

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОКОМПОЗИТЕ $ZrO_2 - Al_2O_3$ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

И. С. Кучук, О. В. Альмяшева

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)

almjasheva@mail.ru

PACS 61.46.+w; 81.07.-b

Исследованы структурные превращения в нанокompозите ZrO_2 -аморфный Al_2O_3 в ходе термической обработки. Показано, что ключевым процессом, приводящим к началу активных изменений в структуре композита, является плавление неавтономной фазы.

Ключевые слова: наночастицы, нанокompозиты, неавтономная фаза, структурные превращения, ZrO_2 , Al_2O_3 , гидротермальный синтез.

1. Введение

Несмотря на большое число публикаций посвященных результатам исследований фазообразования в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - H_2O$ (см., например, [1–13]), интерес к изучению данной системы не затухает. Значительное внимание в последнее время уделяется исследованиям данной системы для случаев, когда компоненты представлены наночастицами [5–8, 10–13]. В основном это работы, в которых рассматриваются химические и фазовые превращения, протекающие в ходе золь-гель процессов, при некоторых высокотемпературных и других методах получения нанокompозиционных материалов в системе $ZrO_2 - Al_2O_3$. Исследования по получению композиционных нанопорошков на основе оксидов циркония и алюминия гидротермальным методом представлены достаточно ограниченным числом работ [5, 6, 15–18]. Анализ результатов работ посвященных различным способам получения субмикронных и наноразмерных порошковых композиций на основе оксидов циркония и алюминия [1, 2, 5–14], показал различную степень взаимного влияния оксидов циркония и алюминия на химический состав, кристаллическую и микроструктуру, морфологию образующихся частиц в зависимости от способа их получения. В работах [5, 6] показано, что при гидротермальной обработке композиций в $ZrO_2 - Al_2O_3 - H_2O$, полученных осаждением гидроксида одного из компонентов на оксидные наночастицы другого обнаружена возможность образования аморфного оксида алюминия в гидротермальных условиях. Данное явление было объяснено влиянием на процесс кристаллизации Al_2O_3 наночастиц диоксида циркония [17–19]. Кроме того, было показано, что полученная композиция устойчива к действию высоких температур и проявляет значительную каталитическую активность [21]. Однако в связи с отсутствием систематического исследования поведения композиции наночастицы ZrO_2 -аморфный Al_2O_3 при термообработке представляет значительный интерес изучение изменения морфологии, фазового состава, строения данного нанокompозита с повышением температуры.

2. Экспериментальная часть

Исходные для гидротермальной обработки композиции были получены осаждением гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ из 1.5 М раствора хлорида алюминия (AlCl_3 квалификации чда) в суспензии наночастиц диоксида циркония. Наночастицы ZrO_2 синтезировали в гидротермальных условиях по методике, описанной в работе [22]. Для предотвращения агломерирования наночастиц ZrO_2 применяли ультразвуковое диспергирование в течение 10 минут с использованием УЗ-диспергатора ($H = 22$ МГц). Гидротермальная обработка указанных композиций проводилась при температуре 350, 400 и 475°C, давлении – 2 МПа, в течение 5 ч.

Полученные образцы подвергались термической обработке в режиме «обжиг – закалка». Температуру обжига образцов на основе системы $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ варьировали от 100 до 1300°C с шагом 100°C. Продолжительность изотермической выдержки составляла 1 ч.

Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 с энергодисперсионным анализатором EDAX.

Структурные изменения в образцах после термообработки определяли по данным рентгеновской дифрактометрии. Дифрактограммы снимали на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ($\text{CuK}\alpha = 0,154056$ нм). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению линий на рентгеновских дифрактограммах образцов (расчет по формуле Шеррера).

Удельную площадь поверхности образцов $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (100 – 1300°C) и средний диаметр пор определяли по анализу изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, полученных на анализаторе ASAP (Micromeritics). Расчет проводили с использованием метода BET. Пикнометрическую плотность измеряли методом гелиевой пикнометрии на газовом пикнометре Ultra Pycnometer 1000 (Quanta Chrome). Для измерений все образцы были предварительно просушены при температуре 100°C в течение 30 минут.

Размер и форму наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии.

Термические эффекты и изменение массы образцов определяли методом комплексного термического анализа на термоанализаторе STA 429 (Netzsch).

3. Результаты и обсуждение

Результаты элементного анализа образца показали, что отношение элементов $\text{Al} : \text{Zr}$ соответствует составу, заданному при синтезе композиций, и в пересчете на оксиды $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ составляет 53 мол. % : 47 мол. %.

