

Санкт-Петербургский государственный университет

ЛОМАКИНА Татьяна Евгеньевна

Выпускная квалификационная работа

Влияние условий золь-гель синтеза на физико-химические свойства прекурсоров и керамики на основе диоксида циркония

Уровень образования: магистратура

Направление *04.04.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *ВМ.5512.2020 «Химия»*

Профиль Физико-химический

Научный руководитель: ст. преп.,
Институт Химии СПбГУ, кхн,
Курапова Ольга Юрьевна

Рецензент: мл. науч. сотр.,
ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», кхн,
Гусева Полина Борисовна

Санкт-Петербург
2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Физико-химические свойства ZrO_2	6
1.1.1. <i>Полиморфизм ZrO_2</i>	7
1.1.2. <i>Твердые растворы замещения</i>	12
1.1.2.а. Кубические твердые растворы на основе ZrO_2	15
1.1.2.б. Тетрагональные твердые растворы на основе ZrO_2	19
1.2. Методы исследования полиморфов ZrO_2	19
1.3. Методы синтеза прекурсоров на основе ZrO_2	23
1.3.1. <i>Процессы гидролиза и полимеризации в растворах солей ZrO^{2+}</i>	24
1.3.2. <i>Золь-гель синтез</i>	29
1.3.3. <i>Прочие методы синтеза</i>	31
1.4. Спекание керамики на основе ZrO_2	33
1.4.1. <i>Искровое плазменное спекание (SPS)</i>	34
1.5. Литературный обзор: выводы	35
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	37
2.1. Методика получения образцов	37
2.2. Экспериментальные методы исследования образцов	41
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	45
3.1. Исследование последовательности фазовых равновесий в прекурсорах на основе ZrO_2 , полученных золь-гель синтезом, – серия I	45
3.2. Исследование влияния концентрации осадителя на фазообразование и агломерацию в прекурсорах на основе ZrO_2 – серия II	55
3.3. Исследование влияния добавки минерализатора на фазообразование и	

агломерацию в прекурсорах на основе ZrO_2 – серия III	60
3.4. Исследование свойств керамики на основе недопированного ZrO_2 – серия IV	68
3.5. Заключение	72
ВЫВОДЫ	73
БЛАГОДАРНОСТИ	74
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	75
ПРИЛОЖЕНИЯ	79

ВВЕДЕНИЕ

Разработка современных керамик на основе ZrO_2 с заданными характеристиками (фазовым составом, твердостью, пористостью и др.) является актуальной научной задачей, поскольку позволяет расширить область температур эксплуатации, а также фазовую стабильность материалов на их основе. Диоксид циркония ZrO_2 существует в виде трех полиморфных модификаций: моноклинной, стабильной при температурах от комнатной и до ~ 1200 °С, тетрагональной с областью стабильности от ~ 1200 и до ~ 2400 °С и кубической, образующейся при температурах выше ~ 2400 °С. При комнатной температуре тетрагональная и кубическая модификации ZrO_2 метастабильны и обратимо переходят в моноклинную. Введение оксидов-стабилизаторов позволяет добиться стабилизации высокотемпературных модификаций диоксида циркония за счет формирования твердых растворов на их основе.

Применение керамики и, следовательно, прекурсоров ZrO_2 определяется их фазовым составом. Моноклинный ZrO_2 используется ограниченно (в составе огнеупоров и ультрафильтрационных мембран), в то время как тетрагональная фаза ZrO_2 широко используется как конструкционная керамика для производства имплантатов и зубных коронок на ее основе. Кубический же ZrO_2 используют в качестве твердых электролитов для различных электрохимических устройств. В связи с этим возможность расширения области температурно-концентрационной области существования высокотемпературных фаз ZrO_2 сегодня представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес. Использование жидкофазных методов синтеза является привлекательным, поскольку они включают набор разнообразных параметров, которые можно варьировать для получения порошков необходимой дисперсности, фазового состава и т.д. Так, коммерческие порошки на основе диоксида циркония, выпускаемые фирмой Tosoh (Япония), синтезируют по методике соосаждения, включающей кипячение растворов солей цирконила ZrO^{2+} с обратным холодильником. Тем не менее, получение современных керамик из таких порошков осложнено низкой реакционной способностью коммерческих прекурсоров, а также их температурное разрушение, связанное с протеканием полиморфных превращений. Таким образом, целью данной работы стало исследование влияния условий золь-гель синтеза (концентрация осадителя, изменение ионной силы раствора, природа солей цирконила) на фазообразование, дисперсность, а также термическую эволюцию

прекурсоров и на основе недопированного и стабилизированного ZrO_2 , а также физико-химические свойства керамик, полученных на их основе.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- исследование конкурентных процессов гидролиза различных солей циркониила и осаждения гидроксида из водных растворов с различной ионной силой, а также с различной концентрацией осадителя;

- синтез прекурсоров недопированного и стабилизированного ZrO_2 методом обратного соосаждения при различных параметрах синтеза;

- исследование термоэволюции прекурсоров, тепловых эффектов их дегидратации и кристаллизации в зависимости от среды синтеза и природы солей циркониила;

- исследование взаимосвязи изменения фазового состава и дисперсности прекурсоров с ростом температуры прокаливания и сравнение полученных данных с фазовой диаграммой системы ZrO_2 - Y_2O_3 в интервале температур 20–1100 °С;

- получение керамики на основе недопированного и стабилизированного ZrO_2 методом искрового плазменного спекания при 1400 и 1450 °С и исследование её физико-химических свойств.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Физико-химические свойства ZrO_2

Цирконий – переходный элемент IV группы периодической системы с высшей степенью окисления, равной четырем. В соединениях цирконий практически всегда четырехвалентен, что связано с возрастанием устойчивости элемента в максимальной степени окисления при движении вниз по подгруппе. Поскольку существование ионов Zr^{4+} является нарушением принципа Полинга, связи четырехвалентного циркония с другими элементами будут характеризоваться смешанным ионно-ковалентным типом. Так, в ZrO_2 разность электроотрицательностей атомов циркония и кислорода $|\chi_{Zr} - \chi_{O}|$ равна 2.1, а степень ионности связи Zr-O составляет приблизительно 60% [1]. С точки зрения химии твердого тела свойства ZrO_2 описываются при помощи модельного представления о катионах Zr^{4+} и анионах O^{2-} , что вполне допустимо в качестве первого приближения [2].

Ион Zr^{4+} имеет высокую валентность, хотя при этом он обладает относительно небольшим радиусом ($R_{Zr^{4+}} = 0.79 \text{ \AA}$ [3]) и сравнительно малой поляризуемостью. Из этого следует, что четырехвалентный цирконий будет образовывать наиболее прочные связи со слабо поляризуемыми и небольшими по радиусу анионами, такими как F^- , O^{2-} . По этой причине ZrO_2 относительно твердый, тугоплавкий, химически инертный оксид, который проявляет низкую растворимость [4]. Также он обладает устойчивостью к термической диссоциации: степень диссоциации ZrO_2 на металлический цирконий и кислород составляет 10^{-11} при 2000°C и 0.6 при 3000°C [4]. В агрессивных средах (кипячение в щелочи или концентрированной плавиковой кислоте) ZrO_2 может растворяться с образованием комплексных ионов $[ZrO_3]^{2-}$, $[ZrF_6]^{2-}$. Кроме того, нужно учитывать и то, что ZrO_2 диффундирует в стекла при продолжительном нагревании с образованием силикатов с различной структурой [5]. Исходя из отношения ионных радиусов ($R_{Zr^{4+}}/R_{O^{2-}} = 0.57$ [3]), ион Zr^{4+} в ZrO_2 должен находиться в октаэдрическом окружении с координационным числом (КЧ), равным шести, как у катиона Ti^{4+} в рутиле $\alpha-TiO_2$ (см.: рис. 1).

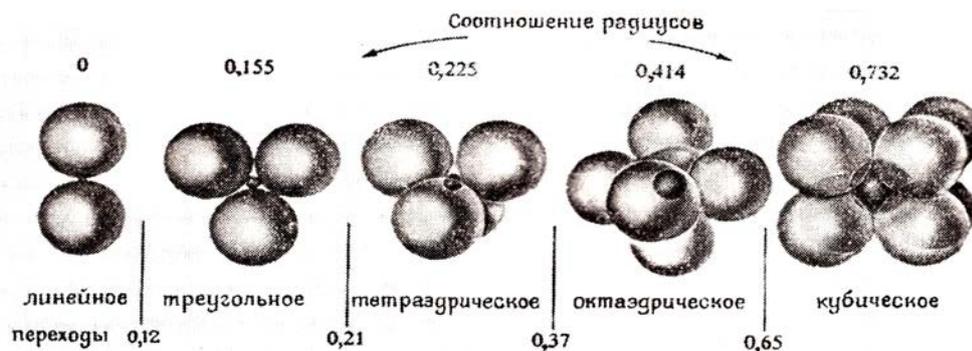


Рис. 1. Расположение анионов вокруг катиона в соответствии с первым правилом Полинга [1]

Однако кубическое расположение анионов вокруг Zr^{4+} зачастую имеет больше преимуществ по сравнению с октаэдрическим. Поскольку связи Zr-O существенно ионные, то будет действовать второе правило Полинга или электростатическое правило валентности. Оно гласит, что существует эмпирическая закономерность: сумма валентных усилий катионов, сходящихся на каждом анионе, должна отклоняться не более, чем на 25% от величины валентности этого аниона (что для тетраэдрически координированных анионов O^{2-} составляет от 1.5 до 2.5 единиц валентности). Для ZrO_2 второе правило Полинга можно записать следующим образом [6]:

$$1.5 \leq 4 \cdot \frac{4}{\text{КЧ}} \leq 2.5. \quad (1)$$

Как видно из неравенства (1), для четырехвалентного Zr^{4+} кубическое окружение (КЧ = 8) будет более предпочтительным, чем октаэдрическое (КЧ = 6). Также к Zr^{4+} применимо третье правило Полинга: из-за значительного эффективного заряда, сконцентрированного на ионе Zr^{4+} , и соответствующего катион-катионного отталкивания координационным Zr-октаэдрам невыгодно соединяться по общим ребрам, и тем более – по граням. При более высоком КЧ соединение по ребрам циркониевых полиэдров становится возможным из-за увеличения расстояния Zr...Zr.

