

К. х. н. О. Ю. Курапова^{1, 2}, д. х. н. В. Г. Конаков^{1, 2} (✉), к. х. н. С. Н. Голубев²,
к. х. н. В. М. Ушаков²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

² ООО Научно-технический центр «Стекло и керамика», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.52.001.5

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА, ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКОВ-ПРЕКУРСОРОВ КЕРАМИКИ ИТОГОВОГО СОСТАВА 9CaO–91ZrO₂

Исследовано фазообразование в прекурсорах керамики итогового состава 9CaO–91ZrO₂ с температурой, полученного двумя различными способами — механокерамическим способом и золь-гель синтезом с последующей лиофильной сушкой. Показано, что золь-гель синтез с последующей лиофильной сушкой является преимущественным перед обычно используемыми методами синтеза. Фазообразование с температурой происходит в соответствии с эмпирическим правилом ступеней Оствальда. Использование золь-гель синтеза способствует образованию метастабильного флюоритоподобного твердого раствора при температуре более низкой, чем это следует из данных равновесной фазовой диаграммы CaO–ZrO₂.

Ключевые слова: диоксид циркония, золь-гель синтез, механокерамический синтез, лиофильная сушка, наноразмерный прекурсор, правило ступеней Оствальда.

Более шестидесяти лет керамика на основе стабилизированного диоксида циркония была и остается востребованным огнеупорным материалом. Это объясняется как ее высокими термической и химической стабильностью и механической прочностью [1], так и наличием анионной проводимости при высоких температурах [2]. Однако все чаще для решения различных прикладных задач (например, плавления титановых композитов) требуется создание новых керамических материалов с заданными характеристиками [3].

Известно [3–5], что варьирование физико-химических свойств получаемых материалов возможно при корректном выборе методов синтеза и обработки порошков-прекурсоров, используемых в процессе их изготовления. Так, например, при производстве огнеупоров традиционно используется твердофазный метод, который не позволяет менять параметры синтеза в широких пределах и таким образом разрабатывать новые материалы с улучшенными свойствами. Использование планетарной мельницы позволяет добиться общей гомогенизации смеси за счет уменьшения среднего размера агломератов в порошке после помола, а также увеличения активности реагентов (механоактивации) за

счет частичного разложения исходных солей и гидроксидов [5].

В настоящее время все большее внимание уделяют конденсационным методам, и в частности золь-гель синтезу с последующей обработкой полученных гелей различными методами [6, 7]. Обратное соосаждение из разбавленного раствора солей [6] способствует получению смеси гидроксидов высокой дисперсности. Дальнейшая термообработка геля при условии сохранения частиц дисперсной фазы в наноразмерном состоянии влечет за собой значительное смещение фазовых границ в низкотемпературную область относительно равновесной фазовой диаграммы, а также существенно влияет на механизм и кинетику фазообразования в системе [8].

Сохранение исходной дисперсности возможно за счет использования методов «мягкой химии» при последующей обработке гелей, полученных золь-гель синтезом. В первую очередь к ним относятся криохимические методы, в частности лиофильная сушка [9]. В этом случае удаление дисперсионной среды (воды) происходит напрямую из твердой фазы в газ, что сводит к минимуму количество контактов между частицами дисперсной фазы. Цель настоящей работы — сравнительное исследование прекурсоров, отвечающих итоговому составу керамики 9CaO–91ZrO₂*, полученных механокерамическим методом и методом золь-гель синтеза с использованием лиофильной сушки осажденного геля, для выявления взаимосвязи между мето-



В. Г. Конаков
E-mail: glasscer@yandex.ru

* Здесь и далее состав указан в мол. %.

дами синтеза, фазообразованием и дисперсностью полученных прекурсоров в зависимости от их термообработки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для установления времени и температуры, необходимых для достижения равновесных фазовых соотношений, итоговый состав $9\text{CaO}-91\text{ZrO}_2$ был получен двумя различными методами — золь-гель синтезом в варианте обратного соосаждения из раствора солей и механокерамическим синтезом, включающим помол исходных оксидов в планетарной мельнице. Для наглядности последовательность этапов синтеза представлена в виде схемы на рис. 1.

