

- Material Science". -Katsyveli (Crimea), 1996. -P. 23.
19. *Голдак О.С., Токайчук Я.О., Федорчук А.О., Мокра І.Р.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2004. **44**. -С. 41—43.
 20. *Schwarzenbach D.* LATCON: Refine Lattice Parameters. -Lausanne, Switzerland: University of Lausanne, 1966.
 21. *Boultif A., Louer D.* // J. Appl. Crystallogr. -1991. -**24**. -P. 987—993.
 22. *Kraus W., Nolze G.* PowderCell for Windows. -Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, 1999.
 23. *Parthe E., Gelato L., Chabot B. et al.* TYPIC. Standardized Data and Crystal Chemical Characterization of Inorganic Structure Types. -Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. -**1—4**. -1596 p.
 24. *Villars P., Cenzual K., Daams J.L.C. et al.* Pauling File. Inorganic Materials Database and Design System. Binaries Edition. -Bonn: Crystal Impact (Distributor), 2001.
 25. *Young R.A., Larson A.C., Paiva-Santos C.O.* Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns. -Atlanta (GA): School of Physics. Georgia Institute of Technology, 1998.
 26. *Sheldrick G.M.* SHELX-97 - WinGX Version. Release 97-2. -Gottingen: University of Gottingen, 1997.
 27. *International Tables for Crystallography, Vol. A / Ed. T. Hahn.* -Dordrecht: Kluwer, 2002.

Львівський національний університет ім. Івана Франка
Лабораторія кристалографії, Женевський університет, Швейцарія

Надійшла 25.02.2007

УДК 546.831'643

К.В. Кравчик, А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МЕДИ НА СТЕПЕНЬ СТАБИЛИЗАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРУ СПЕКАНИЯ ZrO_2 и $Ce-ZrO_2$

Методом рентгенофазового анализа исследовано влияние оксида меди на степень стабилизации оксида циркония, стабилизированного церием ($Ce-ZrO_2$). Показано, что введение небольших добавок CuO способствует снижению температуры спекания, а также существенно повышает плотность керамики $t-ZrO_2$.

Материалы на основе тетрагонального диоксида циркония находят широкое применение в качестве конструкционных [1] и функциональных [2—5] материалов. Тетрагональная модификация диоксида циркония может быть стабилизирована при введении небольших количеств оксидов редкоземельных элементов, в частности, 3—6 % мол. Y_2O_3 [6] или 8—12 % мол. CeO_2 [7]. Стабилизированный CeO_2 диоксид циркония ($Ce-ZrO_2$) характеризуется большей устойчивостью структуры во времени и при циклических нагреваниях по сравнению с $Y-ZrO_2$ [8]. Кроме этого, материалы на основе $Ce-ZrO_2$ характеризуются более высокой вязкостью разрушения (>25 МПа \cdot м^{1/2}) и меньшей стоимостью [9]. Поэтому система ZrO_2-CeO_2 изучается в настоящее время как альтернативная системе $ZrO_2-Y_2O_3$.

Однако одним из главных недостатков материалов на основе ZrO_2 , в частности и $Ce-ZrO_2$, является их высокая температура спекания [8, 10]. Поэтому в последнее время ученые активно занимаются поиском новых модифицирующих добавок, которые бы понизили температуру спекания

$Ce-ZrO_2$ -керамики. Так, было найдено [12, 13], что небольшие количества оксида меди снижают температуру спекания с 1600 до 1450 °С и способствуют образованию плотной керамики на основе ZrO_2-CeO_2 с малыми размерами зерен. Однако несмотря на ряд проведенных исследований [12—14], влияние оксида меди на полиморфные превращения при термообработке и спекание керамики на основе системы ZrO_2-CeO_2 исследовано не достаточно.

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является исследование влияния меди на стабилизацию тетрагональной модификации ZrO_2 и температуру спекания керамики на основе ZrO_2-CeO_2 .

