

PACS: 61.50.Ks, 61.16.Bg, 61.46.+w, 61.66.Fn

И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова,
А.С. Дорошкевич

ВЛИЯНИЕ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ИМПУЛЬСНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

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

Статья поступила в редакцию 10 июня 2004 года

Исследовано влияние обработки электромагнитным полем сверхвысокой частоты (СВЧ) и импульсным магнитным полем (ИМП) аморфного гидроксида циркония, полученного методом совместного осаждения, на процесс его превращения в кристаллический диоксид циркония. Изучена кинетика кристаллизации диоксида циркония в области температур 385–415 °С. На основе формальной теории Аврамы проведен сравнительный анализ кинетики кристаллизации частиц диоксида циркония в зависимости от вида предварительной обработки гидроксида циркония. Установлено, что использование импульсно-волновых воздействий в процессах синтеза диоксида циркония влияет на параметры процесса кристаллизации и позволяет синтезировать нанопорошок с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) 8–8.5 нм.

Введение

В последние годы получение и исследование наноструктурных материалов происходит возрастающими темпами. Это обусловлено существенным изменением физических свойств материалов при снижении размера составляющих его структуры. Диоксид циркония является керамическим материалом с уникальным сочетанием физических свойств, в числе которых высокая прочность и трещиностойкость, высокая ионная проводимость и коррозионная стойкость. В связи с этим проблема управляемого синтеза нанокристаллических порошков диоксида циркония имеет большой научный и прикладной интерес. Под словом «управляемого» следует в данном случае понимать возможность влияния на формирование порошка с заданной формой частиц определенных фазового и гранулометрического составов в процессе его получения.

Для получения нанопорошков диоксида циркония могут быть использованы различные методы, наиболее современным из которых сейчас является механохимический синтез. Химическая реакция между компонентами, происходящая в зоне механических напряжений, приводит к формированию на-

ночастиц порошка, однако управление их размером, формой и фазовым составом очень затруднительно, так как влиять на параметры механохимической реакции практически невозможно [1]. Использование методов гидролиза солей при синтезе нанопорошков позволяет в более широких пределах управлять размером частиц за счет введения добавок и изменения параметров (время, температура, давление) реакции гидролиза. Однако возникают проблемы с достижением заданного фазового состава, к тому же условия проведения реакции дороги и сложны для массового производства [2].

Наиболее простым и экономически эффективным методом получения порошков диоксида циркония признан метод совместного осаждения гидроксидов циркония и легирующей добавки. Основными недостатками данного метода считаются высокие агрегируемость и агломерируемость осадка при дегидратации и связанное с этим широкое распределение частиц диоксида циркония по размерам. Исследования авторов данной статьи показали, что на процессы агрегации и агломерации гидроксида циркония, легированного иттрием, можно влиять при помощи СВЧ, ИМП и ультразвука [3–5]. Такое управляемое воздействие на структуру агломератов гидроксида циркония позволяет существенно снизить размер наночастиц порошка диоксида циркония и получить узкое распределение частиц по размерам. Отмеченное влияние физических воздействий на размер частиц нанопорошка диоксида циркония, несомненно, есть проявление общего влияния данных воздействий на процессы кристаллизации и роста наночастиц диоксида циркония. Ранее в работе [5] была изучена кинетика процессов дегидратации гидроксида циркония при конвекционном и СВЧ-нагреве. Было показано, что переход от конвекционной к СВЧ-сушке гидроксида циркония обеспечивает смену механизма дегидратации от линейного к гомогенному. Представляет безусловный интерес вопрос, как могут отразиться такие изменения на процессе формирования частиц кристаллического оксида циркония. В связи с этим целью данной работы является исследование кинетических закономерностей кристаллизации наноразмерного оксида циркония, формируемого из аморфного гидроксида циркония, высушенного в условиях конвекционного, СВЧ-нагрева и в ИМП.

Методика эксперимента

Порошки состава $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ получали методом обратного совместного осаждения гидроксидов из азотнокислых растворов солей, взятых в стехиометрическом соотношении, водным раствором аммиака при водородном показателе 9. Осадок многократно промывали для удаления побочных продуктов реакции [4] и подвергали сушке при различных условиях и прокаливанию.