Для механокерамического синтеза CaO был получен непосредственно перед экспериментом прокаливанием $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ квалификации ч. д. а. в силитовой печи в течение 1 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного порошка показал наличие только кубического оксида кальция. Далее оксиды кальция и циркония (квалификации х. ч.) в соотношении, необходимом для получения итогового состава керамики $9\text{CaO}-91\text{ZrO}_2$, подвергали обработке в планетарной мельнице Pulverisette 6 с частотой вращения 350 об/мин в течение 1 ч.

Золь-гель синтез проводили в варианте обратного соосаждения из 0,1 М раствора исходных солей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. Осадителем служил одномолярный раствор гидроксида ам-

мония. Осадок многократно промывали до нейтральной реакции среды и фильтровали с помощью водоструйного насоса. Полученный гель тонким слоем наносили на поверхность чашек Петри и замораживали при -50°C под коллектором лиофилизатора. Замороженный гель в течение 14 ч подвергали лиофильной сушке при давлении 0,018 Торр и температуре 20°C . Прекурсоры, полученные разными методами, подвергли параллельному прокаливанию при 400, 950, 1100 и 1300°C в течение 3 ч.

После синтеза прекурсоры исследовали методом синхронного термического анализа (СТА) на синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter в атмосфере азота в интервале $20-800^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 град/мин. Рентгенофазовый анализ порошков проводился на дифрактометре XRD-6000 SHIMADZU с использованием $\text{Cu K}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,154 \text{ нм}$) при комнатной температуре. Для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошкограмм, приложенную к программному обеспечению дифрактометра [10]. Распределение агломератов по размерам получали методом PSD-анализа (particle size distribution) с помощью лазерного седиментографа Horiba LA-950. Дисперсность прекурсоров D определяли из среднего размера агломератов по формуле

$$D = 1/d_{\text{ср}}, \quad (1)$$

где $d_{\text{ср}}$ — средний размер агломератов, нм.

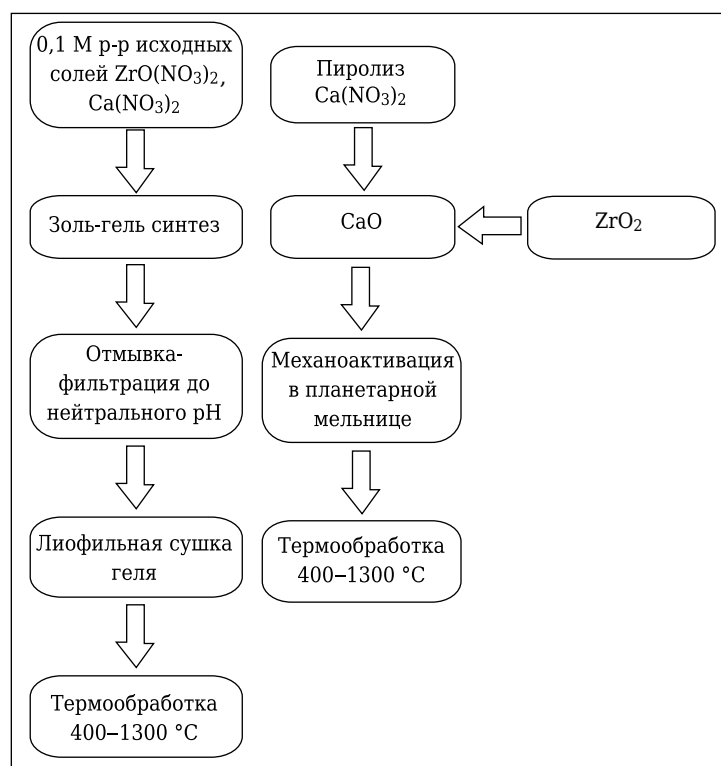


Рис. 1. Синтез прекурсоров керамики итогового состава $9\text{CaO}-91\text{ZrO}_2$

