

НАНОПОРОШОК ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ. ВЗРЫВНОЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

А. А. Букаемский

Научно-исследовательский физико-технический институт при КрГУ, 660036 Красноярск

Взрывным методом синтезирован порошок диоксида циркония с характерным размером частиц $5 \div 6$ нм. Показано, что стабилизация при нормальных условиях высокотемпературной кубической модификации обусловлена малым размером частиц. Исследована последовательность фазовых превращений. Установлено, что по сравнению со стандартными порошками температуры фазовых переходов снижены в два раза. Высказано предположение, что определяющую роль в стабилизации размера первичных частиц геля при взрывном синтезе играет выделение значительного количества тепла при переходе аморфной фазы в кристаллическое состояние.

В настоящее время существует несколько физических способов получения диоксида циркония в ультрадисперсном состоянии, основанных на испарении исходного материала концентрированными потоками энергии: плазмохимические и лазерные технологии [1, 2], электрический взрыв проводников [3], динамические способы [4]. Особое положение среди существующих методов синтеза ультрадисперсного диоксида циркония занимает золь-гель-технология, которая позволяет получать первичные частицы гидроксида циркония размером ≈ 5 нм. Однако последующая стабилизация устойчивых кристаллических модификаций диоксида сопровождается значительным увеличением размера частиц [5].

При получении ультрадисперсного ZrO_2 из его аморфной гидратированной формы $ZrO_2 \cdot nH_2O$ динамическим способом [4] под действием ударной волны происходят полная кристаллизация материала и торможение роста частиц при последующем высокотемпературном отжиге. Средний размер получаемых частиц 25 нм.

В данной работе изучается возможность стабилизации размера первичных частиц (≈ 5 нм) посредством ударно-волнового воздействия на гель гидроксида циркония и исследуются физические свойства синтезированного материала.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОД СИНТЕЗА

Исходную среду — гель гидроксида циркония — получали растворением металлического циркония марки ПЦрЧ в серной кислоте с последующим осаждением разбавленным раствором NaOH. Стабилизирующие добавки

в исходную среду не вносились. Далее гелеобразный осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Использовались химические реактивы марки Ос.Ч или Х.Ч. Исходная среда представляла собой белую студенистую жидкость плотностью $1,1 \text{ г/см}^3$. Относительная плотность диоксида циркония в суспензии $0,058 \text{ г/г}$.

Схема синтеза описана в работе [6]. Эксперименты проводились во взрывной камере из нержавеющей стали объемом $6,2 \text{ дм}^3$ с улавливанием синтезированного порошка в воду непосредственно в процессе синтеза. В качестве взрывчатого вещества использовался гексоген плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$.

Синтезированный продукт высушивали и исследовали методами электронной микроскопии (JEM 100С), рентгенофазового (ДРОН-3) и дифференциально-термического (Q-дериватограф) анализов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Синтезированный материал представляет собой порошок серого цвета с высокой насыпной плотностью. Серый цвет обусловлен наличием в порошке детонационного углерода и углерода от бумажной экспериментальной сборки.

При исследовании на электронном микроскопе было обнаружено, что внешний вид порошка аналогичен ультрадисперсному углероду, получаемому при детонационном разложении взрывчатых веществ [7]. Частицы углерода и диоксида циркония близки по размерам и форме и имеют сравнимую «электронную плотность».

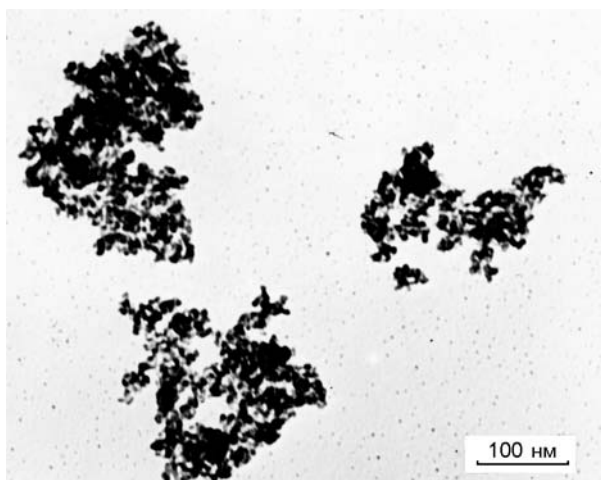


Рис. 1. Типичная фотография синтезированного порошка ZrO_2 после отжига при $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$

