



УДК 544.015+544.234.2+661.883.1

© 2011

С. В. Габелков

## **Кинетика кристаллизации наночастиц аморфного оксида циркония**

*(Представлено академиком НАН Украины И. М. Неклюдовым)*

*Досліджено кінетику кристалізації наночастинок порошку аморфного оксиду цирконію для температур як вищих, так і нижчих за температури кристалізації, визначеної методом диференціально-термічного аналізу. Визначено характер зародження кристалів і механізм їх росту. Кінетика кристалізації задовільно описується узагальненою у випадку обмеженої системи класичною теорією Колмогорова–Джонсона–Мейла–Аврамі. Обмеженість об'єму наночастинок проявляється у збільшенні часу кристалізації, впродовж якого встигає пройти початкова стадія спікання порошку аморфного оксиду цирконію, що дає змогу уникнути руйнування пористих зразків.*

С быстрым развитием технологии возрастает количество практических применений стабилизированного оксида циркония. Благодаря высоким физико-химическим свойствам он используется в качестве конструкционных, термобарьерных, буферных и других материалов [1, 2]. Повышенная коррозионная и радиационная стойкость стимулирует исследования по созданию матриц для изоляции радиоактивных отходов, матричного топлива и мишеней для трансмутации актиноидов [3]. Для решения этих задач успешно используются наноразмерные порошки, которым присуща способность к спеканию при более низких температурах. Это позволяет сократить энергозатраты при получении и повысить физико-химические свойства керамических материалов.

Совместное осаждение труднорастворимых соединений с последующей термообработкой осадков является наиболее распространенным в промышленности способом получения порошков оксида циркония. При этом наряду с термическим разложением соединений циркония и иттрия проходит формирование аморфного оксида циркония и его кристаллизация. Параметры процесса кристаллизации, определяющие размеры зерен стабилизированного оксида циркония, существенным образом влияют на морфологию и качество порошков. Спексаемость наноразмерных порошков во многом определяется их технологическими свойствами, что в свою очередь влияет на свойства керамических материалов [1–6]. Понимание степени влияния размеров частиц порошка на кинетику кристаллизации аморфного оксида

циркония принципиально важно для оптимизации технологии изготовления керамических изделий.

Цель работы — исследование влияния ограниченности объема наночастиц порошка аморфного оксида циркония на кинетику его кристаллизации и определение механизмов зарождения и роста кристаллических зародышей.

**Методика эксперимента.** В ходе исследований использовали аморфный оксид циркония и аморфный оксид циркония с массовым содержанием 3,6%  $Y_2O_3$ .

*Аморфный оксид циркония* получали методом термического разложения его основного карбоната (Вольногорский ГМК) с условной формулой  $xZrO_2 \cdot yCO_2 \cdot z(OH) \cdot nH_2O$  при 200 °С в течение 5 ч [4]. Из порошка на гидравлическом прессе методом одноосевого холодного прессования формовали образцы диаметром 14,5 мм и высотой 5 мм при давлении 160 МПа. Образцы вводили в предварительно разогретую до 350 °С печь, затем их последовательно извлекали по одному через каждые 5 ч в течение 50 ч, а при 450 °С — через каждые 3 мин в течение 30 мин.

*Аморфный оксид циркония* с массовым содержанием 3,6%  $Y_2O_3$  получали методом термического разложения совместно осажденных гидроксидов циркония и иттрия [6, 7]. Осадок последних формировался при совместном осаждении 25%-м гидроксидом аммония из смеси одномолярных водных растворов нитратов циркония и иттрия при обратном порядке смешения реагентов. Его фильтровали и промывали дистиллированной водой (или последовательно дистиллированной водой и этиловым спиртом). Осадок сушили при 30–40 °С в течение 20–25 ч до ксерогеля. Ксерогель подвергали размолу в шаровой мельнице до порошка. Образцы в форме таблеток диаметром 14,5 мм и высотой 2,5 мм готовили методом осевого прессования при 256 МПа, термообработывали при 350 °С в течение 2 ч на воздухе в печи СУОЛ-0,25.1/12-М1 или в вакууме в печи СШВЭ 1.2,5/25ИЗ; они не разрушились и сохранили форму; их масса и размеры уменьшились (диаметр до 12,1 мм). Образцы вводили в предварительно разогретую до 500 °С печь, затем их последовательно извлекали по одному через каждые 3 мин в течение 45 мин. Нитраты брали в соотношении, позволяющем получить после кристаллизации тетрагональную фазу оксида циркония с 3,6% по массе  $Y_2O_3$ .