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выяснения температур фазовых переходов прекурсоры, полученные механокерамическим синтезом (прекурсор 1) и золь-гель синтезом с последующей лиофильной сушкой геля (прекурсор 2), были исследованы методом СТА. В случае механокерамического синтеза была получена стандартная зависимость изменения теплоемкости от температуры. На рис. 2 представлены данные ДСК и ТГ прекурсора 2 после синтеза. Можно видеть, что эндотермический пик, отвечающий дегидратации, находится в области 130°C . Дегидратация образца прекурсора 2 после лиофильной сушки происходит постепенно и сопровождается непрерывной потерей массы (кривая ТГ), что характерно для всех циркониевых прекурсоров [11].

На кривой ДСК рис. 2 два экзотермических эффекта — в области 360 и 490°C соответствуют кристаллизации. В статье [12] доказано, что экзотермический пик в области 360°C отвечает кинетически заторможенному образованию ку-

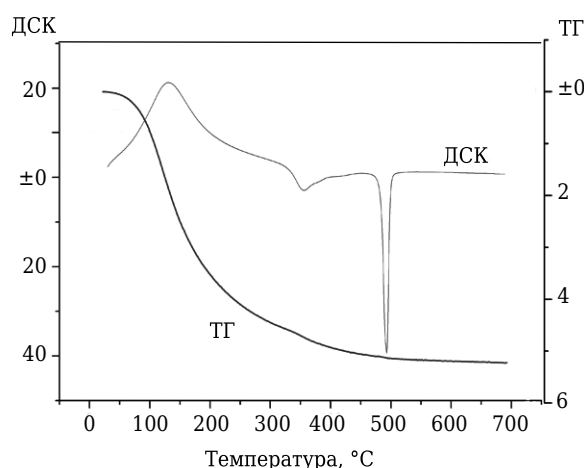


Рис. 2. Данные СТА прекурсора 2 (лиофильная сушка геля, полученного золь-гель синтезом): ТГ — термогравиметрическая кривая; ДСК — дифференциальная кривая тепловыделения

бического твердого раствора на основе диоксида циркония. Это обусловлено процессами массопереноса при криохимической дегидратации геля, происходящей в неравновесных условиях.

Однако подводимой теплоты оказывается недостаточно для завершения процесса кристаллизации в области 360 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к формированию флюоритоподобного твердого раствора на основе диоксида циркония, о чем свидетельствует экзотермический эффект в области 490 °С. Таким образом, по сравнению с равновесной фазовой диаграммой состояния системы CaO-ZrO_2 (рис. 3) в случае золь-гель синтеза с последующей лиофилизацией геля температура образования

флюоритоподобного твердого раствора на основе диоксида циркония существенно сдвинута в низкотемпературную область.

Необходимо отметить, что данные равновесной диаграммы могут служить лишь приблизительным ориентиром для установления фазовых границ, поскольку все имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные фазовые диаграммы системы CaO-ZrO_2 получены при использовании керамического метода отжига-закалки. Такой метод синтеза подразумевает помол исходных реагентов (солей или оксидов) в агатовой ступке или шаровой мельнице с последующей твердофазной реакцией. Поскольку прохождение твердофазных реакций кинетически заторможено, термообработка исследуемых порошков занимает время до нескольких месяцев. Достижение равновесия на фазовых границах требует до нескольких десятков циклов отжига-закалки. К тому же в области ≤ 950 °С данные всех фазовых диаграмм являются расчетными. Во многом это связано со сложностью достижения равновесия при низких температурах и, следовательно, невозможностью точного определения параметров решетки [13].

По результатам СТА, небольшие количества порошков 1 и 2 прокалили при 400, 950, 1100 и 1300 °С в течение 3 ч. Каждый из полученных образцов был исследован методом РФА и PSD-анализа. Распределение агломератов по размерам в прекурсорах 1 и 2 после синтеза представлено на рис. 4.

