

Д. Т. Н. С. Е. Порозова (✉), И. В. Солнышков,
К. Т. Н. В. Б. Кульметьева, В. О. Шоков

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
г. Пермь, Россия

УДК 546.831-31.001.5

ОСОБЕННОСТИ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Y_2O_3$ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Y_2O_3

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии исследовали порошки ZrO_2 , стабилизированные 2, 3, 5 и 7 мол. % Y_2O_3 . Показаны изменения спектров, связанные с увеличением количества стабилизирующей добавки. Методом дифференциально-термического анализа установлено, что варьирование содержания Y_2O_3 влияет на положение пиков термических и термогравиметрических эффектов при прокаливании осадков.

Ключевые слова: нанопорошок, диоксид циркония, оксид иттрия, спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры), ИК-спектры, тетрагональная модификация.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе ZrO_2 представляют интерес в качестве высокотемпературных покрытий, термо- и жаростойких изделий различного назначения, перспективных носителей катализаторов [1–3]. В последнем случае необходимы пористые материалы различного строения, которые могут быть использованы в качестве как традиционных гранулированных, так и блочных катализаторов, применение которых позволяет разработать модульные каталитические системы со сменными блоками.

Известно, что ZrO_2 обладает собственной каталитической активностью в ряде процессов [3–5], однако нет данных о том, какие именно фазы ZrO_2 способствуют более активному протеканию тех или иных реакций. Варьирование фазового состава поверхности высокопористых материалов доступно в достаточно широких пределах и позволяет получить серию материалов с изменяемым содержанием моноклинной и тетрагональной фаз вплоть до полного перехода тетрагональной фазы в кубическую. Для получения пористых материалов с различным составом поверхности синтезировали порошки системы $ZrO_2-Y_2O_3$, содержащие 2, 3, 5 и 7 мол. % Y_2O_3 (соответственно Zr-2Y, Zr-3Y, Zr-5Y и Zr-7Y).

Цель представленной работы — изучение влияния содержания Y_2O_3 на фазовый состав и условия получения порошков ZrO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали порошки, полученные в лабораторных условиях в Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (НЦ ПМ ПНИПУ). Синтез порошков осуществляли из водно-этанольных растворов солей циркония и иттрия обратным осаждением аммиаком [6].

Дифференциально-термический анализ высушенных коагулятов проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulic-Paulic-Erdey при скорости нагрева 5 °C/мин до 1000 °C. Удельную поверхность порошков измеряли методом тепловой десорбции азота на приборе «Sorbi 4.1». Фазовый состав определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra» фирмы «Bruker», Германия, при длине волны излучающего лазера 532 нм. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре «IRPrestige-21» компании «Shimadzu», Япония. Число сканов — 100. Тонкий слой суспензии вещества в вазелиновом масле наносили на пленку полиэтилена толщиной 10 мкм, что позволило сдвинуть длинноволновую границу спектра поглощения. Спектры приводили к нулевой базовой линии, сложные контуры поглощения разделяли на отдельные компоненты с помощью стандартной процедуры «Fit Pick» программного обеспечения «OPUS 6.5».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана дериватограмма порошка состава ZrO_2-2 мол. % Y_2O_3 ; общий вид дерива-



С. Е. Порозова

E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru

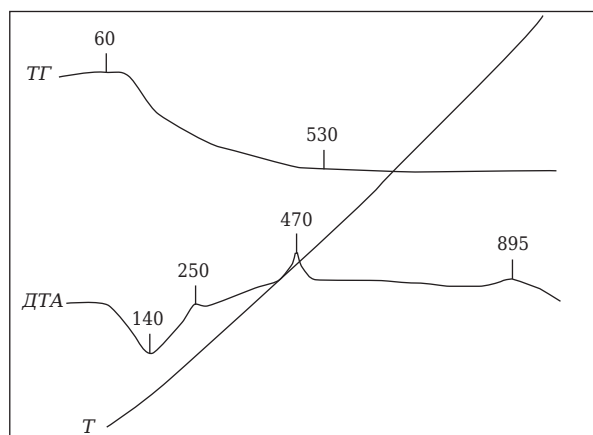


Рис. 1. Дериватограмма порошка $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3$ (цифрами указаны температуры критических точек на кривых ТГ и ДТА)