Были приготовлены три партии образцов, различающиеся видом обработки гидроксида циркония. Сушку порошков производили отдельно для каждой партии:

- 1) на воздухе при 120°C в термошкафу;
- 2) в СВЧ-печи «Электроника». Источником СВЧ-колебаний служил магнетронный генератор, работающий на частоте 2450 МГц, с излучаемой в камеру мощностью 600 W;

3) в условиях воздействия ИМП при 110–120°C в специальной установке. Использовали слабые ИМП с амплитудой $H = 10^4\text{--}10^5$ А/м, частотой следования $f = 0.5\text{--}10$ Нз и несимметричной формой импульса.

Термическую обработку порошков гидроксидов циркония, высушенных при указанных условиях, осуществляли в печи сопротивления СНОЛ при температурах соответственно 385; 400 и 415°C. Образцы одинаковой массы помещали в предварительно нагретую печь, выдерживали определенное время и извлекали из горячей печи.

Исследование фазового состава и размера ОКР порошков и керамики проводили рентгенографически на установке ДРОН-3. Съемку выполняли в отфильтрованном (Ni) Cu K_α -излучении. Количество кристаллической фазы определяли по площади пика (111) тетрагональной фазы. Размер ОКР рассчитывали по формуле Селякова–Шерера. Структуру порошков изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе JEM-200А.

Для анализа кинетических кривых кристаллизации гидроксида циркония использовали формальную теорию Аврами [10,11]:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-t^n K_0^n),$$

где $\alpha(t) = a(t)/a(0)$ – относительное количество кристаллической фазы в момент времени t ; n – показатель степени в уравнении Аврами, характеризующий механизм кристаллизации; K_0^n – константа скорости превращения аморфной фазы в кристаллическую.

Результаты и обсуждение

Проведенные рентгеноструктурные исследования партий порошков оксидов циркония показали, что при указанных температурах термической обработки происходит кристаллизация гидроксида циркония в его оксид с образованием тетрагональной (T) фазы (искаженная кристаллическая решетка типа флюорита – $Fm\bar{3}M$). Было обнаружено существенное влияние использованных видов предварительной обработки порошков гидроксидов циркония на процесс кристаллизации диоксида циркония. На рис. 1 приведены характерные рентгенограммы этих порошков для температуры прокаливания 400°C.

Из анализа данных рентгеноструктурного анализа следует, что независимо от величин температуры и времени термической обработки, рассматриваемых в данной работе, размер ОКР порошков оксида циркония в партиях 2 и 3 (8.0–8.5 nm) в 1.5 раза меньше, чем в партии 1 (12.5 nm). Следует отметить, что при термообработке при 385°C процессы кристаллизации в порошках гидроксида циркония, предварительно обработанных СВЧ и ИМП, идут интенсивнее, чем при использовании конвекционной сушки. При прокаливании при 400°C процессы кристаллизации в партиях 2 и 3 по сравнению с партией 1 протекают опережающими темпами при малых значениях времени термооб-

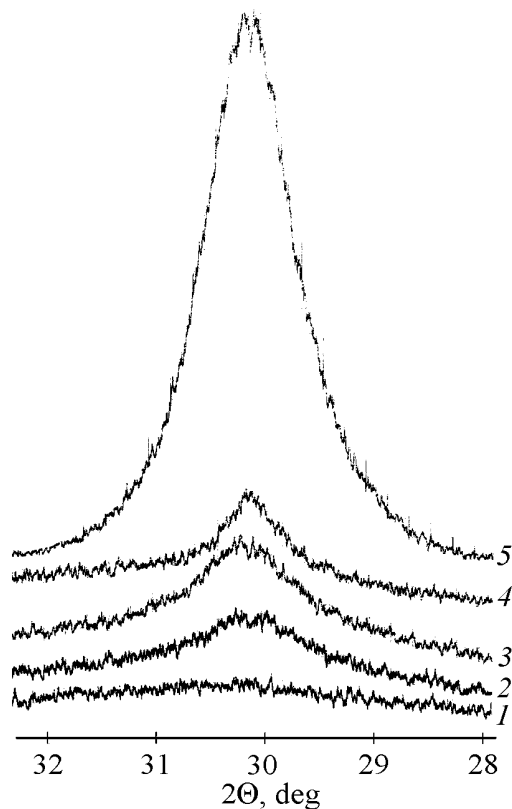


Рис. 1. Рентгенограммы порошков диоксида циркония, прокаленного при различных температурах: 1 – 385°C, 30 min (аморфная структура); 2, 3, 4 – 400°C, 20 min (аморфно-кристаллическая структура) после ИМП (2), СВЧ (3), конвекционной сушки при 120°C (4); 5 – 500°C, 60 min (100% T-фазы)

