

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАНОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова
ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина

Исследованы фазовые превращения в процессе низкотемпературного спекания (200...350 °С) при кристаллизации аморфного оксида циркония. Низкотемпературным спеканием достигнута относительная плотность нанокристаллического оксида циркония 0,71. Кристаллизация аморфного оксида циркония, полученного разложением карбоната, проходит с образованием преимущественно тетрагональной фазы (15...20 вес.% моноклинной) со средним размером зерен 36 ± 6 нм. С образованием только тетрагонального оксида циркония со средним размером зерен 30 ± 5 нм проходит кристаллизация при температуре 450 °С аморфного оксида циркония, полученного термическим разложением гидроксида. Изучены условия формирования аморфных оксидов циркония при термическом разложении его карбоната и гидроксида. Температура кристаллизации аморфного оксида циркония, полученного термическим разложением карбоната, ниже известной на 40 °С и составляет 350 °С.

ВВЕДЕНИЕ

Для удовлетворения требований по повышению надежности и экологической безопасности работы объектов ядерной энергетики необходимо создание новых материалов с применением наукоемких технологий.

Потребность в новейших керамических материалах с набором повышенных служебных характеристик поддерживает постоянный интерес к производству наноразмерных порошков и изделий из них, которые используются от защитных барьеров для изоляции радиоактивных отходов до режущего и формообразующего инструментов, от пьезоэлектрической керамики до конструктивных элементов деталей двигателей и машин, от огнеупоров до каталитических материалов и подложек.

Этот интерес обусловлен набором уникальных свойств, присущих керамике, в частности, на основе оксида циркония, обладающего повышенной вязкостью разрушения, высокой механической прочностью, радиационной и коррозионной стойкостью, твердостью, температурой плавления, огнеупорностью, удовлетворительной электропроводностью и низкой теплопроводностью при высоких температурах. Особенно убедительно проявление этих свойств у наноразмерных керамических материалов.

Традиционными керамическими технологиями невозможно создать наноразмерные материалы, поскольку они предполагают использование высокотемпературных (> 1200 °С) технологических процессов. В последнее время для получения наноразмерной керамики получили распространение низкотемпературные (200...1200 °С) процессы синтеза исходных наноразмерных порошковых материалов. К ним относятся физико-химические методы принудитель-

ного гидролиза [1,3], гомогенного осаждения из неорганических растворов солей [2,4], гидролиза-конденсации алкооксидов [5,6], пиролиза распыленных растворов солей [7,8]. Часть из них позволяет получать наноразмерные кристаллические порошки, другая – нанопорошки в аморфном состоянии, которые в зависимости от способа получения дают возможность управлять фазовыми превращениями в процессе получения наноразмерной керамики. Применение низкотемпературных процессов для получения наноразмерных порошков обусловлено не только энергосбережением, а и главным образом стремлением обеспечить условия формирования из них изделий, материал которых имеет наноразмерную структуру, обеспечивающую предпосылки к высоким физико-химическим свойствам.

В данной работе исследованы особенности фазовых превращений при кристаллизации аморфного оксида циркония в процессе низкотемпературного синтеза для получения наноразмерного керамического материала. Аморфный оксид циркония получен термическим разложением порошков карбоната и гидроксида циркония

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Высокодисперсные аморфные порошки оксида циркония получали термическим разложением карбоната циркония $ZrCO_4 \cdot 7H_2O$ (ТУУ 14-10-038-2000) и гидроксида циркония $Zr(OH)_4$. Гидрооксид циркония осаждали из одномолярного водного раствора оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 25 % водным раствором гидроксида аммония NH_4OH . Для приготовления растворов использовалась бидистиллированная вода. Термообработка предварительно

сформованных таблеток проводилась в электропечах на воздухе.

Измерение кажущейся и пикнометрической плотностей образцов осуществлялось методами гидростатического взвешивания и водной пикнометрии соответственно.

