

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТРЕХМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 666.3-121, 546.831:532.135

**И.А. Ящишин, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко,
Г.К. Волкова, И.К. Носолев**

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 72, Украина, 83114

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ

Ключевые слова: диоксид циркония, легирование хромом, нанопорошки, кристаллизация, состав гидроксида, pH осаждения

Исследовано влияние легирования хромом на процессы разложения гидроксида циркония и кристаллизацию диоксида циркония. Установлено, что в области температуры кристаллизации температурные зависимости площади удельной поверхности наночастиц и коэффициента относительного удлинения компактов изменяются скачкообразно, а на кривой размера частиц наблюдается излом, что связано с процессом ориентированной коллективной кристаллизации наночастиц. При изотермической выдержке ниже температуры кристаллизации данный процесс превалирует над влиянием легирующих добавок, а выше этой температуры – наоборот.

Введение

Среди большого количества добавок, используемых для легирования диоксида циркония, хром является одним из наименее изученных. Причина слабого интереса к легированию диоксида циркония хромом – высокая скорость его испарения при спекании керамики [1], при этом в ряде работ показано улучшение комплекса физико-механических свойств и ионной проводимости керамики на основе диоксида циркония [2–5]. Кроме того, в наших предыдущих исследованиях [6] был обнаружен ряд интересных особенностей легирования хромом: увеличение температуры кристаллизации, уменьшение размера частиц нанопорошков, а также изменение электронной структуры диоксида циркония.

Компьютерное моделирование, проведенное в работе [7], показало, что сдвиг температуры кристаллизации и уменьшение размера

© И.А. ЯЩИШИН,
Т.Е. КОНСТАНТИНОВА,
И.А. ДАНИЛЕНКО, Г.К. ВОЛКОВА,
И.К. НОСОЛЕВ, 2011

частиц обусловлены увеличением энергии связи ОН-групп с пластиной диоксида циркония в присутствии катиона хрома. Последующие работы с использованием более широкого диапазона концентраций [8–11] обнаружили дополнительный ряд особенностей легирования диоксида циркония хромом.

Были обнаружены обогащение приповерхностного слоя наночастиц хромом и иттрием [10], а также немонотонная зависимость размера наночастиц от концентрации хрома и перераспределение зарядовых состояний поверхностных состояний катионов [11] наряду с изменением структуры гидратной оболочки [9]. Кроме того, изготовление керамики на основе исследованных нанопорошков приводит к образованию композитной керамики и улучшению физико-механических свойств [12].

Указанные особенности структуры наночастиц наблюдаются в диапазоне температур прокаливания, при которых катионная диффузия заведомо не реализуется из-за высокого значения энергии активации [13]. Следовательно, перераспределение легирующих добавок между поверхностью и объемом наночастиц произошло либо на стадии осаждения, либо в процессе кристаллизации диоксида циркония.

Для выяснения причин возникновения описанной структуры наночастиц в данной работе представлены результаты исследования влияния легирования хромом на кристаллизацию диоксида циркония и изменение структурных параметров наночастиц в процессе их кристаллизации, а также влияние режима термообработки на размер наночастиц и их кристаллизацию. В качестве исследуемой системы выбрана тетрагональная модификация диоксида циркония, стабилизированная 3 мол.% оксида иттрия и дополнительно легированная оксидом хрома в количестве 0,3–3 мол.%.

Экспериментальная часть

Нанопорошки диоксида циркония были приготовлены с использованием «обратного» метода совместного осаждения. Смешанные водные растворы особо чистых солей $ZrO(NO_3)_2$,