1.1.1. Полиморфизм ZrO_2

Явление, при котором происходит одновременное изменение структурных и термодинамических характеристик кристаллической фазы в области фиксированного значения температуры или давления, называется полиморфизмом, а соответствующие структурные модификации – полиморфами [6]. К структурным характеристикам

полиморфной модификации относят: пространственную группу симметрии (ПГС), параметры решетки, число формульных единиц (Z), КЧ, структурный тип. К термодинамическим характеристикам относится, например, плотность. На диаграмме состояния р-Т, представленной на рисунке 2, можно проследить последовательность полиморфных переходов ZrO_2 при нормальном давлении ($p = 101.3$ КПа).

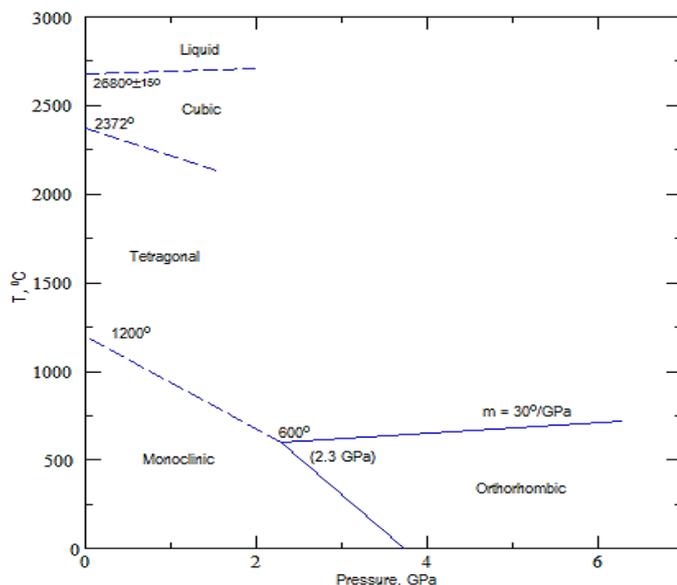
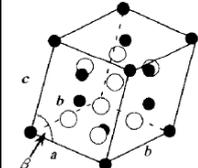


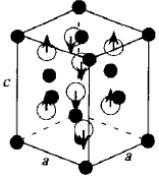
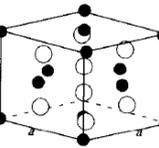
Рис. 2. Диаграмма состояния р-Т ZrO_2 [7]

Как видно из рисунка 2 и таблицы 1, при стандартном давлении для кристаллической фазы ZrO_2 характерны три структурные модификации: первая – моноклинная, вторая – тетрагональная, третья – кубическая. Каждая из них существует в определенном интервале температур.

Таблица 1

Структурные характеристики и плотности полиморфов ZrO_2 [4, 5, 8, 9, 10]

Полиморфная модификация	ПГС по Герману-Могену	Параметры решетки				Z	КЧ	Структурный тип	Плотность, г/см ³
		a, Å	b, Å	c, Å	β , °				
МОНОКЛИННАЯ 	$P2_1/c$	5.17	5.23	5.34	99	4	7	γ - ZrO_2	5.73

тетрагональ- ная 	$P4_2/nmc$	3.64	–	5.27	90	2	8	$\alpha\text{-HgI}_2$	6.10
кубическая 	$Fm\bar{3}m$	5.26	–	–	90	4	8	$\alpha\text{-CaF}_2$	6.27

При температуре выше $\sim 1200^\circ\text{C}$ [11] моноклинная модификация равновесно переходит в тетрагональную. Тетрагональная модификация стабильна вплоть до $T \sim 2400^\circ\text{C}$ и затем равновесно переходит в кубическую, которая плавится выше $\sim 2700^\circ\text{C}$.

Моноклинный ZrO_2 широко распространен в земной коре в виде минерала бадделеита [12], ему соответствует собственный структурный тип $\gamma\text{-ZrO}_2$ с КЧ=7. Кубический ZrO_2 обладает структурным типом флюорита $\alpha\text{-CaF}_2$ с КЧ=8. Тетрагональный ZrO_2 обладает промежуточным структурным типом $\alpha\text{-HgI}_2$ с КЧ=8. Поскольку плотность тетрагональной модификации существенно выше моноклинной (см.: табл. 1), то переход «моноклинный $\text{ZrO}_2 \rightarrow$ тетрагональный ZrO_2 » сопровождается значительным уменьшением объема ячейки (~ 7 об. %) и является фазовым переходом первого рода [13]. Плотности тетрагонального и кубического полиморфов приблизительно равны вследствие схожести структурных типов. Этот полиморфный переход является фазовым переходом второго рода [14].

Переход кубической модификации в тетрагональную, как и обратный процесс, происходит за счет небольшого искажения, в основном, затрагивающего анионную подрешетку. Катионы остаются в узлах гранецентрированной F-решетки, шахматная укладка полиэдров сохраняется, как и КЧ (см.: рис. 3) [5]. С точки зрения структурного аспекта этот переход является дисторсионным (деформационным) [6]. Следующий же фазовый переход «тетрагональный $\text{ZrO}_2 \rightarrow$ моноклинный ZrO_2 » уже является реконструктивным с уменьшением КЧ с 8 до 7 [5, 6]. Катионная решетка остается флюоритоподобной (с отклонениями порядка 0.2 \AA). Анионная же решетка искажается столь радикально, что нарушается неперменный признак флюоритоподобных

структур – тетраэдрическая координация всех анионов (см.: рис. 4). В кристаллической структуре бадделеита лишь половина ионов кислорода сохраняет тетраэдрическую координацию, тогда как остальные приобретают треугольную.

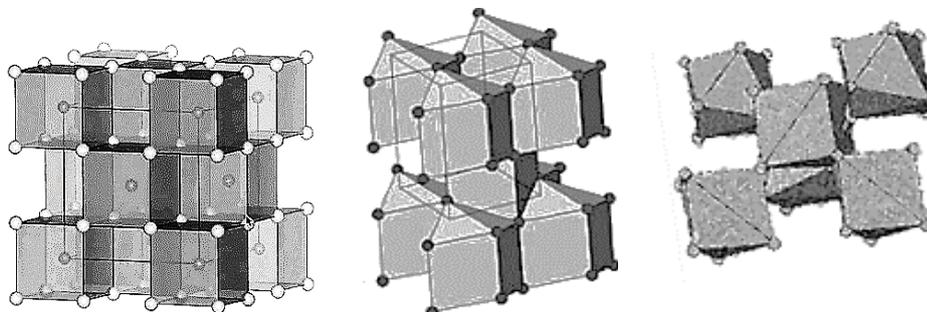


Рис. 3. Полиэдрические модели структурного типа флюорита $\alpha\text{-CaF}_2$, структурного типа $\alpha\text{-HgI}_2$, структурного типа бадделеита $\gamma\text{-ZrO}_2$ [15]

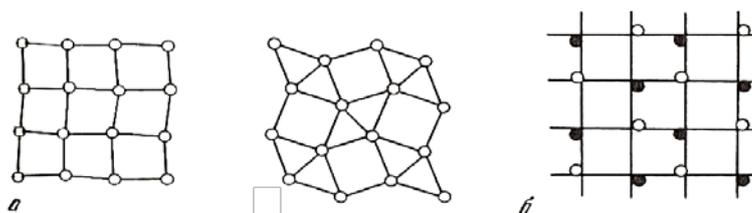


Рис. 4. Анионные (а) и катионная (б) сетки $\gamma\text{-ZrO}_2$ [5]

Переход «моноклинный $\text{ZrO}_2 \rightarrow$ тетрагональный ZrO_2 » является бездиффузионным (мартенситным), а его кинетика зависит от термической предыстории образца [16]. Об этом свидетельствует наличие области гистерезиса, поскольку обратный фазовый переход происходит не при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, а при $930\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Так, закалить тетрагональную фазу ZrO_2 в ходе цикла «нагрев до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ – охлаждение до комнатной температуры» не удастся, при охлаждении керамики чистого ZrO_2 образуются трещины, вызванные расширением материала на 7 % его объема [2]. Из-за этого требуется вводить в ZrO_2 некоторое количество оксидов-допантов, например, Y_2O_3 . Соответствующий механизм стабилизации будет разобран при обсуждении закономерностей образования тетрагональных и кубических твердых растворов на основе ZrO_2 .