Идентификация фаз полученных материалов проводилась методом рентгеновского фазового анализа на установке ДРОН-1,5 (излучение $\text{Cu K}\alpha$) при комнатной температуре. Средний размер нанометрических зерен рассчитывали по уширению рентгеновских линий на полувысоте по формуле Шеррера с учетом инструментального уширения, равного $0,2^\circ$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для получения аморфного оксида циркония была проведена термообработка его соли – карбоната при температуре 200°C в течение 5 ч. Уменьшение веса на 58,3 вес.% соответствовало процессу дегидратации и разложения карбоната $\text{ZrCO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. На дифрактограмме термообработанного образца полностью отсутствуют рентгеновские линии, соответствующие кристаллическим фазам, а наличие «галло» в интервале углов $16 \dots 30^\circ$ показывает, что материал находится в аморфном состоянии.

Для того чтобы достоверно идентифицировать полученный материал и оценить возможность его использования для получения равнозеренной наноструктурной керамики, была термообработана серия таблеток, сформованных из полученного порошка, проведен рентгеновский фазовый анализ и измерены их кажущаяся и пикнометрическая плотности.

Учитывая, что по литературным данным аморфный оксид циркония кристаллизуется при температуре 390°C [9], были выбраны температуры термообработок 350 и 450°C , соответственно ниже и выше известной температуры кристаллизации.

С целью выяснения того, что в синтезированных аморфных и кристаллических материалах никаких других фаз, кроме фаз оксида циркония нет, была проведена термообработка при температуре 1150°C для получения монофазного тетрагонального оксида с последующим переходом в моноклинный при охлаждении до комнатной температуры.

Из порошка, полученного в результате термообработки карбоната циркония, методом осевого пресования при комнатной температуре формовали таблетки диаметром 12 мм при давлении 160 МПа. Затем проводили их термообработку при 350 , 450 и 1150°C в течение $1 \dots 5$ ч в воздушной среде.

На дифрактограмме образца аморфного оксида циркония, термообработанного при температуре 350°C , обнаружены линии соответствующие тетрагональному, моноклинному и кубическому оксидам циркония. Основной фазой является тетрагональный оксид циркония. Моноклинный оксид циркония со-

держится в количестве $\sim 15 \dots 20$ вес.%. Содержание кубического оксида циркония не превышает $\sim 2 \dots 3$ вес.%. Дифракционные данные: углы отражения, интенсивности и ширина рентгеновских линий на полувысоте и межплоскостные расстояния приведены в табл. 1.

Ширина рентгеновских линий оксида циркония на полувысоте (см. табл. 2) составляет $(0,3 \dots 1,0)^\circ$, что так же, как и в табл. 1 указывает на нанометрический размер зерен. С учетом инструментального уширения ($0,2^\circ$) средние размеры зерен тетрагонального и моноклинного оксида циркония, составляют 41 ± 7 нм.

Таблица 1
Дифракционные данные оксида циркония, полученного из карбоната (термообработка 350°C)

2θ , град	I, мм	ϵ , град	d, Å	Фаза
22,45	6	0,40	3,9571	неидентиф.
28,2	12	0,70	3,1620	m-ZrO ₂
30,2	75	0,45	2,9570	t-ZrO ₂ /c-ZrO ₂ *
31,4	11	0,4	2,8466	m-ZrO ₂
34,1	6	0,40	2,6272	t-ZrO ₂
34,7	14	0,40	2,5831	t-ZrO ₂
35,2	15	0,40	2,5475	m-ZrO ₂
49,3	9	1,0	1,8469	t-ZrO ₂
50,35	56	1,0	1,8108	t-ZrO ₂ /m-ZrO ₂ **
60,0	32	1,2	1,5406	t-ZrO ₂ /m-ZrO ₂ **
61,7	7	0,5	1,5022	t-ZrO ₂
62,8	13	0,8	1,4785	t-ZrO ₂
74,64	9	1,0	1,2706	m-ZrO ₂

Примечание: m, t, c -ZrO₂ – моноклинный, тетрагональный и кубический оксид циркония соответственно; * – наложение слабой линии c-ZrO₂; ** – слияние 4-х линий.