тограмм остальных порошков аналогичен. На кривых можно выделить 6 эффектов, связанных с различными процессами, происходящими при нагревании коагулятов. При 55–60 °С зафиксировано начало потери массы, при 130–140 °С отмечен эндотермический эффект, связанный с удалением воды из осадка. При 250–305 °С на дериватограммах фиксируется небольшой экзотермический эффект, температура максимума которого дрейфует в зависимости от содержания добавки. Аналогичный дрейф отмечен и у максимума второго экзотермического эффекта при 465–480 °С. Оба экзотермических эффекта связаны с превращениями, происходящими на фоне продолжения потери массы.

Окончательная потеря массы фиксируется также при различных температурах, что позволяет предположить минимальное влияние на потери массы введенных полимерных добавок (их количество во всех случаях было одинаково), но более значительное влияние содержания Y_2O_3 . Интерес представляет и дрейф линии ДТА при 895–865 °С, который можно объяснить как начало нового эндотермического эффекта, связанного с процессом спекания. Исследование образцов с 2,8 мол. % Y_2O_3 , проведенное ранее на термомеханическом анализаторе «Setsys Evolution» [7], подтверждает это предположение. Таким образом, варьирование содержания Y_2O_3 влияет на положение пиков

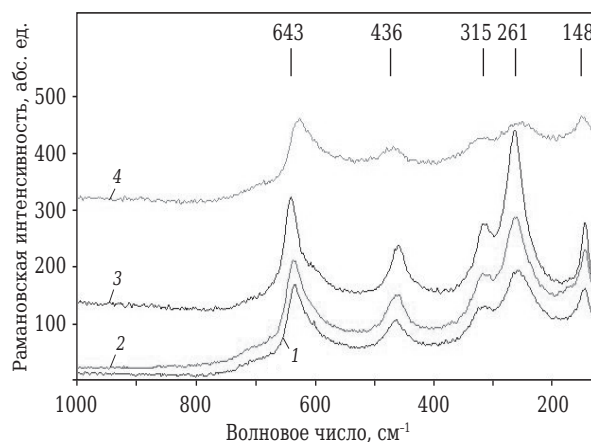


Рис. 2. КР-спектры порошков после термообработки: 1 — $\text{Zr-}2\text{Y}$; 2 — $\text{Zr-}3\text{Y}$; 3 — $\text{Zr-}5\text{Y}$; 4 — $\text{Zr-}7\text{Y}$

термических и термогравиметрических эффектов на дериватограммах исследованных образцов. Для изученных коагулятов можно рекомендовать разные режимы термообработки. При этом максимальная температура термообработки порошков изменяется от 530 до 640 °С при увеличении содержания Y_2O_3 .

В табл. 1 приведены результаты определения удельной поверхности и расчета размера частиц по известной формуле. Ранее синтезированные по аналогичной методике порошки ZrO_2 [6] были исследованы на анализаторе размеров частиц DC24000 фирмы «CPS Instruments», Нидерланды. Непосредственные измерения среднего размера, распределения частиц по размерам и индекса полидисперсности частиц порошков показали хорошую сходимость с расчетами по величине удельной поверхности. Таким образом, полученные порошки могут быть отнесены к нанопорошкам ZrO_2 .

На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры) полученных порошков. Все порошки тетрагональной модификации. КР-спектры тетрагональной формы ZrO_2 содержат 6 активных колебательных мод: $\text{Ag} + 2\text{B}_{1g} + 3\text{E}_g$ [8, 9]; на спектрах все они могут быть выделены. Близко расположенные пики 643 (E_g) и 612 cm^{-1} (Ag) сливаются в один асимметричный пик.

В табл. 2 приведены спектральные характеристики полученных порошков. Рассмотрены

Таблица 1. Удельная поверхность и размер частиц различных порошков диоксида циркония

Показатели	Zr-2Y	Zr-3Y	Zr-5Y	Zr-7Y
Содержание Y_2O_3 , мол. %	2	3	5	7
Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	60	77	50	76
Размер частиц (расчет по $S_{\text{уд}}$), нм	16	13	20	13

Таблица 2. Спектральные характеристики порошков*

Пик, см ⁻¹	Zr-2Y	Zr-3Y	Zr-5Y	Zr-7Y
261	259; -2	260; -1	262; +1	255; -6
315	315; 0	310; -5	317; +2	315; 0
643	633; -10	636; -7	640; -3	625; -18

* Указаны положение, см⁻¹; сдвиг.