$Y(NO_3)_3$ и $Cr(NO_3)_3$, взятые в стехиометрическом соотношении, использовали в качестве исходных материалов, рН осаждения был равен 10, осаждение проводили при комнатной температуре. Далее осадок тщательно промывали до удаления ионов NO_3^- и высушивали в СВЧ-печи до прекращения потери массы. Перед проведением измерений выполняли термообработку гидроксидов при 120 °С в течение 30 мин. Химический состав приготовленных образцов следующий: $(0,97-y) ZrO_2 + 3 \text{ мол.} \% Y_2O_3 + y Cr_2O_3$ ($y = 0; 0,3; 0,75; 1,5; 2,9 \text{ мол.} \%$), образцы обозначены как $ZxYuCr$, где цифра перед Y и Cr указывает на содержание их оксидов в мол.%.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нанопорошков определяли при помощи рентгенографического метода на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении с возможностью оцифровки данных. Величину ОКР рассчитывали по формуле Шеррера [14]. Степень кристалличности нанопорошков измеряли путем сравнения площадей под пиком (111) тетрагональной фазы исследуемого и эталонного образцов. В качестве эталона использовали полностью закристаллизованный при температуре 1000 °С нанопорошок того же состава. Фазовый состав нанопорошков оценивали по методике, описанной в работе [15].

Термический анализ нанопорошков выполняли на совмещенном ДСК/ТГ-анализаторе «Linesis STA PT 1600», скорость нагрева составляла 5 °/мин. Для измерения коэффициента относительного удлинения прессовок из гидроксидов при помощи одноосного прессования были приготовлены образцы диаметром 8 мм и длиной 25 мм (давление компактирования 50 МПа). Измерение коэффициента относительного удлинения производили на dilatометре «Netzsh DIL-402 PC» в интервале 20–1000 °С со скоростью нагрева 5 °/мин. Площадь удельной поверхности измеряли четырехточечным методом БЭТ [16] на приборе «Sorbi-2», в качестве транспортного газа использовали азот, в качестве газа-адсорбата – гелий. Температурные зависимости размера ОКР, степени кристалличности и площади удельной поверхности

измеряли после термобработки гидроксидов, которая заключалась в нагреве до указанных температур со скоростью 5 °/мин в муфельной печи и последующем охлаждении с той же скоростью.

Для оценки состава гидроксида на основе зависимостей ТГ/ДСК было сделано предположение, что процессы дегидратации и дегидроксиляции протекают последовательно. Для дегидратации из данных ДСК рассчитывали количество молей испаренной из гидроксидов воды, которое сравнивали с потерей массы. Потеря массы после завершения дегидратации относилась к процессу дегидроксиляции, на основе чего рассчитывали количество молей ОН-групп, удаленных из гидроксида.

Результаты и их обсуждение

Анализ хромсодержащих гидроксидов циркония при помощи метода ДСК выявляет наличие двух экзотермических и одного эндотермического пика (рис. 1а). Эндотермический пик связан с процессом дегидратации и для всех образцов завершается при температуре ~220 °С. Дополнительный экзотермический пик на кривых ДСК появляется в области температуры 325 °С. В работах [17–19] для систем $ZrO_2-Mn_2O_3$, ZrO_2-GeO и ZrO_2-SiO_2 появление данного максимума связывают с разложением компонент гидроксида. Отличительной особенностью этого пика является то, что температура его проявления не зависит от концентрации хрома. При этом результаты инфракрасного и

