

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА МЕДИ НА ПОЛИМОРФИЗМ НЕСТАБИЛИЗИРОВАННОГО И СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДОМ ИТТРИЯ ZrO_2

© 2007 г. К. В. Кравчик, Е. В. Пашкова, А. Г. Белоус, О. И. Вьюнов, О. Н. Гавриленко

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского

Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 11.05.2006 г.

Исследовано влияние оксида меди на фазовый состав нестабилизированного и стабилизированного иттрием (с частичной и полной стабилизацией) диоксида циркония в зависимости от условий термообработки гидроксидов. Показано, что оксид меди способствует стабилизации кубической модификации диоксида циркония только в присутствии оксида иттрия. Обсуждены химические процессы, происходящие в системе $CuO-Y_2O_3-ZrO_2$, и механизм стабилизации $C-ZrO_2$.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время проявляется большой интерес к легированию материалов на основе диоксида циркония оксидом меди [1–9]. Это, прежде всего, обусловлено известной способностью CuO (Cu_2O) снижать температуру спекания и повышать плотность керамики вследствие образования жидкой фазы [6, 7], возможностью регулирования величины и характера электропроводности [8] и использования медьсодержащего диоксида циркония в качестве анодного материала для твердых оксидных топливных элементов [2, 9], а также появлением уникальных суперпластичных характеристик [6, 9] и каталитических свойств в реакциях окисления углеводородов [2, 5, 10, 11].

Известно, что в стабилизированном оксидом иттрия диоксиде циркония ($ZrO_2(Y_2O_3)$) в зависимости от количества Y_2O_3 и условий термообработки образуются твердые растворы на основе стабильной при нормальных условиях моноклинной (M) и высокотемпературных тетрагональной (T) и кубической (C) модификаций [12]. Исследования влияния оксида меди на полиморфные превращения ZrO_2 и $ZrO_2(Y_2O_3)$ весьма ограничены [2, 8]. Сделать однозначный вывод о том, является ли оксид меди стабилизатором высокотемпературных модификаций ZrO_2 , на основе этих работ не представляется возможным. Не имея представления о физико-химических процессах, происходящих в системе CuO (Cu_2O)– Y_2O_3 – ZrO_2 при термообработке, невозможно целенаправленно управлять режимами синтеза и спекания ZrO_2 -керамики.

Целью настоящей работы является исследование влияния оксида меди на фазовый состав ZrO_2 и $ZrO_2(Y_2O_3)$ в зависимости от количества CuO (Cu_2O) и условий термообработки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовали образцы, отвечающие составам $(1-x)ZrO_2 \cdot xCuO$ (I), $(1-x)(0.97ZrO_2 \cdot 0.03Y_2O_3) \cdot xCuO$ (II) и $(1-x)(0.92ZrO_2 \cdot 0.08Y_2O_3) \cdot xCuO$ (III) ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1$), после термообработки в интервале температур 870–1620 К и охлаждения с печью до комнатной температуры. Контроль и регулирование температуры проводили с помощью терморегулятора РИФ-101 с точностью ± 1 К.

В качестве исходных солей использовали 2М водные растворы $ZrOCl_2$, $Y(NO_3)_3$ и $(CH_3COO)_2Cu$. Осаждение $ZrO(OH)_2$ и $Y(OH)_3$ проводили концентрированным водным раствором аммиака. От маточного раствора осадок отмывали дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl^- и NO_3^- . Рассчитанное количество раствора $(CH_3COO)_2Cu$ приливали в отмытый гидроксидный осадок при перемешивании, гомогенизировали на водяной бане и сушили в сушильном шкафу при 350 К.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре ДРОН 4-07 (CuK_α -излучение, 40 кВ, 20 мА). Дифрактограммы получали в интервале углов $2\theta = 10^\circ$ – 150° в дискретном режиме с интервалом $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и экспозицией в каждой точке 10 с. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (стандарт 2θ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al_2O_3 [13]. Для рентгенофазового анализа использовали базу данных JCPDS. Количественное содержание полиморфных модификаций ZrO_2 определяли в соответствии с уравнениями, приведенными в [14, 15].

