

PACS numbers: 61.46.+w, 81.05.Rm, 81.07.Wx, 81.16.-с, 81.20.-n, 82.80.Ej

Влияние природы комплексных добавок на степень стабилизации наноразмерного диоксида циркония

А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, О. И. Вьюнов, К. В. Кравчик

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 32/34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

В данной работе проведен сравнительный анализ степени стабилизации диоксида циркония в системах (I) $Y_2O_3-ZrO_2$ ($Y-ZrO_2$), (II) $Y_2O_3-Fe_2O_3-ZrO_2$ ($Y-Fe-ZrO_2$) и (III) $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ ($Y-Ce-ZrO_2$) в зависимости от химического состава и условий термообработки. Синтез образцов для исследования проводили при термообработке (740–1570 К) соответствующих систем гидроксидов, полученных при условиях, обеспечивающих реализацию наноразмерных частиц твердых растворов на основе ZrO_2 (10–50 нм), не склонных к образованию прочных агрегатов. Определено, что при одинаковом молярном соотношении ZrO_2 /легирующие оксиды степень стабилизации ZrO_2 увеличивается, а процесс низкотемпературной деградации замедляется при частичном замещении $Y^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ (III). Оптимальное соотношение $Y_2O_3/Fe_2O_3 \geq 2$. Установлено позитивное влияние частичного замещения в системе (II) ионов $Y^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ на стабилизацию ZrO_2 и стабильность во времени при общем содержании оксидов-стабилизаторов ($Y_2O_3 + CeO_2$) более 4 мол. % и соотношениях $Y_2O_3/CeO_2 \geq 1,5$.

В даній роботі проведено порівняльний аналіз ступеню стабілізації диоксиду цирконію в системах (I) $Y_2O_3-ZrO_2$ ($Y-ZrO_2$), (II) $Y_2O_3-Fe_2O_3-ZrO_2$ ($Y-Fe-ZrO_2$) і (III) $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ ($Y-Ce-ZrO_2$) в залежності від хімічного складу й умов термообробки. Синтез зразків для досліджень проводили при термообробці (740–1570 К) відповідних систем гідроксидів, отриманих при умовах, що забезпечують реалізацію нанорозмірних часток твердих розчинів на основі ZrO_2 (10–50 нм), які не схильні до утворення міцних агрегатів. Визначено, що при однаковому молярному співвідношенні ZrO_2 /легуючі оксиди ступень стабілізації ZrO_2 збільшується, а процес низькотемпературної деградації сповільнюється при частковому заміщенні $Y^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ (III). Оптимальне співвідношення $Y_2O_3/Fe_2O_3 \geq 2$. Встановлено позитивний вплив часткового заміщення в системі (II) йонів $Y^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ на стабілізацію ZrO_2 і стабільність в часі при загальному вмісті оксидів-стабілізаторів ($Y_2O_3 + CeO_2$) більше 4 мол. % і співвідношеннях $Y_2O_3/CeO_2 \geq 1,5$.

In the present work, a comparative analysis of the stabilization degree of zirconium dioxide is carried out, depending on the chemical composition and the conditions of heat treatment, for the systems: (I) $Y_2O_3-ZrO_2$ (Y-ZrO₂), (II) $Y_2O_3-Fe_2O_3-ZrO_2$ (Y-Fe-ZrO₂), and (III) $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ (Y-Ce-ZrO₂). Specimens at issue are synthesized by the heat treatment (at 740–1570 K) of appropriate hydroxide systems obtained under conditions providing the formation of nanosized particles of solid solutions based on ZrO₂ (of 10–50 nm), which are not inclined to the formation of strong aggregates. As revealed (when the molar ratio ZrO₂/doping oxides is constant), the degree of stabilization increases, and the low-temperature degradation slows down in ZrO₂ doped by the same amount of the doping oxides with partial substitution $Y^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$ (III). The optimum is observed at $Y_2O_3/Fe_2O_3 \geq 2$. As shown, the partial ion substitution $Y^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ in the system (II) affects positively on both the structure stabilization and the time stability of ZrO₂, in the case when the percentage of stabilizing oxides ($Y_2O_3+CeO_2$) exceeds 4 mol.% and the ratio Y_2O_3/CeO_2 is greater than or equal to 1.5.