Исследовали порошкообразные и керамические образцы, отвечающие составам $(1-x)ZrO_2 \cdot xCuO$ (I), $(1-x)(0.9ZrO_2 \cdot 0.1CeO_2) \cdot xCuO$ (II) ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$). Порошкообразные образцы подвергали термообработке в интервале температур 870—1620 К и охлаждению с печи до комнатной температуры. Контроль и регулирование температуры проводили с помощью

© К.В. Кравчик, А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, 2007

Фазовый состав образцов I и II в зависимости от концентрации оксида меди и температуры прокаливания

T, K	(1-x)ZrO ₂ •xCuO (I)					(0.9ZrO ₂ •0.1CeO ₂)•xCuO (II)						
	x=0	x=0.005	x=0.01	x=0.05	x=0.1	x=0	x=0.0025	x=0.005	x=0.0075	x=0.01	x=0.05	x=0.1
870	C	C+M	C+M	C+M	C+M	T	T	T	T	T	T	T
970	C+M	C+M	C+M	C+M	C+M							
1070	C+M	C+M	M	M	M	T	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M
1470	M	M	M	M	M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M
1570	M	M	M	M	M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M	T+M+	T+M+
											+CuO	+CuO

терморегулятора РИФ-101 с точностью ± 1 °С. В качестве исходных солей использовали 2 М водные растворы ZrOCl₂, Ce(NO₃)₄ и 0.15 М раствор (CH₃COO)₂Cu. Осаждение Zr(OH)₂ и Ce(OH)₄ проводили концентрированным водным раствором аммиака. От маточного раствора осадок отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl⁻ и NO₃⁻. Рассчитанное количество раствора (CH₃COO)₂Cu приливали в отмытый гидроксидный осадок при перемешивании. Гомогенизировали на водяной бане и сушили в сушильном шкафу при 350 К.

Термообработку полученного прекурсора перед стадией прессования проводили при температуре 1120 К/2 ч. При приготовлении пресс-порошка вводили 10 % пятипроцентного раствора поливинилового спирта (ПВС). Прессовали таблетки диаметром 15 мм и высотой 5 мм на гидравлическом прессе при давлении 200 МПа. Спрессованные образцы спекали при температуре 1670 К на протяжении 2 ч.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 (CuK_α-излучение, 40 кВ, 20 мА). Дифрактограммы получали в интервале углов 2θ = 10—150° в дискретном режиме с интервалом Δ2θ = 0.02° и экспозиции в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO₂ (стандарт 2θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al₂O₃ [15]. Для рентгенофазового анализа использовали базу данных JCPDS. Количественное содержание полиморфных модификаций ZrO₂ определяли в соответствии с уравнениями, приведенными в работах [16, 17].

Рентгенографические исследования оксидов I показали, что образцы, не содержащие меди (x=0), после прокаливания при температуре 770 К характеризуются однофазной структурой флюорита (C_m=0). Медьсодержащие образцы при этих же условиях термообработки содержат ≈80 %, а при температу-

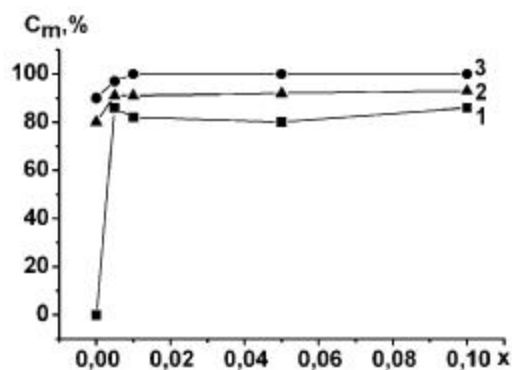


Рис. 1. Концентрационная зависимость количества моноклинной модификации ZrO₂ (C_m) образцов (1-x)·ZrO₂•xCuO от температуры прокаливания (T): 1 — 770; 2 — 970; 3 — 1070 К.