В обоих случаях порошки наноразмерные. Помол в планетарной мельнице способствует получению прекурсора со средним размером агло-

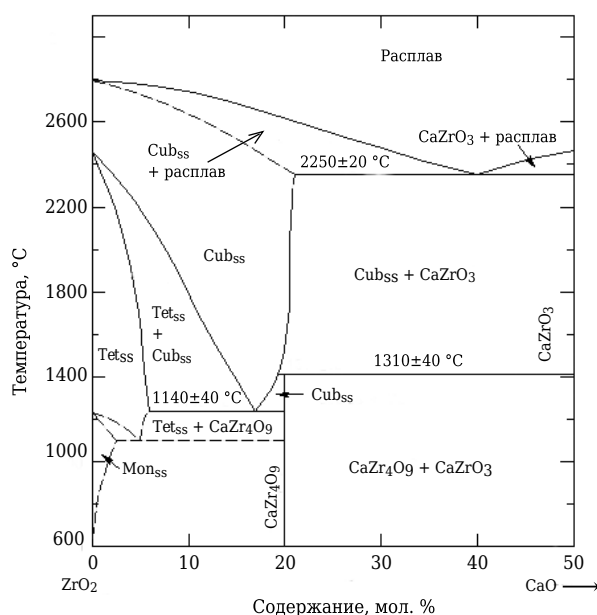


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ по статье [8]: Mon_{ss} — моноклинный твердый раствор; Tet_{ss} — тетрагональный твердый раствор; Cub_{ss} — кубический твердый раствор

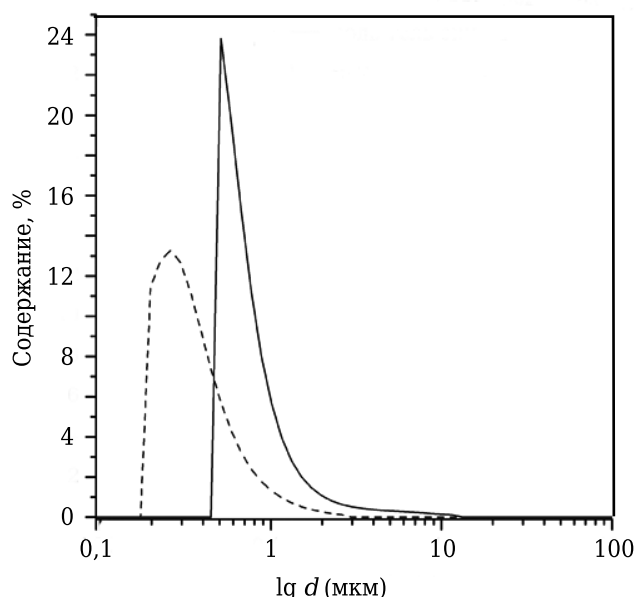


Рис. 4. Распределение агломератов по размерам в прекурсорах 1 и 2 после синтеза: ---- — помол оксидов в планетарной мельнице; — — золь-гель синтез с последующей лиофильной сушкой

мератов 260 нм. В порошке 2 средний размер агломератов 860 нм, что, по всей видимости, связано с наличием структурно-связанной воды (гидроксогрупп) в структуре прекурсора после лиофильной сушки. При этом прекурсор 2 характеризуется более узким распределением агломератов по размерам, что свидетельствует о близких размерах агломератов в порошке.

Из распределений агломератов по размерам по формуле (1) была определена дисперсность D полученных образцов, которая представлена в таблице вместе с фазовыми соотношениями, полученными из данных РФА. Для сравнения приведены данные равновесной фазовой диаграммы CaO-ZrO_2 , полученной методом отжига-закалки, со средним размером агломератов 10 мкм [8].