Ключевые слова: наноразмерный порошок, стабилизация структуры, удельная поверхность.

(Получено 1 августа 2004 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что наиболее эффективным и широко применяемым на практике стабилизатором высокотемпературных модификаций диоксида циркония является Y_2O_3 [1]. Однако, его дефицит, дороговизна, а также низкотемпературная деградация структуры и свойств стабилизированного иттрием диоксида циркония Y-ZrO₂ [2, 3] обуславливает поиск дополнительных оксидных компонентов и их соотношений в твердом растворе (ТР), способствующих его стабилизации и стабильности во времени.

Целью данной работы является исследование и сравнительный анализ степени стабилизации диоксида циркония в системах $Y_2O_3-ZrO_2$ (Y-ZrO₂), $Y_2O_3-CeO_2-ZrO_2$ (Y-Ce-ZrO₂) и $Y_2O_3-Fe_2O_3-ZrO_2$ (Y-Fe-ZrO₂) в зависимости от химического состава и условий термообработки.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали прокаленные в интервале температур 770–1570 К осадки гидроксидов, полученных последовательным осаждением раствором NH_4OH из концентрированных растворов $ZrOCl_2$, $Y(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$ и $Fe(NO_3)_3$. При синтезе Y-ZrO₂ $Y(OH)_3$ осаждали на предварительно осажженный $ZrO(OH)_2$. При синтезе Y-Ce-ZrO₂ на осажженный $ZrO(OH)_2$ соосаждали $Y(OH)_3$ и $Ce(OH)_3$, а при синтезе Y-Fe-ZrO₂ на соосаженные $ZrO(OH)_2$ и $FeOOH$ осаждали $Y(OH)_3$. При таком порядке осаждения гидроксидов получают наноразмерные порошки, ко-

торые в отличие от традиционного совместного осаждения гидроксидов не склонны к образованию крупных и прочных агрегатов частиц.

При синтезе Y-ZrO₂, Y-Ce-ZrO₂ и Y-Fe-ZrO₂ исследовали образцы, отвечающие формулам $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$ при $x = 0,03-0,08$, $[1-(x+y)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CeO}_2]$ и $[1-(x+y)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3]$ при $x+y = 0,03$ и $x+y \geq 0,04$, соответственно.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ в условиях динамического режима при скорости нагревания 10 град/мин. Погрешность в определении температуры — 1%.

Удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ определяли методом низкотемпературной адсорбции и тепловой десорбции азота (БЭТ). Погрешность в определении $S_{\text{уд}}$ составляла 10%, а для грубодисперсных порошков с $S_{\text{уд}} < 10 \text{ м}^2/\text{г}$ — 20%.

Съемку микрофотографий проводили на электронном микроскопе JEM 100СХ II фирмы JEOL. Образцы готовили диспергированием порошка в ацетоне (5 мин). Каплю дисперсии наносили на углеродную пленку.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK_α-излучение, съемка в дискретном режиме с шагом 0,02° при времени съемки в каждой точке 6 с). Количественное содержание кубической, тетрагональной и моноклинной фаз определяли в соответствии с уравнениями [4].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты дифференциально-термического анализа воздушно-сухих осадков систем гидроксидов ZrO(OH)₂-Y(OH)₃, ZrO(OH)₂-Y(OH)₃-Ce(OH)₄ и Zr(OH)₂-Y(OH)₃-FeOOH представлены в табл. 1. Кривые на-

ТАБЛИЦА 1. Результаты дифференциально-термического анализа воздушно-сухих осадков систем гидроксидов ZrO(OH)₂-Y(OH)₃, ZrO(OH)₂-Y(OH)₃-Ce(OH)₄ и ZrO(OH)₂-Y(OH)₃-FeOOH.