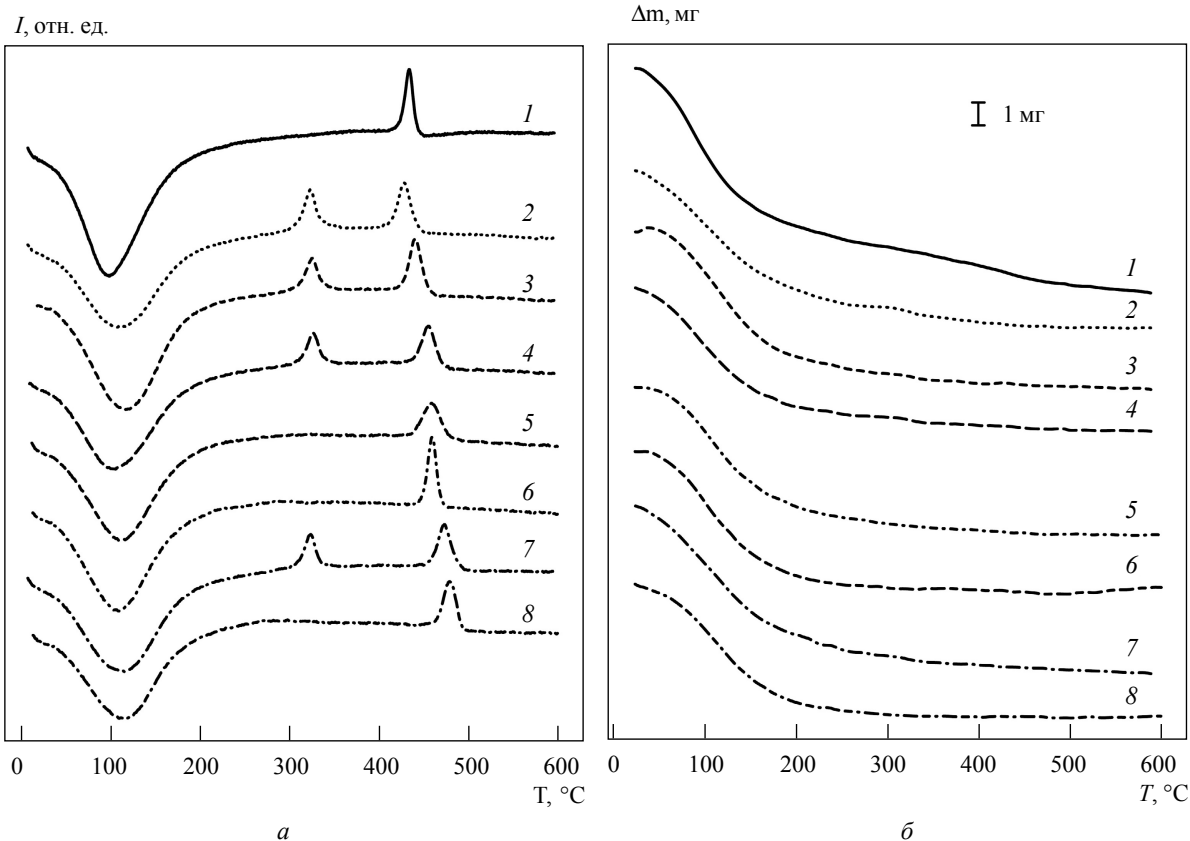


Рис 1. Зависимости ДСК- (а) и ТГ-анализа (б) гидроксидов циркония: 1 – Z3Y, 2 – Z3Y0,3Cr, 3 – Z3Y0,75Cr, 4 – Z3Y1,5Cr, 5 – Z3Y1,5Cr (pH=9), 6 – Z3Y1,5Cr (pH=8), 7 – Z3Y3Cr, 8 – Z3Cr

