

- 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.* TYPX. 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 ( $>25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ ) 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 печью 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 <sub>2</sub> •xCuO (I)					(0.9ZrO <sub>2</sub> •0.1CeO <sub>2</sub> )•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  $\pm 1$  °С. В качестве исходных солей использовали 2 М водные растворы ZrOCl<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и 0.15 М раствор (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu. Осаждение Zr(OH)<sub>2</sub> и Ce(OH)<sub>4</sub> проводили концентрированным водным раствором аммиака. От маточного раствора осадок отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl<sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Рассчитанное количество раствора (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu 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<sub>α</sub>-излучение, 40 кВ, 20 мА). Дифрактограммы получали в интервале углов  $2\theta = 10-150^\circ$  в дискретном режиме с интервалом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  и экспозиции в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO<sub>2</sub> (стандарт 2θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15]. Для рентгенофазового анализа использовали базу данных JCPDS. Количественное содержание полиморфных модификаций ZrO<sub>2</sub> 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<sub>m</sub>=0). Медьсодержащие образцы при этих же условиях термообработки содержат ≈80 %, а при температу-

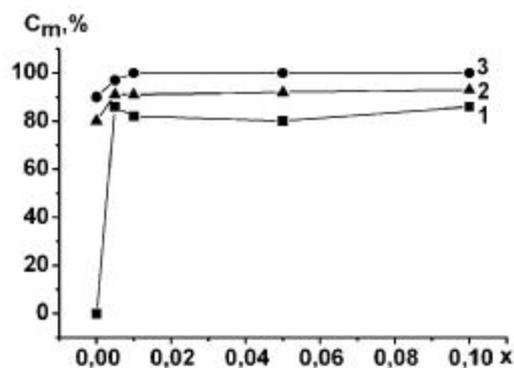


Рис. 1. Концентрационная зависимость количества моноклинной модификации ZrO<sub>2</sub> (C<sub>m</sub>) образцов (1-x)·ZrO<sub>2</sub>•xCuO от температуры прокаливания (T): 1 — 770; 2 — 970; 3 — 1070 К.

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 ZrO<sub>2</sub>. Однако авторы [19], проводившие исследования систем CuO—ZrO<sub>2</sub> и CuO—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—ZrO<sub>2</sub>, полученных прокаливанием золь-гель осадков при температурах 770—870 К, считают, что CuO стабилизирует c-ZrO<sub>2</sub>. 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-ZrO<sub>2</sub> → m-ZrO<sub>2</sub> или t-ZrO<sub>2</sub> → m-ZrO<sub>2</sub> [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-ZrO<sub>2</sub> и t-ZrO<sub>2</sub>).

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

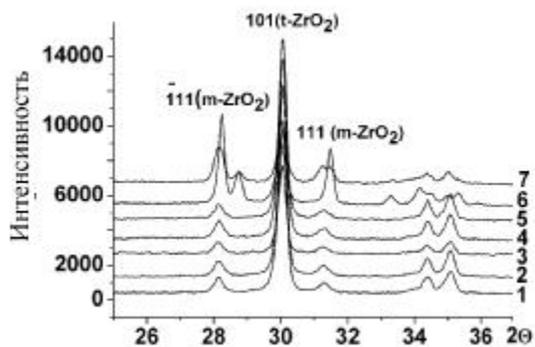


Рис. 2. Рентгенограммы прокаленных при 1570 К образцов  $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$  (II) с разным содержанием CuO;  $x = 0$  (1); 0.0025 (2); 0.005 (3); 0.0075 (4); 0.01 (5); 0.05 (6); 0.1 (7).

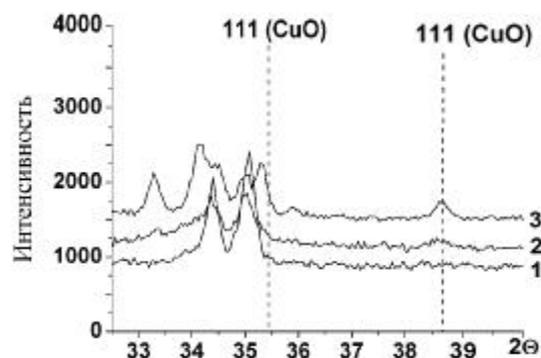


Рис. 3. Рентгенограммы прокаленных при 1570 К образцов  $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$  (II) с разным содержанием CuO;  $x = 0.01$  (1); 0.05 (2); 0.1 (3).