Содержание циркония и иттрия определяли по “фторидной схеме” [16], а меди – методами атомно-абсорбционной (ААС) и пламенно-эмиссион-

ной (ПЭС) спектроскопии. ААС проводили на спектрофотометре SP-9 фирмы Pye Unicam в воздушно-ацетиленовом пламени (погрешность 5–10%), а ПЭС – на дифракционном спектрографе ДФС-8 с трехлинзовой системой освещения щели по методу “трех эталонов” с выжиганием меди из кратера С-электрода и измерением степени почернения аналитических линий на спектрограмме (погрешность ~20%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [12], что на стадии формирования кристаллической решетки ZrO_2 образуются метастабильные (кубическая C' и тетрагональная T') формы, которые при нагревании выше 870–1070 К переходят в стабильную M -модификацию. Согласно правилу ступеней Оствальда [17] и принципу ориентационно-размерных соответствий Данкова [18], термодинамически обоснованных энергетической теорией [19, 20], при переходе ZrO_2 из аморфного состояния в кристаллическое в первую очередь должна формироваться кристаллическая структура C' - ZrO_2 (структура флюорита), а затем T' - и M - ZrO_2 . В структурном отношении модификации C' - и T' - ZrO_2 не имеют резкого различия с высокотемпературными формами C - и T - ZrO_2 , отличающиеся лишь параметрами кристаллической решетки и коэффициентами теплового расширения [12]. Поэтому в дальнейшем независимо от температуры образования будут использованы обозначения, принятые для высокотемпературных модификаций C - и T - ZrO_2 .

Рентгенографические исследования образцов I показали, что при $x = 0$ после прокалики при температуре 770 К они характеризуются однофазной структурой флюорита ($C_M = 0$). Медьсодержащие образцы I при этих же условиях термообработки содержат ~80%, а при 1070 К – уже 100% M -фазы (рис. 1). Полученные результаты указывают на то, что оксид меди не является стабилизатором C - и T -модификаций ZrO_2 . Однако авторы [2], проводившие исследования систем CuO-ZrO_2 и $\text{CuO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, полученных прокаливанием золь-гель-осадков при температурах 770–870 К, считают, что CuO стабилизирует C - ZrO_2 . Как известно, для этих температур характерно сохранение метастабильных форм за счет поверхностной энергии [12, 19, 20]. 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 идут превращения C - $\text{ZrO}_2 \rightarrow M$ - ZrO_2 или T - $\text{ZrO}_2 \rightarrow M$ - ZrO_2 [12]. Очевидно, при условиях синтеза и термообработки образцов, применяемых в работе [2], оксид меди способствовал увеличению удель-

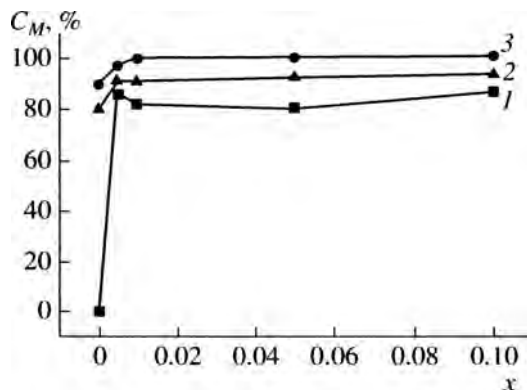


Рис. 1. Зависимости содержания моноклинной модификации ZrO_2 в образцах $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{CuO}$ от концентрации оксида меди при различных температурах термообработки: $T = 770$ (1), 970 (2), 1070 К (3).

ной поверхности диоксида циркония и сохранению метастабильного C - ZrO_2 .