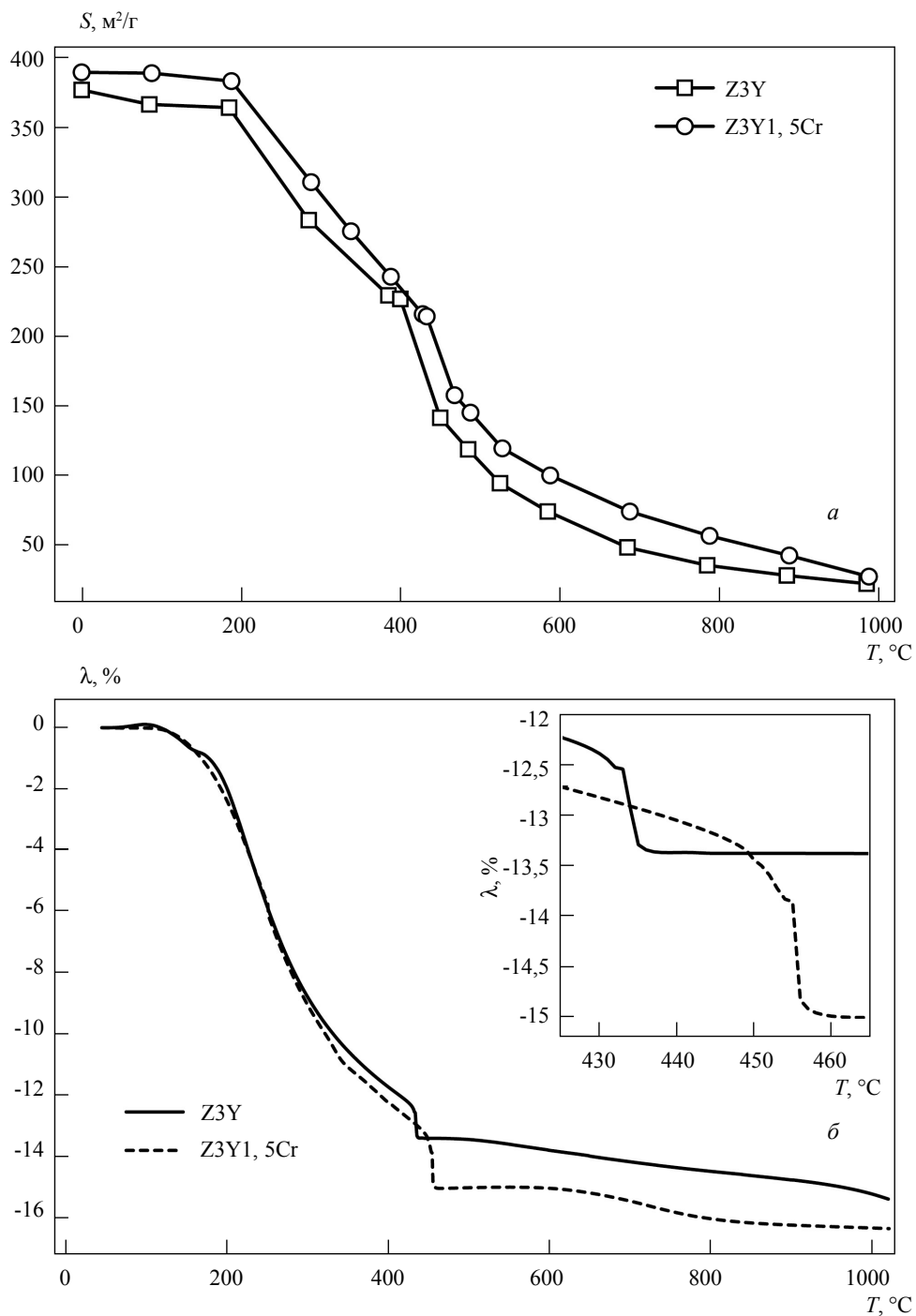


Рис 2. Зависимость площади удельной поверхности (а) и коэффициента относительного удлинения (б) композитов от температуры

рентгеноструктурного анализа не говорят о присутствии каких-либо соединений хрома, о которых может свидетельствовать указанный экзотермический эффект.

Для выяснения природы данного пика были синтезированы образцы при пониженных значениях pH (8, 9) и отдельно образец, содержащий только 3 мол.% Cr_2O_3 (pH = 10). Результаты ДСК-анализа этих гидроксидов показывают, что дополнительный пик появляется при выполнении двух условий:

1) присутствия солей иттрия и хрома в исходном растворе;

2) высокого значения pH осаждения (рис. 1а, кривые 5, 6, 8).

Полученные результаты позволяют предположить, что появление этого пика связано с релаксацией макронапряжений в гидроксиде, возникающих на этапе осаждения, из-за более высокой степени агрегации частиц вследствие комбинации указанных параметров [20].

