

PACS: 46.15.Cc, 46.25.Hf, 46.40.Ff, 47.61.-k, 47.57.-J, 47.57.-s

А.С. Дорошкевич, И.А. Даниленко, И.А. Ящишин, Т.Е. Константинова,
В.Л. Безусый, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, Л.Д. Перекрестова,
В.С. Дорошкевич

ВЛИЯНИЕ МАГНИТОИМПУЛЬСНОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ ZrO_2 НА ПРОЦЕССЫ ИХ УПЛОТНЕНИЯ ВГД

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина
E-mail: Tatjana@konstant.fti.ac.donetsk.ua

Статья поступила в редакцию 23 апреля 2008 года

Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), инфракрасной фурье-спектроскопии и методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) исследовано влияние магнитоимпульсной обработки поверхности ($H \approx 10^5$ – 10^6 А/т) наночастиц диоксида циркония на процессы их уплотнения высоким гидростатическим давлением (ВГД). Изучены зависимости величины усадки, адсорбции и степени гидроксидации компактов от частоты следования импульсов магнитного поля (ИМП). Показано, что магнитоимпульсная подготовка поверхности нанопорошков системы $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ изменяет характер процессов структурообразования дисперсной системы в условиях ВГД, причем эффективность магнитоимпульсного воздействия на исследуемый материал определяется параметрами поля и термодинамическими условиями последействия. Предложена вероятностная модель, описывающая экспериментальные результаты.

1. Введение

Наноматериалы на основе диоксида циркония представляют большой интерес для различных областей науки и техники ввиду ряда открывающихся перспектив, обусловленных размерными эффектами [1]. Высоким технологическим потенциалом обладает ZrO_2 -нанокерамика конструкционного и функционального назначения [2]. Однако особые свойства наноразмерных объектов накладывают принципиальные ограничения на процессы консолидации нанопорошков [3]. Требуется новые технологические подходы, учитывающие размерный фактор.

Основным источником технологических проблем при консолидации нанопорошков являются молекулярные силы межчастичного притяжения [4,5], обуславливающие их агрегацию и высокую стойкость к необратимым сдви-

говым деформациям. Значительная величина этих сил обусловлена избытком свободной энергии поверхностного слоя наночастиц [6,7], что также служит причиной их высокой термодинамической нестабильности и особых физико-химических свойств [8].

Вместе с тем термодинамическая нестабильность структурных элементов является главным условием для реализации магнитоиндуцированных эффектов в материале [9–12]. С учетом значительной доли метастабильной поверхностной составляющей в объеме вещества нанодисперсных порошковых систем можно предположить, что внешнее электромагнитное воздействие должно инициировать в них разного рода структурные изменения. Высокий уровень поверхностных напряжений, термическая энергия и значительная концентрация парамагнитных центров определяют в данном случае движущие силы и объекты локализации энергии электромагнитного поля [13]¹.

Таким образом, снижение размеров частиц до нанометрового диапазона, с одной стороны, ограничивает применимость для их уплотнения стандартных методов гидростатического прессования с набором сопутствующих технологических приемов, с другой – открывает перспективы использования для компенсации размерных эффектов тонких воздействий, в частности электромагнитной природы.

В последнее время считаются достоверно установленными достаточно много эффектов влияния слабых ($H \sim 10^5\text{--}10^6$ А/м) ИМП на структурно-чувствительные свойства кристаллов с различными типами межатомной связи. В частности, для кристаллов, имеющих, как и ZrO_2 , ионный тип связи ($NaCl$, LiF и др.), обнаружены вызванные магнитоимпульсной обработкой изменения механических [9,15], электрофизических [10] и других характеристик. Причем величина и характер магнитоиндуцированных эффектов, как правило, определяются термодинамическими условиями последствия, в частности зависят от температуры [16] и давления [10].

Данная работа посвящена исследованию влияния магнитоимпульсной обработки поверхности наночастиц ZrO_2 на процессы их уплотнения ВГД.

Разработка способов управления процессами самоорганизации в ансамблях нанодисперсных частиц и, в частности, методов снижения уровня межчастичного взаимодействия чрезвычайно актуальна и представляет большой научный и прикладной интерес. Это направление открывает перспективы высокотехнологичного получения объемных нанокерамических материалов, изготовления микро- и нанообъектов с наперед заданными свойствами, что может найти применение в современных наукоемких технологиях.

¹ На поверхности наночастиц присутствуют химически активные функциональные элементы сорбированного слоя, которые также чувствительны к электромагнитному излучению [14]. Энергообменные процессы между кристаллической решеткой и сорбированным слоем, вероятно, могут быть рассмотрены как дополнительный канал воздействия ИМП на структуру поверхностного слоя наночастиц.

2. Объекты исследования и экспериментальные методики

В качестве рабочего материала в данной серии экспериментов использовали полностью стабилизированный кубический твердый раствор состава $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ с размером частиц порядка 15 nm (700°C, 2 h). Порошок изготовлен с помощью разработанной в ДонФТИ НАНУ технологии, основанной на применении физических воздействий [17]. Технология позволяет получать порошки, состоящие из практически монодисперсных частиц, ассоциированных в рыхлые агрегаты с низкой прочностью межчастичной связи. Эти агрегаты легко диспергируются механическим способом до гомогенного газодисперсного состояния [18].