При термообработке образцов II (рис. 2а) низкотемпературная C -фаза сохраняется для составов с $x = 0$; 0,0025–0,0075 и 0,01–0,05 до температур 870, 1170 и 1070 К соответственно ($C_M = 0$). При термообработке образцов III имеет место полная стабилизация C - ZrO_2 в интервале $x = 0$ –0,0075 (рис. 2б) во всем исследуемом интервале температур (870–1620 К). С увеличением x и T в образцах II и III происходит превращение C - $\text{ZrO}_2 \rightarrow M$ - ZrO_2 . Как следует из рис. 2, для образцов II и III зависимости C_M – T подобны. При повышении температуры в интервале 1070–1370 К количество M - ZrO_2 резко увеличивается, проходит через максимум и уменьшается при температурах выше 1370 К. Полная высокотемпературная стабилизация C - ZrO_2 в образцах II происходит при температуре 1570 К в интервале $x = 0,0025$ –0,005 (рис. 2а, кривые 2, 3). Следует отметить, что для базового состава этой серии, не содержащего оксида меди, стабилизация высокотемпературного C - ZrO_2 не наблюдается (рис. 2а, кривая 1). Из сопоставления результатов, представленных на рис. 1 и 2а, можно сделать вывод, что оксид меди способствует стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO_2 только в присутствии Y_2O_3 . Полная стабилизация C - ZrO_2 в образцах III в интервале $x = 0,0075$ –0,01 происходит при $T \geq 1470$ –1620 К. Следует отметить, что рефлексы оксидов меди на дифрактограммах прокаленных ($T = 870$ –1620 К) образцов I–III в исследуемых интервалах $x = 0$ –0,1 отсутствовали.

Полученные зависимости C_M – T , а также представленные на рис. 3 и 4 концентрационные зависимости объемов элементарной ячейки образцов II и III, прокаленных в температурном интервале 870–1620 К, указывают на сложность физико-химических процессов, проходящих в данной систе-

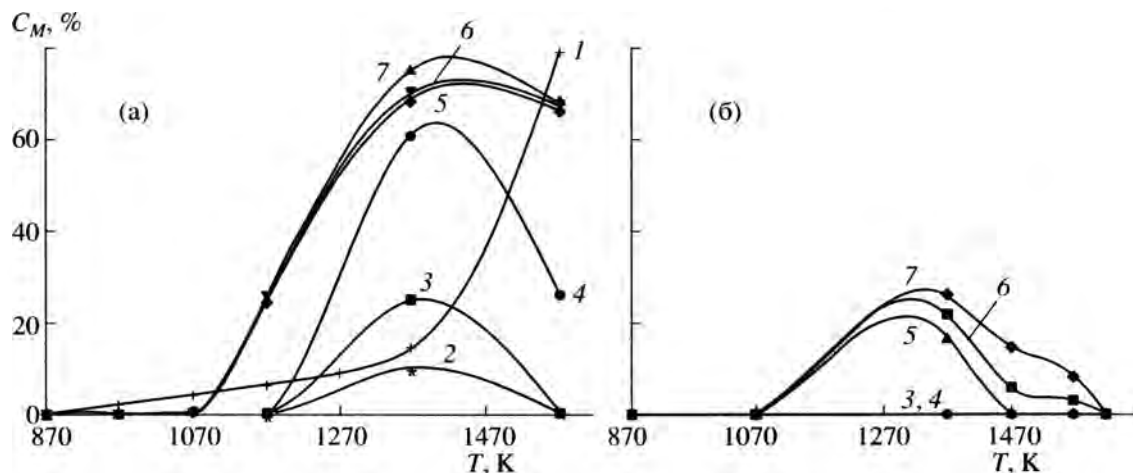


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации моноклинной модификации ZrO_2 в образцах $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (а) и $(1-x)(0.92\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (б) при $x = 0$ (1), 0.0025 (2), 0.005 (3), 0.0075 (4), 0.01 (5), 0.03 (6), 0.05 (7).

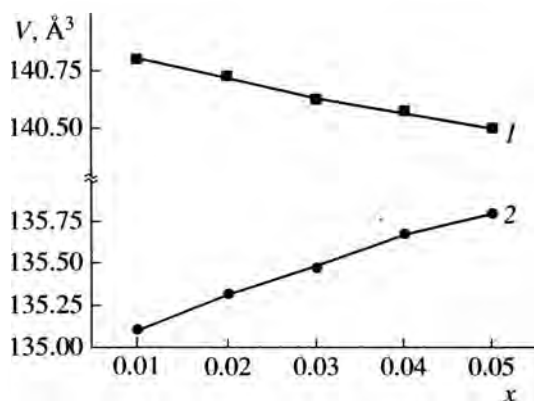


Рис. 3. Зависимости объема элементарной ячейки M - (1) и C -фаз (2) в образцах $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$, прокаленных при 1620 К в течение 2 ч, от содержания CuO .