Экзотермический пик, связанный с кристаллизацией диоксида циркония, наблюдается в области температур 430–480 °С, при этом температура кристаллизации растет линейно с увеличением количества хрома, за исключением образца с концентрацией 0,3 мол.% Cr_2O_3 . Предыдущие работы по исследованию этой системы [9, 10] также показали, что эта концентрация является особенной: в связи с ней наблюдаются значительный рост размера частиц и обогащение поверхности наночастиц иттрием и хромом. Такое поведение гидроксидной системы может быть связано с неомогенным распределением легирующих добавок на этапе синтеза наночастиц.

Температурные зависимости площади удельной поверхности и коэффициента относительно удлинения прессовок из гидроксидов выявляют скачкообразное поведение их в окрестности температуры кристаллизации (рис. 2а, б). Вместе с тем при этой температуре наблюдается излом на кривой зависимости размера ОКР от температуры и значительное изменение степени кристалличности примерно с 10 до 80% (рис. 3а, б). Следует также отметить, что температурные зависимости указанных параметров

для хромсодержащего образца смещаются в сторону более высоких температур, что согласуется с данными, полученными в работе [7].

Скачкообразное поведение исследованных параметров нанопорошков в окрестности температуры кристаллизации согласуется с ранее полученными результатами относительно коллективной кристаллизации частиц [21]. Изменение режима термообработки с непрерывного нагрева на нагрев с изотермической выдержкой приводит к значительному изменению ширины пика экзотермического эффекта и его энтальпии (рис. 4). Это свидетельствует о том, что при изотермической выдержке в процессе коллективной кристаллизации принимает участие большее количество частиц, нежели в слу-

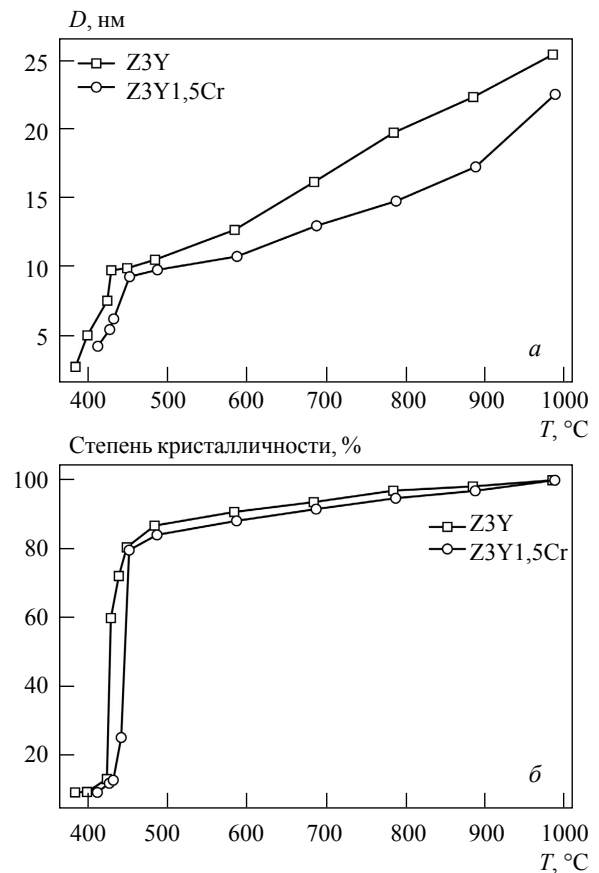


Рис. 3. Зависимость размера областей когерентного рассеяния нанопорошков (а) и степени кристалличности (б) от температуры прокаливания

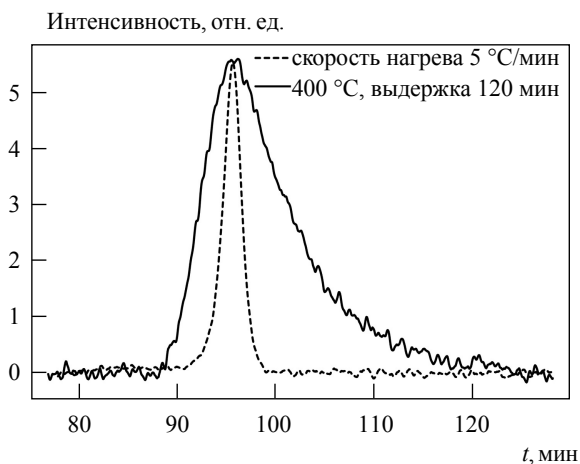


Рис. 4. Зависимость ширины экзотермического пика кристаллизации нанопорошков диоксида циркония от условий термообработки