работки (до 30 min). Однако на завершающей стадии доля кристаллической фазы в порошке партии 1 оказывается больше, чем в порошках партий 2 и 3 (рис. 2). При температуре прокаливания 415°C процесс кристаллизации в порошке партии 1 идет настолько интенсивно, что исследование кинетики кристаллизации в наших условиях весьма затруднительно. Порошки партий 2 и 3 при данной температуре демонстрируют традиционную «сигмоидальную» форму кинетической кривой. Следовательно, использование импульсно-волновых обработок позволяет расширить температурный диапазон кристаллизации в сторону низких температур и снизить размер кристаллической частицы диоксида циркония в 1.5–2 раза по сравнению с традиционной обработкой. Описанные различия отражаются и в параметрах Аврами (табл. 1), которые свидетельствуют об изменении не только скорости, но и механизма процесса кристаллизации.

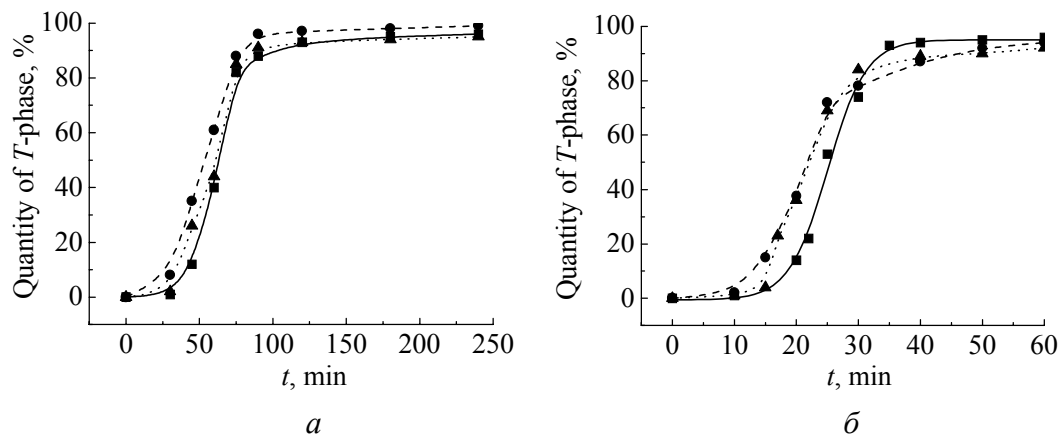


Рис. 2. Кинетика кристаллизации гидроксида циркония, прокаленного при 385 (а) и 400°C (б): ■ – конвекционная сушка при 120°C, ● – СВЧ, ▲ – ИМП

Кинетика кристаллизации диоксида циркония в зависимости от вида предварительной обработки

№ партии	Вид обработки	n			$\ln K_0^n$		
		Температура прокаливания, °С					
		385	400	415	385	400	415
1	Конвекционная сушка при 120°С	4.4	5.7	–	–18.7	–18.1	–
2	СВЧ	3.3	4.1	2.3	–13.8	–12.9	–5.8
3	ИМП при 110–120°С	3.5	3.9	2.4	–14.7	–12.2	–6.2

Экспериментальные значения количества кристаллической фазы в исследуемых порошках представлены точками на рис. 2. Анализ кинетики кристаллизации при помощи теории Аврами проводили на линейных участках кривых, величина которых несколько менялась в зависимости от вида обработки и в диапазоне от (10 ± 5) до $(80 \pm 5)\%$ кристаллической фазы. Участки кинетических кривых, перестроенные в координатах Аврами, представлены на рис. 3. Прямые, соединяющие экспериментальные значения, проводили методом наименьших квадратов. Анализ продемонстрировал, что и показатель степени, и константа скорости в уравнении Аврами, описывающие кристаллизацию в партиях гидроксидов циркония 2 и 3, существенно отличаются от партии 1. Это говорит о том, что электромагнитные воздействия (СВЧ и ИМП) вызывают в структурном состоянии гидроксида циркония некоторые изменения, способствующие изменению как механизма, так и скорости кристаллизации гидроксида циркония. Различия указанных параметров приводят к снижению размеров ОКР порошков диоксида циркония, предварительно обработанных СВЧ и ИМП (табл. 2).