Фазы полученных материалов идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на установке ДРОН-1,5 (излучение  $Cu K_{\alpha}$ ) при комнатной температуре. Относительное содержание кристаллических фаз измеряли методом рентгеновского количественного анализа по площади основной линии, а по ее полуширине рассчитывали размер зерен.

Объемы совокупностей поровых каналов в образцах аморфного оксида циркония определяли по удалению воды из них при ее испарении [8]. За истинную плотность аморфного оксида циркония принимали 5,8 г/см<sup>3</sup> [6]. Методом водной пикнометрии определяли пикнометрическую плотность термообработанных образцов из оксида циркония для последующего расчета объема закрытых пор.

**Экспериментальные результаты.** Согласно РФА, материал образцов оксида циркония, полученного термическим разложением основного карбоната, является аморфным. На дифрактограмме отмечается присутствие двух “галб”. Первое из них находится в интервале углов от 15° до 40° с максимумом при 32–33° и шириной 10°, второе — от 42° до 60° с максимумом при 51–52° и шириной 27°.

Кристаллизация аморфного оксида циркония при 450 °С завершилась за 26 мин с образованием тетрагональной фазы  $ZrO_2$  ( $t-ZrO_2$ ) (ASTM № 42-1164 [9]). При этом образцы не разрушились, сохранили свою форму и уменьшили диаметр с 14,5 до 14,1 мм. В течение первых пяти минут термообработки в аморфном оксиде циркония сформировалось (5 ± 1)%

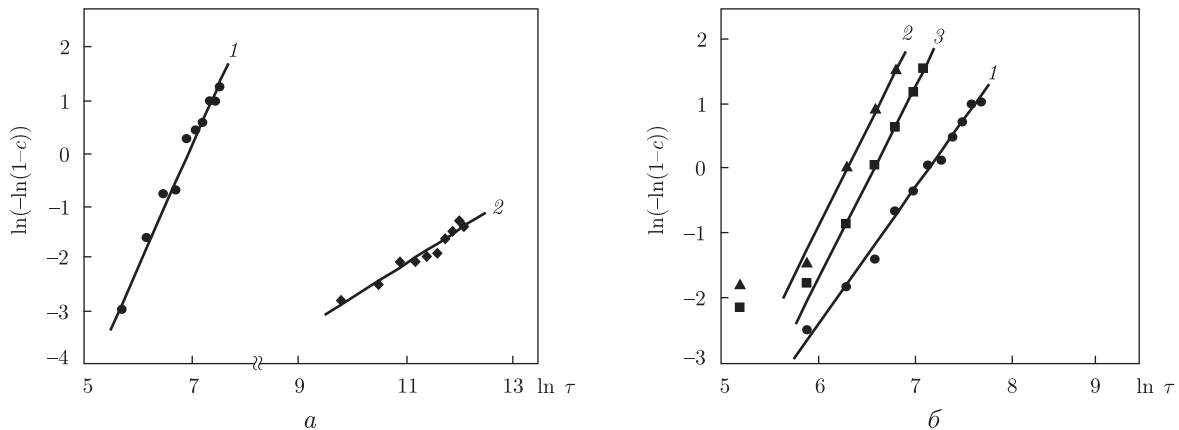


Рис. 1. Зависимость от времени термообработки доли кристаллизовавшейся фазы в аморфном оксиде циркония, который получили: *a* — из основного карбоната при 450 °С (1) и 350 °С (2); *б* — из гидроксидов (1) и в аморфной композиции  $ZrO_2$  — муллит [10], содержащей 20% (2) и 30% (3)  $ZrO_2$  по массе