№ п/п	Химический состав, отвечающий формулам	Температура термоэффек- тов по ДТА, К		Температура макси- мумов скорости по- тери массы по ДТГ, К	
		эндо	экзо	эндо	экзо
1	0,97ZrO ₂ ·0,03Y ₂ O ₃	470	715	410; 460	715
2	0,92ZrO ₂ ·0,08Y ₂ O ₃	520	800	410; 480	800
3	0,97ZrO ₂ ·0,01Y ₂ O ₃ ·0,02CeO ₂	460	690	430	680
4	0,97ZrO ₂ ·0,02Y ₂ O ₃ ·0,01CeO ₂	460	700	420	680
5	0,96ZrO ₂ ·0,02Y ₂ O ₃ ·0,02CeO ₂	460	700	425	700
6	0,97ZrO ₂ ·0,015Y ₂ O ₃ ·0,015Fe ₂ O ₃	413	706	399	705

гревания ДТА исследуемых систем характеризуются эндоэффектами (413–520 К), отвечающими дегидратации гидроксидов и экзоэффектами (690–800 К), отвечающими кристаллизации ТР на основе ZrO_2 [5].

Для образцов 1 и 2, отвечающих Y-ZrO_2 , с увеличением количества Y_2O_3 от 3 до 8 мол. % значительно повышаются температуры дегидратации гидроксидов (470 и 520 К) и кристаллизации ZrO_2 (715 и 800 К), что, как известно, способствует образованию более крупных первичных кристаллитов [6]. Это согласуется с результатами исследования зависимости $S_{\text{уд}}$ указанных образцов от температуры и времени прокалики, приведенными на рис. 1, а (кривые 1 и 1'). Однако, представленные на

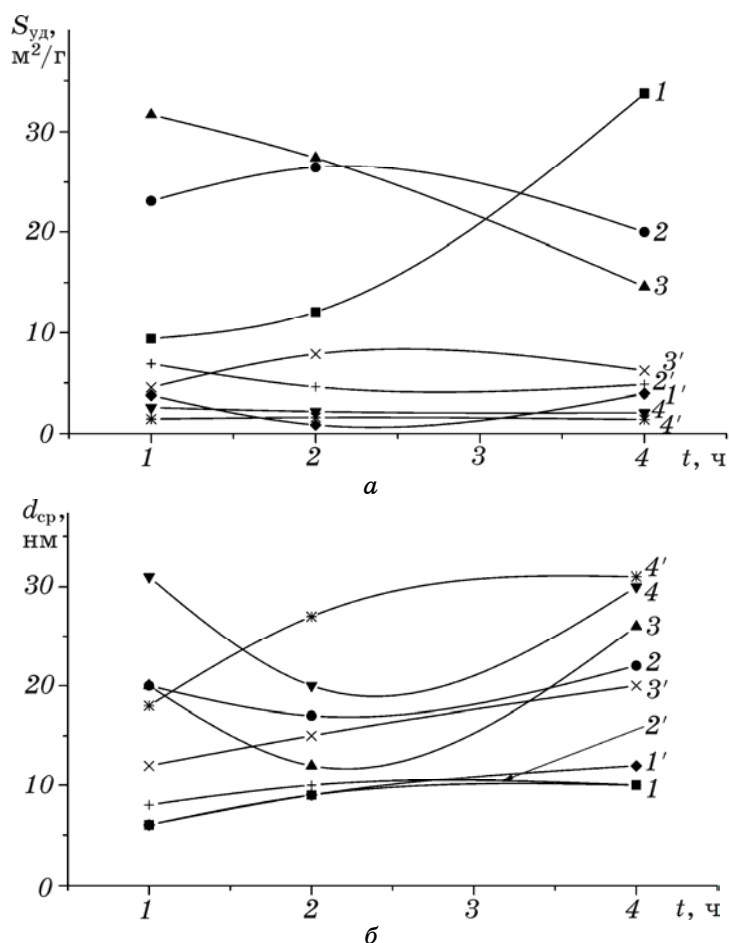


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ (а) и среднего размера частиц по ПЭМ $d_{\text{ср}}$ (б) образцов $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$ ($x=0,03$ (1–4); 0,08 (1'–4')) от времени прокаливании при температурах: для $S_{\text{уд}}$: 770 К (1, 1'); 970 К (2, 2'); 1170 К (3, 3'), 1370 К (4, 4'); для $d_{\text{ср}}$: 770 К (1, 1'); 920 К (2, 2'); 1070 К (3, 3'), 1220 К (4, 4').