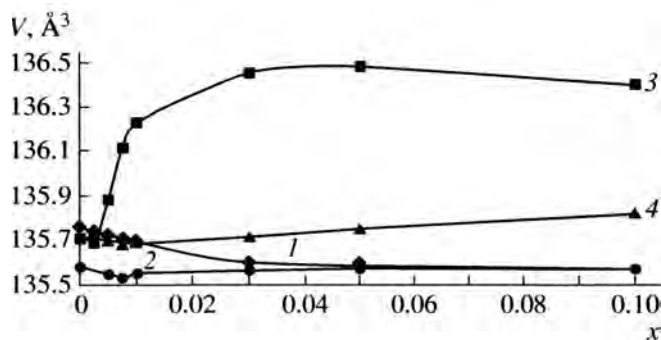


Рис. 4. Зависимости объема элементарной ячейки образцов $(1-x)(0.92\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ от содержания CuO при различных температурах термообработки: $T = 870$ (1), 1070 (2), 1370 (3), 1620 К (4).

ме. Эти процессы в интервалах температур 1070–1370 и 1370–1620 К вызывают дестабилизацию и стабилизацию $C\text{-ZrO}_2$ соответственно (рис. 2). Как следует из рис. 3, объемы элементарных ячеек C - и $M\text{-ZrO}_2$ в образцах II, прокаленных при 1620 К, в зависимости от x ($x = 0.01\text{--}0.05$) изменяются согласно правилу Вегарда, причем в $M\text{-ZrO}_2$ происходит уменьшение, а в $C\text{-ZrO}_2$ – увеличение объема. Объем элементарной ячейки $C\text{-ZrO}_2$ в образцах III (рис. 4) в соответствии с правилом Вегарда уменьшается в интервалах $x = 0\text{--}0.1$ при термообработке при $T = 870$ К (кривая 1) и $x = 0\text{--}0.0075$ при 1070 и 1620 К (кривые 2, 4) и увеличивается в интервалах $x = 0\text{--}0.075$ при $T = 1370$ К (кривая 3) и $x = 0.0075\text{--}0.1$ при $T = 1620$ К (кривая 4). Очевидно, в этих интервалах составов в образцах III образуются твердые растворы замещения. Известно, что CuO неустойчив и при термообработке начинает разлагаться в интервале температур 1070–1310 К на Cu_2O и O_2 [22, 23]. Уменьшение V в интервале $x = 0\text{--}0.01$ (а для $T = 870$ К в интервале $x = 0\text{--}0.1$) связано с замещением ионов Zr^{4+} ($r(\text{Zr}_{\text{к.ч.8}}^{4+}) = 0.84 \text{ \AA}$) и Y^{3+} ($r(\text{Y}_{\text{к.ч.8}}^{3+}) = 1.015 \text{ \AA}$ [21]) в структуре базового состава $0.92\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3$ ($\bar{r} = 0.935 \text{ \AA}$) на ионы Cu^{2+} меньшего размера ($r(\text{Cu}_{\text{к.ч.6}}^{2+}) = 0.73 \text{ \AA}$ [21]), а увеличение – с появлением в кристаллической решетке $\text{ZrO}_2\langle\text{Y}_2\text{O}_3\rangle$ ионов Cu^+ большего размера по сравнению с ионами Cu^{2+} ($r(\text{Cu}_{\text{к.ч.6}}^{2+}) = 0.86 \text{ \AA}$ [21]).

Как следует из рис. 4, при $x = 0.0075$ (кривые 2, 4) наклон зависимости $V\text{--}x$ изменяется, что, вероятно, связано с различием механизмов образования твердых растворов [24]. Очевидно, что в составах, обогащенных оксидом меди, происходит внедрение ионов Cu^{2+} (Cu^+). Из анализа результа-

тов, приведенных на рис. 3 и 4 (кривая 4), следует, что для данной системы характерно образование ограниченного ряда твердых растворов замещения. Так, из рис. 3 следует, что увеличение количества CuO от 1 до 5 мол. % вызывает уменьшение $V_{M-\text{ZrO}_2}$ на 0.2% и увеличение $V_{C-\text{ZrO}_2}$ на 0.5%.