На рентгеновских дифрактограммах образцов, полученных в результате гидротермальной обработки исходной композиции при температуре $T = 350^\circ\text{C}$ и 400°C помимо рентгеновских максимумов, отвечающих оксиду циркония в соотношении $t(c) - \text{ZrO}_2 - 76\%$, $m - \text{ZrO}_2 - 24\%$ с размером ОКР 16 ± 3 и 17 ± 3 нм соответственно, имевших место и на дифрактограмме исходной композиции, фиксируются пики бемита, что, свидетельствует о начале процесса дегидратации $\text{Al}(\text{OH})_3$. Повышение температуры обработки до 475°C приводит исчезновению рентгеновских максимумов отвечающих бемиту, однако появление пиков какой-либо кристаллической алюминийсодержащей фазы, образование которой, можно было бы ожидать при дальнейшей дегидратации, не наблюдается (рис. 1). Данный факт, по-видимому, объясняется тем, что размер образующихся при дегидратации бемита частиц оксида алюминия меньше размера критического зародыша кристаллических фаз

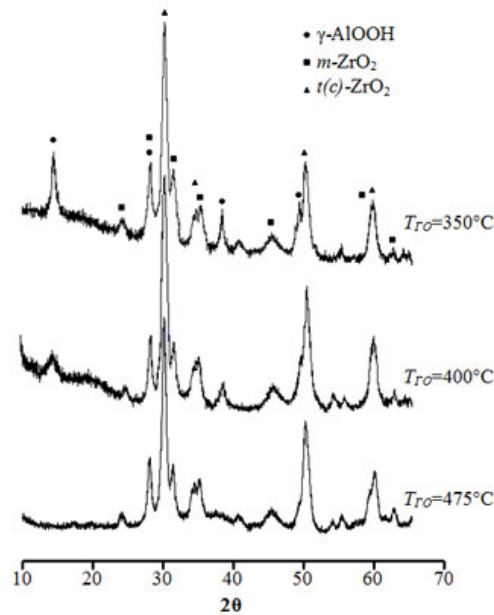


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозита $ZrO_2 - Al(OH)_3$ после гидротермальной обработки

Al_2O_3 [19, 20, 23], а увеличению размеров частиц аморфного Al_2O_3 , по-видимому, препятствуют нанокристаллы диоксида циркония, между которыми и локализуется основная часть оксида алюминия, образующегося при разложении $\gamma - AlOOH$.

Результаты комплексного термического анализа образцов полученных в ходе гидротермальной обработки при температуре 350 и 400°C (рис. 2) свидетельствуют, что в ходе нагревания образца на дифрактограмме, которого присутствовали дифракционные максимумы бемита ($T_{ГО} = 400^\circ C$), в диапазоне 450 – 550°C фиксируется достаточно интенсивный эндотермический эффект, сопровождающийся значительной потерей массы, что, по-видимому, обусловлено процессом дегидратации $\gamma - AlOOH$. Тогда как процесс нагревания образца после гидротермальной обработки при $T_{ГО} = 475^\circ C$ не сопровождается ни каким-либо заметным тепловым эффектом в диапазоне температур отвечающих дегидратации бемита, ни заметной потерей массы на термогравиметрической кривой. Этот факт, подтверждает предположение, сделанное в работах [5, 6, 23], о том, что в результате дегидратации в гидротермальных условиях композиции «наночастицы $ZrO_2 - Al(OH)_3$ » образуется аморфный оксид алюминия.

Результаты анализа кристаллической структуры и размера ОКР наночастиц ZrO_2 , анализа удельной площади поверхности системы и размера пор свидетельствуют о том, что при термообработке образцов в диапазоне температур от 100 до 500°C (рис. 3, область I) заметных изменений указанных параметров системы не наблюдается. При температуре обработки 600°C (рис. 3, область II) наблюдается незначительное уменьшение размера ОКР как $t(c) - ZrO_2$, так и $m - ZrO_2$. Это может быть связано с тем, что при данной температуре для наночастиц диоксида циркония начинается процесс огранки рис. 4, на который указывалось в работе [23], что может приводить к уменьшению эффективного размера ОКР. Наблюдаемое при этом уменьшение размеров пор в системе так же может быть вызвано появлением огранки и, как следствие, изменением поровой структуры, проявляющемся в незначительном уменьшении эффективного диаметра пор. При этом величина удельной площади поверхности остается на том же уровне. Следует обратить внимание, на то, что, не