рис. 1, б аналогичные зависимости среднего размера частиц $d_{\text{ср}}$ по данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показывают, что образцы Y-ZrO₂, содержащие 3 и 8 мол.% Y₂O₃ в области температур кристаллизации (770 К) (рис. 1, б, кривые 1 и 1') имеют практически одинаковые размеры первичных кристаллитов (6–10 нм при прокалике 1 и 4 ч). При сравнительном анализе дисперсности этих образцов при прокаливании в интервале $T = 770\text{--}1220$ К в течение 1 ч видна тенденция TP 0,92ZrO₂·0,08Y₂O₃ по сравнению с 0,97ZrO₂·0,03Y₂O₃ к образованию более мелкодисперсных частиц (рис. 1, б).

Как следует из [5], скорость кристаллизации образцов 0,92ZrO₂·0,08Y₂O₃ приблизительно в два раза меньше таковой образцов 0,97ZrO₂·0,03Y₂O₃ (по данным кривых нагревания), что способствует образованию более совершенных и, следовательно, менее активных к спеканию поликристаллов. Этим, вероятно, объясняется уменьшение размеров частиц с увеличением содержания Y₂O₃ в TP при термообработке, а также различие в ходе кривых на зависимостях, приведенных на рис. 1. Для образцов 0,92ZrO₂·0,08Y₂O₃ в отличие от 0,97ZrO₂·0,03Y₂O₃ на кривых $d_{\text{ср}}-t$ наблюдаются минимальные значения $d_{\text{ср}}$, а на кривых $S_{\text{уд}}-t$ — более резкий излом после прокаливания при $T = 920, 1070$ и 1270 К в течение 2 ч. Очевидно, что при прокалке образца 0,97ZrO₂·0,03Y₂O₃ при этих температурах в течение 2 ч происходит уплотнение частиц (при этом их размер составляет 12–20 нм при 1070 и 1220 К), а с увеличением времени до 4 ч — рост частиц за счет припекания более мелких частиц (до 25–32 нм при 1070 и 1220 К). Изменение размеров частиц образцов 0,97ZrO₂·0,03Y₂O₃, прокаленных при $T = 920$ К в течение 1, 2 и 4 ч, показано на рис. 2. Для образца 0,92ZrO₂·0,08Y₂O₃, вероятно, указанные процессы проходят при более высокой температуре и (или) большей продолжительности термообработки. Некоторое несогласование результатов $S_{\text{уд}}$ и $d_{\text{ср}}$ (ПЭМ) (рис. 1), очевидно, связано с различием дефектности кристаллической решетки и склонности к агрегированию частиц в TP с различным содержанием Y₂O₃.

Приведенные выше результаты показывают целесообразность частичного замещения Y₂O₃ другими оксидами, способствующими повышению активности к спеканию, стабилизации высокотемпературных модификаций и стабильности во времени ZrO₂. Снижение температуры дегидратации гидроксидов и кристаллизации ZrO₂ при частичном замещении Y₂O₃ на Fe₂O₃ и CeO₂ указывает на перспективность систем, отвечающих Y-Ce-ZrO₂ и Y-Fe-ZrO₂ (табл. 1).