Согласно [19] нанопорошки удерживают в поверхностном слое заметные количества молекулярной воды и гидроксогрупп вплоть до температур порядка 800–1000°C. Адсорбированная вода в молекулярной и диссоциированной форме оказывает существенное влияние на стабильность неравновесных фаз в легированных твердых растворах на основе ZrO_2 [19,20], что согласно [21] является также одним из факторов, определяющих интенсивность уплотнения. Выбор стабильного состава и предварительная просушка порошков в течение 1 h при 120°C перед экспериментом позволили минимизировать влияние указанных выше факторов на процессы, инициированные магнитоимпульсной обработкой.

Для исследования влияния ИМП на процессы уплотнения было изготовлено две партии (по 10 единиц) образцов, различающихся способом обработки исходных порошков. Порошок для первой партии образцов (контрольных) после просушки при 120°C в течение 2 h подвергали только горячей дегазации в вакууме, а для второй партии – одновременно с дегазацией обрабатывали ИМП (ОИМП-образцы). Кроме того, для выявления индивидуальных особенностей действия

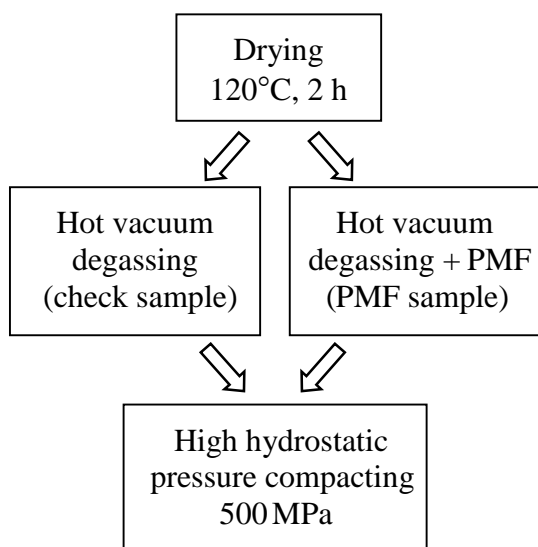


Рис. 1. Последовательность операций при изготовлении объектов исследования

на образцы внешних факторов различной физической природы (температура, вакуум, ИМП) была изготовлена специальная серия объектов с различными комбинациями указанных типов воздействий.

После соответствующей обработки (физической модификации) в кратчайшее время одноосным давлением порядка 60 МПа порошки формовали в таблетки величиной 20 × 2 mm, которые затем уплотняли ВГД (500 МПа) и изучали. Последовательность операций в процессе приготовления объектов исследования показана на рис. 1.

Обработку порошков проводили в устройстве, изготовленном на базе вакуумного поста типа ВУП-2К. Его основой является закрепленный на токонесущих стойках основания вакуумной камеры нагреватель в виде конически навитой высокоомной проволоки сечением 1 мм. Нагреватель симметрично расположен внутри цилиндрического индуктора, подключенного через изолированные вводы к генератору токовых импульсов. Порошок помещается в съемный конический тигель объемом 2 см³, самофиксирующийся в нагревателе под действием силы тяжести.

Горячую вакуумную дегазацию порошков проводили при температуре $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 1 h после достижения в рабочем объеме давления порядка 10^{-3} мм Hg. При такой температуре практически исключалась конденсация паров масла на поверхность наночастиц. Обработку ИМП осуществляли в течение 1 h однополярными асимметричными импульсами напряженностью порядка $5 \cdot 10^5 - 10^6$ А/м, суммарной длительностью ~ 200 мкс и частотой следования в диапазоне 0.5–10 Hz.

В качестве контролируемых параметров, характеризующих состояние дисперсной системы, были выбраны величина удельной поверхности и содержание в объеме образцов диссоциированной воды. Влияние ОИМП на способность системы трансформироваться под давлением оценивали по величине относительной усадки компактов.

Измерение удельной поверхности порошков $S_{\text{ВЕТ}}$ проводили методом БЭТ, в основу которого положено измерение адсорбции-десорбции молекул азота (прибор типа «SORBI-4», погрешность измерений порядка ± 3 м²/г). Степень гидроксилации поверхности наночастиц определяли с погрешностью $\sim 5\%$ полуколичественным анализом нормированных по базовой линии ИК-спектров, полученных на спектрометре с фурье-преобразованием (FTIR) типа «Bruker tensor-27». Структурно-фазовый состав объектов контролировали рентгенодифракционными методами на установке типа ДРОН-3. Морфологические особенности порошков контролировали методом ПЭМ на приборе типа JEM-200A. Термообработку проводили в печах электросопротивления типа «СНОЛ». Усадку измеряли при помощи стандартного микрометра (точность 0.01 мм) по величине изменения размеров компактов до и после ВГД-уплотнения. Все результаты измерений усредняли по серии из 5–10 объектов.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты ПЭМ свидетельствуют о наличии в объеме гомогенных (рис. 2,а) нанопорошков микронеоднородностей в виде мелких ассоциатов из наночастиц (рис. 2,б). Эти объекты присутствуют в более или менее плотной пространственной конфигурации независимо от типа применяемых внешних воздействий.