Легко подсчитать, что в двухфазных образцах, прокаленных при температуре 1620 К, в $M\text{-ZrO}_2$ растворяется $\approx 20\text{--}30\%$, а в $C\text{-ZrO}_2$ – $70\text{--}80\%$ от введенного количества оксида меди. Учитывая количественное содержание фаз в образцах II при этих условиях ($M\text{-ZrO}_2 \approx 68\%$, $C\text{-ZrO}_2 \approx 32\%$), можно констатировать незначительное растворение оксида меди в $M\text{-ZrO}_2$ (см. рис. 2а, кривые 5–7). Количественное содержание оксида меди в M - и $C\text{-ZrO}_2$ образцов II адекватно его содержанию в $C\text{-ZrO}_2$ образцов III в интервалах $x = 0\text{--}0.0075$ и $x > 0.01$ соответственно (рис. 4, кривая 4). Поэтому одинаковы и наклоны соответствующих зависимостей $V\text{--}x$.

Обращает на себя внимание тот факт, что дестабилизация $C\text{-ZrO}_2$ в процессе термообработки образцов III происходит для составов с внедренными катионами ($x \geq 0.01$) (см. рис. 2б и рис. 4), занимающими свободные междоузлия. Вероятно, внедренные ионы Cu^{2+} и особенно Cu^+ создают напряжения в кристаллической решетке ZrO_2 . Кроме того, с увеличением x увеличивается вероятность взаимодействия оксида меди с оксидом иттрия (соединений CuO (Cu_2O) с ZrO_2 не обнаружено [23, 25]), что также способствует возникновению напряжений в кристаллической решетке [24]. При исследовании фазовой диаграммы системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--CuO}$ (Cu_2O) при нормальных условиях [26] было установлено образование соединений $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и $\text{Y}_2\text{Cu}_4\text{O}_5$ с температурой эвтектики 1370 К. Известны также соединения CuY_2O_4 , полученное гидротермальным синтезом [27], и CuYO_2 , полученное твердофазным синтезом при температуре 1370 К в атмосфере N_2 и $p_{\text{O}_2} = 10^3\text{--}10$ Па [28] и разложением $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ при 1350 К в атмосфере Ar [29]. Тот факт, что стабилизация легированного медью диоксида циркония происходит только в присутствии Y_2O_3 , наводит на мысль, что стабилизатором $C\text{-ZrO}_2$ может быть соединение, образующееся при взаимодействии Y_2O_3 с CuO (Cu_2O). Убедительным доказательством этого являются результаты дифференциального термического анализа легированных (путем адсорбции из растворов) оксидом меди порошков, отвечающих составу $(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3)$ [23] (рис. 5).

На рис. 5 приведены кривые единичного нагревания до 1620 К (1) и охлаждения до 870 К (1'); циклические кривые нагревания до 1620 К с выдержкой при этой температуре в течение 1 ч (2) и охлаждения до 870 К (2'); повторного нагревания



Рис. 5. Кривые нагревания и охлаждения образцов $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$, легированных 3 мол. % CuO [23]: 1, 1' – кривые единичного нагревания и охлаждения; 2, 2' – кривые нагревания с изотермической выдержкой при 1350°C в течение 1 ч и охлаждения; 3, 3' – кривые повторного нагревания и охлаждения соответственно (кривые 1, 1' получены на приборе Model S10DSC, а 2, 2', 3, 3' – на приборе SDT 2960 со скоростью нагрева 10°C/мин, охлаждения 5°C/мин; кривые 1, 1' и 2, 2', 3, 3' проведены на двух различных образцах).

до 1620 К (3) и охлаждения (3'). Из рис. 5 видно, что после изотермической выдержки образцов на кривых охлаждения (2') и повторного нагревания и охлаждения (3, 3') исчезают пики, имеющиеся на кривых 1, 1', которые соответствуют превращениям свободных оксидов меди (c – превращение $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$, d – плавление Cu_2O , f – кристаллизация Cu_2O , g – окисление Cu_2O до CuO), и остаются пики h , отвечающие, по мнению авторов [23], кристаллизации соединения системы $\text{Cu}\text{--Y}\text{--O}$. Из этого следует, что свободные оксиды меди при термообработке до температуры 1620 К испаряются, а образующиеся соединения $\text{Cu}\text{--Y}\text{--O}$ в этих условиях термически устойчивы.