Вместе с тем не прекращаются исследования по получению тетрагональной и кубической фаз стабилизированного и недопированного (чистого) ZrO_2 при комнатной температуре с желаемыми физико-химическими свойствами.

Согласно [16] при превращении «тетрагональный $ZrO_2 \rightarrow$ моноклинный ZrO_2 » нельзя избежать образования зародышей новой фазы в объеме исходной фазы, а значит и точечного фазового перехода. Это может быть объяснено его бездиффузионностью, поскольку данные кристаллические структуры не могут непрерывно переходить одна в другую. Более того, образование зародышей новой фазы в данном случае может существенно изменить характер фазовых переходов: в процессе термоэволюции система будет проходить через ряд метастабильных состояний для получения в конечном итоге кристаллической модификации, стабильной при данной температуре и давлении. При малом количестве точечных дефектов (однородная, лишенная примесей структура) фазовый переход «тетрагональный $ZrO_2 \rightarrow$ моноклинный ZrO_2 » может не происходить вовсе. Тем не менее, выше $650\text{ }^\circ\text{C}$ термически активизируется преодоление потенциального барьера зародышеобразования, и кинетическая стабилизация тетрагональной модификации в чистом ZrO_2 оказывается невозможна (как в случае цикла «нагрев недопированного ZrO_2 до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и его последующего охлаждения до комнатной температуры»).

В [25] обнаружено, что стабилизация тетрагонального полиморфа напрямую связана с размером кристаллитов. Если средний размер кристаллитов недопированного ZrO_2 составляет не больше 100 нм , то тетрагональная фаза не претерпевает фазового превращения в моноклинную модификацию при ее охлаждении до комнатной температуры. Согласно авторам [17] причина данного эффекта заключается в том, что при некотором критическом среднем размере частиц вклад поверхностной энергии становится достаточно большим, чтобы уравновесить две фазы:

$$\Delta G_m - \Delta G_t = \Delta G_m^0 - \Delta G_t^0 + S_m \cdot \sigma_m - S_t \cdot \sigma_t, \quad (2)$$

где ΔG^0 , S и σ – соответственно стандартная свободная энергия образования, молярная площадь поверхности и поверхностная энергия тетрагональной (t) или моноклинной (m) фаз. Дальнейшие исследования, проведенные в [18], подтвердили, что современные диаграммы состояния для кристаллической фазы вещества должны быть построены с учетом изменения не только температуры и давления, но и среднего размера частиц. Также в пользу уменьшения размера частиц говорит кинетическая стабилизация тетрагональной фазы при охлаждении ZrO_2 с $600\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$ до комнатной температуры.

1.1.2. Твердые растворы замещения

Под изоморфизмом понимается свойство одних частиц (атомов, молекул или ионов) замещать другие частицы в кристаллах [6]. Следствием изоморфизма является образование твердых растворов, которые делят на две большие группы: твердые растворы замещения и твердые растворы внедрения. Твердый раствор замещения – сложная физико-химическая гомогенная система, где атомы растворенного вещества А распределены по тем же правильным системам точек, что и атомы растворителя В [6]. Твердый раствор внедрения – сложная физико-химическая гомогенная система, где атомы растворенного вещества А занимают позиции в пустотах между атомами растворителя В. Напрямую отношение к изоморфизму имеют твердые растворы замещения.

Согласно монографии [5] выделяют три главных фактора, влияющие на закономерности изоморфных отношений некоторой пары атомов А и В. Во-первых, это «фактор сходства» атомов, учитывающий их формальные химические характеристики: зарядовое состояние (или валентность) q , электроотрицательность χ , ионный радиус R . Во-вторых, это «фактор структуры», связанный с особенностями конкретной кристаллической постройки, в которой наблюдается изоморфизм. В-третьих, это «фактор условий», учитывающий температуру и давление, сопровождающие формирование структуры, а также активность изоморфной примеси.

Существует ряд эмпирических правил, выполнение которых свидетельствует о большом «факторе сходства» и, следовательно, способности растворенного вещества к образованию широкой области изоморфного замещения. К ним относится, в первую очередь, правило Магнуса-Гольдшмидта. Согласно данному правилу изоморфизм возможен между компонентами при стандартных условиях, если разница между размерами ионов (ΔR) составляет не более 15% от меньшего значения [6]. Также существует правило электроотрицательности: при нормальных условиях образование изоморфных смесей возможно, если разница электроотрицательностей $\Delta\chi$ замещаемого и замещающего атомов составляет не более 0.4 единиц по уточненной шкале Полинга. Данное правило в большей степени влияет на изоморфизм, чем правило Гольдшмидта. Наконец, правило полярности: ион со схожим отношением заряда к радиусу q/R более предпочтителен для замещения ионов матрицы. Данные о радиусах некоторых катионов-допантов, электроотрицательностях и областях

изоморфных замещений (при нормальных условиях) представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Характеристика возможности образования изоморфных твердых растворов с ZrO₂
некоторых катионов-допантов
[1, 11, 19, 20, 21, 22, 23]**

Ион	R _{ион} по Гольдшмидту, Å	ΔR, %	Область изоморфных замещений, мол. % примеси	q/R, 1/Å	Электронная оболочка атома	χ, электроотрицательность атома, ед	Δχ, ед
Zr ⁴⁺	0.87	–	–	4.6	[Kr]4d ² 5s ²	1.4	–
Ca ²⁺	1.06	22	12–22	1.9	[Ar]4s ²	1.0	0.4
Pb ²⁺	1.32	52	нет	1.5	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	1.9	0.5
Y ³⁺	1.06	22	3–40	2.8	[Kr]4d ¹ 5s ²	1.2	0.2
Sc ³⁺	0.83	5	6–8	3.6	[Ar]3d ¹ 4s ²	1.3	0.1
Ti ⁴⁺	0.64	36	0–12	6.3	[Ar]3d ² 4s ²	1.5	0.1
Zn ²⁺	0.83	5	нет	2.4	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	1.6	0.2
Mg ²⁺	0.78	12	15–40	2.6	[Ne]3s ²	1.2	0.2
Nd ³⁺	1.15	32	2–19	2.6	[Xe]4f ⁴ 6s ²	1.2	0.2
Hf ⁴⁺	0.82	6	0–100	4.9	[Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	1.3	0.1

Как можно видеть из таблицы 2, близость химического поведения циркония, скандия и гафния свидетельствует о большом «факторе сходства», а также согласуется с диагональным сходством элементов и явлением лантаноидного сжатия. Действительно в случае скандия и гафния все выше перечисленные правила выполняются наилучшим образом (см.: табл. 2).

Перейдем к рассмотрению «фактора структуры». Термодинамика трактует способность двух компонентов образовывать твердые растворы замещения с общих позиций минимума свободной энергии. Поведение двухкомпонентной системы определяется тем, выгодно ли ее существование в виде чистых компонентов, или же, напротив, выигрыш в свободной энергии обеспечивается ее нахождением в виде твердого раствора. Образование твердого раствора зависит от двух основных факторов. Во-первых, это затрата энергии на деформацию кристаллической решетки $\sum_v \alpha_v x^v$ (x – мольная доля растворенного вещества, α – энергия растворения [24]) при нарушении

идеальности структуры чистого компонента А в результате растворения в ней атомов В, для которых характерна иная кристаллическая структура. Во-вторых, это выигрыш энергии за счет роста энтропии при увеличении беспорядка в системе $\Delta S(x)$. В результате свободная энергия твердого раствора запишется следующим образом [25]:

$$F(x) = \sum_v \alpha_v x^v - T\Delta S(x). \quad (3)$$

Из уравнения 3 видно, что кристаллическая структура твердого раствора всегда будет обладать характеристиками, отличными от структур чистых компонентов. Если бы это было не так, компоненты смешивались бы в любых пропорциях под влиянием роста конфигурационной энтропии (случай идеального твердого раствора):

$$F(x) = F(0) - T\Delta S(x). \quad (4)$$

Но гораздо чаще изоморфные компоненты образуют твердые растворы в определенном диапазоне составов, что является примером ограниченной растворимости. Пусть $A_{1-x}B_x$ – твердый раствор, особенности структуры которого известны, а А и В – реально существующие или модельные структурные модификации исходных компонентов A^* и B^* . Согласно этой модели, возможен случай неограниченного изоморфизма $A = A^*$ и $B = B^*$ и два случая ограниченного изоморфизма: $A = A^*$ и $B \neq B^*$, $A \neq A^*$ и $B \neq B^*$. Свободная энергия $F(x)$ для случаев ограниченного изоморфизма изображена плавной кривой $F(A^*) - F(B^*)$ (см. рис. 5).