Очевидно, наличие агрегатов – одна из форм проявления на микроуровне особых свойств низкоразмерных объектов, в частности высокой реакционной

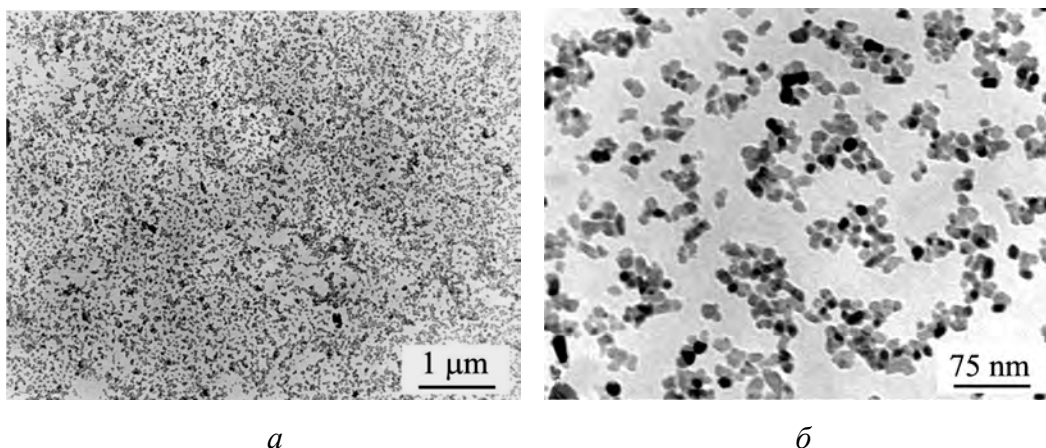


Рис. 2. ПЭМ-снимки использованных в работе нанопорошков $ZrO_2-8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ (700°C , 2 h) при увеличениях 10 000 (а) и 150 000 (б)

способности поверхности раздела фаз. Дело в том, что при размере частиц ниже $1 \mu\text{m}$ электростатические силы межчастичного взаимодействия превышают гравитационные [22,23], следствием чего является фиксация близлежащих частиц в виде определенной пространственной конфигурации – наблюдаемых мелких пористых агрегатов.

На рис. 3,а представлена зависимость величины усадки таблеток из ОИМП-нанопорошков после ВГД-компактирования от частоты следования импульсов магнитного поля. Кривая немонотонна, максимум находится на частоте 1 Hz. В диапазоне 0.5–4 Hz величина усадки ИМП-образцов превышает, а в диапазоне 5–10 Hz – не достигает значения контрольного образца. Это означает, что порошки, обработанные ИМП с частотой следования импульсов ниже 4 Hz, уплотняются лучше, а с более высокой частотой – хуже, чем необработанные. С учетом чрезвычайно низкой уплотняемости

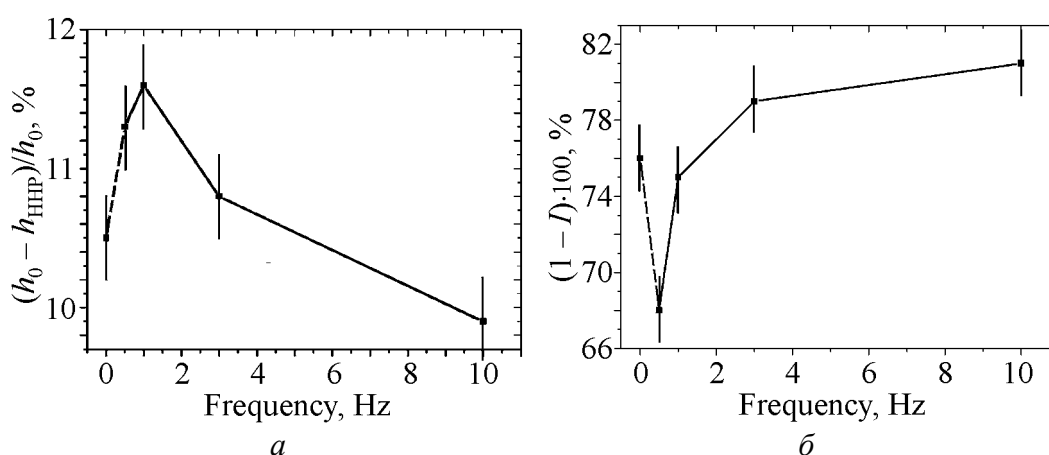


Рис. 3. Зависимость величины усадки образцов после ВГД-уплотнения (а) и интенсивности поглощения образцами ИК-излучения (б) от частоты ИМП. Штриховая линия соединяет значения интенсивности поглощения ИК-излучения контрольным и ОИМП- (0.5 Hz) образцами

агрегата основного вещества наночастиц (кристаллическая структура ZrO_2) можно предположить, что предварительная ИМП-обработка в исследуемом частотном диапазоне изменяет характер протекания физико-химических процессов на межфазных границах, реализующихся при уплотнении дисперсной системы. Любые структурные преобразования в поверхностном слое наночастиц непременно сопровождаются изменением его количественного состава, заряда, химической активности и ряда других факторов, определяющих энергию межчастичного взаимодействия. Следовательно, микроскопический эффект ИМП-обработки в общем случае сводится к изменению энергии межчастичного взаимодействия как интегральной характеристики дисперсной системы.

Какие же процессы и структурные элементы претерпевают изменения при магнитоимпульсном воздействии?

Наличие у нанопорошков основных признаков, характерных для коллоидных систем, – гетерогенности (наличие межфазных границ) и дисперсности (размер частиц меньше $1 \mu m$) [4,5,24] указывает на принадлежность их к этому классу материалов. Энергия и характер взаимодействия коллоидных частиц определяется в основном суммарным потенциалом межчастичного взаимодействия (потенциал Леннарда–Джонса для случая электростатического взаимодействия) и прочностью мицеллярных химических связей между ними (структурно-механический фактор) [25–27]. Компактирование приводит к повышению концентрации нанопорошковой дисперсной системы [25–27], сопровождающемуся изменением потенциала межчастичного взаимодействия и топологии межчастичных контактов.

Исходя из принципа электронейтральности поверхности [28] и теории устойчивости коллоидов Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека [29,30], можно сделать вывод, что для наночастиц диоксида циркония потенциал межчастичного взаимодействия определяется зарядом внешнего сорбированного слоя (электростатический фактор), представленного в основном гидроксильными группами [31,32] и силой поверхностных химически активных центров – катионов Zr^{4+} и Y^{3+} (сольватационный фактор).