Результаты химического анализа некоторых образцов III в интервале $x = 0\text{--}0.0075$ и $x = 0.01\text{--}0.1$ (см. рис. 4) при различных температурах прокаливания представлены в таблице. Видно, что потеря меди в основном происходит в интервале температур 1370–1620 К, причем с увеличением количества меди в исходных образцах летучесть ее су-

Результаты химического анализа образцов $(1-x)(0.92\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ в зависимости от температуры термообработки

x	T, K	Содержание, мас. %						
		ZrO ₂		Y ₂ O ₃		CuO		
		номинальное	фактическое	номинальное	фактическое	номинальное	фактическое	
							ПЭС	ААС
0.0025	870	86.13	85.6	13.72	14.32	0.15	0.11	0.08
	1070						0.12	
	1370		86.02		13.87		0.12	0.11
	1620		85.30		14.67		0.03	0.03
0.0075	870	85.87	85.4	13.68	14.04	0.45	0.5	0.56
	1070		85.16		14.26		0.6	0.6
	1370		85.41		14.29		0.5	0.53
	1620		85.5		14.46		<0.1	0.038
0.03	870	84.67	84.45	13.49	13.95	1.84		1.6
	1070							1.8
	1370							
	1620		85.93		14.07		<0.1	0.045
0.05	870	83.59	84.05	13.31	13.55	3.1		2.4
	1070							2.4
	1370		83.15		13.85			3.0
	1620		85.87		14.10		<0.1	0.05

щественно увеличивается. Так, в первом интервале составов количество CuO уменьшается в 3 и 14 раз, а во втором – в 35 и 60 раз соответственно (очевидно, что летучесть меди в керамических образцах будет значительно меньше). Соотношение основных компонентов $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ изменяется в пределах 5.9–6.2 при заданном соотношении, равном ≈ 5.28 . Содержание CuO в конечном продукте (образцы, прокаленные при 1620 К) коррелирует с концентрационной зависимостью объема элементарной ячейки этих образцов (рис. 4, кривая 4). На основании анализа приведенных результатов (рис. 5, таблица) можно сделать вывод о предпочтительной летучести внедренных катионов меди, которые легко сегрегируют к поверхности зерна [4], и растворимости соединения системы Cu-Y-O в C-ZrO_2 .

Авторы [23] не смогли объяснить появление экзоэффектов a и a_1, a_2 на кривых нагревания 1 и 2 (см. рис. 5), так как рентгенофазовый анализ проводили после нагревания до конечной (1620 К) температуры, и констатировали отсутствие дестабилизации $T\text{-ZrO}_2$. Как следует из наших исследований (см. рис. 2), в процессе нагревания ($T > 870$ К), очевидно, могут проходить полиморфные превращения $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow \text{C-ZrO}_2 (a_1)$ и $\text{C-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2 (a_2)$ (рис. 5). Слабый экзоэффект b , очевидно, отвечает образованию соединения $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ с не-

большим выходом продукта [26], увеличивающимся при $T \approx 1370$ К вследствие интенсивного взаимодействия Y_2O_3 с Cu_2O , обусловленного образованием жидкой фазы (плавление Cu_2O и эвтектики [26]). Образование орторомбического $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ с параметрами кристаллической решетки $a = 10.799 \text{ \AA}$, $b = 3.4960 \text{ \AA}$, $c = 12.456 \text{ \AA}$; $V = 470.26$; $Z = 4$ [29], по-видимому, вызывает дестабилизацию C-ZrO_2 в интервале 1070–1370 К (см. рис. 2). Очевидно, с увеличением температуры выше 1470 К происходит разложение $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ с образованием соединения CuYO_2 [29].