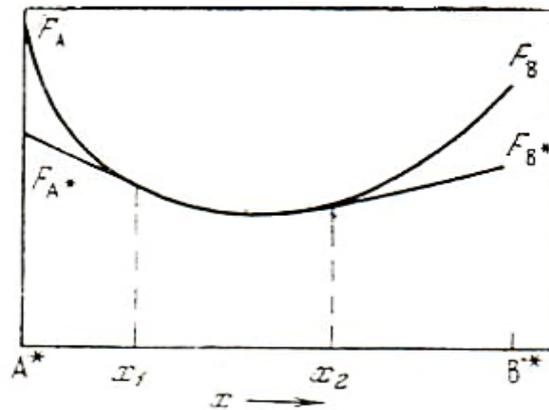


Рис. 5. Схема, иллюстрирующая возможность образования твердых растворов между изоморфными компонентами A^* и B^* , x_1-x_2 – область существования твердого раствора [25]

Из рисунка 5 видно, что выигрыш $\Delta F(x)$ при замещении атомов растворителя A^* на атомы изоморфной примеси B^* прямо пропорционален количеству атомов B^* ,

вошедших в структуру, и обратно пропорционален «величине сходства» атомов A^* и B^* [5], согласно уравнению (5):

$$\Delta F(x) = k \cdot \frac{\text{количество примесных атомов } B^*}{\text{величина сходства } A^* \text{ и } B^*}. \quad (5)$$

Это эмпирическое выражение позволяет сделать следующий вывод: высокое количество изоморфной примеси при большей величине сходства между замещающими атомами дает тот же энергетический эффект, что и малое количество примеси при меньшей величине сходства. Это невозможно было бы показать без учета «фактора структуры», связанного с коэффициентом пропорциональности k . Так, растворимость TiO_2 в ZrO_2 соответствует случаю $A = A^*$ и $B \neq B^*$, что, по всей видимости, связано с достаточно малым «фактором сходства». Причем кристаллическая структура твердого раствора будет идентична моноклинному ZrO_2 , на что указывает область изоморфных замещений в таблице 2, равная 0–12 мол. % TiO_2 . Система $ZrO_2-Sc_2O_3$ представляет собой случай $A \neq A^*$ и $B \neq B^*$ поскольку несмотря на значительный «фактор сходства» образование твердого раствора при нормальных условиях затруднено в связи со значительным различием в характеристиках самих кристаллических структур, а также образованием соединений $Zr_7Sc_2O_{17}$, $Zr_3Sc_2O_{12}$ и $Zr_3Sc_4O_{12}$ [10, 21]. Система HfO_2-ZrO_2 является хорошим примером неограниченного изоморфизма $A = A^*$ и $B = B^*$.

Что касается «фактора условий», с повышением температуры взаимная растворимость компонентов возрастает, поскольку возрастает подвижность каждого иона в решетке [26]. Так, наглядным примером влияния температуры на образование твердых растворов замещения являются диаграммы состояния оксидных систем $Sc_2O_3-ZrO_2$, $Y_2O_3-ZrO_2$ и HfO_2-ZrO_2 . Рассмотрим эти диаграммы и образование тетрагональных и кубических твердых растворов подробнее.

1.1.2.a. Кубические твердые растворы на основе ZrO_2

Из-за эффекта лантаноидного сжатия гафний и цирконий обладают чрезвычайно тесным кристаллохимическим родством: их ионные радиусы и электроотрицательности практически одинаковы. Кроме того, оксиды ZrO_2 и HfO_2 имеют одинаковые кристаллические структуры и претерпевают одни и те же фазовые превращения. Поэтому HfO_2 образует изоморфные твердые растворы с ZrO_2 во всем диапазоне составов [27]. Диаграмма состояния HfO_2-ZrO_2 с твердыми растворами

неограниченного изоморфизма имеет довольно простой вид (см.: рис. 6), на ней располагаются линии ликвидуса, солидуса и двух фазовых переходов «моноклинный раствор → тетрагональный раствор» и «тетрагональный раствор → кубический раствор».

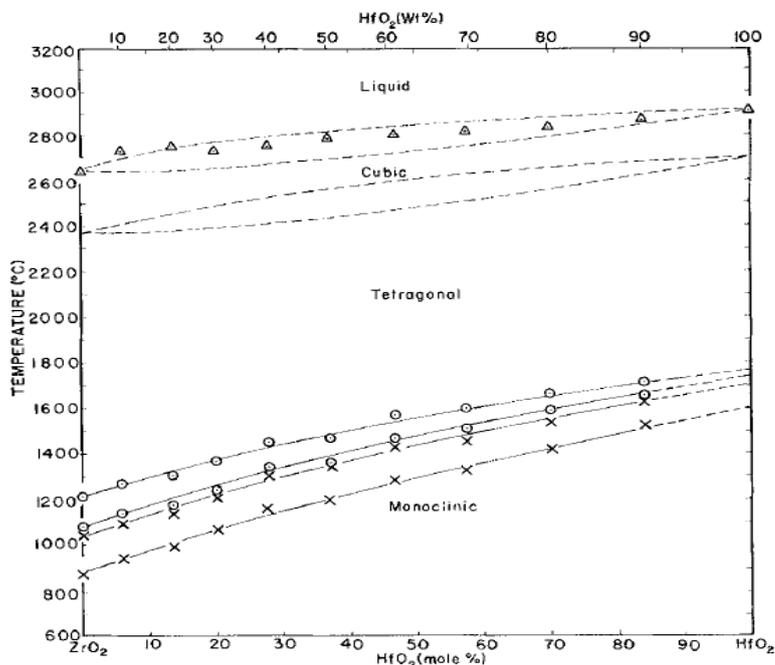


Рис. 6. Фазовая диаграмма ZrO₂- HfO₂ [27]

Перейдем к системе Sc₂O₃-ZrO₂. Несмотря на близость значений ионных радиусов и электроотрицательностей в системе ZrO₂-Sc₂O₃ наблюдается довольно узкая область образования твердых растворов при нормальных условиях (шириной всего 3 мол. %). Как было ранее отмечено, причина заключается в значительном влиянии структурного фактора. При нормальном давлении Sc₂O₃ существует только в кубической модификации (КЧ = 8) до температуры плавления 2500 °С, тогда как переход «тетрагональный ZrO₂ → кубический ZrO₂» осуществляется только при ~2400 °С. Поэтому фазовые равновесия в системе ZrO₂-Sc₂O₃ значительно сложнее. На диаграмме состояния ZrO₂-Sc₂O₃ есть эвтектика при T = 2400 °С и 55 мол. % Sc₂O₃, а также три соединения (Zr₇Sc₂O₁₇, Zr₃Sc₂O₁₂ и Zr₃Sc₄O₁₂) и несколько областей существования твердых растворов, из которых самой обширной является область кубических твердых растворов на основе ZrO₂ (область α₃, см.: рис. 7).

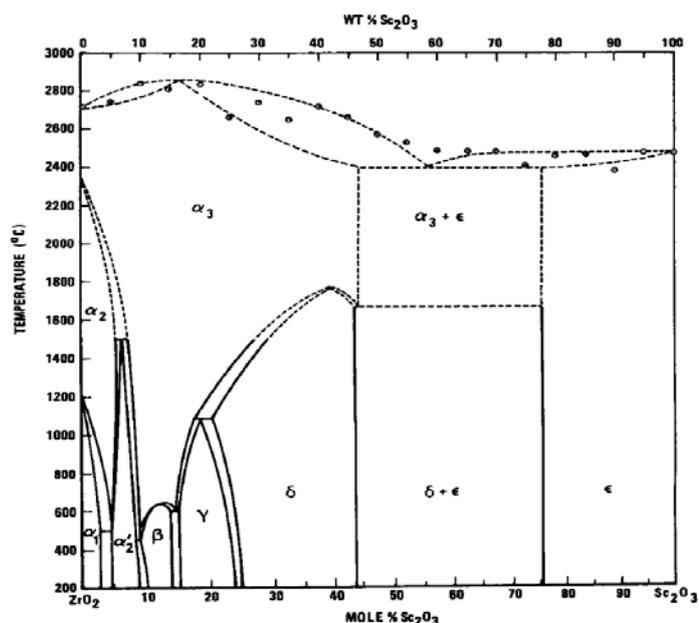
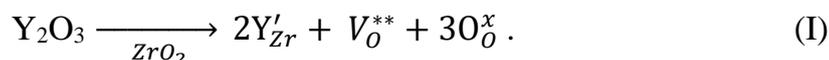


Рис. 7. Фазовая диаграмма ZrO_2 - Sc_2O_3 . Буквами обозначены следующие фазы: α_1 – моноклинный ZrO_2 ; α_3 и α_2 – кубический и тетрагональный твердые растворы на основе ZrO_2 ; β , γ и δ – соединения $Zr_7Sc_2O_{17}$, $Zr_3Sc_2O_{12}$ и $Zr_3Sc_4O_{12}$ соответственно; ϵ – кубический твердый раствор на основе Sc_2O_3 [21]

Оксид иттрия Y_2O_3 не очень близок к ZrO_2 в химическом и структурном отношении, тем не менее в системе Y_2O_3 - ZrO_2 также существует широкая область кубических твердых растворов. Здесь действует следующий механизм стабилизации структуры: катионы Zr^{4+} и Y^{3+} размещаются по правильной системе точек статистически. Нехватка зарядов, обусловленная тем, что валентность иттрия на единицу меньше, чем циркония, компенсируется наличием структурных, или как их иногда называют, стехиометрических, анионных вакансий $-V_O^{**}$. Это означает, что часть анионных узлов, которая в недопированном ZrO_2 заполнялась ионами O^{2-} , остается пустой:



Исследования, проведенные в [14, 28] показали, что атомы O вблизи вакансии немного смещаются, и анионная подрешетка становится структурно разупорядоченной. Это приводит к тому, что высокотемпературные (тетрагональная и кубическая) модификации стабилизируются при температурах, близких к комнатным. Также образование структурных вакансий приводит к повышению кислород-ионной проводимости, которая позволяет использовать кубические твердые растворы на

основе ZrO_2 в качестве твердого электролита в различных электрохимических устройствах. Ионная проводимость существенно зависит от концентрации оксида-допанта: сначала возрастает с увеличением концентрации Y_2O_3 до 8 мол. %, а затем резко падает [10]. Основная причина этого связана с тем, что часть кислородных вакансий образует кластеры вакансий типа $Y'_{Zr}V^{**}_O Y'_{Zr}$ с ионами Y^{3+} и не участвует в переносе тока [29]. Так, кубический твердый раствор обладает проводимостью около $0.12 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ и составе 92 мол. ZrO_2 -8 Y_2O_3 (8YSZ – англ. yttria stabilized zirconia, мол. %) [29]. Керамику 8YSZ называют полностью стабилизированной (FSZ – англ. fully stabilized zirconia, CSZ – англ. cubic stabilized zirconia).