На рис. 3 представлены зависимости содержания моноклинной модификации ZrO₂ (*Cm*) в образцах 0,97ZrO₂·*x*Y₂O₃·*y*Fe₂O₃ (а) и 0,97ZrO₂·*x*Y₂O₃·*y*CeO₂ (б) для $x + y = 0,03$ от состава при различных температурах прокаливания. Заметное стабилизирующее влияние Fe₂O₃ на структуру ZrO₂ при температурах прокаливания выше 970 К проявляется только при совместном присутствии с Y₂O₃. Для образ-

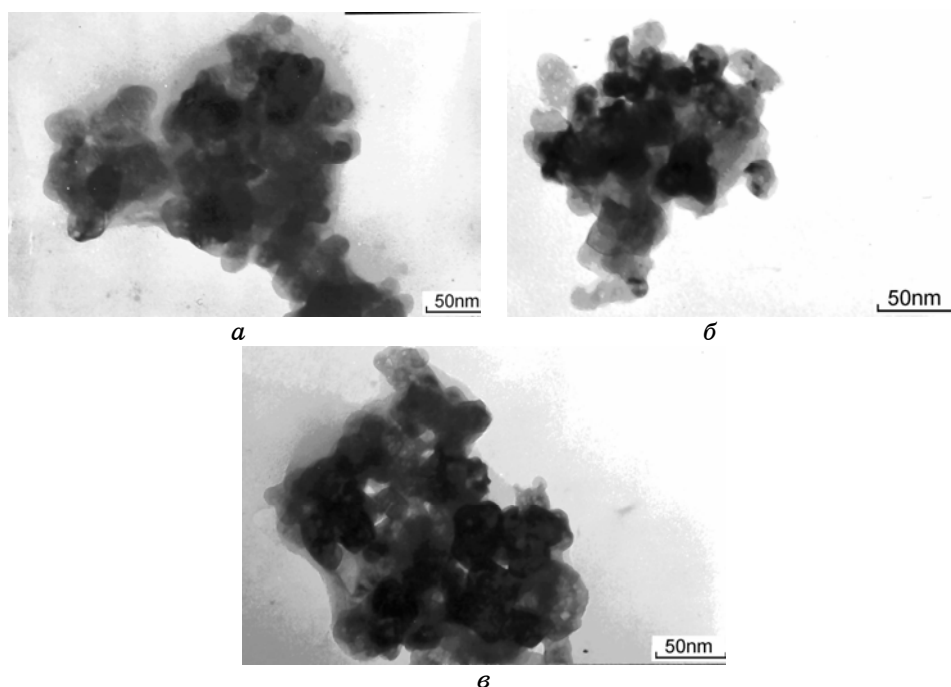


Рис. 2. Микрофотографии образцов $0,97\text{ZrO}_2 \cdot 0,03\text{Y}_2\text{O}_3$, прокаленных при $T = 920 \text{ K}$ в течение 1 ч (а); 2 ч (б) и 4 ч (в).

цов, прокаленных при $T = 970 \text{ K}$, полная стабилизация имеет место только для составов с $x = 0,015$ и $0,02$ и размером частиц до 20 nm . С увеличением температуры выше 970 K образцы характеризуются присутствием трех модификаций ZrO_2 : $c+t+m$ для образца с $x = 0,02$ и $c+t+m$ +следы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для образцов с $x = 0,01$ и $0,015$. Оптимальная стабилизация (наименьшее количество m -фазы) наблюдается при соотношении $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2$. Степень стабилизации для образцов с таким соотношением стабилизирующих оксидов выше (особенно для высоких температур прокаливания), чем для образцов, стабилизированных только Y_2O_3 (рис. 3, а).

Заметного позитивного влияния на стабилизацию структуры и стабильность при старении образцов $0,97\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Ce}_2\text{O}_3$ при $x + y = 0,03$ не наблюдается (рис. 3, б, табл. 2). Как известно, при хранении прокаленных образцов стабилизированного ZrO_2 происходит превращение $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, т.е. деградация структуры.