Фазовые соотношения для образцов, полученных керамическим синтезом и золь-гель синтезом с последующей криохимической обработкой (см. таблицу), при их последовательном прокаливании существенно различаются. В случае керамического синтеза фазообразование в прекурсорах происходит практически в соответствии с фазовой диаграммой системы CaO-ZrO_2 , а именно ниже 900 °С, и основная фаза — моноклинный диоксид циркония.

Интересно отметить, что при механокерамическом синтезе на дифрактограмме смеси исходных оксидов наблюдается усиление рефлексов при $2\theta = 17, 35$ и 75° , отвечающих чистому бадделейту (отмечены стрелками на рис. 5), что, по всей видимости, связано с текстурированием получаемой шихты. Дальнейшая механоактивация в планетарной мельнице способствует росту интенсивности этих рефлексов.

Поскольку протекание твердофазной реакции затруднено с точки зрения как термодинамики, так и кинетики, появление небольших ко-

Фазовые соотношения в прекурсорах в зависимости от дисперсности и выбранного метода синтеза*

Температура, °С	Золь-гель синтез + лиофильная сушка геля		Керамический синтез, включающий стадию активации в планетарной мельнице		Данные фазовой диаграммы по [8]
	фазовые соотношения	$D, \text{нм}^{-1}$	фазовые соотношения	$D, \text{нм}^{-1}$	
—	A	1,62	M + K-CaO	3,85	M + CaZr ₄ O ₉
400	K	1,33	M-ZrO ₂ + K-CaO	2,7	M + CaZr ₄ O ₉
950	K	2,63	M + K	2,04	T + CaZr ₄ O ₉
1100	K+T (искажения)	2,38	M + K	1,66	T + CaZr ₄ O ₉
1300	K:M:T=75:15:10	2,00	K:M:T=35:60:5	1,33	T + K

* А — аморфный диоксид циркония, М — моноклинный диоксид циркония, Т — тетрагональный твердый раствор на основе ZrO_2 , К — флюоритоподобный твердый раствор на основе ZrO_2 .

личеств флюоритоподобного твердого раствора наблюдается только в области 900 °С. Формирование новой фазы происходит по гетерогенному механизму, что предполагает разрыв имеющихся связей и образование новых. Согласно модели Яндера [14], зародыши новой фазы появляются сначала на поверхности контактирующих фаз. Рост зародышей приводит к образованию слоя продукта реакции, толщина которого зависит от времени взаимодействия. Увеличение площади контакта вследствие предварительного помола исходных реагентов в планетарной мельнице, сопровождающегося дополнительной механоактивацией, облегчает зародышеобразование, чем и объясняется небольшой сдвиг фазовых границ в низкотемпературную область по сравнению с равновесной фазовой диаграммой [8, 13]. Возрастание доли кубического твердого раствора сопровождается спеканием порошков, о чем свидетельствует снижение дисперсности прекурсора 1 с возрастанием температуры.