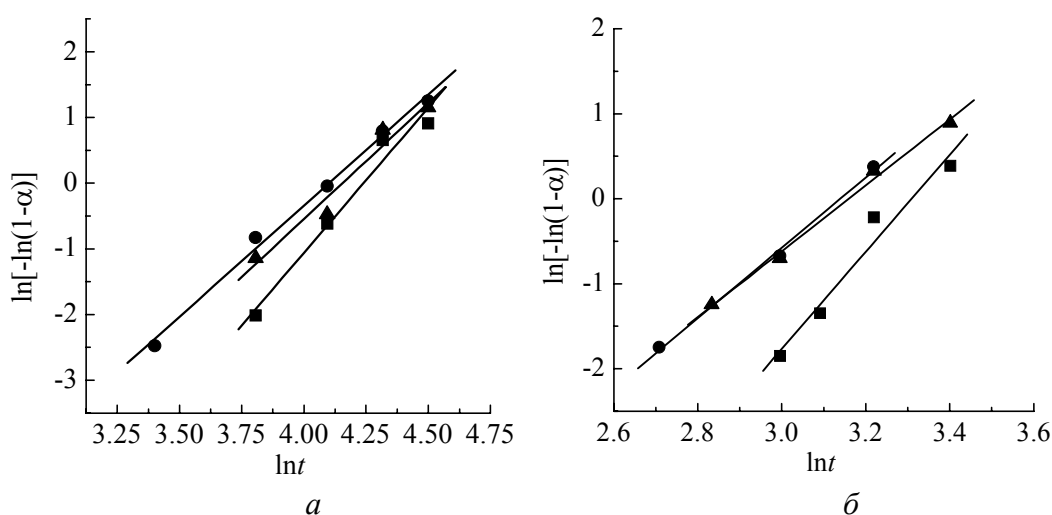


Рис. 3. Кинетика кристаллизации гидроксида циркония, прокаленного при 385 (а) и 400°С (б), в координатах $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t$. Обозначения как на рис. 2

Таблица 2

Количество *T*-фазы и размер ОКР-порошков оксида циркония, прокаленного при 400°C, в зависимости от вида предварительной обработки

Время обработки, min	Конвекционная сушка при 120°C		СВЧ		ИМП при 110–120°C	
	количество фазы, %	размер ОКР, nm	количество фазы, %	размер ОКР, nm	количество фазы, %	размер ОКР, nm
10	1	–	2	–	1	–
15	–	–	15	–	4	–
17	–	–	–	–	23	–
20	14	12.5	37.6	7.2	36	8.2
22	22	12.5	–	–	–	–
25	53	12.5	72	8.0	69	8.2
30	74	12.5	78	8.1	74	8.4
35	93	12.5	–	–	–	–
40	94	12.5	87	8.1	89	8.4
50	95	12.5	92	8.1	90	8.4
60	96	13.0	94	8.1	92	8.4

Описанные различия в кинетике кристаллизации и размере ОКР порошковой системы на основе диоксида циркония связаны с особенностями превращения аморфного гидроксида циркония в его кристаллический диоксид.

Известно, что обводненный гель гидроксида циркония [6–8] полимеризуется за счет взаимодействия между гидроксильными группами и водой. При нагреве, с уходом воды и ОН-групп, данная полимеризованная структура, соединенная водородными связями, видоизменяется, формируя предкристаллизационные области. Таким образом, процессы, происходящие при полимеризации и дегидратации, влияют на структуру гидроксида циркония. Проведенные в работе [5] исследования кинетики процесса дегидратации гидроксида циркония при конвекционном нагреве и в СВЧ-поле показали, что механизмы и скорости дегидратации гидроксида циркония при конвекционном и СВЧ-нагреве существенно отличаются. Это приводит к формированию различных структур гидроксида циркония, что, вероятно, связано с различием взаимодействия электромагнитной и тепловой энергий с веществом (водой). Например, наличие градиента температуры при конвекционном нагреве может вызывать направленное формирование относительно больших кристаллографически одинаково ориентированных областей, следствием чего будет образование частиц оксида циркония с большим размером ОКР. Изотропность и однородность нагрева вещества, вызванного поглощением электромагнитного поля в каждой его точке, вероятно, приводит к разрушению полимерных ячеек и образованию большого количества разориентированных областей (рис. 4), кристаллизация в которых вызывает формирование частиц оксида циркония с малым размером ОКР.