Проанализировав структуры известных соединений системы Cu-Y-O , мы пришли к заключению, что CuYO_2 может быть изоморфным C-ZrO_2 (структура CaF_2) вследствие близости объемов элементарных ячеек и структурных мотивов [30]. Соединение CuYO_2 характеризуется гексагональной структурой с пр. гр. $P6_3/mmc$ ($a = 3.52 \text{ \AA}$, $c = 11.418 \text{ \AA}$; $Z = 2$; $V = 122.56 \text{ \AA}^3$), которая легко трансформируется в ромбоэдрическую того же объема с углом Y-Y-Y , равным 60° , и расстоянием Y-Y , равным $3.52 \text{ \AA}$ [28]. Известно [30], что гранецентрированная кубическая решетка (типа CaF_2) имеет примитивный параллелепипед повторяемости в форме острого ромбоэдра с углом в 60° . Учитывая это, а также близкие размеры объемов элементарных ячеек C-ZrO_2 (см. рис. 4) и

CuYO_2 , можно сделать вывод о возможности образования твердого раствора замещения CuYO_2 в C-ZrO_2 (см. рис. 4, кривая 4) и стабилизации C-ZrO_2 в интервале температур 1370–1620 К (рис. 2). Увеличение V при $x > 0.01$ (рис. 4, кривая 4), вероятно, связано со статическим распределением внедренных (остаточных) ионов Cu^{2+} .

В работе [31] показано, что при хранении образцов $0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$ происходит деградация структуры, обусловленная переходом высокотемпературных модификаций ZrO_2 в моноклинную. Рентгенографические исследования медьсодержащих образцов II после хранения на воздухе в течение 2 лет показали, что их фазовый состав совершенно не изменился. Это свидетельствует о том, что медь способствует стабильности C-ZrO_2 во времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние оксида меди на фазовый состав образцов $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{CuO}$ (I), $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (II) и $(1-x)(0.92\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (III).

Показано, что CuO (Cu_2O) способствует стабилизации C-ZrO_2 только в присутствии Y_2O_3 .

Установлено, что в процессе термообработки образуются два типа твердых растворов – замещения и внедрения ионов Cu^{2+} (Cu^+) – в интервалах номинальных составов $x = 0-0.0075$ и $x > 0.0075$ соответственно.

Отмечена большая летучесть свободных оксидов меди в области $x = 0.01-0.1$ с внедренными катионами.

Установлено, что в процессе термообработки образцов II и III в интервалах температур 1070–1370 и 1370–1620 К происходит дестабилизация и стабилизация C-ZrO_2 соответственно.

Обсуждены химические процессы, протекающие в системе Cu-Y-ZrO_2 , и механизм стабилизации C-ZrO_2 . Показано, что образование соединения $\text{Cu}_2\text{Y}_2\text{O}_5$ может вызывать дестабилизацию, а CuYO_2 – стабилизацию C-ZrO_2 .

Отмечено, что оксид меди способствует стабильности структуры флюорита (C-ZrO_2) во времени, т.е. уменьшает (или исключает) деградацию структуры $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$.

Результаты данного исследования могут быть полезны при выборе оптимальных условий (количества CuO и режима термообработки) спекания ZrO_2 -керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sakka Y., Ozawa K., Uchikoshi T., Hiraga K. Colloidal Processing and Ionic Conductivity of Fine-Grained Cupric-Oxide-Doped Tetragonal Zirconia // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. № 9. P. 2129–2131.