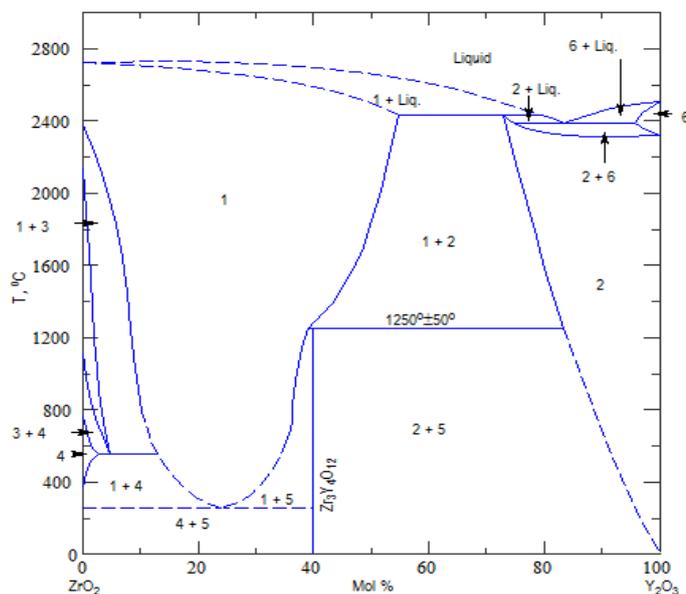


Рис. 8. Фазовая диаграмма ZrO_2 - Y_2O_3 . Цифрами обозначены следующие фазы: 4 – моноклинный ZrO_2 ; 1 и 3 – кубический и тетрагональный твердые растворы на основе ZrO_2 ; 5 – соединение $Zr_3Y_4O_{12}$; 2 и 6 – кубический и гексагональный твердые растворы на основе Y_2O_3 [22]

Хотя образование структурных вакансий значительно смещает область существования кубической фазы, она остается стабильной при достаточно высоких температурах. Как видно из фазовой диаграммы ZrO_2 - Y_2O_3 (см.: рис. 8), минимальная температура существования кубического твердого раствора составляет $650 \text{ }^\circ\text{C}$. После долговременной эксплуатации при повышенной температуре в агрессивной атмосфере нагретых газов в системе начинается переход типа «порядок – беспорядок», то есть разупорядоченная высокотемпературная фаза твердого раствора переходит в

упорядоченную низкотемпературную (моноклинный ZrO_2). Этот эффект также известен как «старение» твердых электролитов на основе ZrO_2 [29].

2.1.2.б. Тетрагональные твердые растворы на основе ZrO_2

В системе $Y_2O_3-ZrO_2$ тетрагональные твердые растворы на основе ZrO_2 получают путем добавки 2–6 мол. % Y_2O_3 и используются для повышения прочностных характеристик разных материалов, начиная с огнеупоров и заканчивая зубными протезами. Керамика из тетрагонального ZrO_2 является одной из самых прочных среди всех известных керамических материалов. Значение прочности на изгиб составляет 2000 МПа при составе $96ZrO_2-4Y_2O_3$ (мол. %, 4YSZ) [13, 29, 30]. Тем не менее в отличие от рассмотренного выше 8YSZ (у которого прочность на изгиб не превышает 450 МПа [31]), такая керамика не может использоваться в качестве твердых электролитов, поскольку не обладает достаточной проводимостью [29]. В структурном отношении тетрагональные твердые растворы на основе ZrO_2 не отличаются принципиально от кубических. Керамика данного типа также является полностью стабилизированной, поэтому для нее было введено обозначение «тетрагональный поликристаллический диоксид циркония» (TZP – англ. tetragonal zirconia polycrystal, 4YSZ). Её плотность составляет 5.96 г/см^3 [29, 30].

1.2. Методы исследования полиморфов ZrO_2

В последнее время возрастает интерес исследователей к фазовым превращениям ZrO_2 и твердым растворам на его основе, а также к зависимости фазового состава от предыстории системы, поскольку такой подход позволяет создавать современную керамику с контролируемыми свойствами. В связи с этим востребованы методы качественного и количественного анализа кристаллических полиморфов в порошках. Прежде всего, следует рассмотреть метод рентгеноструктурного анализа (РФА) фазового состава в применении к полиморфам ZrO_2 . Он основан на уравнении Вульфа-Брэгга, при решении которого вычисляются углы θ отражения от кристаллических плоскостей (дифракции) рентгеновских лучей определенной длины волны λ :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta). \quad (6)$$

В основе данного метода анализа лежит тот факт, что положение пиков и соотношение их интенсивностей зависят от параметров кристаллической решетки полиморфа, что видно из рисунка 9. Так, в работе [32] различные полиморфы ZrO_2

были синтезированы кипячением водных растворов ацетата циркония $Zr(C_2H_3O_2)_4$, после чего прокалены при разных температурах и для образцов были получены данные РФА (см.: рис. 9).

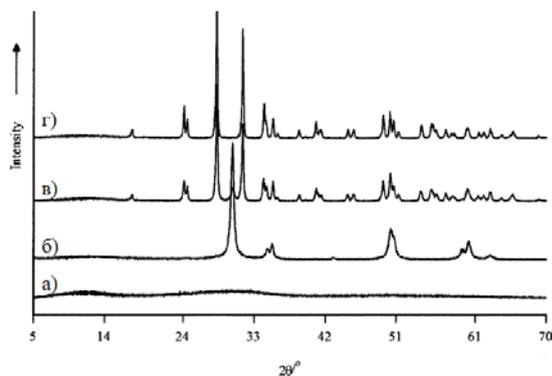


Рис. 9. Дифрактограммы порошков ZrO_2 . Фазовый состав образцов: а) аморфный; б) тетрагональная модификация; в) смесь тетрагональной и моноклинной модификации; г) моноклинная модификация [32]

На рисунке 9 в представлена дифрактограмма смеси тетрагональной и моноклинной модификаций, которая является суперпозицией дифракционных картин обеих фаз. Содержание тетрагональной модификации рассчитывали в статьях [17, 32] из соотношения интенсивностей двух пиков с углами дифракции $2\theta=32.9^\circ$ (тетрагональный, I_t) и 35.3° (моноклинный, I_m) по уравнению (7), предложенному Гарви в 70-х годах:

$$x_t = \frac{1}{1+2.2 I_m/I_t}. \quad (7)$$

Данный метод является полуколичественным, поскольку вышеописанный способ расчета дает значительную погрешность [17, 32]. Вместе с этим, использование методики РФА, включающей внутренний стандарт, например, градуировки с заданным количеством КСl также нецелесообразно. По данной методике трудно добиться воспроизводимости, так как получаемая дифрактограмма сильно зависит от прочих факторов (равномерности распределения фаз, размера областей когерентного рассеяния). В случае наноразмерных порошков с кристаллитами ~ 10 нм пики тетрагональной и кубической модификаций ZrO_2 на дифрактограммах настолько уширены, что разделить эти две фазы с помощью только РФА и рассчитать содержание каждой полиморфной модификации не представляется возможным [32]. По этой причине в [17] эволюция фазового состава наноразмерных порошков ZrO_2 ,

синтезированных термическим разложением солей циркония, оценивался только по содержанию моноклинного полиморфа.

С развитием альтернативных экспериментальных методов исследования фаз в поликристаллических образцах стало возможным преодолеть эти ограничения. Так, использование метода рамановской спектроскопии позволило качественно различить тетрагональную и кубическую модификации в наноразмерных порошках ZrO_2 [32]. Для понимания количественного анализа фазового состава в ZrO_2 рассмотрим основы рамановской спектроскопии твердых тел, согласно теории Борна, которая рассматривает кристалл как механическую систему m атомов, где m – их число в элементарной ячейке [33]. Если исключить перемещение кристалла как целого (трансляции), то в оптическом спектре могут наблюдаться не более $3m-3$ фундаментальных колебаний. Тогда для кубического ZrO_2 получаем $m = 12$ и число фундаментальных колебаний, равное 33. В действительности, в связи с высокой симметрией структуры колебания вырождаются: рамановский спектр кубического ZrO_2 состоит из основной полосы около 640 см^{-1} , соответствующей колебанию атомов O-Zr-O [9, 14, 28, 34]. Значительная ширина этой полосы является еще одним доказательством разупорядоченности анионной подрешетки стабилизированного ZrO_2 , вызванной кислородными вакансиями [9, 28]. Тетрагональному полиморфу (см.: табл. 1) соответствует 6 атомов в элементарной ячейке и $3m-3$, равное 15. Количество колебательных частот лучше согласуется с рассчитанным, чем в предыдущем случае: в рамановском спектре их 6 ($640, 473, 332, 263, 189, \text{ и } 148\text{ см}^{-1}$) [34]. Моноклинной модификации соответствует $3m-3$, равное 33. В действительности, для нее наблюдается 18 рамановских частот, среди которых одними из самых интенсивных являются 177 и 476 см^{-1} . С использованием данных представлений в работе [34] была предложена методика количественного анализа фазового состава порошков ZrO_2 методом рамановской спектроскопии. В качестве образцов использовались коммерческие порошки моноклинного ZrO_2 , а также тетрагонального и кубического твердых растворов на его основе. Рамановские спектры для всех трех полиморфов представлены на рисунке 10.