ре 1070 К — уже 100 % m-фазы (см. таблица, рис. 1). Полученные результаты указывают на то, что оксид меди не является стабилизатором c- и t-модификаций ZrO₂. Однако авторы [19], проводившие исследования систем CuO—ZrO₂ и CuO—Y₂O₃—ZrO₂, полученных прокаливанием золь-гель осадков при температурах 770—870 К, считают, что CuO стабилизирует c-ZrO₂. Как известно, для этих температур характерно сохранение метастабильных форм за счет поверхностной энергии [20—22]. Последняя определяется дисперсностью диоксида циркония, влиянием примесей, дефектностью, упругими напряжениями в кристаллической решетке. Поэтому практически в каждом эксперименте получается свой критический размер кристаллитов, при котором происходят превращения c-ZrO₂ → m-ZrO₂ или t-ZrO₂ → m-ZrO₂ [20]. Очевидно, при условиях синтеза и термообработки образцов, применяемых в работе [19], оксид меди способствует увеличению удельной поверхности диоксида циркония и сохранению метастабильных форм диоксида циркония (c-ZrO₂ и t-ZrO₂).

Рентгенограммы прокаленных образцов (870—1570 К), отвечающих формуле $(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II), показали что во всем исследуемом температурном интервале образуется тетрагональная фаза оксида циркония или смесь тетрагональной и моноклинной фаз (рис. 2). Полиморфный состав образцов I и II в зависимости от количества CuO и температуры прокаливания представлен в таблице. Следует отметить, что свободные фазы оксидов меди на дифрактограммах прокаленных ($T=870\text{—}1570\text{ К}$) образцов I—II в исследуемых интервалах $0\text{—}0.1$ мы наблюдали только для образца II ($x=0.05\text{—}0.1$) при $T=1570\text{ К}$ (рис. 3). Концентрационные зависимости моноклинной фазы (рис. 4) для образцов II указывают на то, что в процессе термообработки происходят сложные физико-химические процессы. Метастабильная t -фаза сохраняется для всех составов при $T=870\text{ К}$. При последующем нагревании появляется фаза $m\text{-ZrO}_2$, содержание которой начинает медленно

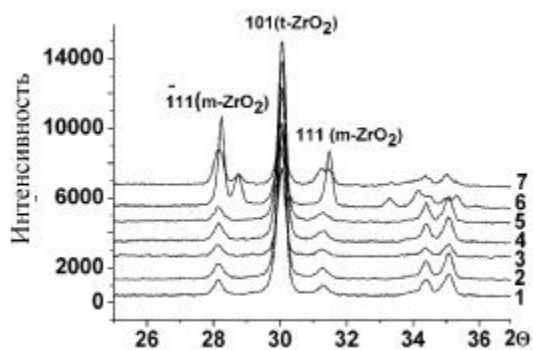


Рис. 2. Рентгенограммы прокаленных при 1570 К образцов $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) с разным содержанием CuO; $x = 0$ (1); 0.0025 (2); 0.005 (3); 0.0075 (4); 0.01 (5); 0.05 (6); 0.1 (7).

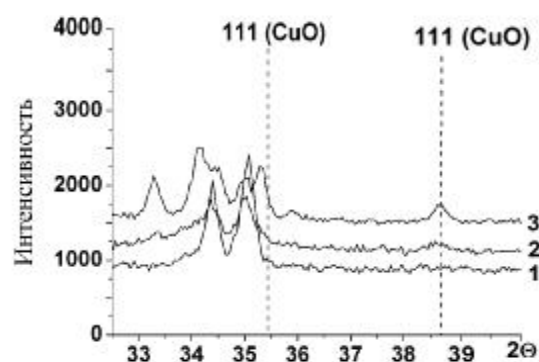


Рис. 3. Рентгенограммы прокаленных при 1570 К образцов $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) с разным содержанием CuO; $x = 0.01$ (1); 0.05 (2); 0.1 (3).

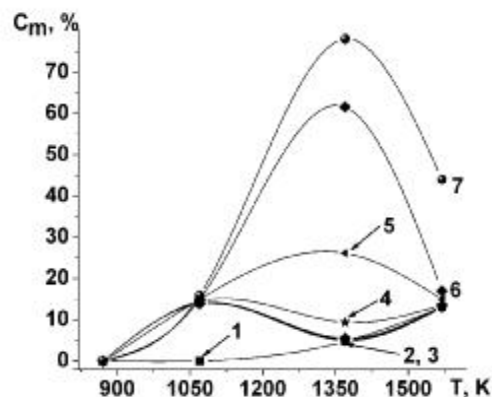


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации моноклинной модификации ZrO_2 (C_m) образцов $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) от содержания CuO; $x = 0$ (1); 0.0025 (2); 0.005 (3); 0.0075 (4); 0.01 (5); 0.05 (6); 0.1 (7).