2. Dongare M.K., Dongare A.M., Tare V.B., Kemnitz E. Synthesis and Characterization of Copper-Stabilized Zirconia as an Anode Material for SOFC // Solid State Ionics. 2002. V. 152–153. P. 455–462.
3. Onda T., Lloyd S.J., Suematsu H. et al. Grain Boundary Structure and Solute Segregation in CuO Doped 3mol% Yttria Stabilized Zirconia // Mater. Trans. 2001. V. 42. № 1. P. 145–150.
4. Hwang C.J., Chen I. Effect of a Liquid Phase Superplasticity of 2-mol%- Y_2O_3 -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 6. P. 1626–1632.
5. Xiaoyuan J., Guanghui D., Liping L. et al. Catalytic Activities of CuO/TiO_2 and $\text{CuO-ZrO}_2/\text{TiO}_2$ in $\text{NO} + \text{CO}$ Reaction // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 218. P. 187–195.
6. Ran S., Winnubst L., Wiratha W., Blank D. H. Sintering behavior of 0.8 mol%-CuO-Doped 3Y-TZP Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. № 1. P. 151–155.
7. Shi J.L., Yen T.S., Schubert H. Effect of Small Amounts of Additives on the Sintering of High-Purity Y-TZP // J. Mater. Sci. 1997. V. 32. P. 1341–1346.
8. Котляр А.Г., Неймин А.Д., Пальгуев С.Ф., Стрекаловский В.Н. Исследование структуры и электропроводности в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Cu}_2\text{O}$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 3. С. 532–536.
9. Gorte R. J., Park S., Vohs J. M., Wang C. Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 1465–1469.
10. Kundakovic L., Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction Characteristics of Copper Oxide in Cerium and Zirconium Oxide Systems // Appl. Catal. A: General. 1998. V. 171. P. 13–29.
11. Zhou R., Jiang X., Mao J., Zheng X. Oxidation of Carbon Monoxide Catalyzed by Copper-Zirconium Composite Oxides // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 162. P. 213–222.
12. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.
13. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. P. 1–4.
14. Чусовитина Т.В., Торопов Ю.С., Третникова М.Г. Свойства керамики на основе диоксида циркония, частично стабилизированного концентратом иттрия // Огнеупоры. 1991. № 6. С. 14–16.
15. Белоус А.Г., Пашикова Е.В., Макаренко А.Н. и др. Фазовые превращения при термообработке гидроксидов $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, FeOOH и $\text{Y}(\text{OH})_3$ // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 3. С. 314–319.
16. Книпович Ю.Н., Марачевский Ю.В. Анализ минерального сырья. Изд. второе. Л.: Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит.-ры, 1956. 1055 с.
17. Nowick A.S. Amorphous Structures and the Ostwald Rule // Comments Solid State Phys. 1970. V. 2. № 5. P. 155–160.
18. Данков П.Д. К теории начальных стадий фазовых превращений: (Образование поверхностных пленок) // Докл. АН СССР. 1946. Т. 51. № 6. С. 449–452.

19. *Krauth A., Meyer H.* Über Abschreckmodification und ihre Kristallwachstum in System mit Zirconoxid // Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1965. B. 42. № 3. S. 61–72.
20. *Garvie R.C.* The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. № 4. P. 1238–1243.
21. *Shannon R.D., Prewitt C.T.* Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides // Acta Crystallogr., Sect. B. 1969. V. 25. P. 925–946.
22. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. 591 с.
23. *Seidensticker J.R., Mayo M.J.* Thermal Analysis of 3-mol%-Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Powder Doped with Copper Oxide // J. Am. Ceram. Soc. 1996. V. 79. № 9. P. 401–406.
24. *Вест А.* Химия твердого тела. Теория и приложения. Т. 1. М.: Мир, 1988. 555 с.
25. *Gadala A.M., White J.* Equilibrium Relationship in System CuO–Cu₂O–ZrO₂ // Trans. Br. Ceram. Soc. 1996. P. 383–391.
26. *Gadala A.M., Kongkachuichay P.* Compatible Phases of the Y₂O₃–CuO–ZrO₂ System in Air // J. Mater. Res. 1991. V. 6. № 3. P. 450–454.
27. *Okada H., Takano M., Takada Y.* Synthesis of Nd₂CuO₄-type R₂CuO₄ (R = Y, Dy, Ho, Er, Tm) under High Pressure // Physica C. 1990. V. 166. P. 111–114.
28. *Ishiguro T., Ishizawa N., Mizutani N., Kato M.* A New Delafossite-Type Compound CuYO₂ // J. Solid State Chem. 1983. V. 49. P. 232–236.
29. *Köhler B.U., Jansen M.* Darstellung und Strukturdaten von "Delafossiten" CuMO₂ (M = Al, Ga, Sc, Y) // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. B. 43. № 12. S. 73–80.
30. *Бокий Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 399 с.
31. *Белоус А.Г., Макаренко А.Н., Пашкова Е.В., Хоменко Б.С.* Влияние условий синтеза на процесс деградации диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия // Неорг. материалы. 1999. Т. 35. № 11. С. 1341–1343.