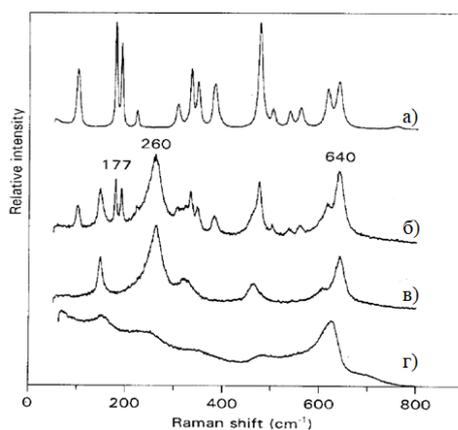


Рис. 10. Рамановские спектры ZrO_2 . Фазовый состав образцов: а) моноклинная модификация; б) смесь тетрагональной и моноклинной модификаций; в) тетрагональная модификация; г) кубический ZrO_2 [34]

Интенсивности полос в рамановском спектре $I(\nu)$ зависят не только от концентрации рассеивающих частиц C , но и от среды (самопоглощение, рассеяние) $K(\nu)$:

$$I(\nu) = I(0)K(\nu)C. \quad (8)$$

Поэтому одним из подходов к количественному анализу является метод градуировки или построение калибровочной кривой [34]. Если воспользоваться тем, что выполняется условие:

$$x_m + x_t + x_c = 1, \quad (9)$$

и подставить в него уравнение 8, то получим:

$$\frac{I^{640}}{I^{177}} = \frac{x_m K_m^{640} + x_t K_t^{640} + x_c K_c^{640}}{x_m K_m^{177}}. \quad (10)$$

Рамановские сдвиги полос при 640 и 177 cm^{-1} выбраны не случайно. Значение $\nu = 177 \text{ cm}^{-1}$ относится только к пику моноклинного ZrO_2 , тогда как $\nu = 640 \text{ cm}^{-1}$ в большей или меньшей степени относится ко всем трем полиморфам (см.: рис. 10). Это выражение не может использоваться для анализа фазового состава, поскольку для нахождения трех неизвестных требуются два уравнения связи. Второе уравнение строится по такому же принципу, только выбираются рамановские сдвиги полос 260 и 177 cm^{-1} :

$$\frac{I^{260}}{I^{177}} = \frac{x_t K_t^{260}}{x_m K_m^{177}}. \quad (11)$$

Константы $K(\nu)$ рассчитываются из рамановских спектров калибровочных смесей с известными значениями x_m , x_t и x_c . Таким образом, рамановская спектроскопия

позволяет определить в наноразмерных порошках ZrO_2 с погрешностью до 1 мол. % содержание всех трех кристаллических фаз, а также использовать градуировку [34].

1.3. Методы синтеза прекурсоров на основе ZrO_2

Для получения наноразмерных порошков, в частности – на основе ZrO_2 , используются два подхода – «снизу вверх» и «сверху вниз» [35]. Подход «сверху вниз» основан на измельчении частиц ZrO_2 за счет механической обработки или ударно-волнового нагружения. Подход «снизу вверх» подразумевает получение ZrO_2 путем собирания его из отдельных молекул или их ассоциатов. Для наглядности в таблице 3 приведены сравнительные характеристики между двумя подходами. Твердофазный синтез порошков ZrO_2 широко применяется в тех случаях, когда допустимо наличие примесей в конечном продукте и важна низкая стоимость порошка [36]. Тем не менее, как видно из таблицы 3, использование подхода «сверху вниз» не позволяет получить наноразмерные частицы чистого и допированного ZrO_2 с заданными фазовым составом и морфологией. Такая задача решается только с помощью подхода «снизу вверх», включающего жидкофазные методы. Поэтому в последние годы ведется разработка и внедрение в промышленность таких жидкофазных методов, как: спрей-пиролиз, соосаждение [16, 32], сольвогельный и золь-гель синтез [2, 35, 36]. В них соли циркония являются исходными реагентами, из них готовят растворы, далее из которых получают прекурсоры керамики на основе ZrO_2 (precursor – лат. «предшественник»).

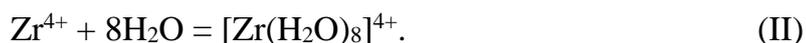
Характеристики некоторых методов, используемых для синтеза ZrO_2 [36]

Метод синтеза	Твердофазный	Сольвотермальный	Золь-гель	Соосаждение	Спрей-пиролиз
Контроль состава	Трудно реализуется	Легко реализуется	Реализуется	Легко реализуется	Легко реализуется
Контроль морфологии	Трудно реализуется	Легко реализуется	Реализуется	Реализуется	Легко реализуется
Средний размер кристаллитов, нм	>1000	10–100	>10	>100	>10
Степень агломерации	Средняя	Низкая	Средняя	Высокая	Низкая
Примеси, масс. %	0.5–1	Макс. 0.5	0.1–0.5	Макс. 0.5	0.1–0.5
Дополнительные этапы обработки	Прокаливание, помол	Нет	Прокаливание, помол	Прокаливание, помол	Нет
Где применяется	Внедрено в промышленность	Научные исследования	Научные исследования	Внедрено в промышленность	Внедрение в промышленность
Влияние среды синтеза	Сильное	Слабое	Сильное	Среднее	Среднее

1.3.1. Процессы гидролиза и полимеризации в растворах солей ZrO^{2+}

Прежде чем перейти к описанию жидкофазных методов синтеза, следует рассмотреть поведение некоторых солей циркония в водных растворах. Цирконий, как и другие d-элементы, обнаруживает четкую тенденцию к комплексообразованию. В связи с высокой степенью окисления ион циркония Zr^{4+} стремится задействовать свои

близкие по энергии орбитали 4d, 5s и 5p для образования высококоординационных комплексов. В случае восьмерной координации Zr^{4+} используемыми гибридными орбиталями будут d^4sp^3 , приводящие к додекаэдрической конфигурации, или d^5p^3 , дающие антипризматическую конфигурацию. Поведение в водных растворах ионов циркония, и цирконила ZrO^{2+} в частности, описывают с использованием представлений о гидролизе и полимеризации. Так, при растворении соли циркония (например, хлорида) ион Zr^{4+} координируется с восемью молекулами воды, которые отдают свои электронные пары, с образованием квадратной антипризмы [37]:



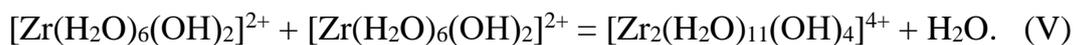
Даже при увеличении кислотности раствора в результате концентрирования или введения некомплексообразующей кислоты такой комплекс просуществует недолго [4]. Поскольку образующие координационную связь электроны в значительной степени находятся у атома кислорода, молекулы воды, составляющие гидратный комплекс, взаимодействуют с другими молекулами воды с образованием лиганда OH^- и катиона гидроксония H_3O^+ . Согласно реакции III, катион Zr^{4+} гидролизуется с понижением заряда комплекса:



Затем сразу же протекает вторая стадия гидролиза:



С понижением заряда в результате гидролиза катионы могут подойти друг к другу настолько близко, что начинают соединяться в олигомеры [4]. После двух стадий гидролиза Zr^{4+} до ZrO^{2+} происходит образование оловых соединений – комплексов, в которых атомы металла связываются друг с другом посредством мостиковых OH^- групп – оловых групп. Образование оловой группы сопровождается отщеплением одной молекулы воды:



При этом состав комплекса в пересчете на один атом циркония меняется: $[Zr(H_2O)_{5.5}(OH)_2]^{2+}$, если оловая группа одна, $[Zr(H_2O)_5(OH)_2]^{2+}$, $[Zr(H_2O)_{4.5}(OH)_2]^{2+}$ и $[Zr(H_2O)_4(OH)_2]^{2+}$ для, соответственно, двух, трех и четырех оловых групп. Поскольку гранные сочленения Zr-полиэдров крайне невыгодны, в последнем случае получают тетрамерные комплексы $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$, в котором четыре квадратные антипризмы имеют общие ребра (см.: рис. 11).