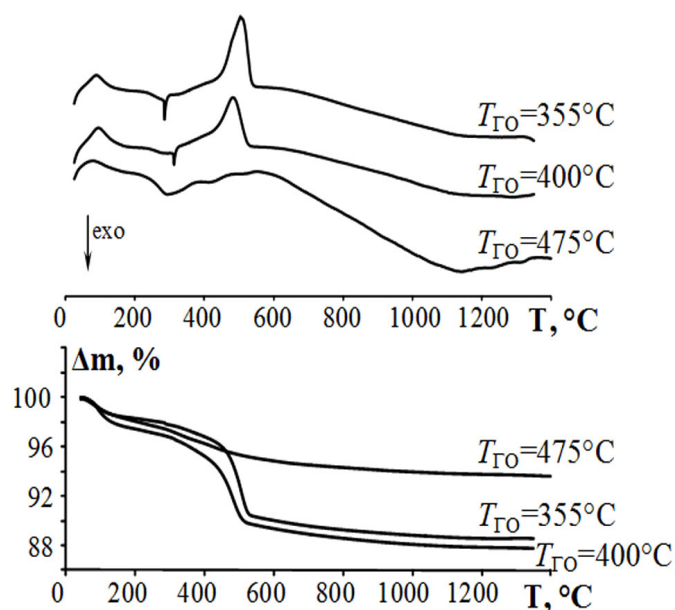


Рис. 2. Результаты дифференциально-термического анализа нанокompозита $ZrO_2 - Al_2O_3$, полученного в ходе гидротермальной обработки

смотря на изменения, происходящие в рассматриваемом температурном диапазоне ($T = 600 - 800^\circ C$) изменения фазового состава образцов не происходит (рис. 3).

Повышение температуры обработки до $900^\circ C$ приводит к изменению соотношения $t(c) - ZrO_2$ и $m - ZrO_2$, довольно заметному увеличению размеров ОКР наночастиц диоксида циркония, размеров пор и соответственно уменьшению удельной площади поверхности. Такое изменение параметров, может быть связано с тем, что при данной температуре, во-первых, начинается фазовый переход $t(c) - ZrO_2 \rightarrow m - ZrO_2$, а во-вторых, по-видимому, начинают активироваться процессы поверхностной диффузии, приводящие к росту зерен ZrO_2 , входящих в состав агломератов присутствующих в исследуемом нанокompозите.

Дальнейшее увеличение температуры обработки ($T = 1000 - 1300^\circ C$) (рис. 3, область III) приводит к уменьшению удельной площади поверхности, значение которой при температуре $1300^\circ C$ достигает приблизительно до $5 \text{ м}^2/\text{г}$. Начавшееся при $T = 900^\circ C$ увеличение размера пор, размеров ОКР ZrO_2 , а также изменение соотношения модификаций ZrO_2 происходит более активно, что, по-видимому, вызвано значительной активацией массопереноса в нанокompозите, инициированного плавлением неавтономной фазы ($T_{\text{пл. неавт. фазы}} = 1000 - 1200^\circ C$) [24, 25].

Следует отметить, что в случае термообработки наночастиц диоксида циркония без каких-либо добавок, заметный рост ОКР начинается уже при температуре $700^\circ C$, причем при температуре $1100 - 1200^\circ C$ размер ОКР ZrO_2 составляет около 100 нм и выше, тогда как в случае рассматриваемого композита размер ОКР ZrO_2 возрастает лишь до $30 - 35 \text{ нм}$.

При температуре $1200^\circ C$ на дифрактограмме появляются слабые рефлексы, отвечающие Al_2O_3 , что свидетельствует о начале процесса кристаллизации оксида алюминия, коррелирующего с увеличением расстояния между наночастицами ZrO_2 , связанным с их ростом. Следует отметить, что данный факт находится в полном соответствии с механизмом стабилизации аморфного состояния вещества в нанокompозитах, предложенного в [19, 20].