Первое косвенно характеризуется количественным составом гидроксильной оболочки; второе, исходя из факта малости вклада ОН-групп в адсорбцию инертных молекул азота [33], может быть грубо оценено при помощи метода БЭТ.

Качественно структурно-энергетическое состояние гидроксильной оболочки нанопорошков диоксида циркония можно оценить по интенсивности поглощения спектра на частотах 3380 и 1565 cm^{-1} (на рис. 4 указаны стрелками), соответствующих частотам валентных и деформационных колебаний ОН-групп [34]. Значительная размытость пика валентных колебаний ОН-групп ($2500\text{--}3700 \text{ cm}^{-1}$) обусловлена разбросом энергий связи с элементами кристаллической структуры. На частотных зависимостях (рис. 4) наблюдается корреляция между величиной интенсивности валентного и деформаци-

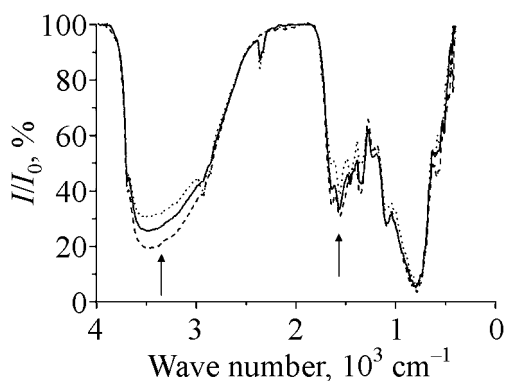


Рис. 4. FTIR-спектры контрольного и ОИМП-образцов при крайних частотах рабочего диапазона ИМП-установки: — — контрольный образец, --- — ИМП 10 Hz, — 0.5 Hz

онного пиков, что свидетельствует о десорбции ОН-групп с поверхности наночастиц после их обработки ИМП и подтверждает для данного случая возможность полуколичественной оценки состояния гидратной оболочки наночастиц методом FTIR.

Согласно (рис. 3,б и 4) величина поглощения ИК-излучения в области валентных колебаний ОН-групп монотонно возрастает (от 0.5 Hz) пропорционально частоте. В низкочастотном (0.5–2 Hz) диапазоне величина поглощения меньше, чем в контрольном образце. При росте частоты до 3 Hz и более величина поглощения превышает значение контрольного образца.

Следовательно, предварительная обработка ИМП с частотой до 2 Hz способствует удалению диссоциированной воды из объема дисперсной структуры при последующем ВГД-воздействии, а обработка ИМП более высокой частоты, наоборот, приводит к ее накоплению в объеме образца. Таким образом, ИМП-воздействие изменяет лиофильность (степень гидрофобности) поверхности наночастиц, что проявляется при их уплотнении. Однако изменение количества ОН-групп на поверхности наночастиц согласно представленным в этой работе результатам не является определяющим фактором при их уплотнении. Последнее подтверждает анализ зависимостей от типа внешних воздействий величины относительной усадки (рис. 5,а) и содержания в порошках гидроксогрупп (рис. 5,б). Из рис. 5 видно, что при одинаковом содержании гидроксогрупп степень уплотнения порошков, подвергавшихся вакуумному отжигу совместно с ОИМП (Т + вак. + ИМП (1 Hz)), примерно в два раза выше, чем без нее (Т + вак.).

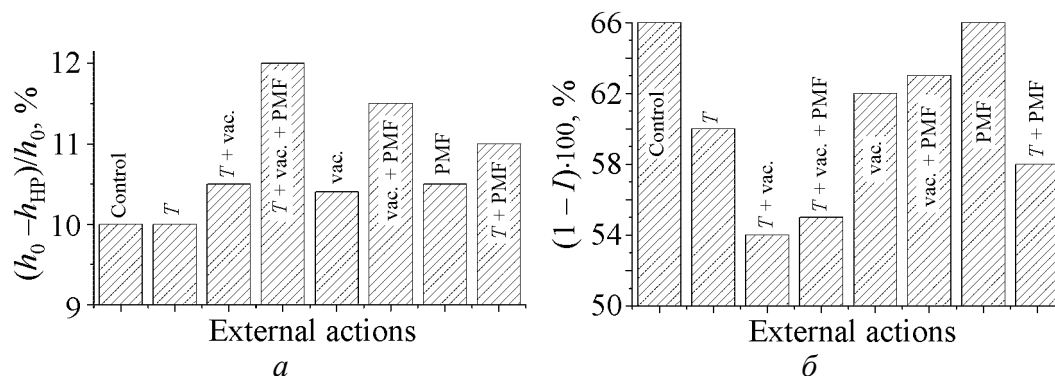


Рис. 5. Зависимости величины усадки (а) и интенсивности поглощения ИК-излучения ZrO_2 -нанопорошками (б) от типа предварительных внешних физических воздействий. Частота ИМП $\nu = 1 \text{ Hz}$

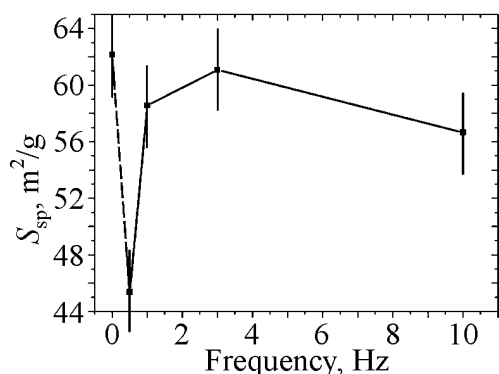


Рис. 6. Зависимость величины удельной поверхности S_{sp} ВГД-компактов от частоты ИМП. Штриховая линия – то же, что на рис. 3