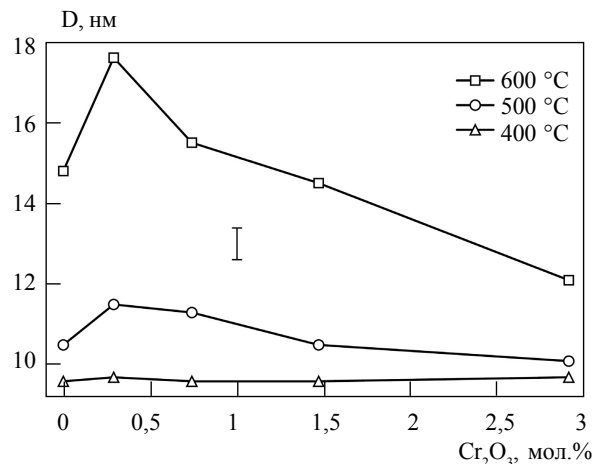


Рис. 5. Зависимость размера областей когерентного рассеяния от концентрации оксида хрома при различных температурах прокаливания

Таблица. Состав гидроксидов, рассчитанный на основе данных ТГ/ДСК для формулы $ZrO_{(4-x)/2}(OH)_{2x} \cdot nH_2O$, и соотношение O:OH

Обозначение	pH	Состав	O:OH
Z3Y	10	$ZrO_{0,98}(OH)_{2,04} \cdot 2,47H_2O$	0,5:1
Z3Y0,3Cr	10	$ZrO_{1,37}(OH)_{1,26} \cdot 1,83H_2O$	1,08:1
Z3Y0,75Cr	10	$ZrO_{1,61}(OH)_{0,68} \cdot 1,75H_2O$	2,36:1
Z3Y1,5Cr	8	$ZrO_{1,6}(OH)_{0,8} \cdot 1,93H_2O$	2:1
Z3Y1,5Cr	9	$ZrO_{1,57}(OH)_{0,86} \cdot 1,88H_2O$	1,82:1
Z3Y1,5Cr	10	$ZrO_{1,53}(OH)_{0,95} \cdot 1,79H_2O$	1,6:1
Z3Y3Cr	10	$ZrO_{1,42}(OH)_{1,16} \cdot 2,03H_2O$	1,22:1
Z3Cr	10	$ZrO_{1,67}(OH)_{0,67} \cdot 2,00H_2O$	2,5:1

чае непрерывного нагрева, т. е. процесс кристаллизации происходит в более равновесных условиях.

В работе [12] показано, что для исследуемой системы величина ОКР нанопорошков от концентрации хрома при температуре прокаливания 400 °C и изотермической выдержке 2 ч практически не изменяется, а влияние легирования хромом на этот параметр наблюдается при более высоких температурах (рис. 5). Такое поведение может быть объяснено тем, что при температурах изотермической выдержки, не превышающих значения температуры кристаллизации, рост частиц контролируется процессом коллективной кристаллизации и в меньшей степени зависит от влияния легирующих добавок. При температурах изотермической выдержки,

превышающих температуру кристаллизации, процесс коллективной кристаллизации оказывает на рост частиц меньшее влияние, чем присутствие легирующих добавок, что достаточно хорошо отражено на кривой зависимости размера ОКР при непрерывном нагреве (рис. 3а).