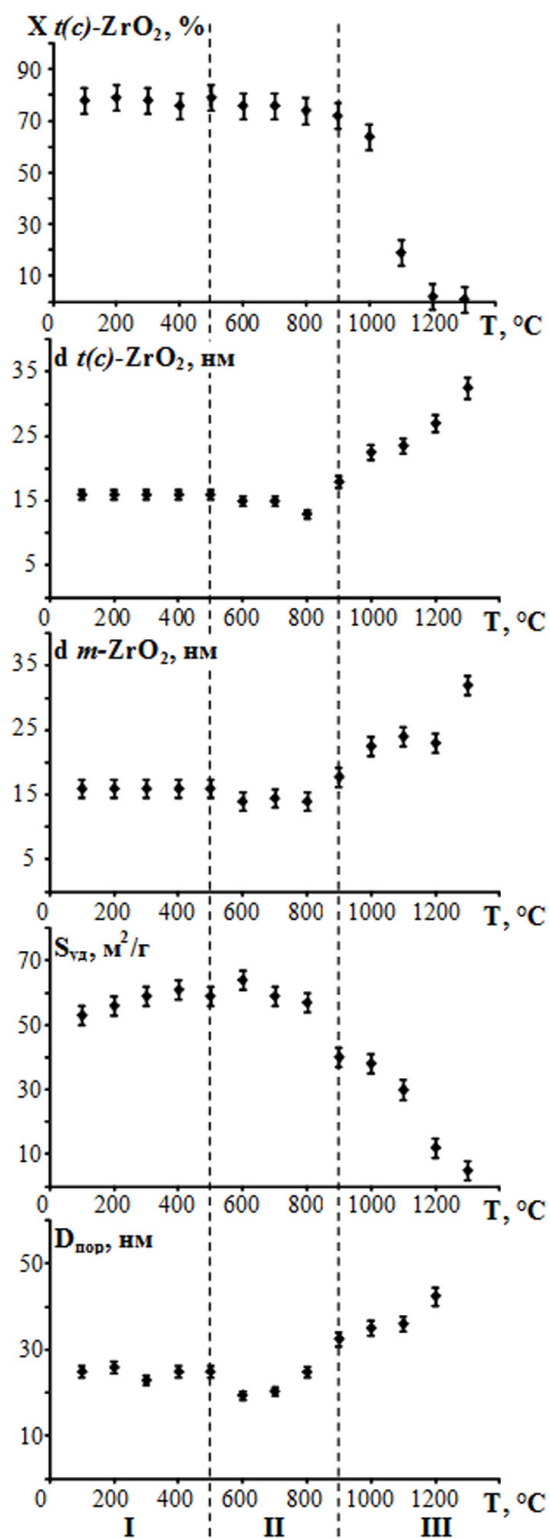


Рис. 3. Зависимость структурных характеристик нанокompозита $ZrO_2 - Al_2O_3$ от температуры обработки

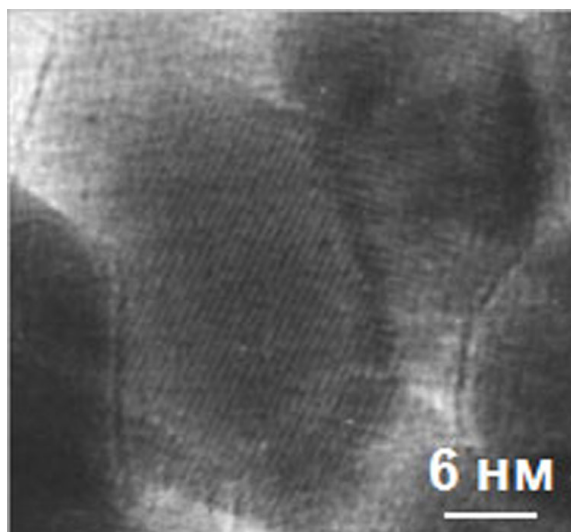


Рис. 4. Микрофотграфия наночастиц диоксида циркония после термообработки при температуре 700°C

4. Заключение

Полученные в работе результаты показывают возможность устойчивого существования аморфного Al_2O_3 , локализованного между наночастицами дисперсной фазы, до температуры плавления неавтономной фазы. Таким образом, плавление неавтономной фазы является ключевым процессом для начала активных изменений в структуре композита.

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за участие в обсуждении результатов и помощь в их трактовке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00889-а) и федеральной целевой программы Минобрнауки РФ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК № 16.516.11.6073).

Литература

- [1] Ульянова Т.М., Зуб Е.М., Крутько Н.П. Рентгенографическое исследование фазовых переходов и взаимодействия компонентов в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2002. — Т. 7. — С. 49-53.
- [2] Gao L., Liu Q., Hong J.S., Miyamoto H., De PersonNameProductIDLa Torre S.DLa Torre S.D., Kakitsuji A., Liddell K., Thompson D.P. Phase Transformation in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system // J. Materials Science. — 1998. — V. 33. — P. 1399-1403.
- [3] Gandhi A.S., Jayaram V. Plastically deforming amorphous $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // Acta materialia. — 2003. — V. 51. — P. 1641-1649.
- [4] Анциферов В.Н., Климов Л.А., Халтурин В.Г. Ближний порядок в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония // Неорган. матер. — 1999. — Т. 35. № 10. — С. 1165-1168.
- [5] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Образование наночастиц и аморфного оксида алюминия в системе $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т. 52. — № 8. — С. 1194-1196.
- [6] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Влияние нанокристаллов ZrO_2 на стабилизацию аморфного состояния оксидов алюминия и кремния в системах $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла. — 2006. — Т. 32. — № 2. — С. 224-229.
- [7] Mondal A. Ram S. Controlled phase transformations in Al^{3+} stabilized ZrO_2 nanoparticles via forced hydrolysis of metal cations in water // Materials Letter. — 2003. — V. 57. — P. 1696-1706.

