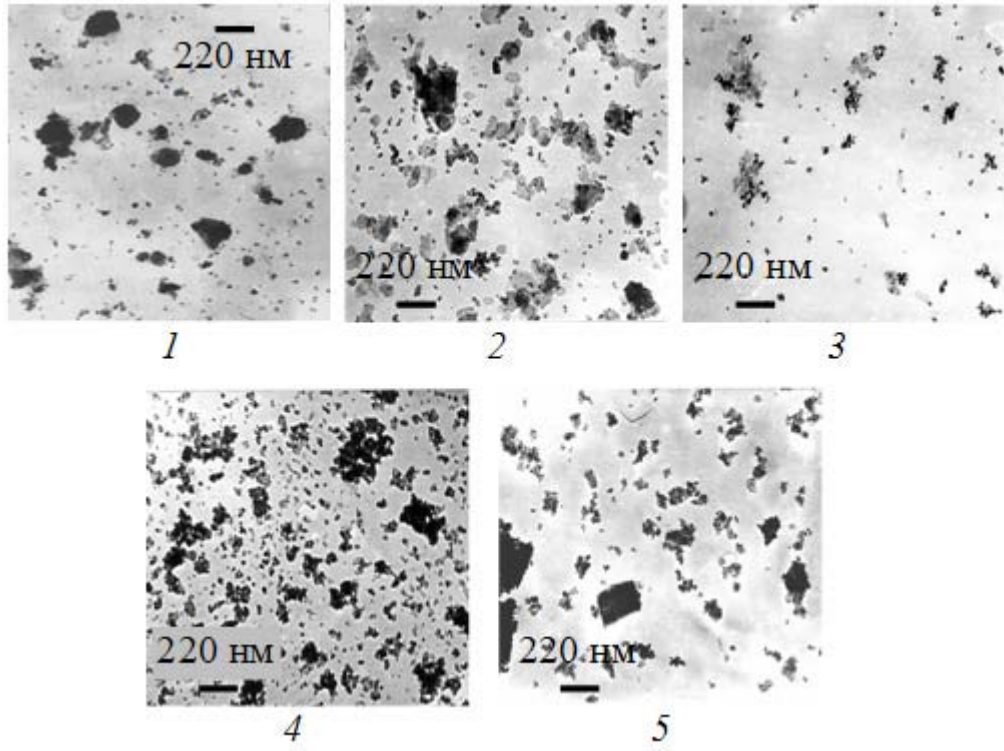


Рис. 2

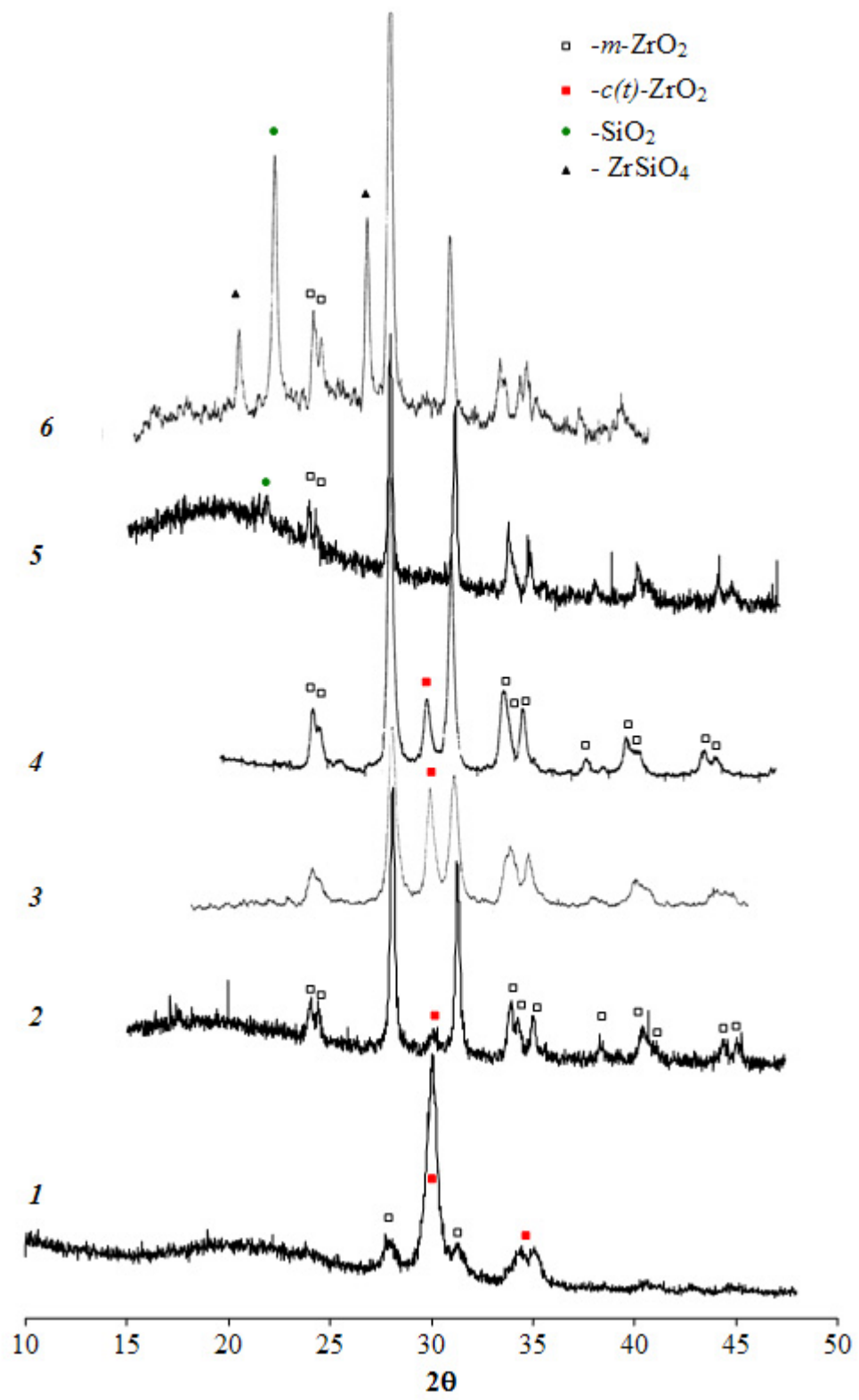


Рис. 3.

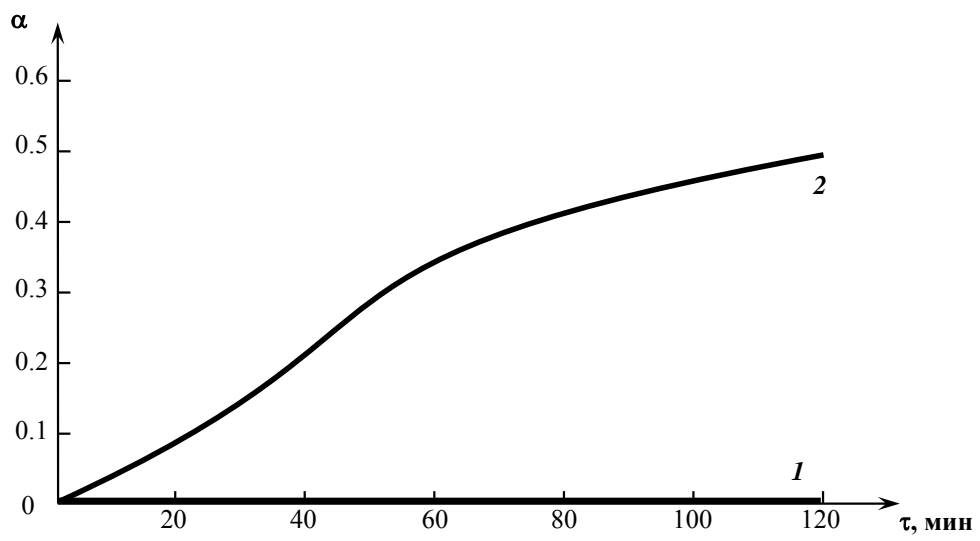


Рис. 4.

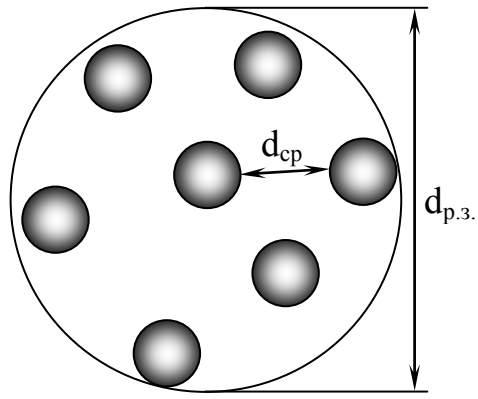


Рис.5

Подписи к рисункам

1. Дифрактограммы образцов системы $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$

Обозначения: исходная композиция – кривая 1; гидротермальная обработка при $350^\circ C$ – кривая 2; гидротермальная обработка при $400^\circ C$ – кривая 3; гидротермальная обработка при $470^\circ C$ – кривая 4; обжиг образца при $1000^\circ C$, полученного гидротермальной обработкой исходной смеси при $400^\circ C$ – кривая 5.

2. Микрофотографии образцов системы $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$

Микрофотографии: исходная композиция –1; гидротермальная обработка при $350^\circ C$ –2; гидротермальная обработка при $400^\circ C$ –3; гидротермальная обработка при $470^\circ C$ –4; обжиг образца при $1000^\circ C$, полученного гидротермальной обработкой исходной смеси при $400^\circ C$ –5.

3. Дифрактограммы образцов системы ZrO_2-SiO_2

Обозначения: исходная смесь нанокристаллов ZrO_2 и SiO_2 (А-300) – кривая 1; исходная смесь макрокристаллов ZrO_2 и SiO_2 (А-300) – кривая 2; термообработанная смесь нанокристаллов ZrO_2 и SiO_2 (А-300) при $1300^\circ C$ и продолжительности обжига 30 мин – кривая 3, и 1ч – кривая 4; термообработанная смесь нанокристаллов ZrO_2 и SiO_2 (А-300) при $1500^\circ C$ и продолжительности обжига 1ч – кривая 5; термообработанная смесь макрокристаллов ZrO_2 и SiO_2 (А-300) при $1500^\circ C$ и продолжительности обжига 1ч – кривая 5.

4. Степень превращения при образовании циркона при температуре 1500°C в смеси диоксидов циркония и кремния (А-300), содержащих нанокристаллы ZrO_2 – кривая 1, и макрокристаллы ZrO_2 – кривая 2.
5. Условное изображение гетерогенной системы, содержащей включения частиц второй фазы (темные кружки), равномерно распределенные в первой фазе (белое поле)