На рис. 6 представлена зависимость от частоты следования импульсов магнитного поля величины $S_{вет}$ компактов из ОИМП-нанопорошков. Видно, что предварительная обработка порошков ИМП приводит к снижению (по отношению к контрольному образцу) величины $S_{вет}$ спрессованных из них таблеток. Зависимость имеет немонотонный характер. В диапазоне 0.5–2 Hz наблюдается значительная (30% при 0.5 Hz) разница между величиной $S_{вет}$ контрольного и ОИМП-образцов. При более высоких частотах кривая приближается к значению исходного образца.

Результаты ПЭМ и РСА указывают на отсутствие изменений размера и структурно-фазового состава наночастиц как исходного, так и ОИМП-образцов до и после компактирования. Следовательно, с учетом малости вклада ОН-групп в адсорбцию молекул азота можно предположить, что изменение степени уплотняемости порошков вызвано изменением реакционной способности расположенных на поверхности наночастиц сильных химически активных центров, а именно – катионов (Zr^{4+} , Y^{3+}).

В частности, интенсификация уплотнения (см. рис. 3,а) и процессов дегидроксиляции ОИМП-порошков (рис. 3,б) по мере понижения частоты следования импульсов магнитного поля с 3 до 0.5 Hz, вероятно, вызваны снижением, а ухудшение их уплотняемости в диапазоне от 3 до 10 Hz – повышением химической активности поверхностной катионной подсистемы.

Таким образом, представленные экспериментальные факты указывают на изменение химической активности катионов (Zr^{4+} , Y^{3+}) в структуре приповерхностных слоев наночастиц в результате их последовательной обработки ИМП и ВГД. Обработка порошков ИМП в диапазоне 0.5–3 Hz снижает, а в диапазоне 3–10 Hz – повышает их химическую активность. Наличие точки перегиба (1 Hz) на кривой усадки свидетельствует о существовании предела, ниже которого снижение активности катионов становится неэффективным для уплотнения.

Из приведенных фактов следует также, что имеет место гетерофазное химическое взаимодействие между поверхностными химически активными центрами (катионы Zr^{4+} , Y^{3+}) и координационно-связанными с ними функциональными группами сорбированного слоя (ОН-группы). Причем ИМП, изменяя энергию взаимодействия адсорбатов с поверхностными активными центрами, нарушает адсорбционное равновесие и, как следствие, изменяет скорость массообменных процессов в областях межчастичных контактов, обуславливающих их механическую прочность. Иными словами, ИМП,

кроме электростатического, непосредственно изменяет структурно-механический фактор межчастичного взаимодействия.

Ввиду предположения о соответствии исходных образцов обработанным ИМП с нулевой частотой приведенные частотные зависимости (рис. 3, б) были продолжены в область нулевой частоты (что показано на графиках штриховой линией). Полученные таким образом кривые существенно немонотонны в диапазоне 0–1 Hz. На графиках частотных зависимостей величины удельной поверхности наночастиц $S_{\text{ВЕТ}}(f)$ и степени ее гидроксилации $I(f)$ (рис. 3,б, 6) экстремальной является точка $\nu = 0.5$ Hz. Кривая усадки имеет максимум на частоте 1 Hz.

Анализ частотных режимов ОИМП по основным параметрам импульсов [35] (амплитуда, длительность и скважность) показывает, что рабочий диапазон частот наиболее сильных гармонических составляющих ($n = 1, f = 3.14$ Hz; $n = 2, f = 6.3$ Hz; $n = 3, f = 9.4$ Hz, где n – номер гармоники, $f = 2\pi n\nu$ – рабочая частота гармоники) импульсной последовательности с периодом 2 s ($\nu = 0.5$ Hz) попадает в диапазон резонансных частот подсистемы кислородных дефектов в ZrO_2 (1–10 Hz) [13]. Причем с повышением частоты импульсов количество сильных гармоник, способных резонансно воздействовать на кислородные дефекты, резко снижается. Так, при частоте следования импульсов $\nu = 1$ Hz только одна сильная гармоника ($n = 1, f = 6.3$ Hz) попадает в диапазон 1–10 Hz, а импульсная последовательность с частотой $\nu = 2$ Hz теоретически не содержит сильных гармонических составляющих в данном частотном диапазоне. Этим, вероятно, объясняется немонотонность свойств материала при переходе от исходного (обработка с нулевой частотой) к структурно-энергетическому состоянию, инициируемому ИМП.

Экстремальное поведение материала в диапазоне резонансных частот подсистемы кислородных дефектов ZrO_2 указывает на существенную роль последних в процессах структурообразования, и в частности под влиянием внешних воздействий. Согласно приведенным результатам ОН-группы не являются основным объектом резонансного воздействия ИМП, а изменение количественного состава гидратной оболочки – реакция двухуровневой дефектной системы поверхностного слоя на изменение донорно-акцепторных свойств катионов.

4. Качественная модель эффекта магнитоимпульсной модификации поверхности наночастиц

Для объяснения разного рода магнитоиндуцированных эффектов [9–11,16] и процессов переноса заряда в ионных кристаллах наибольшее распространение получила модель, рассматривающая комплекс «примесный атом–вакансия» [9,10,36]. В соответствии с [9,37] иновалентная примесь в ионном кристалле для компенсации избыточного ионного заряда ассоциируется со структурным дефектом (вакансией), проявляющим соответствующие донорно-акцепторные свойства, образуя примесно-вакансионный диполь (ПВД).