Расчет состава гидроксида на основе данных ТГ- и ДСК-анализа показывает, что в зависимости от соотношения солей иттрия и хрома в исходном маточном растворе изменяется соотношение OH-групп и ионов кислорода, приходящихся на один атом циркония (см. таблицу). Варьирование значения pH осаждения также приводит к изменению состава гидроксида. Как видно из таблицы, для гидроксида, содержащего 0,3 мол.% Cr_2O_3 , соотношение ионов кислорода и OH-групп,

приходящихся на один атом циркония, приближается к единице. По всей вероятности, именно с этим связано уменьшение температуры кристаллизации данного образца и, как следствие, увеличение размеров наночастиц, отмеченное в работе [10].

В работе [22] описано значительное влияние добавок на диаграмму растворимости гидроксида хрома, которое заключается в существенном смещении значения рН, соответствующего минимальной растворимости гидроксида хрома. Вероятно, описанное в данной работе изменение состава гидроксида, а также наблюдаемые немонотонные зависимости размера наночастиц и температуры кристаллизации и перераспределение легирующих добавок обусловлены влиянием иттрия на диаграмму растворимости гидроксида хрома, что приводит к различному поведению гидроксидов в зависимости от количества хрома.

Выводы

Таким образом, обнаруженное ранее перераспределение легирующих элементов между поверхностью и объемом наночастиц, немонотонные зависимости размера наночастиц и температуры их кристаллизации от концентрации хрома, по всей вероятности, обусловлены смещением диаграммы растворимости гидроксида хрома в присутствии гидроксида иттрия. Различное распределение легирующих добавок в данном случае определяется соотношением концентраций иттрия и хрома.

Влияние режима термообработки выражается в различном поведении нанопорошковой системы при температурах изотермической выдержки выше и ниже температуры кристаллизации. В первом случае влияние коллективной кристаллизации на размер частиц преобладает над влиянием хрома, во втором – наблюдается более значительное влияние хрома на размер частиц по сравнению с эффектом коллективной кристаллизации.

Досліджено вплив легування хромом на процеси розкладання гідроксиду цирконію та кристалізацію діоксиду цир-

конію. Встановлено, що в околі температури кристалізації температурні залежності площі питомої поверхні наночастинок та коефіцієнта відносного подовження компактів змінюються стрибком, а на кривій розміру частинок спостерігається злам, що пов'язано з процесом орієнтованої колективної кристалізації наночастинок. При ізотермічній витримці нижче від температури кристалізації зазначений процес превалує над впливом легувальних добавок, а вище від цієї температури – навпаки.

Ключові слова: діоксид цирконію, легування хромом, нанопорошки, кристалізація, склад гідроксиду, рН осадження

The influence of chromium doping on zirconium hydroxide decomposition and zirconia crystallization are investigated. It is shown that in neighborhood of crystallization temperature specific surface area of nanoparticles and relative shrinkage of compacts rapidly change. This behavior is attributed to the collective oriented crystallization process. It is shown that oriented collective crystallization is the main factor controlling nanopowders properties if the isothermal dwell temperature is lower than crystallization one. When isothermal dwell temperature is higher than crystallization one the influence of doping additives prevails over oriented collective crystallization process.

Key words: zirconium hydroxide, chromium doping, nanopowders, crystallization, hydroxide composition, precipitation pH

1. Ownby P.W., Jungquist G.E. Final sintering of Cr_2O_3 // J. Amer. Cer. Soc. – 1972. – 55, N 9. – P. 433–440.
2. Grain growth of differently doped zirconia / Allemann J.A., Michel B., Märkl H.-B. et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 1995. – 15, N 10. – P. 951–958.
3. Ding Z., Oberacker R., Thümmel F. Cr_2O_3 particulate reinforced Y-TZP ceramics with high fracture toughness and strength // Science and technology of zirconia V., Technomic Pub. Co., 1993 – P. 421–432.
4. Формирование структуры керамики ZrO_2 -3 мол.% Y_2O_3 в процессе спекания и особенности ее разрушения / Константинова Т.Е., Даниленко И.Ф., Горюх А.В. и др. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – 5, № 3. – С. 12–16.
5. Formation, characterization, and hot isostatic pressing of Cr_2O_3 -doped ZrO_2 (0.3 mol% Y_2O_3) prepared by hydrazine method / S. Hirano, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi // J. Amer. Ceram. Soc. – 1996. – 79, N 1. – P. 171–176.
6. TEM, ESR, and XRD studies of thermally induced formation of nanocrystalline zirconia / Konstantinova T., Danilenko I., Dobrikov A. et al. // Proceedings of international conference CIMTEC 2002. – P. 187–192.
7. Свойства нанокристаллического тетрагонального диоксида циркония в системе ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 / Константинова Т.Е., Токий В.В., Даниленко И.А. и др. // Нано-