После отжига при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ цвет порошка становился светло-желтым, насыпная плотность не изменялась. Типичная фотография частиц ZrO_2 приведена на рис. 1. Видно, что частицы соединены между собой перешейками и собраны в рыхлые агломераты. Характерный размер частиц ≈ 6 нм. Структура агломератов, по-видимому, повторяет строение исходного геля. Из-за малости размера частиц затруднено детальное изучение особенностей их морфологического строения и взаимосвязи друг с другом.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что синтезированный порошок находится преимущественно в кубической модификации, лишь незначительная часть материала имеет моноклинную структуру (рис. 2, *a*). При этом отношение I_K/I_M составляет 6/1, где I_K , I_M — интенсивности 100 %-х максимумов для кубической и моноклинной фаз соответственно. Дифракционный максимум отражения от плоскости $(111)_K$ асимметричен и уширен за счет наложения рефлекса от плоскости $(111)_M$. В области углов $18 \div 28^\circ$ (2θ) на рентгенограмме присутствует «гало» от аморфной составляющей ZrO_2 (на рисунке обозначено «ам»).

После отжига синтезированного порошка при $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$ аморфная фаза полностью отсутствует, а содержание моноклинной модификации значительно уменьшается (рис. 2, *b*), $I_K/I_M = 24/1$. Рентгенометрические данные кубического ZrO_2 в ультрадисперсном состоянии, полученного взрывным синтезом, в целом соответствуют данным ASTM (№ 27-997). От-

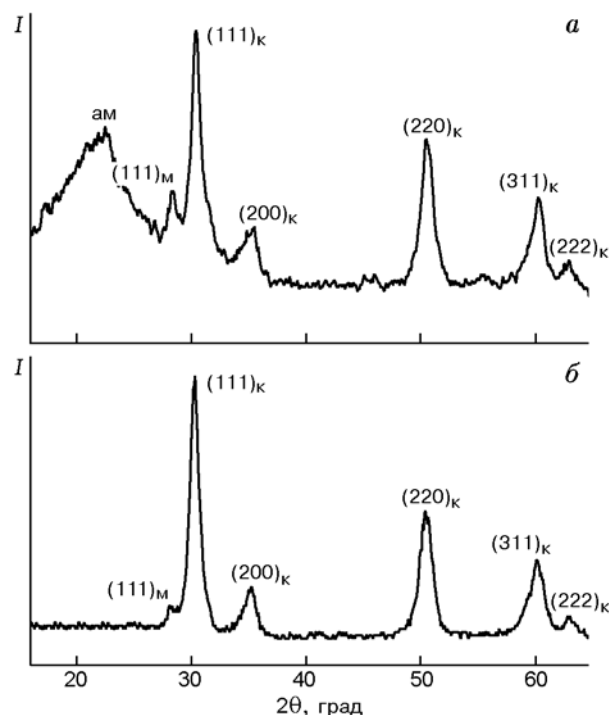


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа синтезированного порошка (*a*) и после его отжига при $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$ (*b*)

клонение в угловых положениях и интенсивностях дифракционных максимумов не превышает 5 %. Исключение составляет только рефлекс отражения от плоскости $(311)_K$, относительная интенсивность которого составляет 35 % в отличие от 20 % по каталогу, причем эта разница уменьшается после отжига порошка.

Оценка размера частиц по уширению линий рентгеновской дифракции дает значение ≈ 5 нм, близкое к полученной методом электронной микроскопии. В расчетах учитывался вклад в уширение как размеров частиц, так и внутренних микронапряжений. Следует отметить, что ширины линий рентгеновской дифракции от плоскостей $(111)_K$, $(220)_K$, $(311)_K$ равны для синтезированного и отожженного порошков. Это свидетельствует о том, что при температурном воздействии до $950\text{ }^\circ\text{C}$ укрупнение частиц не происходит.

Результаты дифференциально-термического (DTA) и термогравиметрического (TG) анализов приведены на рис. 3. На кривой DTA наблюдается ряд тепловых эффектов. Эндотермический эффект при $T = 91\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует испарению адсорбированной влаги, содержание которой составляет 4 %.