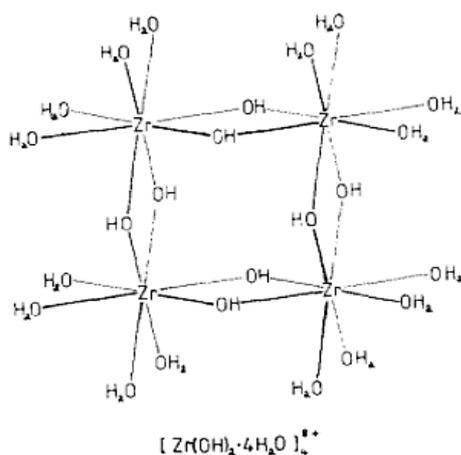


Рис. 11. Тетрамерный комплекс $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$ [38]

Гидратированные тетрамерные ионы ZrO^{2+} окружены анионами, например, Cl^- , которые уравнивают заряд катионов. Поскольку в растворе присутствует образовавшаяся в результате гидролиза кислота (например, соляная), данные тетрамеры являются стабильной конфигурацией гидратированного катиона ZrO^{2+} при растворении соли Zr^{4+} в воде [37]. При выпаривании такого раствора досуха выделяется твердый продукт $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ [4]. Рентгенографические исследования кристалла октагидрата хлорида циркониила (или октагидрата оксихлорида циркония $P42_1c$, $a = 17.08 \text{ \AA}$, $c = 7.689 \text{ \AA}$, $Z = 8$ [5]) показали, что в структуре сохраняются островные группировки из четырех связанных по ребрам Zr-полиэдров, представляющие собой искаженные квадратные антипризмы (см.: рис. 12).

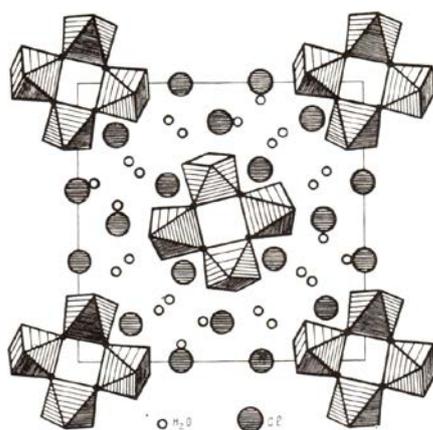
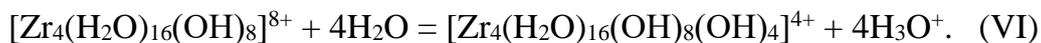
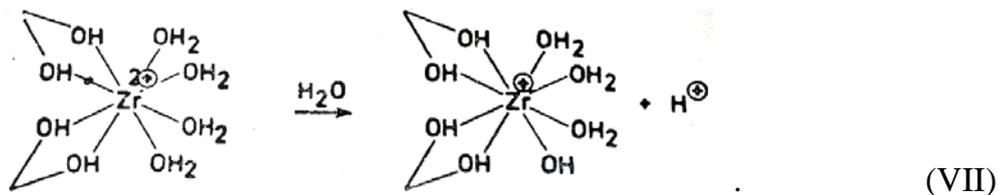


Рис. 12. Кристаллическая структура $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с тетрамерами из Zr-антипризм [5]

Когда соль цирконила растворяется в воде, раствор имеет кислую реакцию, потому что практически полностью происходит гидролиз тетрамерного комплекса ZrO^{2+} по первой ступени:



Это же уравнение реакции можно записать в пересчете на одну группу тетрамера по реакции [37]:



Но не всегда поведение растворов соли цирконила можно описать так, как показано выше. Гидратированные тетрамерные катионы ZrO^{2+} и $ZrO(OH)^+$ окружены анионами (например, Cl^-), которые уравнивают их заряд. Но в рассматриваемом случае кислотность раствора ниже, чем для растворов солей циркония, и анионы могут быть связаны с ионами цирконила. Причем, чем выше замещающая способность аниона, тем эффективнее он будет связываться. Порядок повышения замещающей способности анионов следующий: нитрат < хлорид < ацетат < сульфат < оксалат [39]. Следует отметить, что эти утверждения справедливы для растворов соли цирконила с концентрацией порядка 0.01–1.0 М [4]. При концентрации соли выше 1.0 М в растворе будет присутствовать исходный тетрамер цирконила $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+}$, поскольку кислотность раствора слишком высока для протекания гидролиза. При невысокой концентрации соли (10^{-2} – $5 \cdot 10^{-4}$ М) гидролиз будет протекать согласно уравнению VII, и катионы останутся преимущественно в форме тетрамеров основного цирконила $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8(OH)_4]^{4+}$.

В случае анионов Cl^- , обладающих довольно слабой замещающей способностью, было доказано, что в растворе с концентрацией в интервале 0.01–1.0 М на один ион цирконила приходится один свободный хлорид ион [4]. Следовательно, второй ион Cl^- изначально должен быть очень слабо связан с тетрамером цирконила. Исследование водных растворов хлорида цирконила позволило установить в таких растворах существование комплекса $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_8]Cl_8$ [4].

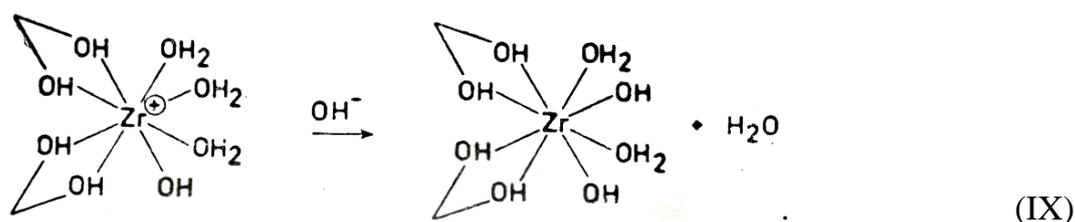
Реакция гидролиза тетрамерного комплекса ZrO^{2+} по первой ступени для хлорида цирконила запишется следующим образом [37]:



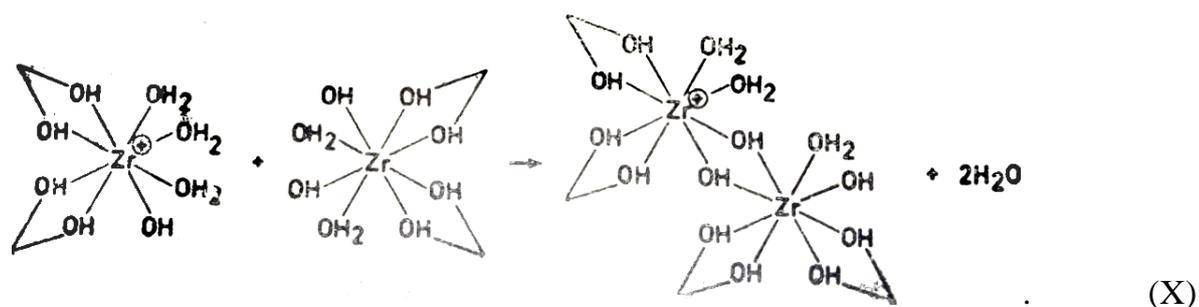
Поскольку данные тетрамеры частично теряют электрический заряд, вклад взаимного отталкивания одинаково заряженных частиц уменьшается, и происходит образование золя. Как показали результаты релеевского рассеяния света [4], в водных растворах хлорида циркониила большое число ионов $ZrO(OH)^+$ произвольно ассоциировано в частицы с молярным весом порядка 8000 М. По-видимому, данные ассоциаты не являются истинными полимерами, поскольку химическое поведение этих частиц отличается от поведения иона $ZrO(OH)^+$ (например, в отношении кривых кислотно-основного титрования), в то время, как в случае истинной полимеризации, различий наблюдаться не должно.

Перейдем к ацетат иону, обладающему большей по сравнению с хлоридом замещающей способностью. Он настолько сильно связывается с ионами циркониила, что при добавлении двух молей ацетата натрия к одному молю циркониил хлорида, находящегося в водном растворе, образуется плохо растворимая соль состава $ZrO(OH)C_2H_3O_2 \cdot nH_2O$ [4]. То есть тетрамеры теряют электрический заряд и происходит флоккуляция золя.

Наконец, перейдем к рассмотрению процесса образования неорганического полимера $[Zr(OH)_4]_n$ в растворах нитрата циркониила. Нитрат ион обладает меньшей по сравнению с хлоридом замещающей способностью. Следовательно, катионы останутся преимущественно в форме тетрамеров основного циркониила $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8(OH)_4]^{4+}$ (см.: ур. VII). Если понемногу добавлять в такую систему основание (например, щелочь или водный раствор аммиака), то начнется гидролиз по второй и следующим ступеням, при этом одна из групп тетрамерного комплекса станет нейтральной:



Предполагается, что этот нейтральный центр представляет собой отправную точку в реакции полимеризации [37]. Если два комплекса подойдут так, что хотя бы у одного из них будет нейтральный центр, то они могут полимеризоваться путем образования ещё двух оловых групп:

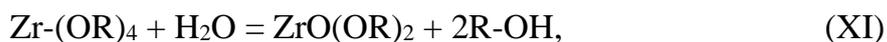


При добавлении основания раствор начинает опалесцировать, что говорит об образовании золя, характеризующегося типичным для коллоидных растворов эффектом Тиндаля. Если нейтрализацию продолжать до $\text{pH} \approx 2-3$, то, соединяясь в полимер, частицы $\text{Zr}_n(\text{OH})_m^{(4n-m)+}$ начнут терять заряд, превращаясь в $[\text{Zr}(\text{OH})_4]_n$, при этом выпадает белый рыхлый осадок. Выше $\text{pH} = 8$ осаждение завершается. В процессе осаждения и при дальнейшем хранении осадок $[\text{Zr}(\text{OH})_4]_n$ необратимо распадается на $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4]. Отрицательно заряженные оловые группы стремятся приблизиться к атому циркония, их сближение облегчается отталкиванием протона от одной оловой группы к атому кислорода соседней, в результате чего образуется оксогруппа Zr-O-Zr и молекула воды. Данная реакция называется оксоляцией, а процесс распада $[\text{Zr}(\text{OH})_4]_n$ на $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – старением геля.