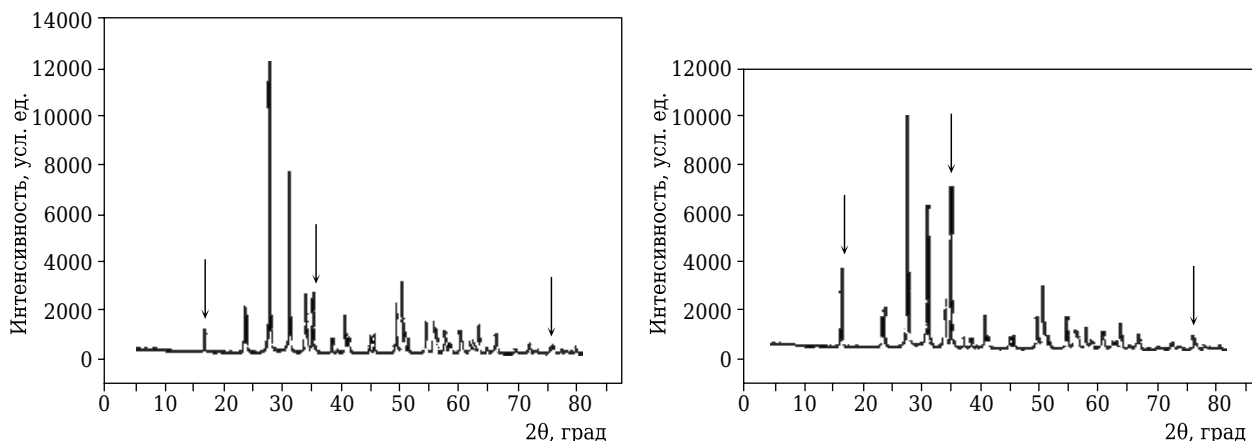


Рис. 5. Дифрактограммы: а — смеси исходных оксидов; б — прекурсора 2 после механоактивации; стрелками отмечено усиление рефлексов, отвечающих чистому бадделейту

При использовании золь-гель синтеза получение прекурсоров основано на предварительном смешивании реагентов в жидкой фазе и последующей химической реакции соосаждения, приводящей к образованию аморфного геля высокой дисперсности. Дальнейшее сублимационное удаление дисперсионной среды не затрагивает структурно-связанную воду в геле, что подтверждается сравнением потери массы образцом, полученной из данных ТГ (см. рис. 2), с теоретической, рассчитанной из предположения, что вся вода в прекурсор содержится в виде гидроксида в соответствии с реакцией [15]: $\text{Zr}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Потери массы в этом случае составляют 25,1 и 24,8 мас. % соответственно. Это приводит к получению прекурсора с трехмерным пористым каркасом, состоящим из слабосвязанных между собой агломератов.

По данным РФА прекурсор 2 после золь-гель синтеза является аморфным (рис. 6), однако наличие слабовыраженного рефлекса при $2\theta = 30^\circ$ позволяет судить о зарождении кристаллической фазы. Действительно, по данным [16], размер первичных кристаллитов в порошках после золь-гель синтеза 3–5 нм.

Согласно кинетической теории Зельдовича [17], в отсутствие примесей повышение температуры прокаливания ведет к увеличению количества флуктуаций в системе и статистическому возникновению зародышей новой фазы. Нуклеация происходит гомогенно, и требуется более низкая температура, чтобы часть зародышей успевала достичь размеров, начиная с которых они растут необратимо, превращаясь в центры кристаллизации. Начало образования метастабильного флюоритоподобного твердого раствора в этом случае наблюдается уже при 380°C , что примерно на 500°C ниже, чем при механокерамическом синтезе, и на 700°C ниже данных равновесной фазовой диаграммы (см. таблицу).

Фазообразование в прекурсор 2 с термообработкой подчиняется эмпирическому правилу сту-

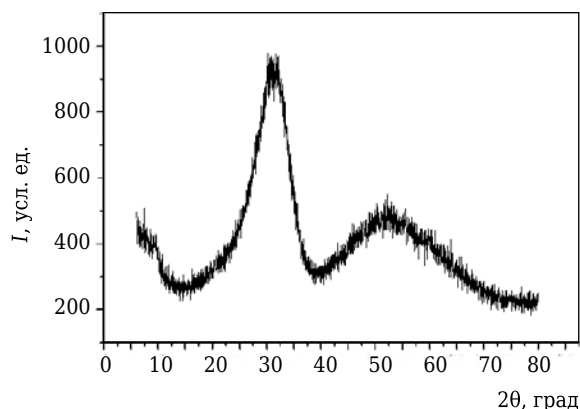


Рис. 6. Дифрактограмма прекурсора 2 после синтеза

пений Оствальда. Согласно этому правилу если в результате реакции возможно появление нескольких продуктов (нескольких полиморфных модификаций), то сначала появляется термодинамически менее стабильная фаза, скорость появления которой выше. Проходя через ряд метастабильных состояний, она превращается в конечном итоге в стабильную при данных температуре и давлении модификацию. Обоснование этого правила было сделано в работе [18] на основании качественного сопоставления скоростей выделения фаз и абсолютного значения энергии Гиббса ($|\Delta G_{\text{обр}}^0|$) их образования. Было показано, что чем больше $|\Delta G_{\text{обр}}^0|$ фазы, тем выше скорость ее образования. Увеличение дисперсности прекурсора 2 при термообработке приводит к возрастанию избыточной поверхностной энергии системы, что способствует расширению границ существования полученного метастабильного твердого раствора примерно вплоть до 1100°C (см. таблицу). Сохранение воды в структуре прекурсора до высоких температур может служить дополнительным фактором стабилизации метастабильных фаз [11].