Согласно [12,37] в структуре ZrO_2 примесь Y^{3+} и однократно ионизированные кислородные вакансии V^+ , которыми особенно насыщена поверхность после вакуумирования при повышенных температурах [38], проявляют соответственно акцепторный и донорный характер. Поэтому в случае твердого раствора $ZrO_2 + Y_2O_3$ в качестве ПВД могут быть рассмотрены $Y^{3+}-V^+$ -группы. $Y-V$ -диполи являются промежуточным звеном в цепочке $Y-V-Zr$ (где V – кислородная вакансия), т.е. в комплексе образуют ближайшее окружение наиболее активного кислотного центра Zr^{4+} -катиона и определяют его кристаллическое поле и зарядовое состояние [12].

В структуре твердых электролитов на основе ZrO_2 анионы обладают аномально-высокой подвижностью [49] (коэффициент диффузии кислорода при определенных условиях может на несколько порядков величины превосходить коэффициенты диффузии ионов циркония и легирующей примеси – иттрия [40,41]), благодаря чему система ПВД может изменять свою пространственную конфигурацию при наличии даже незначительного (≈ 0.1 eV [9]) внешнего термодинамического стимула. Этим обеспечивается высокая чувствительность системы ПВД в ZrO_2 к изменению внешних факторов, и в частности электромагнитного поля оптического, высоко- и низкочастотного диапазонов [42].

С магнитоиндуцированными конфигурационными изменениями в системе ПВД-комплексов связывают большое количество эффектов в физике пластичности [9,43,44], фотонике [45]², и есть основания полагать, что именно эти процессы повлияли на характер поведения исследуемой дисперсной системы в условиях механического нагружения.

Оценки энергии активации процессов разрушения ПВД-комплексов в Y -стабилизированном ZrO_2 ($E_a \sim 0.6$ eV) [20] и энергий в спектре структурно-энергетических состояний, возбуждаемых ИМП в используемом экспериментальном рабочем диапазоне частот и температур ($E_{PMF} \sim 0.63$ eV) [13,35], подтверждают справедливость данного предположения.

Рассмотрим возможный механизм влияния магнитоиндуцированного изменения структурного состояния ПВД-комплексов на характер протекания поверхностных явлений в рассматриваемой дисперсной системе.

Согласно [46] уровень донорно-акцепторных свойств катионов определяется количеством координационно-ненасыщенных связей в ближайшем окружении. При изменении конфигурации ПВД-комплексов, вероятно, изменяется количество координационно-связанных с катионами диполей и, следовательно, степень координационной ненасыщенности и химическая активность катионов как центров адсорбции. Этого обстоятельства достаточно для того, чтобы в поверхностном слое активировался ряд физико-химических процессов, сопровождающихся изменением потенциала межчастичного взаимодействия и топологии межчастичных контактов.

² Эти эффекты легли в основу создания люминесцентного спин-клапанного транзистора.

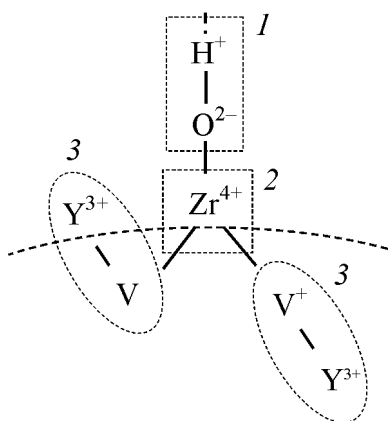


Рис. 7. Схематическое изображение трехкомпонентного ПВД-комплекса: 1 – OH-группа, 2 – Zr-катион, 3 – ПВД-комплекс. Условно показаны только донорно-акцепторные связи

В диоксиде циркония координационная насыщенность поверхностных катионов (Zr^{3+} , Y^{3+}) частично компенсируется адсорбатами (в основном OH-группы), способными образовывать с ними донорно-акцепторные связи [12,47]. Поэтому на границе раздела кристаллическая решетка–газ находятся в квазиравновесном состоянии трехкомпонентные комплексы типа показанных схематически на рис. 7.

Интегральной активностью этих комплексов (нескомпенсированной кислотностью катионов и электронно-акцепторными свойствами присоединенных OH-групп), вероятно, определяются реакционная способность поверхности наночастиц, потенциал межчастичного взаимодействия и, как следствие, электростатическая компонента межчастичного взаимодействия [48]. Взаимодействие между OH-группами

и ПВД-комплексами сводится в простейшем случае к поддержанию путем устранения или образования дополнительных связей (с захватом OH-групп) термодинамического и адсорбционного [4,5,14,47] равновесия поверхности.

Таким образом, эффект ИМП-воздействия на атомно-молекулярном масштабном уровне состоит в изменении химической активности катионов поверхностного слоя наночастиц путем изменения конфигурации неравновесных ПВД-комплексов, составным элементом которых они являются.

Смещение адсорбционного равновесия, в свою очередь, вызывает интенсификацию массообменных процессов в областях межчастичных контактов и, как следствие, изменение компоненты межчастичного взаимодействия, характеризуемой структурно-механическим фактором. В целом воздействие ИМП проявляется в изменении динамики уплотнения порошков и количественного состава межчастичной прослойки. В частности, снижение активности катионов (реакционной способности поверхности) при частоте $\nu = 1$ Hz приводит к десорбции с поверхности наночастиц гидроксогрупп, разупрочняет дисперсную структуру и улучшает ее компактируемость; повышение химической активности катионов приводит к обратному эффекту ($\nu > 3$ Hz). Эффект повышения уплотняемости при снижении частоты импульсной последовательности, вероятно, лимитируется параллельно протекающими структурообразовательными процессами (например, нейтрализационная коагуляция) в нанопорошковой дисперсной системе, вызывающими обратный эффект. Поэтому экстремальные частоты на кривых имеют различные значения, но снижение реакционной способности катионной подсистемы ИМП все же является определяющим фактором при магнитоиндуцированном повышении уплотняемости нанопорошков диоксида циркония.