Как следует из рис. 3 и табл. 2 для образцов $[1 - (x + y)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3]$ при $x + y \geq 0,03$ и $[1 - (x + y)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Ce}_2\text{O}_3]$ при $x + y \geq 0,04$ и одинаковом молярном соотношении ZrO_2 /стабилизирующие оксиды, степень стабилизации существенно увеличивается, а процесс низкотемпературной деградации замедляется. Так при сравнении образцов

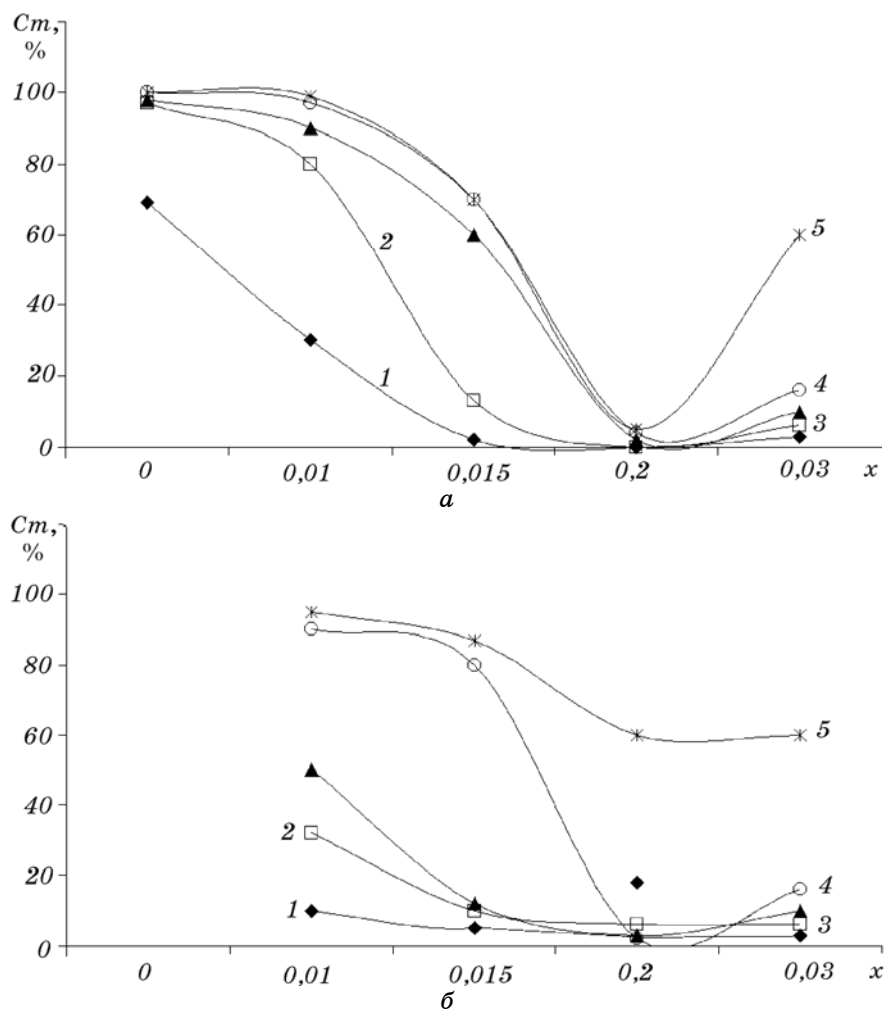


Рис. 3. Зависимость содержания моноклинной модификации ZrO₂ (C_m) в образцах 0,97ZrO₂· x Y₂O₃· y Fe₂O₃ (а) и 0,97ZrO₂· x Y₂O₃· y CeO₂ (б) ($y = 0,03 - x$) от состава при температурах прокаливания 970 К (1); 1170 К (2); 1270 К (3); 1370 К (4); 1470 К (5).

систем Y–ZrO₂ и Y–Fe–ZrO₂ (см. табл. 2, № 1–2 и № 9–10; № 3 и 11; № 7–8 и № 13–14) видно, что содержание m -ZrO₂ значительно меньше в железосодержащих образцах. Т.е. увеличивается степень стабилизации и замедляется деградация структуры ZrO₂ при $x + y \geq 0,03$ и соотношении Y₂O₃/Fe₂O₃ ≥ 2 . Аналогичный эффект для систем Y–ZrO₂ и Y–Ce–ZrO₂ имеет место при $x + y \geq 0,04$ и соотношении Y₂O₃/CeO₂ $\geq 1,5$ (см. табл. 2, № 5–6 и № 19–20).