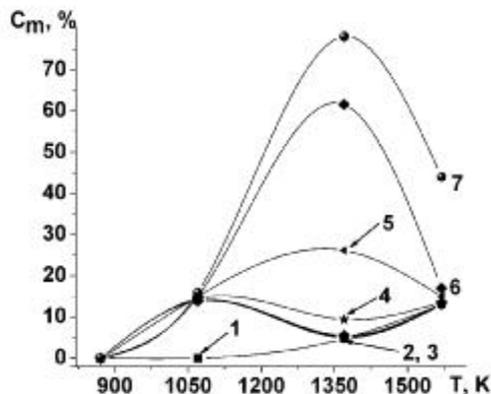


Рис. 4. Температурная зависимость концентрации моноклинной модификации  $\text{ZrO}_2$  ( $C_m$ ) образцов  $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$  (II) от содержания CuO;  $x = 0$  (1); 0.0025 (2); 0.005 (3); 0.0075 (4); 0.01 (5); 0.05 (6); 0.1 (7).

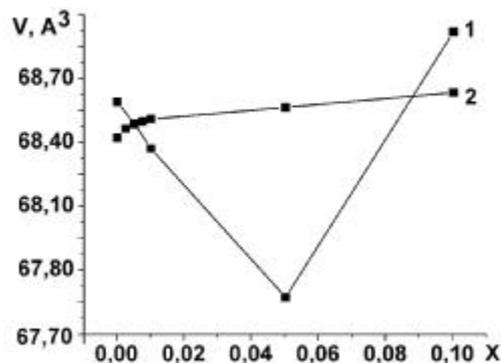


Рис. 5. Концентрационная зависимость объема кристаллической решетки ( $V$ ) образцов состава  $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$  (II) от температуры прокаливания ( $T$ ): 1 — 1370; 2 — 1570 К.

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  $\text{ZrO}_2$  ( $C_m = 0$ ). 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 Cu<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>. Уменьшение  $V$  в интервале  $x=0-0.05$  при 1370 К связано с замещением ионов Zr<sup>4+</sup> ( $r_{\text{к.ч.8}} \text{ Zr}^{4+} = 0.84 \text{ \AA}$ ) и Ce<sup>3+</sup> ( $r_{\text{к.ч.8}} \text{ Ce}^{3+} = 1.143 \text{ \AA}$ ) [25] в структуре базового состава  $0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2$  ( $r = 0.870 \text{ \AA}$ ) на ионы Cu<sup>2+</sup> 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-ZrO<sub>2</sub> ионов Cu<sup>+</sup> большего размера по сравнению с размерами Cu<sup>2+</sup> ( $r_{\text{к.ч.6}} \text{ Cu}^{2+} = 0.86 \text{ \AA}$ ) [25]. При  $T=1370 \text{ К}$ , очевидно, только малая часть двухвалентной меди переходит в одновалентную. Вероятно, что количество ионов Cu<sup>+</sup> 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 Cu<sup>2+</sup>(Cu<sup>+</sup>) [23]. Введение добавок CuO способствует снижению температуры спекания до 1670 К, что на 100 °С ниже температуры спекания Ce-ZrO<sub>2</sub>, 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 Cu<sub>2</sub>O) [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 Cu<sub>2</sub>O происходит интенсивнее, что вызывает разрыхление керамики. Кроме этого, возможно, при образовании твердых растворов внедрения, внедренные ионы Cu<sup>2+</sup> и особенно Cu<sup>+</sup>, занимающие свободные междоузлия, создают напряжения в кристаллической решетке ZrO<sub>2</sub>, что

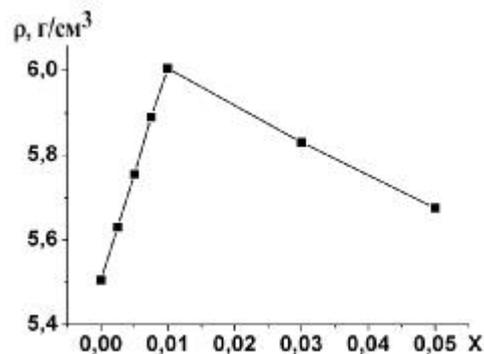


Рис. 6. Зависимость плотности спеченных при 1670 К образцов состава  $(1-x)(0.9\text{ZrO}_2 \cdot 0.1\text{CeO}_2) \cdot x\text{CuO}$  (II) от содержания CuO.

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 Cu<sup>2+</sup>(Cu<sup>+</sup>). Показано, что введение добавок CuO способствует снижению температуры спекания до 1670 К, что на 100 °С ниже температуры спекания Ce-ZrO<sub>2</sub>, не содержащих CuO. Установлено, что оксид меди в количестве до 1 % мол. существенно повышает плотность керамики на основе ZrO<sub>2</sub>.

Результаты данного исследования могут быть полезны при выборе оптимальных условий (количества CuO и температурного режима) спекания ZrO<sub>2</sub>-керамики.

**РЕЗЮМЕ.** Методом рентгенофазового аналізу досліджено вплив оксиду міді на ступінь стабілізації оксиду цирконію, стабілізованого церієм (Ce-ZrO<sub>2</sub>). 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-ZrO<sub>2</sub>) 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. Chiodelli 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. Андреевская 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. // Ver. 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