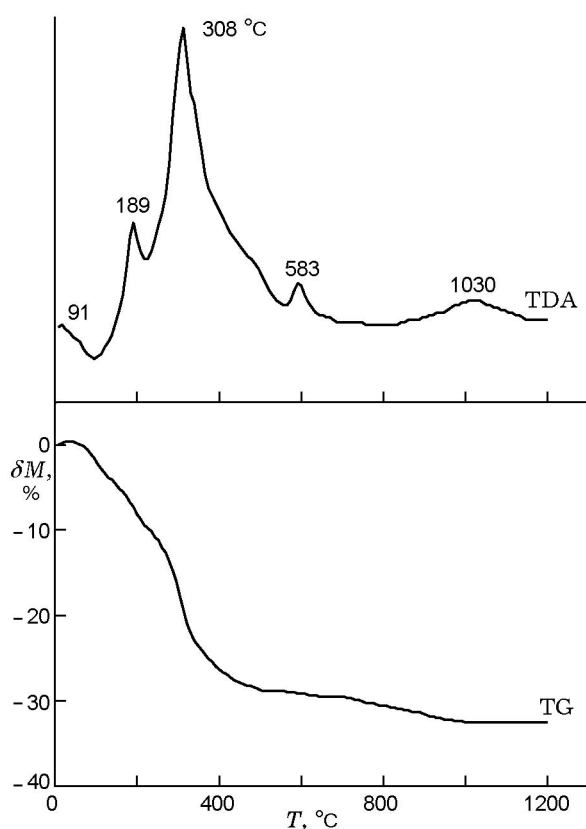


Рис. 3. Результаты исследования синтезированного порошка на Q -дериwатографе

В области температур $150 \div 600$ °C на кривой DTA присутствуют три ярко выраженных экзотермических эффекта: при $T = 189, 308$ и 583 °C.

Тепловой эффект при $T = 189$ °C, по-видимому, связан со сгоранием гексогена, частично не прореагировавшего в процессе синтеза, температура воспламенения которого 222 °C [8].

Экзотермический эффект при $T = 308$ °C, по всей вероятности, соответствует сгоранию углерода. Для доказательства этого предположения был проведен анализ порошка оксида цинка, полученного аналогичным методом. В исследуемом диапазоне температур оксид цинка не испытывает фазовых превращений. Область горения углерода для системы $ZnO + C$ находится в интервале $T = 220 \div 600$ °C. Максимальное тепловыделение происходит при $T = 320$ °C. Форма соответствующего экзотермического эффекта аналогична наблюдаемой для системы $ZrO_2 + C$ — острый максимум и асимметрия правой ветви.

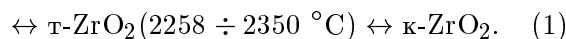
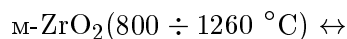
Следует отметить, что в диапазоне $T = 300 \div 400$ °C происходит также кристаллизация аморфной составляющей диоксида циркония, тепловой эффект которой в определенной степени совпадает с экзотермическим эффектом горения углерода.

Уменьшение массы навески в диапазоне $T = 150 \div 600$ °C, обусловленное сгоранием углерода, остатков гексогена, удалением адсорбированных газов и кристаллизационной воды, составляет 25 %. К сожалению, не представляется возможным оценить количественно массовый вклад каждого из эффектов.

Экзотермические эффекты при $T = 583$ и 1030 °C, по-видимому, связаны с фазовыми переходами метастабильных фаз диоксида циркония в стабильную кристаллическую модификацию. Уменьшение массы навески при этом составляет 2 %, что связано с удалением оставшихся гидроксидных групп, играющих роль стабилизатора метастабильных кристаллических модификаций [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существует четыре кристаллических модификации чистого диоксида циркония — моноклинная (м), тетрагональная (т), кубическая (к) и ромбическая. Причем только моноклинная фаза стабильна при нормальных условиях. Области существования термодинамически стабильных фаз определяются фазовой диаграммой, которая приведена, например, в [9, 10]. При температурном воздействии диоксид циркония претерпевает следующие обратимые фазовые превращения [9]:



Эти превращения являются бездиффузионными (мартенситными), происходят с поглощением тепла и характеризуются сжатием структуры. В скобках указаны температуры начала и конца превращения.