Следовательно, по нашему мнению, электромагнитное воздействие на обводненный осадок гидроксида циркония изменяет скорость удаления воды и

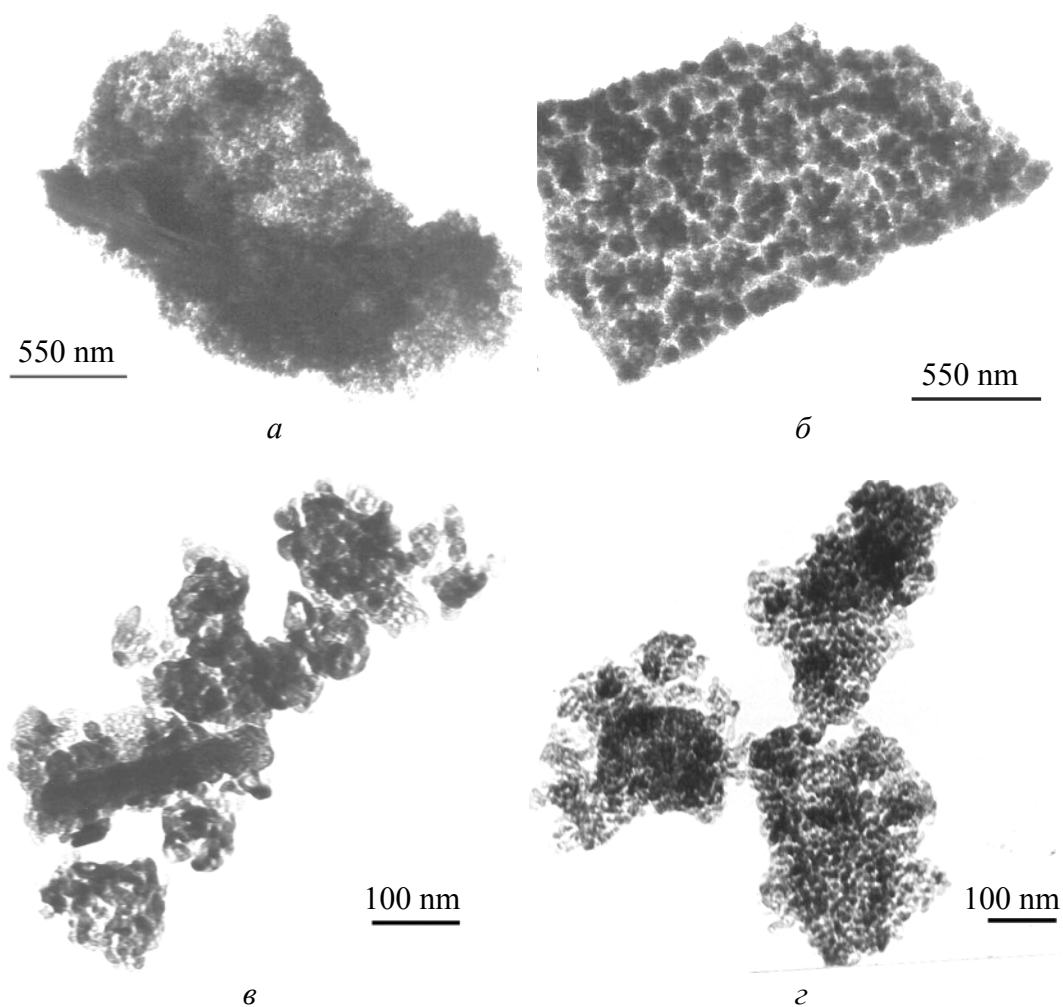


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры гидроксида циркония, высушенного: *а, в* – при 120°C; *б, г* – при 120°C в ИМП и прокаленного при 500°C

ОН-групп из структуры гидроксида циркония и тем самым влияет на кинетику кристаллизации и размер частиц оксида циркония. Вероятным объяснением изменения скорости и механизма кристаллизации может быть влияние СВЧ и ИМП на процессы дегидратации и полимеризации гидроксида циркония и связанные с этим различные начальные условия кристаллизации оксида циркония. Разрушение полимерных водородных связей между частицами (тетрамерами) циркония вызывает снижение размера областей, в которых будет происходить кристаллизация. За счет стабилизирующего влияния поверхности на фазовые превращения [9], в том числе и на кристаллизацию, данные воздействия способны влиять на механизм кристаллизации оксида циркония.