На дифрактограмме образца аморфного оксида циркония, термообработанного при температуре 450°C , также присутствуют линии тетрагонального, моноклинного и кубического оксида. Основной фазой является тетрагональный оксид циркония. Эта дифрактограмма примечательна тем, что хотя присутствуют линии моноклинного оксида циркония, его основная линия ($d=3,162 \text{ Å}$) отсутствует. Мы полагаем, по аналогии с табл. 1, что содержание моноклинного оксида циркония составляет $\sim 15 \dots 20$ вес.%. Содержание кубического оксида циркония не превышает $\sim 2 \dots 3$ вес.%. Дифракционные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2
Дифракционные данные оксида циркония, полученного из карбоната (термообработка 450°C)

2θ , град	I, мм	ϵ , град	d, Å	Фаза
21,0	11	1,00	4,2270	неидентиф.

23,7	10	0,30	3,7512	m-ZrO ₂
30,2	52	0,42	2,9570	t-ZrO ₂ /c-ZrO ₂ *
35,3	10	0,5	2,5406	m-ZrO ₂
50,3	27	1,0	1,8125	t-ZrO ₂ /m-ZrO ₂ **
59,6	9	0,6	1,5500	t-ZrO ₂
60,2	32	0,6	1,5360	t-ZrO ₂ **
62,8	13	0,8	1,4785	t-ZrO ₂
74,64	9	1,0	1,2706	m-ZrO ₂
82,2	13	1,0	1,1718	m-ZrO ₂

Примечание: см. табл. 1.

На дифрактограмме образца, термообработанного при температуре 1150 °С, представлены линии только моноклинного оксида циркония. Ширина рентгеновских линий на полувысоте составляет 0,3°, что свидетельствует о нанометрических размерах зерен. Средние размеры зерен моноклинного оксида циркония составляют 92±23 нм.

Кажущаяся и пикнометрическая плотности образцов аморфного и нанокристаллического оксида циркония и режимы термообработок представлены в табл. 3, из данных которой видно, что с увеличением температуры обработки кажущаяся плотность образцов возрастает. Однако при температуре 450°С наблюдается незначительное снижение значений кажущейся плотности.

Учитывая данные по фазовому составу (см. табл. 1 и 2) и кажущейся плотности (см. табл. 3), была рассчитана относительная плотность полученных образцов оксида циркония. В результате термообработки относительная плотность увеличилась от 0,5 у образцов аморфного оксида до 0,85...0,93 у чисто моноклинного оксида. Уже термообработка при 350 °С приводит к росту относительной плотности, что свидетельствует о прохождении интенсивного процесса низкотемпературного спекания аморфного оксида до и во время кристаллизации.

Таблица 3
Плотности образцов нанокристаллического и аморфного оксида циркония, полученного из карбоната

T, °С	τ, ч	Основная фаза*	ρ _{кж} , г/см ³	ρ _{пик} , г/см ³	ρ _{отн}
-	-	a-ZrO ₂	2,80	4,62	0,50
-	-	a-ZrO ₂	2,63	4,53	0,47
350	5	t-ZrO ₂	4,27	4,59	0,71
450	1	t-ZrO ₂	3,99	3,99	0,66
450	1	t-ZrO ₂	4,01	3,94	0,67
1150	1	m-ZrO ₂	5,20	5,60	0,93
1150	1	m-ZrO ₂	4,75	5,49	0,85

Примечания: абсолютная погрешность плотностей ±0,02 г/см³, a, t и m-ZrO₂ – аморфный, тетрагональный и моноклинный ZrO₂ соответственно; * – при комнатной температуре.

Более высокие значения кажущейся, пикнометрической и относительной плотности образцов, термообработанных при 350 °С, чем термообработанных при 450 °С, по-видимому связано с тем, что при 350 °С время спекания аморфного материала при термообработке было больше. При этом прирост плотности образцов был больше вследствие продолжительности спекания, хотя его скорость была меньше. При этом снижение значений пикнометрической плотности при 450 °С обусловлено более интенсивным процессом кристаллизации, приведшим к увеличению как размера зерен оксида циркония, так и закрытой пористости.