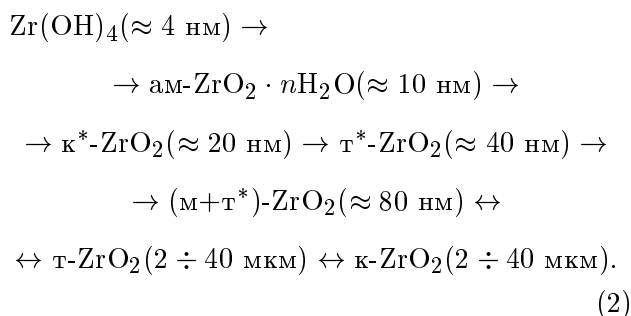
Кроме кристаллических модификаций для ZrO_2 известна аморфная фаза (ам- ZrO_2), которая получается при быстрой кристаллизации из расплава оксида циркония, а также при термическом разложении солей и гидроксида [9]. При последующей кристаллизации аморфной фазы возможна стабилизация высокотемпературных метастабильных модификаций (t^* , k^*)

при нормальных условиях. Одна из основных причин их образования — наличие в материале примесей, наиболее часто — гидроксильных групп [9]. Экспериментально доказано, что исчезновение метастабильных фаз при температурном воздействии совпадает с полным удалением OH^{-1} [11]. Это подтверждают и наши экспериментальные результаты (см. рис. 3). Видно, что при $T > 1030$ °C масса навески постоянна. Рентгенофазовый анализ порошка, отжиг которого проводился при $T = 950$ °C в течение длительного времени, показал наличие только кубической фазы оксида (см. рис. 2).

В данной работе для приготовления исходной среды использовалась золь-гель-технология. Этот метод представляется достаточно перспективным, в частности, потому, что размер первичных частиц золя слабо зависит от режимов получения и для гидроксидов ряда металлов (Zr, Mg, Al, Ti и др.) составляет $(4,0 \pm 1,0)$ нм [12]. При переходе в гель размеры частиц не увеличиваются, частицы группируются с образованием пространственной сетки.

Рассмотрим подробнее фазовые и размерные превращения аморфного ZrO_2 при температурном воздействии. Литературные данные по этим вопросам достаточно противоречивы, так как интересующие нас эффекты — фазовые и размерные — в значительной степени определяются методом приготовления исходного материала.

Сушка геля гидроксида циркония сопровождается укрупнением частиц, а гидроксид становится гидратированным диоксидом ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Фазовые превращения ZrO_2 также сопровождаются увеличением размеров частиц. В целом последовательность фазовых и размерных превращений происходит следующим образом [10–14]:



Многочисленные попытки получить стабильные кристаллические модификации диоксида циркония с сохранением размера первичных частиц не увенчались успехом [4, 14, 15].

Фазовый переход диоксида циркония из аморфного состояния в кристаллическое сопровождается выделением значительного количества энергии [14, 16]. На основе исследования кинетики этого превращения при скорости нагрева материала 10 °C/мин авторы [16] сделали вывод о том, что «в основе его лежит не сам по себе фазовый переход, а нарушение равновесия между тепловыделением (в результате кинетических процессов кристаллизации и дегидратации) и теплоотводом в окружающую среду», т. е. процесс кристаллизации носит взрывной характер. В ходе этого процесса частицы укрупняются до размеров в десятки нанометров.

В ударной волне скорость нагрева вещества выше на несколько порядков, что приводит к формированию кристаллических модификаций непосредственно во фронте ударной волны. Учитывая малые времена процесса, теплоотводом в окружающую среду можно пренебречь. Последующая разгрузка и расширение вещества затрудняют срачивание частиц. Таким образом, происходит кристаллизация отдельных частиц, которые сохраняют первичный размер — 5 нм.

В работах [17, 18] исследовались особенности фазового строения ультрадисперсных частиц оксидов циркония и алюминия. Показано, что энергетически выгодно послойное строение частиц, причем поверхностные слои обогащены высокотемпературными модификациями. Это приводит к тому, что с уменьшением размера частиц преобладают высокотемпературные фазы. Например, для диоксида циркония, начиная от центра частицы, фиксируется следующее чередование слоев: м — т — к. По данным электроннографического анализа толщина слоя, обогащенного т- и к-модификациями, оценивается в $3 \div 5$ нм [17]. Следует ожидать, что при размерах частиц, меньших двойной толщины слоя, материал будет состоять только из их высокотемпературных фаз.

Характерный размер синтезированных частиц $5 \div 6$ нм, что, по-видимому, и определяет наличие в порошке только кубической фазы. Учитывая, что в синтезированном материале отсутствуют стабилизирующие добавки, можно предположить, что стабилизация не существующей при нормальных условиях высокотемпературной кубической модификации обусловлена малым размером частиц.