- [8] Ram S., Mondal A. X-ray photoelectron spectroscopic studies of Al^{3+} stabilized t- ZrO_2 nanoparticles // Appl. Surf. Sci. — 2004. — V. 221. — P. 237-247.
- [9] Moon R.J., Bowman K.J., Trumble K.P., Rodel J. Fracture resistance curve behavior of multilayered alumina-zirconia composites produced by centrifugation // Acta mater. — 2001. — V. 49. — P. 995-1003.
- [10] Kim H.-J., Kim Y.-J. Amorphous phase formatting of the pseudo-binary $Al_2O_3 - ZrO_2$ alloy during plasma spray processing // J. Mater. Sci. — 1999. — V. 34. — P. 29-33.
- [11] Pinggen Rao P., Iwasa M., Wu J., Ye J., Wang Y. Effect of Al_2O_3 addition on ZrO_2 phase composition in the $Al_2O_3 - ZrO_2$ system // Ceramics International. — 2004. — V. 30. — P. 923-926.
- [12] Ульянова Т.М., Зуськова Т.А., Крутько Н.П. Получение порошка ZrO_2 и композиций на его основе // Неорганические материалы. — 1996. — Т. 32. — № 3. — С. 335-338.
- [13] Ильичева А.А., Куцев С.В., Подзорова Л.И., Артемов В.В., Волченкова В.А., Пенькова О.И., Шворнева Л.И. Морфологические особенности нанопорошков системы $ZrO_2 - Al_2O_3 - CeO_2$ в зависимости от условий получения прекурсоров // Стекло и керамика. — 2009. — Т. 10. — С. 26-29.
- [14] Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Шворнева Л.И. Влияние последовательности осаждения компонентов на фазообразование в системе $ZrO_2 - CeO_2 - Al_2O_3$ // Неорганические материалы. — 2007. — Т. 43. — № 9. — С. 1086-1089.
- [15] Yang Chunsheng, Wu Qisheng, Liu Yuanyuan. Stabilized Y - Ce - ZrO_2 nano-powder prepared by alcohol-aqueous heating and hydrothermal synthesis // Journal of Rare Earths. — 2007. — V. 25. — No. 2. — P. 250-253.
- [16] Томкович М.В., Андриевская Е.Р., Гусаров В.В. Образование в гидротермальных условиях и особенности строения наночастиц на основе системы $ZrO_2 - Gd_2O_3$ // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2011. — Т. 2. — № 2. — С. 6-14.
- [17] Wei Shi, Hai-yan Liu, Dong-mei Ren, Zhuo Ma, Wen-dong Sun Hydrothermal synthesis, characterization and catalytic properties of nanoporous MoO_3/ZrO_2 mixed oxide // Chemical Research in Chinese Universities. — 2006. — V. 22. — No. 3. — P. 364-367.
- [18] Stefanic G., Popovic S., Music S. Influence of pH on the hydrothermal crystallization kinetics and crystal structure of ZrO_2 // Thermochemical Acta. — 1997. — V. 303. — No. 1. — P. 31-39.
- [19] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // ДАН. — 2009. — Т. 424. — № 5. — С. 641-643.
- [20] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах // Журн. общей химии. — 2010. — Т. 80. — № 3. — С. 359-364.
- [21] Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Термическая устойчивость и каталитические свойства композита аморфный Al_2O_3 -нанокристаллы ZrO_2 // Журн. прикл. химии. — 2009. — Т. 82. — № 2. — С. 224-229.
- [22] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общей химии. — 1999. — Т. 69. — № 8. — С. 1265-1269.
- [23] Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокompозитов в системе $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$: Автореф. дисс. канд. хим. наук // ИХС РАН. Санкт-Петербург. — 2007. — 24 с.
- [24] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. — 1997. — Т. 67. — № 12. — С. 1959-1964.
- [25] Gusarov V.V. The thermal effect of melting in polycrystalline systems // Thermochem. Acta. — 1995. — V. 256. — No. 2. — P. 467-472.