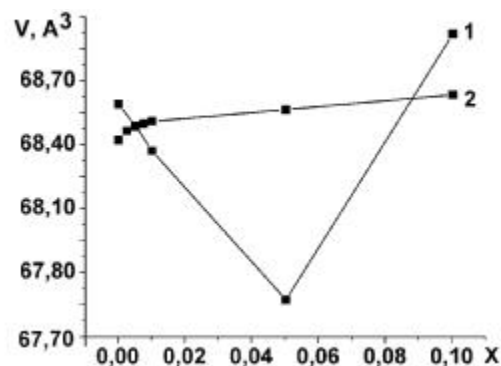


Рис. 5. Концентрационная зависимость объема кристаллической решетки (V) образцов состава $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) от температуры прокаливания (T): 1 — 1370; 2 — 1570 К.

увеличиваться и достигает практически одинаковой концентрации $\approx 15\%$ мол. при $T=1070\text{ К}$ для всех составов, за исключением базового состава, где реализуется полная стабилизация ZrO_2 ($C_m = 0$). При дальнейшем повышении температуры в интервале $1070\text{—}1570\text{ К}$ зависимость $C_m\text{—}x$ проходит через минимум для составов с $x=0\text{—}0.01$ и максимум — для составов с $x=0.01\text{—}0.1$.

Объемы кристаллической решетки $t\text{-ZrO}_2$ (V) образцов II, прокаленных при 1370 и 1570 К, в зависимости от x изменяются согласно правилу Vegarda. Причем при 1370 К происходит уменьшение ($x=0\text{—}0.05$) и увеличение ($x=0.05\text{—}0.1$), а при 1570 К — только увеличение объема кристаллической решетки (рис. 5). Изменение наклона зависимости $V\text{—}x$ для образцов, прокаленных при температуре 1370 К, указывает на различие механизмов образования твердых растворов. В этих интер-

валах составов серии II образуются твердые растворы замещения ($x=0-0.05$ (1370 К) и $x=0-0.1$ (1570 К)), а также замещения с внедрением ($x=0.05-0.1$ (1370 К)) [23]. В работах [14, 24] было показано, что CuO неустойчив и при термообработке в интервале температур 1290—1320 К начинает разлагаться на Cu₂O и O₂. Уменьшение V в интервале $x=0-0.05$ при 1370 К связано с замещением ионов Zr⁴⁺ ($r_{\text{к.ч.8}} \text{ Zr}^{4+} = 0.84 \text{ \AA}$) и Ce³⁺ ($r_{\text{к.ч.8}} \text{ Ce}^{3+} = 1.143 \text{ \AA}$) [25] в структуре базового состава $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2$ ($r = 0.870 \text{ \AA}$) на ионы Cu²⁺ меньшего размера ($r_{\text{к.ч.6}} \text{ Cu}^{2+} = 0.73 \text{ \AA}$) [25], а увеличение ($x=0-0.1$ (1570 К)) — с преобладанием в кристаллической решетке Ce-ZrO₂ ионов Cu⁺ большего размера по сравнению с размерами Cu²⁺ ($r_{\text{к.ч.6}} \text{ Cu}^{2+} = 0.86 \text{ \AA}$) [25]. При $T=1370 \text{ К}$, очевидно, только малая часть двухвалентной меди переходит в одновалентную. Вероятно, что количество ионов Cu⁺ увеличивается с увеличением количества меди (x) и температуры прокаливания образцов II до 1570 К. Возможно, поэтому изменяется наклон зависимости $V-x$ для образцов, прокаленных при 1370 К в интервале $x \geq 0.05$ и при 1570 К — во всем интервале концентраций x . Увеличение объема кристаллической решетки при 1370 К в интервале составов ($x=0.05-0.1$), возможно, связано также с тем, что в составах, обогащенных оксидом меди, может происходить катионное замещение с внедрением ионов Cu²⁺(Cu⁺) [23]. Введение добавок CuO способствует снижению температуры спекания до 1670 К, что на 100 °С ниже температуры спекания Ce-ZrO₂, не содержащих CuO [12].