Дальнейшее повышение температуры ведет к разрушению метастабильного кубического твердого раствора в прекурсор 2, сопровождаемому небольшим снижением дисперсности. Как можно видеть из рис. 7, при 1300°C фазовые со-

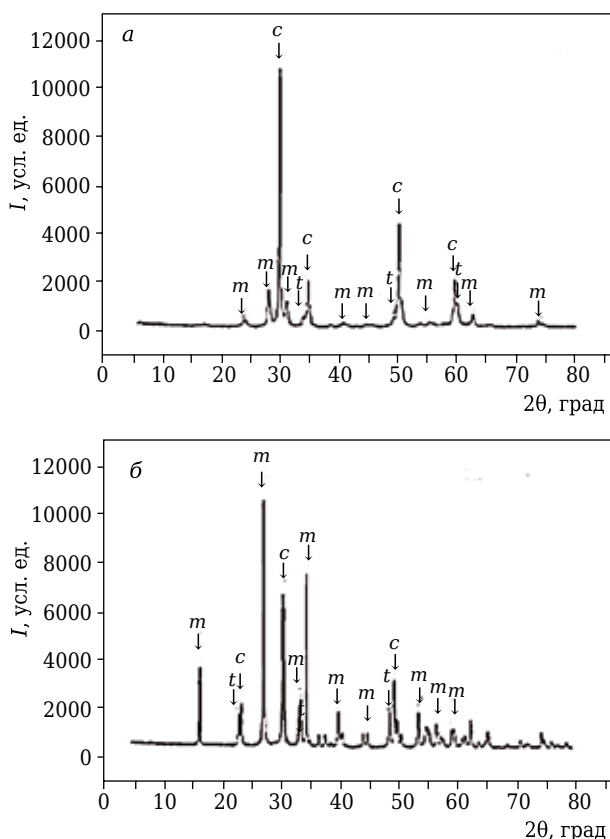


Рис. 7. Дифрактограммы прекурсора 2 после золь-гель синтеза и последующей лиофильной сушки (а) и прекурсора 1 после механокерамического синтеза (б). Фаза: *m* — моноклинная; *c* — кубическая; *t* — тетрагональная

отношения в исследуемых прекурсорах становятся близки к равновесным.

Заключение

Исследовано фазообразование в прекурсорах керамики итогового состава $9\text{CaO}-91\text{ZrO}_2$ в зависимости от температуры, полученных двумя различными способами — механокерамическим способом и золь-гель синтезом с последующей лиофильной сушкой. Показано, что золь-гель синтез с последующей лиофильной сушкой является преимущественным перед промышленно-

используемыми методами синтеза. Использование золь-гель синтеза способствует образованию метастабильного флюоритоподобного твердого раствора при температуре более низкой, чем это следует из данных равновесной фазовой диаграммы $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$. Сохранение высокой дисперсности порошков путем использования сульфидационной сушки способствует расширению области существования полученного метастабильного твердого раствора вплоть до 1100°C в соответствии с эмпирическим правилом ступенной Оствальда.