Вероятный механизм возбуждения процессов перестройки ПВД-комплексов при ИМП-воздействии может быть следующим.

Согласно [9,49] электромагнитные поля могут влиять на процессы релаксации системы метастабильных парамагнитных дефектных комплексов (в нашем случае – система ПВД-комплексов), поэтапно эволюционирующих к равновесному состоянию. Это происходит на стадии, длительность которой меньше времени спиновой релаксации, вызываемой тепловыми колебаниями кристаллической решетки, т.е. стадия настолько коротка, что термические флуктуации не успевают повлиять на состояние спиновой подсистемы взаимодействующих дефектов. Согласно [48] в отсутствие внешних магнитных полей из-за спинового запрета Паули время переходов между состояниями с различной мультиплетностью ($S-T$ -переходов) может достигать десятков минут. Роль ИМП сводится к снятию этого запрета и многократному увеличению посредством спиновой конверсии скорости переходов дефектов в нереализуемые при нормальных условиях структурно-энергетические состояния, что в нашем случае, вероятно, сопровождается возбуждением химической связи между вакансией и иттрием, т.е. изменением энергетического состояния ПВД и, как следствие, пространственной конфигурации ПВД-комплексов.

Таким образом, эффект ИМП-воздействия сводится к изменению энергетического состояния электронно-спиновой подсистемы приповерхностных дефектных комплексов, что, собственно, и является основной причиной изменения характера поведения дисперсной системы при уплотнении.

5. Заключение

В работе экспериментально показано, что предварительная обработка нанопорошков $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ импульсами слабого магнитного поля влияет на процессы их уплотнения. Имеет место зависимость от частоты следования импульсов величины усадки (при ВГД-уплотнении), удельной поверхности и степени гидроксидации наночастиц.

Установлено, что предварительная обработка нанопорошков $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ импульсами слабого магнитного поля изменяет физико-химические свойства поверхностного слоя наночастиц.

На основании представленных в работе экспериментальных данных и предложенной модели механизма магнитоиндуцированных изменений в материале под действием высокого давления можно сделать следующие выводы:

– объектом резонансного воздействия ИМП является подсистема кислородных дефектов приповерхностного слоя наночастиц (ПВД-комплексов);

– степень уплотнения нанопорошков во многом зависит от состояния электронно-спиновой подсистемы комплексов кислородных дефектов кристаллической структуры наночастиц, которые, будучи локализованными в координационном окружении катионов, определяют их электронно-акцепторную способность и, как следствие, интенсивность электростатической и химической компонент межчастичного молекулярного взаимодействия;

– электронное возбуждение структуры дефектных комплексов может оказывать влияние на состояние дисперсной системы, в частности вызывать временное разупрочнение фазовых контактов и интенсификацию массообменных процессов в межчастичных областях, изменяя тем самым структурно-механический фактор межчастичного взаимодействия нанопорошковой дисперсной системы.

Показано, что ИМП может быть использовано в качестве эффективного метода исследования и оптимизации контактных взаимодействий в гетерогенных физико-химических технологических процессах.

1. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **89**, № 1, 91 (2000).
2. Ю.И. Комолоков, И.Д. Кащеев, Стекло и керамика № 6, 11 (2002).
3. О.Л. Хасанов, Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Сб. научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции, 19–23 августа 2002 г., Томск, МИФИ, Москва (2003), с. 180–183.
4. Ю.Г. Фролов, Курс коллоидной химии (поверхностные явления и дисперсные системы), Химия, Москва (1982).
5. С.С. Воюцкий, Курс коллоидной химии, Химия, Москва (1975).
6. В.В. Скороход, И.В. Уваров и др., Физико-химическая кинетика в наноструктурных средах, Академперіодика, Киев (2001).
7. Б.В. Романовский, Е.В. Макина, СОЖ **8**, № 2, 50 (2004).
8. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов и др., Физические явления в ультрадисперсных средах, Энергоатомиздат, Москва (1984).
9. Ю.И. Головин, ФТТ **46**, 769 (2004).
10. A. Bogicevic, C. Wolverton, Phys. Rev. **B64**, 14106 (2001).
11. О.И. Дацко, В.И. Алексеенко, ФТВД **9**, № 2, 112 (1999).
12. В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова, ЖТФ **70**, вып. 9, 57 (2000).
13. В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова и др., Огнеупоры и техническая керамика № 9, 23 (1999).
14. М.Е. Акоюн, СОЖ № 2, 115 (1998).
15. Yu.I. Golovin, R.V. Morgunov et al., Mat. Sci. Eng. **A288**, 261 (2000).
16. М.Н. Левин, В.Н. Семенов, Ю.В. Метелева, Письма в ЖТФ **27**, вып. 10, 37 (2001).
17. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко и др., Наука и инновации **1**, № 3, 76 (2005).
18. Н.Н. Олейников, И.В. Пентин и др., ЖНХ **46**, 1413 (2001).
19. Yoshio Murase, J. Am. Ceram. Soc. **66**, 196 (1983).
20. И.В. Пентин Н.Н. Олейников и др., Неорган. материалы **38**, 1203 (2002).
21. И.С. Кайнарский, Процессы технологии огнеупоров, Металлургия, Москва (1969).
22. А.Д. Зимон, Е.И. Андрианов, Аутогезия сыпучих материалов, Москва (1978).
23. Н.Б. Урьев, Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов, Москва (1988).
24. Д.А. Фридрихсберг, Курс коллоидной химии, Химия, СПб. (1995).
25. Г. Зонтаг, К. Штрэнге, Коагуляция и устойчивость дисперсных систем, Ленинград (1973).
26. Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер, Поверхностные силы, Наука, Москва (1985).