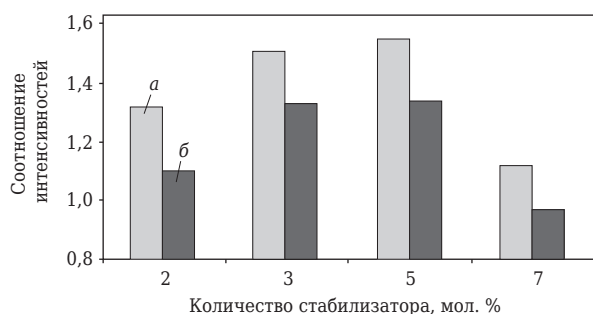


Рис. 3. Влияние содержания стабилизатора на соотношение интенсивностей пиков тетрагональной модификации: а — I_{261}/I_{315} ; б — I_{261}/I_{643}

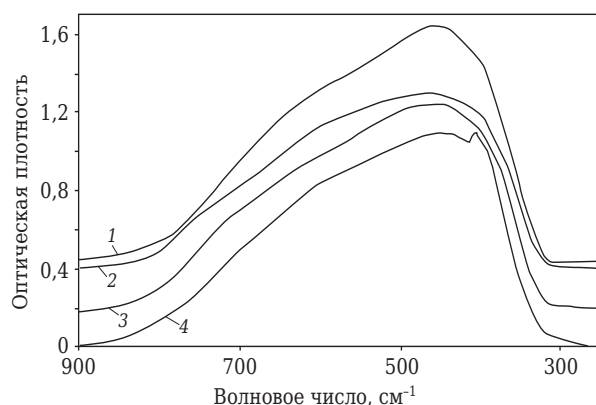


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров: 1 — Zr-2Y; 2 — Zr-3Y; 3 — Zr-5Y; 4 — Zr-7Y

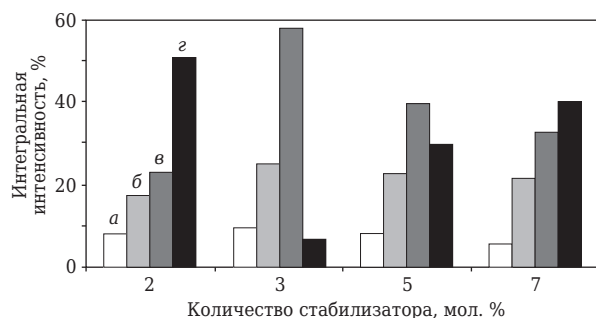


Рис. 5. Влияние содержания стабилизатора на распределение интегральной интенсивности пиков: а — пики в области 380–389 нм; б — 430–450 нм; в — 500–530 нм; г — 620–670 нм

положение трех пиков и их сдвиг относительно известных данных [8]. На КР-спектре тетрагональной модификации ZrO_2 наиболее интен-

сивный пик 261 см⁻¹. У порошков Zr-3Y и Zr-5Y смещение находится в пределах ошибки измерения волнового числа. Наибольшее отклонение наблюдается у порошка Zr-7Y. У этого же порошка отмечено также значительное изменение положения пика 643 см⁻¹, связанное с тем, что этот состав порошка является переходным к кубической модификации (наиболее интенсивный пик 620 см⁻¹).

На рис. 3 показана гистограмма, иллюстрирующая влияние содержания Y_2O_3 на соотношение интенсивностей пиков тетрагональной модификации I_{261}/I_{315} и I_{261}/I_{643} . Соотношение I_{261}/I_{315} при увеличении содержания Y_2O_3 до 5 мол. % повышается, что указывает на увеличение упорядоченности тетрагональной решетки. В порошке Zr-7Y происходит резкое снижение этого соотношения. Аналогичное резкое уменьшение отмечено в этом порошке и для соотношения I_{261}/I_{643} . Пик 643 см⁻¹ не только сместился, но и существенно увеличил свою интенсивность относительно других пиков, что указывает на формирование в данном порошке кубической модификации.