Образцы оксида циркония, прошедшие термообработку при 1150 °С, имеют высокую кажущуюся и относительную плотность. Это связано с тем, что за время нагрева и термообработки прошло спекание материала и переход его в моноклинную фазу при охлаждении, и пикнометрическая плотность образцов после термообработки 1150 °С близка к плотности моноклинной фазы оксида циркония. Поскольку значения пикнометрической плотности материалов образцов (см. табл. 3, образцы 1...5) ниже, чем плотности слагающих их фаз, во всех образцах имеется закрытая пористость.

Для исследования особенностей фазовых превращений при кристаллизации оксида циркония, полученного в аморфном состоянии термическим разложением иных соединений циркония, был использован гидроксид. Его термообработка была проведена при температуре 200 °С в течение 5 ч. Полученный материал представлял собой порошок белого цвета. Уменьшение веса на 22,6 вес.% соответствовало процессу дегидратации гидроксида Zr(OH)₄. На дифрактограмме термообработанного образца полностью отсутствуют рентгеновские линии, а в интервале углов 16...30° имеется «гало». Это свидетельствует о том, что материал находится в аморфном состоянии.

Из опыта получения аморфного оксида циркония из карбоната известно, что при температуре термообработки 450 °С в течение 1 ч уверенно проходит кристаллизация с преимущественным образованием тетрагональной фазы. Поэтому для идентификации полученного материала как аморфного оксида циркония была проведена термообработка предварительно сформованных таблеток из порошка, полученного на основе гидроксида циркония, при выше названных параметрах. Вес таблеток в результате термообработки не изменился.

На дифрактограмме этого образца обнаружены линии, соответствующие только тетрагональному оксиду циркония. Дифракционные данные приведены в табл. 4.

Таблица 4

Дифракционные данные оксида циркония, полученного из гидроксида (термообработка 450 °С)

2θ, град	I, мм	ε, град	d, Å	Фаза
30,20	54	0,5	2,9570	t-ZrO ₂
35,16	8	0,6	2,5504	t-ZrO ₂ *
50,50	20	1,0	1,8058	t-ZrO ₂ *
60,25	10	1,15	1,5348	t-ZrO ₂ **

Примечания: t – тетрагональный ZrO₂; * – слияние 2-х линий; ** – слияние 3-х линий.

Ширина всех рентгеновских линий на полувысоте (см. табл. 4) составляет 0,5...1,15°, что указывает на нанометрические размеры зерен тетрагонального оксида циркония. Их средние размеры, рассчитанные по формуле Шеррера, равны 30±5 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время в мире идут интенсивные экспериментальные исследования по созданию различных методов получения аморфных порошкообразных материалов для последующего синтеза наноразмерной керамики. При этом отсутствует материаловедческая концепция, объясняющая влияние физико-химических условий получения аморфных оксидов на особенности их кристаллизации: значение температур начала кристаллизации, значений скоростей образования и роста зародышей, последовательности образования фаз и их трансформации в зависимости от температуры во время термообработки.

В работе [1] приведены результаты получения наноразмерных порошков оксида циркония различными методами. Так в случае использования метода принудительного гидролиза, характеризующегося очень малой скоростью осаждения частиц, полученный порошок при комнатной температуре представляет собой наноразмерный полностью моноклинный оксид циркония. При использовании методов гомогенного осаждения из вводно-спиртовых растворов неорганических солей и гидролиза/конденсации алкоксидов циркония полученные осадки представляли собой аморфные порошки. По результатам термогравитационного и дифференциального термического анализов (ТГА/ДТА) авторы предполагают, что порошки представляли собой гидрооксид циркония и дегидратация продолжалась от комнатной температуры вплоть до 450 °С, где наблюдался экзотермический пик, обусловленный кристаллизацией тетрагональной фазы. В работе [2] получение порошков оксида циркония проведено традиционным гидролизом водного раствора. При этом, осажденные порошки были аморфными вплоть до 200 °С, но при температуре 400 °С кристаллизовались в моноклинную и тетрагональную фазы ZrO₂ при их содержании 82 и 18 вес.% соответственно. Термиче-

ским разложением оксихлорида циркония в интервале температур 100...400 °С [1] был получен аморфный порошок, который кристаллизовался в тетрагональный оксид циркония.