Заключение

В работе показано, что электромагнитные воздействия (СВЧ и ИМП) на гидроксид циркония вызывают изменение скорости и механизма кристалли-

зации диоксида циркония при дальнейшем нагреве. Изменение механизма кристаллизации с объемного на поверхностный, вероятно, связано с существенным изменением структуры гидроксида циркония за счет повышения его удельной поверхности. Данные воздействия позволяют расширить область реализуемых размеров наночастиц диоксида циркония в сторону малых (7–8 nm) и управлять формированием структуры и размером наночастиц оксида циркония.

1. *E. Gavet, F. Bernard, J. Niepce*, J. Mater. Chem. **9**, 305 (1999).
2. *R.R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi, A. Moto, S. Axinte*, J. Eur. Ceram. Soc. **21**, 2057 (2001).
3. *T. Konstantinova, I. Danilenko, N. Pilipenko, A. Dobrikov*, in: 9th Cimtec – World Ceramics Congress. Ceramics: Getting into the 2000's, Part A, P. Vincenzini (ed.), Techna Srl. (1999), p. 305.
4. *В.И. Алексеенко, Г.К. Волкова, И.А. Даниленко, А.А. Добриков, Т.Е. Константинова О.И. Дацко*, Неорган. материалы **36**, 527 (2000).
5. *N.P. Pilipenko, T.E. Konstantinova, V.V. Tokiy, I.A. Danilenko, V.P. Saakjants, V.B. Primisler*, Functional Materials **9**, 545 (2002).
6. *Структура и свойства адсорбентов и катализаторов*, Г. Линдсен (ред.), Мир, Москва (1973).
7. *M.S. Kallszewski, A.H. Heuer*, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 1504 (1990).
8. *А.С. Иванова*, Кинетика и катализ **42**, 394 (2001).
9. *В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгуев*, Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения, Наука, Москва (1987).
10. *A. Ghosh, D. Upadhyaya, R. Prasad*, J. Am. Ceram. Soc. **85**, 2399 (2002).
11. *E.D. Whitney*, Trans. Faraday Soc. **61**, 1991 (1965).

I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, V.A. Glazunova, A.S. Doroshkevich

EFFECT OF MICROWAVE AND PULSED MAGNETIC FIELD ON CRYSTALLIZATION OF ZIRCONIA

The influence of microwave and pulsed magnetic field (PMF) on transformation of amorphous zirconium hydroxide, obtained by coprecipitation technique, to crystal zirconia was investigated. The crystallization kinetics of zirconia at 385–415°C was studied. Basing on Avrami equation a relative analysis of crystallization kinetics of zirconia particles depending on type of pretreatment was carried out. The using of pulse-wave methods in zirconia synthesis procedure effects crystallization parameters and allows to synthesize zirconia nanopowders with the coherent scattering area (CSA) size of 8–8.5 nm.

Fig. 1. XRD patterns of zirconia powders calcined at different temperatures: 1 – 385°C, 30 min (amorphous structure); 2, 3, 4 – 400°C, 20 min (amorphous-crystalline structure) after PMF (2), microwave (3), convection drying at 120°C (4); 5 – 500°C, 60 min (100% T-phase)

Fig. 2. Crystallization kinetics for zirconium hydroxide calcined at 385 (*a*) and 400°C (*b*): ■ – convection drying at 120°C, ● – microwave, ▲ – PMF

Fig. 3. Crystallization kinetics for zirconium hydroxide calcined at 385 (*a*) and 400°C (*b*) in $\ln[-\ln(1 - \alpha)] - \ln t$ coordinates. Symbols are identical to those of Fig. 2

Fig. 4. TEM image of zirconium hydroxide dried at: *a, в* – 120°C; *б, з* – 120°C at PMF and calcined at 500°C