Влияние Fe₂O₃ и CeO₂ на размер частиц ТР показано на рис. 4. Сред-

ТАБЛИЦА 2. Влияние оксидов (железа и церия) и температуры прокаливания на стабилизацию и стабильность структуры диоксида циркония во времени.

№ п/п	Химический состав	Содержание моноклинной модификации ZrO ₂ , масс. %						
		970 К	1070 К	1170 К	1270 К	1370 К	1470 К	1570 К
1	0,97ZrO ₂ ·0,03Y ₂ O ₃	5	6	8	9	15	54	72
2	0,97ZrO ₂ ·0,03Y ₂ O ₃ *	10	18	21	22	66	92	95
3	0,96ZrO ₂ ·0,04Y ₂ O ₃	3	5	6	8	13	19	31
4	0,96ZrO ₂ ·0,04Y ₂ O ₃ *	11	13	17	22	35	58	84
5	0,95ZrO ₂ ·0,05Y ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
6	0,95ZrO ₂ ·0,05Y ₂ O ₃ *	0	0	2	2	5	11	19
7	0,94ZrO ₂ ·0,06Y ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
8	0,94ZrO ₂ ·0,06Y ₂ O ₃ *	0	0	0	2	5	10	17
9	0,97ZrO ₂ ·0,02Y ₂ O ₃ ·0,01Fe ₂ O ₃	0	0	0	2	4	4	10
10	0,97ZrO ₂ ·0,02Y ₂ O ₃ ·0,01Fe ₂ O ₃ *	—	4	3	9	30	32	26
11	0,96ZrO ₂ ·0,02Y ₂ O ₃ ·0,02Fe ₂ O ₃	0	0	0	5	6	8	10
12	0,95ZrO ₂ ·0,025Y ₂ O ₃ ·0,025Fe ₂ O ₃	0	0	0	1	1	2	3
13	0,94ZrO ₂ ·0,03Y ₂ O ₃ ·0,03Fe ₂ O ₃	0	0	0	6	2	0	2
14	0,94ZrO ₂ ·0,03Y ₂ O ₃ ·0,03Fe ₂ O ₃ *	0	0	0	5	2	0	2
15	0,92ZrO ₂ ·0,04Y ₂ O ₃ ·0,04Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0
16	0,97ZrO ₂ ·0,02Y ₂ O ₃ ·0,01CeO ₂	18	—	5	3	2	60	97
17	0,97ZrO ₂ ·0,02Y ₂ O ₃ ·0,01CeO ₂ *	16	—	5	—	10	—	97
18	0,97ZrO ₂ ·0,02Y ₂ O ₃ ·0,02CeO ₂	0	0	0	2	12	32	81
19	0,95ZrO ₂ ·0,03Y ₂ O ₃ ·0,02CeO ₂	0	0	0	0	0	3	8
20	0,95ZrO ₂ ·0,03Y ₂ O ₃ ·0,02CeO ₂ *	0	0	0	3	5	8	11
21	0,94ZrO ₂ ·0,04Y ₂ O ₃ ·0,02CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0
22	0,94ZrO ₂ ·0,04Y ₂ O ₃ ·0,02CeO ₂ *	0	0	0	0	0	2	4

* фазовый состав определен в образцах после хранения в течение 3-х лет.

ний размер частиц образцов 0,97ZrO₂·0,03Y₂O₃, 0,97ZrO₂·0,02Y₂O₃·0,01Fe₂O₃ и 0,97ZrO₂·0,02Y₂O₃·0,01CeO₂, прокаленных при $T = 920$ К составляет 20 нм, 15 нм и 20 нм соответственно.