Анализ приведенных данных обосновал выбор значения температуры термической обработки гидроксида циркония в наших экспериментах 450 °С. Несмотря на то, что мы использовали традиционное осаждение из раствора оксихлорида, при термообработке аморфного порошка, полученного из гидроксида при температуре 200°С, кристаллизовался моноклинный тетрагональный оксид циркония при температуре 450 °С, что предпочтительнее для создания керамического материала, чем многофазный порошок. В тоже время в работе [2] использование этого же метода и реагентов привело к получению преимущественно моноклинной фазы. Так же как и в нашей работе, моноклинный тетрагональный оксид циркония, кристаллизующийся при более высокой температуре 600 °С, авторы [1] получили из гидроксида, синтезированного сложным методом гидролиза / конденсации алкоксидов циркония.

Рассмотрение разложения карбоната циркония, проведенное в нашей работе, целесообразно провести в сравнении с термическим разложением оксихлорида циркония [1]. Основная потеря массы при разложении этих солей происходит при температуре до 200 °С. Хотя при кристаллизации аморфного порошка, полученного при разложении оксихлорида, образуется только нанометрический тетрагональный оксид циркония, а при кристаллизации аморфного порошка, полученного при разложении карбоната, образуется нанометрический тетрагональный оксид циркония с 15...20 вес. % моноклинного, наш метод предпочтителен. Разложение оксихлорида приводит к образованию экологически вредных газообразных продуктов хлора [10]. Установлено, что температура кристаллизации аморфного порошка, полученного при разложении карбоната составляет 350 °С, тогда как эта температура для аморфного порошка, полученного при разложении оксихлорида существенно выше – 600 °С.

Следует отметить, что в нашей работе при кристаллизации аморфного порошка, полученного при разложении гидроксида или карбоната, образуется нанометрический тетрагональный оксид циркония или тетрагональный с 15...20 вес. % моноклинного оксида циркония со средним размером зерен 30±5 или 36±6 нм соответственно. Анализ дифрактограмм образцов оксида циркония, полученного разложением карбоната и прошедшего термообработку при 350 °С, показал, что температура начала кристаллизации аморфного оксида циркония находится ниже 350 °С. Это целесообразно определить в последующих экспериментах.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы условия формирования аморфных оксидов циркония при термическом разложении его карбоната и гидроксида.
2. Установлено, что для аморфного оксида циркония, полученного термическим разложением карбоната, температура кристаллизации менее 350 °С, в отличие от известного интервала температур 400...600 °С для аморфного оксида циркония, полученного другими методами.
3. Кристаллизация аморфного оксида циркония, полученного разложением карбоната, проходит при 350 °С с образованием преимущественно тетрагональной фазы (15...20 вес.% моноклинной) со средним размером зерен 36 ± 6 нм, а из гидроксида проходит при 450 °С с образованием монофазного тетрагонального оксида со средним размером зерен 30 ± 5 нм.
4. Из аморфного порошка, полученного термическим разложением карбоната циркония, за время синтеза преимущественно тетрагонального оксида в процессе низкотемпературного спекания и кристаллизации (200...350 °С) достигнута относительная плотность наноразмерного керамического материала 0,71.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.Z.C. Hu, R.D. Hunt, E.A. Payzant, C.R. Hubbard. Nanocrystallization and Phase Transformation in Monodispersed Ultrafine Zirconia Particles from Various Homogeneous Precipitation Methods // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, v. 82, N 9, p. 2313 – 2320.

2. X. Bokhimi, A. Garcia-Ruiz, T.D. Xiao at all. Transformation of yttrium-doped hydrated zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline zirconia // *J. Sol. Stat. Chem.* 1999, v. 142, p. 409 – 418.