зародышей  $t-ZrO_2$  со средними размерами 10...12 нм. На дифрактограмме на фоне “галб” появились уширенные линии  $t-ZrO_2$ . Начиная с пятой до восьмой минуты содержание  $t-ZrO_2$  увеличилось до  $(18 \pm 2)\%$ , а средний размер зерен возрос до  $(27 \pm 3)$  нм. На фоне исчезающего “галб” с восьмой до двадцать шестой минуты содержание  $t-ZrO_2$  достигло  $(95 \pm 5)\%$  при среднем размере зерен  $(40 \pm 10)$  нм. Если данные по содержанию  $t-ZrO_2$  представить в виде зависимости  $\ln(-\ln(1-c))$  от логарифма времени (где  $c$  — доля кристаллической фазы), то экспериментальные точки ложатся на прямую линию (прямая 1 на рис. 1, *a*). Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен 2,3.

Образование кристаллической фазы в аморфном оксиде циркония наблюдается также при 350 °С. Образцы не разрушились и сохранили свою форму; их диаметр уменьшился до 14,3 мм. В течение первых пяти часов термообработки в аморфном оксиде циркония сформировалось  $(6 \pm 1)\%$  зародышей  $t-ZrO_2$  со средними размерами  $(21 \pm 3)$  нм. На дифрактограмме линии  $t-ZrO_2$  появились на фоне “галб”. С пятого до сорок пятого часа содержание  $t-ZrO_2$  увеличилось до  $(20 \pm 4)\%$ , а средний размер зерен возрос до 30–40 нм. Зависимость доли кристаллизовавшейся фазы в аморфном  $ZrO_2$  от времени иллюстрирует прямая 2 на рис. 1, *a*. Экспериментальные точки также ложатся на прямую линию. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен 0,65.

Оксид циркония, полученный термическим разложением гидроксидов, является также аморфным. Параметры “галб” с точностью определения совпадают с таковыми для аморфного оксида, полученного из основного карбоната.

Кристаллизация аморфного оксида циркония, содержащего оксид иттрия и полученного из гидроксидов, промытых водой и термообработанных при 350 °С на воздухе, завершилась при 500 °С за 36 мин с образованием  $t-ZrO_2$ . При этом образцы не разрушились и сохранили форму; их диаметр уменьшился с 12,1 до 11,7 мм. В течение первых шести минут термообработки в аморфном оксиде циркония образовалось  $(6 \pm 1)\%$  зародышей  $t-ZrO_2$  со средними размерами 8...10 нм. С шестой до двенадцатой минуты содержание  $t-ZrO_2$  увеличилось до  $(22 \pm 3)\%$ , а средний размер зерен возрос до  $(24 \pm 3)$  нм. На тридцать шестой минуте содержание  $t-ZrO_2$  достигло  $(94 \pm 5)\%$  при среднем размере зерен  $(28 \pm 5)$  нм. Экспериментальные точки ложатся на прямую линию (прямая 1 на рис. 1, *б*) с тангенсом угла наклона, равным 2,1.

По данным РФА, термообработка при 800 °С образцов оксида циркония, прошедших кристаллизацию при 450 °С и полученных из основного карбоната, приводит к переходу тетрагональной фазы в моноклинную. При этом образцы разрушились. У них, прошедших кристаллизацию при 500 °С и полученных из гидроксидов, после термообработки этот переход не происходит. УO<sub>2</sub> стабилизирует тетрагональную фазу; образцы не разрушаются.

Образцы аморфного оксида циркония являются пористыми, они содержат открытые поровые каналы и закрытые поры. Объемы твердой фазы, больших, средних и малых поровых каналов и закрытых пор в образцах приведены в табл. 1. Образцы аморфного ZrO<sub>2</sub>, полученные из осадков гидроксидов, промытых водой или водой и спиртом, имеют близкие объемы больших, средних и малых поровых каналов. Однако промывка спиртом позволяет получить меньший объем закрытых пор. Термообработка в вакууме приводит к существенно меньшим значениям объемов всех поровых каналов и закрытых пор.