- системы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – 6, № 4. – С. 1147–1158.
8. *X-ray* photoelectron spectroscopy of ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 compounds / Korduban A.M., Yashchishyn I.A., Konstantinova T.E. et al. // *Functional Materials*. – 2007. – 14, N 4. – P. 454–459.
 9. State peculiarities of hydrate shell on the surface of nanoparticles of ZrO_2 - Y_2O_3 under Cr doping / Yashchishyn I.A., Trachevskiy V.V., Korduban A.M. et al. // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2010. – 11, N 1. – P. 181–184.
 10. Structure and surface characterization of ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 system / Yashchishyn I.A., Korduban A.M., Konstantinova T.E. et al. // *Applied Surface Science*. – 2010. – 256, N 3. – P. 7175–7177.
 11. XPS and ESR spectroscopy of ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3 nanopowders / Yashchishyn I.A., Korduban A.M., Trachevskiy V.V. et al. // *Functional Materials*. – 2010. – 17, N 3. – P. 306–310.
 12. Влияние легирования хромом на структуру и свойства керамики на основе нанопорошков тетрагонального диоксида циркония / Ящишин И.А., Константинова Т.Е., Даниленко И.А. и др. // *Наноструктурное материаловедение*. – 2010. – № 2. – С. 51–57.
 13. *The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends* / Chevalier J., Gremillard L., Virkar A. V. et al. // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2009. – 92, N 9. – P. 1901–1920.
 14. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // *Phys. Rev.* – 1939. – 56, N 10. – P. 978–982.
 15. Chysovitina T.V., Toporov Yu.S., Tretnikova M.G. Properties of ceramics based on zirconia partly stabilized with yttrium concentrate // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 1991. – 32, N 5–6. – P. 277–279.
 16. Brunauer S., Emmet H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1938. – 60, N 2. – P. 309–319.
 17. Keshavaraja A., Jacob N.E., Ramaswamy A.V. Thermal decomposition of co-precipitated oxide hydrates of zirconium and manganese // *Thermochimica Acta*. – 1995. – 254. – P. 267–275.
 18. Frolova E.V., Ivanovskaya M.I. Origin of paramagnetic centres in GeO_2 - ZrO_2 prepared by coprecipitation in aqueous solution // *Solid State Ionics*. – 2004. – 173, N 1–4. – P. 125–130.
 19. A Study of the Crystallization of ZrO_2 in the Sol-Gel System: ZrO_2 + SiO_2 / Aguilar D.H., Torres-Gonzalez L.C., Torres-Martinez L.M. et al. // *J. of Solid State Chem.* – 2000. – 158, N 2. – P. 349–357.
 20. Spontaneous fractal ordering of zirconium oxide nanoparticles during synthesis from solution // Belous A.G., Kravchyk K.V., Pashkova O.V. et al. // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – 30, N 2. – P. 141–145.
 21. The mechanisms of particle formation in Y-doped ZrO_2 / Konstantinova T.E., Ragulya A.V., Doroshkevich A.S. et al. // *Int. J. Nanotechnology*. – 3, N 1. – P. 29–38.
 22. Remoundaki E., Hatzikioseyan A., Tsezos M. A systematic study of chromium solubility in the presence of organic matter: consequences for the treatment of chromium-containing wastewater // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2007. – 82. – P. 802–808.