Стабилизация части материала в моноклинной и аморфной фазах, по-видимому, вызвана затуханием ударной волны по мере ее распространения по слою исходного материала. Роль этого фактора обусловлена цилиндрической симметрией экспериментальной сборки, наличием боковой разгрузки и другими факторами. Отсутствие крупных (микронных) образований в отожженном порошке, вероятно, связано с фазовой неоднородностью отдельных частиц. Можно предположить, что поверхностные слои обогащены конечными высокотемпературными фазами, что и препятствует спеканию частиц при высокотемпературном воздействии.

При размерах частиц ≈ 5 нм кубическая фаза стабильна, а моноклинную и тетрагональную можно условно считать метастабильными. Об этом свидетельствует тот факт, что длительный отжиг при $T = 950$ °С необратимо переводит весь порошок в к-модификацию. Наличие аморфной фазы в синтезированном порошке предполагает протекание полной цепочки превращений (2). Результаты термографических исследований (см. рис. 3) позволяют предположить, что экзотермические максимумы при $T = 583$ и 1030 °С связаны соответственно с переходами $m \rightarrow t$ и $t \rightarrow k$. Как видно, температуры этих переходов в синтезированном нами материале ниже почти в два раза по сравнению с известными (1). Такое значительное снижение определяется малым размером частиц. Аналогичные данные о влиянии размера частиц на фазовые превращения материалов приведены в [18, 19], где показано, что при размере частиц 4 нм температура плавления уменьшается в два раза [19].

Наблюдаемые нами экзотермические максимумы свидетельствуют о фазовых превращениях из метастабильного состояния. Отношения теплот переходов равно $\partial H_{t \rightarrow k} / \partial H_{m \rightarrow t} = 3,1$. Справочные данные [20] дают близкое значение — 2,7, что свидетельствует в пользу наших предположений о последовательности переходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дедов Н. В., Иванов Ю. В. и др. Структурные исследования порошков на основе диоксида циркония, полученных методом ВЧ-плазмохимической денитрации // Стекла и керамика. 1991. № 10. С. 17–19.
2. Шмаков А. М., Халтурин В. Г., Ившина Н. Н. Лазерный синтез ультрадисперсных порошков методом испарения // Проблемы современных материалов и технологий, производство наукоемкой продукции. Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 1993. С. 157–158.
3. Котов Ю. А., Яворский Н. А. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников // Физика и химия обработки материалов. 1978. № 4. С. 24–29.
4. Белошапко А. Г., Букаемский А. А., Кузьмин И. Г., Ставер А. М. Ультрадисперсный порошок стабилизированного диоксида циркония синтезированный динамическим методом // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 6. С. 111–112.
5. Денисова Э. И., Обабков Н. В., Бекетов А. Р. Получение порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ заданной крупности для напыления термобарьерных покрытий // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 1998. № 2. С. 54–56.
6. Белошапко А. Г., Букаемский А. А., Ставер А. М. Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия. Исследование полученных частиц // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 4. С. 93–98.
7. Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И., Петров Е. А. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 5. С. 100–103.
8. Юхансон К., Персон П. Детонация взрывчатых веществ. М.: Мир, 1973.
9. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов и др. М.: Металлургия, 1985.
10. Верецагин Л. Ф. Избранные труды. Твердое тело при высоких давлениях. М.: Наука, 1981. С. 127–134.
11. Рутман Д. С., Торопов Ю. С. и др. Направления развития химии и технологии высокоогнеупорных окисных материалов // Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981. С. 27–38.
12. Дзисько В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983.
13. Рутман Д. С., Торопов Ю. С. и др. Влияние степени гомогенизации компонентов на процесс образования твердого раствора CaO и ZrO_2 // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199, № 6. С. 1367–1369.
14. Garvie R. C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect // J. Phys. Chem. 1965. V. 69, N 4. P. 1238–1243.
15. Mazdiyasi K. S., Linch C. T., Smith II J. S. Cubic phase stabilization of translucent yttria-zirconia at very low temperatures // J. Amer. Ceramic Soc. 1967. V. 50, N 10. P. 532–537.
16. Глушкова В. Б., Щербакова Л. Г. О механизме кристаллизации аморфной гидроокиси циркония // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197, № 2. С. 377–380.

17. Дубравина А. Н., Ахтямов Ю. Р. и др. Фазовый состав ультрадисперсных частиц Al_2O_3 и ZrO_2 // Кристаллография. 1981. Т. 26, № 3. С. 637–639.
18. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984.
19. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. М.: Атомиздат, 1977.
20. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г. В. Самсонов и др. М.: Metallurgia, 1978.

Поступила в редакцию 31/III 2000 г.