По данным электронной микроскопии [11], большие, средние, малые и мелкие поровые каналы в образцах ZrO<sub>2</sub> имели овальную форму и диаметры 70...85 нм, 50...65 нм, 20...30 нм и менее 25 нм соответственно.

**Обсуждение результатов.** Согласно модели Колмогорова [12], доля закристаллизовавшегося объема как функция времени (в случае постоянных во времени скоростей зарождения и роста зародышей) определяется уравнением

$$c(\tau) = 1 - \exp(-\alpha v \tau^n), \quad (1)$$

где  $c$  — доля закристаллизовавшегося объема;  $\tau$  — время;  $\alpha$  — скорость зарождения зародышей;  $n$  — показатель Авраами;  $v$  — скорость роста зародышей.

Простые преобразования и два последовательных логарифмирования дают

$$\ln(-\ln(1 - c(\tau))) = \ln(\alpha v) + n \ln \tau. \quad (2)$$

При построении данных в форме (2), зависимость является линейной, а показатель Авраами равен тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

При кристаллизации аморфной композиции оксид циркония — муллит (см. прямые 2 и 3 на рис. 1, б [10]) показатель Авраами равен 3,0 и 2,95 при содержании ZrO<sub>2</sub> в композиции 20 и 30% соответственно. По Колмогорову это соответствует  $\beta$ -модели: гетерогенное зарождение зародышей и постоянная скорость их роста. Показатель Авраами также указывает на бездиффузионный механизм роста зародышей. В этом случае выполняется одно из допущений модели Колмогорова — размер кристаллизующегося объема (аморфная гранула диаметром 500 мкм) намного больше размеров зерен (10...25 нм). В работе [1] показатель Авраами тоже равен 3,0 при кристаллизации кубической фазы в аморфном ZrO<sub>2</sub>. При этом допущение модели Колмогорова тоже выполняется, так как диаметр частиц порошка составлял в среднем 30 нм, а диаметр зерен — 10...20 нм.

Таблица 1

Среда промывки / термообработки	Поровые каналы, см <sup>3</sup>				Закрытые поры, см <sup>3</sup>	Твердая фаза, см <sup>3</sup>
	большие	средние	малые	мелкие		
Вода / Воздух	0,090	0,094	0,062	0,046	0,226	0,482
(Вода + Спирт) / Воздух	0,108	0,090	0,050	—	0,178	0,574
Вода / Вакуум	0,048	0,046	0,028	—	0,177	0,701

Примечание. Погрешность определения объемов составляет 0,005–0,01 см<sup>3</sup>.

Известно, что температура кристаллизации ( $t_k$ ) аморфного  $ZrO_2$ , определенная методом дифференциально-термического анализа [4], составляет 390–420 °С. Наши результаты свидетельствуют, что показатель Авраами при кристаллизации при 450 °С (выше  $t_k$ ) аморфного  $ZrO_2$ , полученного из основного карбоната, равен 2,3. При этом размер зерен  $t-ZrO_2$  составил 40 нм. При кристаллизации при 500 °С (выше  $t_k$ ) аморфного  $ZrO_2$ , полученного из гидроксидов, показатель Авраами равен 2,1, а размер зерен — 28 нм. “Первичные частицы” порошка состоят из нескольких частиц гидроксидов циркония и иттрия и имеют размеры не более 15. . . 30 нм [11]. В данном случае размеры зерен и частиц  $ZrO_2$  близки и допущение Колмогорова не выполняется. В работе [2] показатель Авраами при кристаллизации  $t-ZrO_2$  равен 1,84. К сожалению, авторы не привели данных по размерам частиц порошка, но, судя по значению показателя Авраами, условия модели Колмогорова не были выполнены.