На рис. 4 показаны фрагменты ИК-спектров полученных порошков после проведения операции вычитания спектра вазелинового масла. Из полученных спектров выделена область, в которой происходит поглощение излучения у исследованных порошков. Полученные спектры имеют значительное сходство. Проведена обработка спектров с помощью функции распределения Гаусса, в результате чего выделен набор близких пиков, различающихся интенсивностью.

На рис. 5 показана диаграмма распределения интегральной интенсивности пиков, полученных с помощью функции распределения Гаусса. Вид полосы поглощения регламентировал положение и интенсивность пиков. У порошков составов $ZrO_2 - 5$ мол. % Y_2O_3 и $ZrO_2 - 7$ мол. % Y_2O_3 отмечено возрастание симметричности полосы поглощения. Таким образом, изменения в содержании стабилизирующей добавки могут быть зафиксированы и при изучении ИК-спектров тетрагональных порошков ZrO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные порошки могут быть отнесены к наноразмерным порошкам ZrO_2 . Связь удельной поверхности порошков с содержанием Y_2O_3 не прослеживается. Различия, по-видимому, могут быть отнесены к нарушениям идентичности условий при сушке порошков.

Варьирование содержания Y_2O_3 влияет на положение пиков термических и термогравиметрических эффектов на дериватограммах исследованных порошков. Для изученных коагулятов можно рекомендовать разные режимы термообработки.

Библиографический список

1. **Sung-Dai, Kim.** Crystallinity, Microstructure and Mechanical Strength of Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Ceramics for Optical Ferrule / *Kim Sung-Dai, Hwang Kyu-Seog* // *Materials Sciences and Applications*. — 2011. — № 2. — Р. 1–5.
2. **Лашнева, В. В.** Биокерамика на основе диоксида циркония / *В. В. Лашнева, А. В. Шевченко, Е. В. Дудник* // *Стекло и керамика*. — 2009. — № 4. — С. 25–28.
3. **Анциферов, В. Н.** Влияние наличия и структуры носителя — диоксида циркония на свойства никелевых катализаторов окислительной конверсии метана / *В. Н. Анциферов, С. Е. Порозова, И. В. Солнышков* [и др.] // *Перспективные материалы*. — 2013. — № 11. — С. 65–70.
4. **Орлик С. Н.** Роль бифункциональности оксидных систем на основе ZrO_2 в процессе восстановления NO легкими углеводородами / *С. Н. Орлик, В. Л. Стружко, Т. В. Миронюк* [и др.] // *Кинетика и катализ*. — 2003. — Т. 44, № 5. — С. 744–754.
5. **Antsiferov, V. N.** Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions / *V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva* // *Glass Physics and Chemistry*. — 2012. — Vol. 38, № 3. — Р. 322–326.
6. **Порозова, С. Е.** Термомеханический анализ как инструмент оптимизации режимов спекания керамических материалов на основе диоксида циркония / *С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, А. А. Гуров* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 8. — С. 15–19.
7. **Porozova, S. E.** Thermomechanical Analysis as a Tool for Optimizing Sintering Regimes for Ceramic Materials based on Zirconium Dioxide / *S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva, A. A. Gurov, D. S. Vokhmyanin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2013. — Vol. 54, № 4. — Р. 307–311.
7. **Deb, A. K.** Synthesis and microstructural characterization of $\alpha-Al_2O_3-t-ZrO_2$ composite powders prepared by combustion technique / *A. K. Deb, P. Chatterjee, S. P. Sen Gupta* // *Materials Science and Engineering A* 459. — 2007. — Р. 124–131.
8. **Ghosh, A.** Nanocrystalline zirconia-ytria system — a Raman study / *A. Ghosh, A. K. Suri, M. Pandey* [et al.] // *Materials Letters*. — 2006. — № 60. — Р. 1170–1173.
9. **Пентин, Ю. А.** Основы молекулярной спектроскопии / *Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина*. — М. : Мир, Бином. Лаборатория знаний, 2008. — 398 с. ■

Получено 01.12.14

© С. Е. Порозова, И. В. Солнышков,
В. Б. Кульметьева, В. О. Шоков, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ceramitec 2015 – Технологии, Инновации, Материалы

20–23 октября 2015 г.

г. Мюнхен, Германия

<http://www.ceramitec.de/en/home>