3. M.Z.C. Hu, M.T. Harris, C.H. Byers. Nucleation and Growth Kinetics for Synthesis of Nanometric Zirconia Particles by Forced Hydrolysis // *J. Colloid. Interface Sci.* 1998, v. 198, p. 87 – 99.

4. M. Dechamps, B. Djuricic, S. Pickering. Structure of Zirconia Prepared by Homogeneous Precipitation // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, v. 78, p. 2873 – 2880.

5. M. Chantry, M. Henry, J. Livage. Synthesis of Nonaggregated Nanometric Crystalline Zirconia Particles // *Mater. Res. Bull.* 1994, v. 29, p. 517 – 522.

6. H. Kumazawa, T. Inoue, E. Sada. Synthesis of Fine Spherical Zirconia Particles by Controlled Hydrolysis of Zirconium Alkoxide in the High Temperature Range Above 50 °С // *Chem. Eng. J.* 1994, v. 55, p. 93 – 96.

7. R.S. Mishra, V. Jayaram, B. Majumdar at all, Preparation of a $ZrO_2-Al_2O_3$ nanocomposite by high-pressure sintering of spray-pyrolyzed powders // *J. Mater. Res.* 1999, v. 14, N 3, p. 834 – 840.

8. V. Jayaram R.S. Mishra, B. Majumdar at all. Dense nanometric $ZrO_2-Al_2O_3$ from spray-pyrolyzed powders // *Colloids Surfaces. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 1998, v. 133, p. 25 – 31.

9. Л.А. Резницкий, С.Е. Филиппова. Ингибиторы кристаллизации аморфных оксидов // *Вестник Московского университета.* 1993, т. 34, № 3, с. 203 – 221.

10. Б.М. Нирша, Б.И. Жаданов, В.Н. Малиновский и др. Термолиз $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ // *Неорганические материалы.* 1986, т. 22, № 2, с. 299 – 302.

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ З УТВОРЕННЯМ НАНОСТРУКТУРИ

С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, М.С. Полтавцев, Д.С. Логвінков, А.Г. Миронова

Досліджено фазові перетворення в процесі низькотемпературного спікання (200...350°С) при кристалізації аморфного оксиду цирконію. Низькотемпературним спіканням досягнуто відносно густину нанокристалічного оксиду цирконію 0,71. Кристалізація аморфного оксиду цирконію, одержаного розкладанням карбонату, проходить з утворенням переважно тетрагональної фази (15...20 % ваг. моноклінної) з середнім розміром зерен 36 ± 6 нм. З утворенням тільки тетрагонального оксиду цирконію з середнім розміром зерен 30 ± 5 нм проходить кристалізація при температурі 450 °С аморфного оксиду цирконію, одержаного термічним розкладанням гідроксида. Вивчено умови формування аморфних оксидів цирконію при термічному розкладанні його карбонату та гідроксида. Температура кристалізації аморфного оксиду цирконію, одержаного термічним розкладанням карбонату, нижче відомої на 40 °С та складає 350 °С.

PHASE TRANSFORMATIONS AT CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS ZIRCONIA WITH FORMATION OF NANOSTRUCTURE

S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, D.S. Logvinkov, A.G. Mironova

Phase transformations into process low-temperature sintering (200...350°C) are investigated at crystallization amorphous zirconia. Relative density of nanocrystal zirconia 0,71 is achieved by low-temperature sintering. Crystallization amorphous zirconia received by decomposition of a carbonate, passes with formation of mainly tetragonal phase (15...20 % wt. monoclinic) with the average size of grains 36 ± 6 nm. Crystallization amorphous zirconia received by thermal decomposition of hydroxide with formation only tetragonal zirconia with the average size of grains 30 ± 5 nm is passing at temperature 450 °C. Conditions of formation amorphous zirconia are investigated at thermal decomposition of its carbonate and hydroxides. The temperature of crystallization amorphous zirconia received by thermal decomposition of a carbonate, below known on 40 °C also makes 350 °C.