Библиографический список

1. **Stevens, R.** Zirconia and zirconia ceramics / R. Stevens // Magnesium Electron Ltd, 1986.
2. **Иванов-Павлов, Д. А.** Исследование взаимосвязи фазового состава керамик $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2$ и их электрохимических свойств / Д. А. Иванов-Павлов, В. Г. Конаков, С. Н. Голубев [и др.] // Вестник Санкт-Петербургского университета. — 2010. — Сер. 4, вып. 1. — С. 139–145.
3. **Chang, Yao-Wen.** Compositional dependence of phase formation mechanisms at the interface between titanium and calcia-stabilized zirconia at 1550°C / Yao-Wen Chang, Chien-Cheng Lin // J. Amer. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 93, № 11. — P. 3893–3901.
4. **Konakov, V. G.** Influence of precursor dispersity and agglomeration on mechanical characteristics of $92\text{ZrO}_2-8\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramics / V. G. Konakov, S. Seal, E. N. Solovieva [et al.] // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2006. — Vol. 13, № 1. — P. 71–76.
5. **Ye, G.** Mechanochemical activation low-temperature synthesis of CaZrO_3 / G. Ye, T. Troczynski // J. Amer. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 90, № 1. — P. 287–290.
6. **Вассерман, И. М.** Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. — Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1980. — 208 с.
7. **Monin, A. V.** Features of phase transitions upon the thermal treatment of Al_2O_3 nanoparticles / A. V. Monin, E. G. Zemtsova, N. B. Shveikina [et al.] // Nanotechnologies in Russia. — 2012. — Vol. 7, № 3/4. — P. 152–155.
8. **Stubican, V. S.** Phase equilibria and ordering in the system ZrO_2-CaO / V. S. Stubican, S. P. Ray // J. Amer. Ceram. Soc. — 1977. — Vol. 60, № 11/12. — P. 535–537.
9. **Deville, S.** Freeze-Casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues / S. Deville // Adv. Eng. Math. — 2008. — Vol. 10, № 3. — P. 155–169.
10. Картотека порошкограмм PDF (powder diffraction file).
11. **Синицкий, А. С.** Дегидратация гидрофильных оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 при высоких температурах / А. С. Синицкий, В. А. Кецко, И. В. Пентин [и др.] // Журнал неорганической химии. — 2001. — Т. 48, вып. 3. — С. 484–488.
12. **Конаков, В. Г.** Предыстория получения наноразмерных прекурсоров на основе твердых растворов диоксида циркония и их термическая эволюция / В. Г. Конаков, Н. В. Борисова, С. Н. Голубев [и др.] // Вестник СПбГУ. — 2012. — Сер. 4, вып. 2. — С. 65–76.
13. **Yin, Y.** Phase diagrams and thermodynamics of the systems ZrO_2-CaO and ZrO_2-MgO / Y. Yin, B. B. Argent // J. Phase Equilibria. — 1993. — Vol. 14, № 4. — P. 439–445.
14. **Третьяков, Ю. Д.** Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. — М. : Химия, 1978. — 360 с.
15. **Barin, L.** Thermochemical properties of inorganic substances / L. Barin, O. Knacke // W. p. : Springer, 1973. — 921 p.
16. **Линсен, Б. Г.** Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Б. Г. Линсен. — М. : Мир, 1973. — 648 с.
17. **Зельдович, Я. Б.** К теории реакции на пористом или порошкообразном материале / Я. Б. Зельдович // Журнал физической химии. — 1939. — Т. 13, № 2. — С. 161–168.
18. **Бабушкин, В. И.** Термодинамика силикатов / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян ; 4-е изд., перераб. и доп. — М. : Стройиздат, 1986. — 408 с. ■

Получено 12.01.14

© О. Ю. Курапова, В. Г. Конаков,
С. Н. Голубев, В. М. Ушаков, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ISSNOX4

ISSNOX4 — 4-й Международный симпозиум по сиалонам и бескислородной керамике

25–28 мая 2014 г.
г. Сига, Япония

- Новые сиалоны, нитридные и карбидные фазы
- Производный полимер бескислородной керамики
- Обработка порошков
- Микроструктура

- Нано- и микрокомпозиты
- Пористая бескислородная керамика
- Функциональные сиалоны и бескислородная керамика
- Применение сиалонов

<http://ceramics.ynu.ac.jp/ISSNOX4/index.html>