Результаты изменения плотности образцов II от состава ($x=0-0.1$) после спекания при 1670 К представлены на рис. 6. Видно, что зависимость плотности образцов II от их состава проходит через максимум для составов, где $x=0.075-0.01$. Известно, что незначительные добавки оксида меди (~0.3 % мол.) способствуют спеканию стабилизированного оксида циркония за счет образования жидкой фазы (плавление Cu₂O) [12, 13]. Согласно нашим результатам, увеличение плотности образцов II происходит для составов до 1 % мол. CuO ($x \leq 0.01$). Уменьшение плотности керамических образцов для составов с $x > 0.01$ (1570 К) (см. рис. 5) можно объяснить тем, что при больших концентрациях оксида меди процесс кипения жидкой фазы Cu₂O происходит интенсивнее, что вызывает разрыхление керамики. Кроме этого, возможно, при образовании твердых растворов внедрения, внедренные ионы Cu²⁺ и особенно Cu⁺, занимающие свободные междоузлия, создают напряжения в кристаллической решетке ZrO₂, что

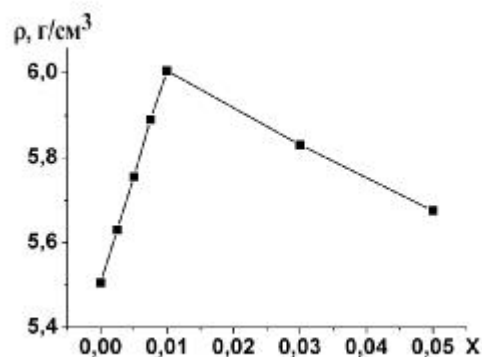


Рис. 6. Зависимость плотности спеченных при 1670 К образцов состава $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II) от содержания CuO.

вызывает уменьшение спекаемости керамики.

Таким образом, исследовано влияние оксида меди на полиморфные превращения в системах $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{CuO}$ (I) и системах $(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$ (II). Показано, что в процессе термообработки возможно образование двух типов твердых растворов — замещения и замещения с внедрением ионов Cu²⁺(Cu⁺). Показано, что введение добавок CuO способствует снижению температуры спекания до 1670 К, что на 100 °С ниже температуры спекания Ce-ZrO₂, не содержащих CuO. Установлено, что оксид меди в количестве до 1 % мол. существенно повышает плотность керамики на основе ZrO₂.

Результаты данного исследования могут быть полезны при выборе оптимальных условий (количества CuO и температурного режима) спекания ZrO₂-керамики.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенофазового аналізу досліджено вплив оксиду міді на ступінь стабілізації оксиду цирконію, стабілізованого церієм (Ce-ZrO₂). Показано, що введення невеликих домішок CuO сприяє зниженню температури спікання, а також суттєво підвищує щільність кераміки $t\text{-ZrO}_2$.

SUMMARY. The effect of copper oxide on the stabilization degree of cerium-stabilized zirconium dioxide (Ce-ZrO₂) has been investigated using X-ray powder diffraction. It has been shown that doping of small additives of copper oxide promotes decrease of sintering temperature and also significantly increases the density of ceramics $t\text{-ZrO}_2$.

1. Clough D.J. // J. Amer. Ceram. Soc. -1983. -9, № 9-10. -P. 1244.
2. Chioldelli G., Flor G., Scagliotti M. // Solid State Ionic. -1996. -91. -P. 109.
3. Lee, J. H., Kim, J., Kim, S.W. et al. // Ibid. -2004. -166. -P. 45.