4. ВЫВОДЫ

1. Показана целесообразность частичного замещения Y₂O₃ в системе Y₂O₃+ZrO₂ оксидами Fe₂O₃, CeO₂ для повышения активности.
2. Установлено позитивное влияние частичного замещения в системе Y₂O₃+ZrO₂ ионов Y³⁺→Ce⁴⁺ на стабилизацию ZrO₂ и стабильность во времени при общем содержании оксидов-стабилизаторов (Y₂O₃+CeO₂)

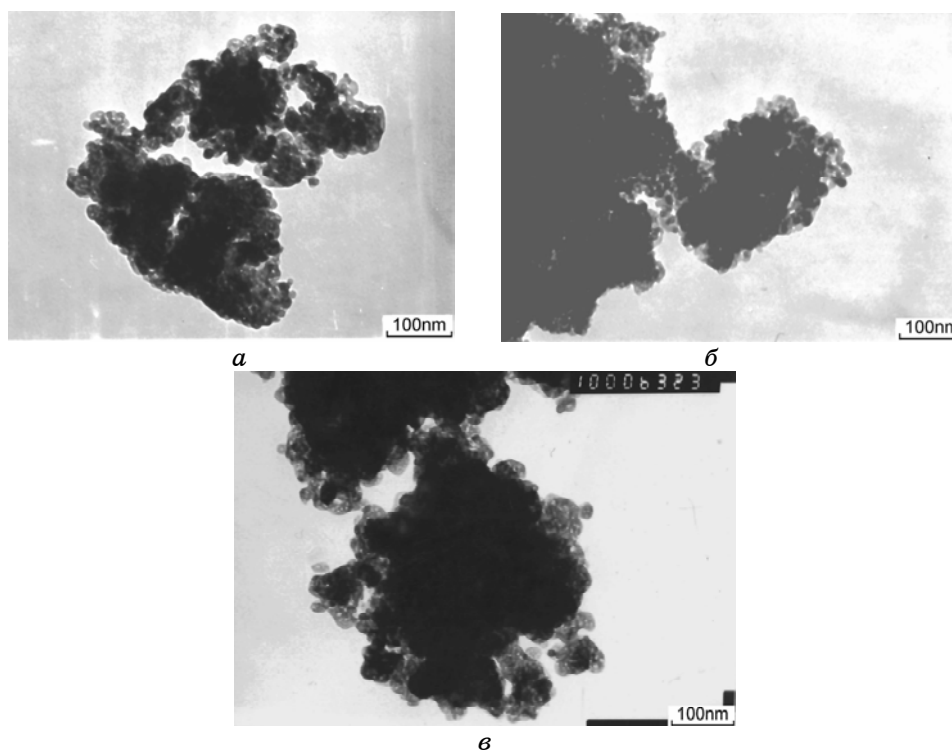


Рис. 4. Микрофотографии образцов $0,97\text{ZrO}_2 \cdot 0,03\text{Y}_2\text{O}_3$ (а), $0,97\text{ZrO}_2 \cdot 0,02\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,01\text{Fe}_2\text{O}_3$ (б) и $0,97\text{ZrO}_2 \cdot 0,02\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 0,01\text{CeO}_2$ (в).

более 4 мол. % и соотношениях $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2 \geq 1,5$.

3. Определено, что при одинаковом молярном соотношении ZrO_2 /леггирующие оксиды степень стабилизации ZrO_2 увеличивается, а процесс низкотемпературной деградации замедляется при частичном замещении в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ионов $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Оптимальное соотношение $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 2$.

4. Показана возможность получения наноразмерного диоксида циркония (10–50 нм) методом осаждения гидроксидов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Викторов, А. А. Фотиев, *Неорган. материалы*, **29**, № 9: 1254 (1993).
2. J. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, No. 10: 1195 (1989).
3. F. F. Lange, G. L. Dunlop, and B. J. Davis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, No. 3: 237 (1986).
4. Т. В. Чусовитина, Ю. С. Торопов, М. Г. Третникова, *Огнеупоры*, № 6: 14 (1991).
5. А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, А. Н. Макаренко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **1**, вып. 1: 85 (2003).
6. Л. И. Беккерман, *Неорган. материалы*, **12**, № 3: 548 (1976).