Случай кристаллизации в малых частицах аморфных материалов рассмотрен авторами работ [13, 14]. Классическая теория Колмогорова–Джонсона–Мейла–Авраами обобщена на случай ограниченной системы. Ограниченность может быть реализована, например, когда материал находится в виде порошка. При этом допущение модели Колмогорова не выполняется. Объем частиц аморфного материала может быть сравним с объемом зародившихся кристаллов. Это приводит к уменьшению показателя Авраами и наглядно проявляется в уменьшении угла наклона прямой к оси абсцисс. Учитывая ограниченность объема среды (т.е. малый размер аморфных частиц), обобщенная теория Колмогорова–Джонсона–Мейла–Авраами позволяет объяснить уменьшение угла наклона прямой. Практически это приводит как бы к “замедлению” процесса кристаллизации.

При температуре 350 °С (ниже  $t_k$ ) время кристаллизации аморфного  $ZrO_2$ , полученного из основного карбоната (см. прямую 2 на рис. 1, а), значительно возросло не только по причине уменьшения скорости роста зародышей  $t-ZrO_2$ , но и, по-видимому, из-за меньшего размера частиц порошка. Это привело к еще большему уменьшению угла наклона прямой к оси абсцисс. После гетерогенного зарождения кристаллических зародышей на поверхности аморфных частиц порошка проходил их одномерный рост вглубь частиц. При этом показатель Авраами должен быть равен 1, но наклон прямой уменьшился до 0,65.

После завершения кристаллизации при 500 °С аморфного оксида циркония, полученного из совместно осажденных гидроксидов, диаметр образцов уменьшился в 1,034 раза, что соответствует уменьшению объема в 1,106 раза, т.е. на 10,6%. Уменьшение объема за счет увеличения плотности с 5,8 до 6,07 г/см<sup>3</sup> при кристаллизации тетрагональной фазы в аморфном  $ZrO_2$  приводит к уменьшению объема в 1,047 раза, т.е. на 4,7%. А остальное уменьшения объема образцов, 10,6% – 4,7% = 5,9%, обусловлено взаимодействием аморфных частиц. За время кристаллизации проходит начальная стадия спекания частиц аморфного  $ZrO_2$ , в процессе которой они припекаются друг к другу, что и позволяет избежать разрушения образца.

Диаметр образцов аморфного  $ZrO_2$ , полученного из основного карбоната, после завершения кристаллизации при 450 °С уменьшился в 1,028 раза, а объем соответственно — в 1,0875 раза (на 8,75%). Если учесть 4,7% уменьшения объема за счет увеличения плотности при кристаллизации, то остальные 4,05% обусловлены спеканием аморфных частиц.

Таким образом, было показано, что кинетика кристаллизации наночастиц аморфного оксида циркония, полученного как при термическом разложении основного карбоната, так и совместно осажденных гидроксидов циркония и иттрия, удовлетворительно описывается классической теорией Колмогорова–Джонсона–Мейла–Авраами, обобщенной на случай ограниченной системы. При температурах выше температуры кристаллизации, определен-

ной методом дифференциально-термического анализа, ограниченность объема наночастиц аморфного оксида при кристаллизации приводит к понижению показателя Аврами с 3,0 до 2,1–2,3. Кристаллизация проходит по  $\beta$ -модели. Отмечается гетерогенное зарождение зародышей. Их рост проходит при постоянной скорости по бездиффузионному механизму. Размер зерен тетрагональной фазы составляет  $(40 \pm 10)$  нм или  $(28 \pm 5)$  нм после завершения кристаллизации аморфного оксида циркония, полученного из основного карбоната или гидроксидов соответственно. Ограниченность объема кристаллизации наночастиц аморфного оксида приводит к увеличению времени кристаллизации, что дает возможность пройти начальную стадию спекания аморфных частиц и избежать разрушения пористых образцов.

Кристаллизация аморфного  $ZrO_2$ , полученного при термическом разложении основного карбоната, при  $350^\circ C$  (ниже температуры кристаллизации) проходит значительно медленнее (20% кристаллической фазы за 50 ч), чем при  $450\text{--}500^\circ C$ . Это обусловлено меньшей скоростью роста зародышей кристаллической фазы при более низкой температуре и меньшим диаметром частиц аморфного оксида циркония в сочетании с гетерогенным зарождением зародышей на их поверхности. Размер зерен тетрагональной фазы оксида циркония составляет 30...40 нм.