4. Kawamura K., Watanabe K., Hiramatsu T. et al. // Ibid. -2001. -**144**. -P. 11.
5. Naito H., Sakai N., Otake T. et al. // Ibid. -2000. -**135**. -P. 669—673.
6. Ruiz L., Readey M.J. // J. Amer. Ceram. Soc. -1996. -**79**, № 9. -P. 2331—2340.
7. Wang J., Zheng X.H., Stevens R. // J. Mater. Sci. -1992. -**27**, № 19. -P. 5348—5356.
8. Duh J.G., Lee M.Y. // Ibid. -1989. -**24**. -P. 4467—4474.
9. Андриевская Е.Р., Герасимюк Г.И., Корниенко О.А. и др. // Порошк. металлургия. -2006. -№ 9/10. -С. 54—63.
10. Zhu H.Y. // J. Mater. Sci. -1994. -**29**. -P. 4351—4356.
11. Duh J.G., Dai H.T. // J. Amer. Ceram. Soc. -1988. -**71**, № 10. -P. 813—819.
12. Foschini C.R., Souza D.P., Filho P.I., Varela J.A. // J. Eur. Ceram. Soc. -2001. -**21**. -P. 1143—1150.
13. Maschio S., Sbaizero O., Mariani S., Bischoff E. // J. Mater. Sci. -1992. -**27**. -P. 2734—2738.
14. Seidensticker J.R., Mayo M.J. // J. Amer. Ceram. Soc. -1996. -**79**, № 9. -P. 401—406.
15. Certificate of Analysis: Standard Ref. Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
16. Чусовитина Т.В., Торопов Ю.С., Третникова М.Г. // Огнеупоры. -1991. -№ 6. -С. 14—16.
17. Белоус А.Г., Пашикова Е.В., Макаренко А.Н. и др. // Неорган. материалы. -2001. -**37**, № 3. -С. 314—319.
18. Накамото Н. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1966.
19. Dongare M.K., Dongare A.M., Tare V.B., Kemnitz E. // Solid State Ionics. -2002. -**152-153**. -P. 455—462.
20. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. -М.: Наука, 1987.
21. Krauth A., Meyer H. // Ber. Dt. Keram. Ges. -1965. -**42**, № 3. -S. 61—72.
22. Garvie R.C. // J. Phys Chem. -1965. -**69**, № 4. -P. 1238—1243.
23. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. -1988. -М.: Мир. -Т. 1.
24. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969.
25. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Cryst. -1969. -**25**. -P. 925—946.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 23.02.2007

УДК 546.289'57+546.289'623+546.289'59+546.28'57

А.В. Самсонников, В.П. Казимиров, А.С. Роик, В.Э. Сокольский

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ МОДЕЛЕЙ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ (Na, K, Al), ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И ОБРАТНОГО МОНТЕ-КАРЛО

С использованием методов молекулярной динамики (МД), обратного Монте Карло (RMC) и данных рентгенодифракционного эксперимента получены структурные модели для жидких Na, K и Al. Потенциал межчастичного взаимодействия рассчитан по методу псевдопотенциала с учетом обменно-корреляционных взаимодействий в электронном газе. Для всех металлов рассчитанные из полученных моделей кривые парного распределения атомов согласуются с экспериментальными. Установлено, что для жидких Na и K значения коэффициента сферичности, его среднеквадратичного отклонения и топологических индексов полиэдров Вороного (n_4, n_5, n_6) для моделей, полученных указанными методами и характеризующих локальную структуру атомов в расплаве, согласуются между собой с незначительными отклонениями в ту или иную сторону. Детальный анализ количества и типов политетраэдрических кластеров показывает, что RMC-модели дают более разупорядоченную картину распределения атомов, чем МД-модели.

Дифракционный эксперимент является единственным и надежным методом получения информации о структуре вещества в конденсированном состоянии. Однако в случае неупорядоченных систем есть определенные сложности, обусловленные как характером полученной дифракционной картины, так и методикой интерпретации полученной информации с использованием кривых стру-

ктурного фактора (СФ) и радиального распределения атомов. Действительно, указанные кривые являются достаточно размытыми и, как следствие, слабо информативными, хотя они и являются единственным источником информации о структуре исследуемого объекта. Таким образом, повышения эффективности дифракционного метода применительно к неупорядоченным системам сводится, при

© А.В. Самсонников, В.П. Казимиров, А.С. Роик, В.Э. Сокольский, 2007