27. *M. Chen, W.B. Russel, J. Colloid Interf. Sci.* **141**, 564 (1991).
28. *K.S. Novoselov et al., Science* **306**, 666 (2004).
29. *Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау, ЖЭТФ* **11**, 802 (1941).
30. *A.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Elsevier, Amsterdam etc.* (1948).
31. *В.И. Квливидзе*, в сб.: Связанная вода в дисперсных системах, Изд-во Моск. ун-та, Москва (1970), вып. 1, с. 41–54.
32. *Л.А. Игнатьева, В.И. Квливидзе, В.Ф. Киселев*, в сб.: Связанная вода в дисперсных системах, Изд-во Моск. ун-та, Москва (1970), вып. 1, с. 56–73.
33. *М.Е. Малыня, Л.В. Лышова и др., Кинетика и катализ* **46**, № 1, 115 (2005).
34. *V. Santos, M. Zeni, C.P. Bergmann, J.M. Hohemberger, Rev. Adv. Mater. Sci.* **17**, 62 (2008).
35. *В.И. Алексеенко, ЖТФ* **68**, № 10, 50 (1998).
36. *J. Rubio, J. Phys. Chem.* **52**, 101 (1991).
37. *И.И. Наумов, Г.А. Ольховник и др., Неорган. материалы* **28**, 805 (1992).
38. *В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгуев*, Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения, Наука, Москва (1987).
39. *Е.Н. Граменицкий, А.Р. Котельников и др., Экспериментальная и техническая петрология, Научный мир, Москва* (2000).
40. *П. Кофстад*, Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность, Мир, Москва (1975).
41. *V.U. Brossmann, R. Wurschum, J. Appl. Phys.* **85**, 7646 (1999).
42. *Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, ФТТ* **43**, 1632 (2001).
43. *Б.И. Смирнов, Н.Н. Песчанская, В.И. Николаев, ФТТ* **43**, 2154 (2001).
44. *Т.В. Волошина, М.Н. Левин, М.А. Дронов, Т.В. Кавецкая, Письма в ЖТФ* **32**, вып. 2, 84 (2006).
45. *Appelbaum et al., Appl. Phys. Lett.* **83**, 4571 (2003).
46. *Л.А. Игнатьева, В.Ф. Киселев, Г.Д. Чукин, ДАН СССР* **181**, 914 (1968).
47. *Г.В. Лисичкин, СОЖ* № 4, 52 (1996).
48. *П.А. Ребиндер*, Физико-химическая механика дисперсных структур, Москва, (1966).
49. *Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, В.Е. Иванов, А.А. Дмитриевский, ЖЭТФ* **117**, 1080 (2000).

A.S. Doroshkevich, I.A. Danilenko, I.A. Yashchishin, T.E. Konstantinova, V.L. Bezusy, G.K. Volkova, V.A. Glasunova, L.D. Perecrestova, V.S. Doroshkevich

THE INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD ON COMPRESSION PROCESSES OF ZrO₂-NANOPARTICLES

By the methods of X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy (TEM), infrared Fourier spectroscopy and by defining the specific surface the influence of magnetic pulse treatment ($H \approx 10^5$ – 10^6 A/m) on ZrO₂ nanoparticles compression by high hydrostatic pressure (HHP) has been investigated. Dependences of shrinkage factor, adsorption and hydroxyl-groups amount on frequency of the magnetic field pulses (PMF)

have been studied. It has been shown that PMF-modification of $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ nanoparticles surface changes the character of structure-forming processes in the dispersion system at the HHP conditions. The field parameters and the thermodynamics terms of after-effect determine the efficiency of the PMF actions on the explored material. A probabilistic model for describing experimental results is proposed.

Fig. 1. Sequence of samples preparation

Fig. 2. TEM pictures of ZrO_2 -8 mol.% Y_2O_3 (700°C, 2 h) nanopowders studied in this work: $a - \times 10\,000$, $\bar{b} - \times 150\,000$

Fig. 3. Dependence of shrinkage factor on HHP (a) and intensity of IR-radiation absorption (\bar{b}) versus PMF frequency. Dotted line is connecting values of the intensity of IR-radiation absorption by PMF (0.5 Hz) and control samples

Fig. 4. FTIR-spectra of control and PMF-samples at extreme points of operating band of MFP-plant: — — control sample, --- — PMF of 10 Hz, — 0.5 Hz

Fig. 5. Dependences of shrinkage factor (a) and of IR-absorption intensity of ZrO_2 nanopowders (\bar{b}) on type of previous physical external actions. The frequency of PMF $\nu = 1 \text{ Hz}$

Fig. 6. Dependence of specific surface area value (S_{sp}) of HHP-compacts on the PMF frequency. Dotted line — the same as in Fig. 3

Fig. 7. The schematic form of ternary impurity vacancy dipole complex (IVD): 1 — OH-group, 2 — Zr-cation, 3 — IVD complex. Conventionally only donor-acceptor bonds are shown