1. Kuo Ch.-W., Lee Y.-H., Hung I-M. et al. Crystallization kinetics and growth mechanism of 8 mol% yttria-stabilized zirconia (8YSZ) nano-powder prepared by sol-gel process // J. Alloys and Compounds. – 2008. – **453**. – P. 470–475.
2. Ghosh A., Upadhyaya D., Prasad R. Primary crystallization behavior of  $ZrO_2 - Y_2O_3$  powder: in situ hot-stage XRD technique // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – **85**, No 10. – P. 2399–2403.
3. Tridandapani R. R., Folgar C. E., Folz D. C. et al. Microwave sintering of 8 mol% yttria-zirconia (8YZ): An inert matrix materials for nuclear fuel applications // J. Nucl. Mat. – 2009. – **284**. – P. 153–157.
4. Габелков С. В., Тарасов Р. В., Полтавцев Н. С. и др. Фазовые превращения при нанокристаллизации аморфного оксида циркония // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Физика радиац. повреждений и реактор. материаловедения. – 2004. – № 3(85). – С. 116–120.
5. Шабанова Г. Н., Габелков С. В., Тарасов Р. В. и др. Особенности кристаллизации аморфного оксида циркония в интервале температур  $200\text{--}450^\circ C$  // Огнеупоры и техн. керамика. – 2005. – № 8. – С. 2–9.
6. Mandal A., Ram S. Reconstructive phase formation of  $ZrO_2$  nanoparticles in a new crystal structure from an energized porous  $ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O$  precursor // Ceram. Internat. – 2004. – **30**. – P. 239–249.
7. Пат. № 79920 Україна, С04В 35/48. Спосіб одержання керамічного матеріалу з оксиду цирконію / С. В. Габелков, М. С. Полтавцев, Р. В. Тарасов та ін. – Пріор. 18.12.2006; Опубл. 25.12.2007.
8. Габелков С. В., Макаренко В. В., Миронова А. Г. и др. Определение объема поровых каналов по удалению из них воды при испарении // Огнеупоры и техн. керамика. – 2006. – № 12. – С. 41–47.
9. Teufer G. Crystal structure of tetragonal  $ZrO_2$  // Acta Crystallogr. – 1962. – **15**. – P. 1187–1192.
10. Канцедал В. П., Габелков С. В., Тарасов Р. В. и др. Влияние условий кристаллизации аморфных гранул на размер зерен конструкционной керамики // Доп. НАН України. – 1994. – № 5. – С. 114–120.
11. Габелков С. В., Тарасов Р. В., Старолат М. П. и др. Эволюция структурной организации наноразмерного ксерогеля гидроокиси циркония при прессовании // Физика и техника выс. давлений. – 2009. – № 3. – С. 94–110.
12. Бельский В. З. Геометрико-вероятностные модели кристаллизации. – Москва: Наука, 1980. – 165 с.
13. Alekseechkin N. On the kinetics of phase transformation of particles in Kolmogorov's model // Condensed Mater Physics. – 2008. – **11**, No 4(56). – P. 597–613.
14. Bakai A. S., Hermann H., Lazarev N. P. Diffusion-limited crystallization of heterogeneous glasses // Philosop. Mag. A. – 2002. – **82**, No 8. – P. 1551–1539.

ГП “Государственный научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности”, Харьков

Поступило в редакцию 24.01.2011

S. V. Gabelkov

### Crystallization kinetics of amorphous zirconia nanoparticles

*The crystallization kinetics of nanoparticles of amorphous zirconia powder for temperatures both above and below the crystallization temperature, which was defined by the differential thermal analysis method, are investigated. A character of crystal nucleation and a mechanism of their growth are defined. The crystallization kinetics can be well described by the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami classical theory generalized to the case of limited systems. Limitation of the nanoparticles volume is revealed in increasing the crystallization time, which makes the initial stage of sintering of amorphous zirconia powder possible to pass, which allows one to avoid the destruction of specimens.*