1.3.2. Золь-гель синтез

Среди всех жидкофазных методов получения порошков ZrO_2 золь-гель синтез занимает особое положение. Прежде всего, это связано со сложным поведением солей циркония в водных растворах и, соответственно, наиболее значительным влиянием условий синтеза на свойства прекурсоров на основе ZrO_2 (см.: табл. 3) и возможностью получения метастабильных фаз. Согласно [40], золь-гель синтез осуществляется в три этапа: растворение исходных реагентов, образование золя (смешение полученного раствора с осадителем), образование геля за счет перехода «золь-гель» при фильтровании, и последующая обработка геля $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (сушка). Затем прокаливанием аморфного порошка получают прекурсоры на основе ZrO_2 . В зависимости от типа исходных реагентов выделяют две основные методики синтеза. Первой является гидролиз металлоорганических соединений, таких как алкоксиды циркония $\text{Zr}(\text{OR})_4$ (где R – этил, изо- или n-пропил). При добавлении воды к спиртовому раствору алкоксида протекает химическая реакция, конечным продуктом

которой является гель аморфного ZrO_2 . Схематически ее можно записать следующим образом [40]:



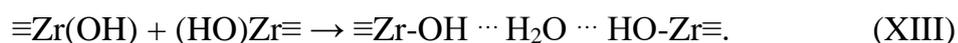
Второй методикой является золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения, в которой исходными реагентами являются неорганические соли ZrO^{2+} и металлов-допантов (чаще всего $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$), а осадителем – основание, например, водный раствор аммиака, NaOH, KOH. Она удобна тем, что благодаря варьированию разных параметров синтеза и довольно мягким условиям (водная среда, низкая температура, низкие концентрации реагентов) можно получать наноразмерные порошки ZrO_2 с контролируемой морфологией (микроструктурой, пористостью). Выбор параметров синтеза в значительной степени помогает добиться понижения температуры кристаллизации и, в связи с этим, стабилизации тетрагональной и кубической модификаций в прекурсорах ZrO_2 и твердых растворах на его основе. Формирование высокотемпературных модификаций и значительное снижение степени агломерации в порошках происходят при понижении температуры синтеза и низких концентрациях исходных реагентов [40, 41]. В статье [41] отмечено, что криохимическая обработка (сушка геля в жидком азоте, лиофильная сушка) способствуют недеструктивному удалению воды из порошков, приводящему к понижению температуры кристаллизации прекурсоров.

Значительное влияние условий среды на физико-химические свойства и агломерацию в случае золь-гель синтеза – его отличительная черта среди остальных жидкофазных методов (см.: табл. 3). Агломераты – вторичные частицы, прочные, не поддающиеся разбиению скопления первичных частиц (см.: рис. 13) [42]. Если в ходе синтеза не подавлять агломерацию частиц в порошке, то из него получится прекурсор, свойства которого нельзя контролировать.



Рис. 13. Схематичное изображение структуры агломерированного порошка [42]

В настоящее время предпринимаются попытки описания влияния среды синтеза на агломерацию в прекурсорах ZrO_2 . Согласно [40] агломерации частиц $ZrO_2 \cdot nH_2O$ благоприятствует адсорбция на их поверхности ионов H^+ и OH^- . Так, адсорбция OH^- приводит к образованию поверхностных OH -групп, и если две такие частицы близко подойдут друг к другу, то они соединятся согласно реакции (XIII) [42]:



В [43] было предположено, что уменьшить агломерацию возможно, проводя осаждение в среде с $pH \approx 7$ (низкие концентрации осадителя) или добавив в раствор исходных реагентов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако в этой же работе было отмечено, что если проводить осаждение в щелочной среде ($pH > 9$, высокие концентрации осадителя), то можно получить метастабильную тетрагональную фазу в недопированном ZrO_2 . Согласно [42], для значительного снижения агломерации нужно промыть перед сушкой от избытка осадителя полученный гель $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Не только понижение pH , но и добавление индифферентного электролита (минерализатора) влияет на агломерацию частиц и фазовые равновесия в ZrO_2 . Таким образом, вопрос о влиянии условий среды (концентрации осадителя, состава растворителя и ионной силы раствора) на агломерацию частиц в прекурсорах ZrO_2 пока остается открытым.

1.3.3. Прочие методы синтеза

Среди других жидкофазных методов синтеза ZrO_2 выделяют спрей-пиролиз, соосаждение по методике Tosoh и гидротермальный (сольвотермальный) синтез. В [44] отмечено, что данные методы успешно используются для получения наноразмерных порошков ZrO_2 и твердых растворов на основе диоксида циркония,

стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) с гомогенным фазовым составом. На основе данных методов компанией Tosoh (Япония) были разработаны и запатентованы методики синтеза прекурсоров ZrO_2 [45]. На сегодняшний день коммерческие порошки Tosoh, получаемые по этим методикам, отвечают высоким требованиям качества керамик на основе ZrO_2 .

Метод соосаждения имеет несколько важнейших преимуществ: понижение температуры кристаллизации, узкое распределение частиц по размеру, высокая плотность спекаемых материалов, высокий контроль состава и гомогенности фазы в образцах. Согласно патенту [45] соосаждение осуществляется в три этапа: растворение в воде исходных реагентов ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, YCl_3), гидролиз и осаждение (добавление щелочи и кипячение с обратным холодильником полученного осадка в течение недели) и последующая обработка порошка. Для снижения агломерации частиц были предложены мягкие условия осаждения: добавление щелочи к сильноокислому раствору исходных реагентов по каплям при комнатной температуре [44].

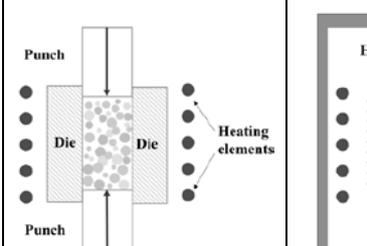
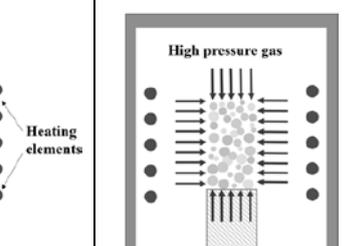
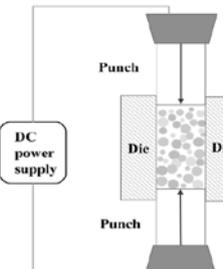
Гидротермальный синтез — метод получения различных кристаллических фаз (в том числе твердых растворов) с использованием физико-химических процессов в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ и давлениях выше 1 атм. Сольвотермальный синтез был разработан на основе гидротермального синтеза, его преимуществами являются быстрая кристаллизация при более низких температурах, высокая кристалличность образцов, узкое распределение частиц по размеру [44]. Он также осуществляется в три этапа: растворение исходных реагентов (например, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, YCl_3) в смешанном водно-органическом растворителе, гидролиз и осаждение, последующая обработка порошка. Обычно обработка проводится в автоклавах с тефлоновым покрытием не ниже $120\text{ }^\circ\text{C}$. Такая температура превышает температуру кипения растворителя, что достигается высоким давлением насыщенных паров. При осаждении сольвотермальным методом агломерация практически полностью подавлена, и частицы ZrO_2 получаются значительно меньшего размера по сравнению с соосаждением и золь-гель синтезом. Наконец, примером получения наноразмерных порошков ZrO_2 является термическое разложение аэрозоля неорганической соли циркония до недопированного тетрагонального ZrO_2 [17]. Данный метод синтеза называют спрей-пиролизом.

1.4. Методы спекания керамики на основе ZrO_2

В настоящее время помимо прекурсоров ZrO_2 большой фундаментальный и прикладной интерес представляют спекленные поликристаллические керамики и композиты. Согласно обзору [42], среди методов спекания выделяют две группы: равновесные и неравновесные. К равновесным методам относят, например, горячее прессование (HP – англ. hot pressing) и горячее изостатическое прессование (HIP – англ. hot isostatic pressing). В них спекание реализуется посредством конвекции тепла от нагревательного элемента к образцу. К неравновесным методам относят искровое плазменное спекание (SPS – англ. spark plasma sintering). В нем спекание осуществляется под действием электрического поля. Некоторые характеристики данных методов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Характеристики некоторых методов, используемых для спекания керамики [49]

Метод спекания	Горячее прессование	Горячее изостатическое прессование	Искровое плазменное спекание
	HP	HIP	SPS
Схема прибора			
Длительность спекания	Несколько часов	Несколько часов	~10 минут
Достижимый размер зерен	~ 100 нм	~ 100 нм	~ 1 мкм
Для каких материалов подходит	Любые	С температурой спекания 850–1200 °С	Диэлектрики
Достижимая плотность, %	>95	>90	>99

Хотя одностадийные методы спекания дороже двухстадийных, получаемая с их помощью керамика имеет более высокие характеристики: высокую плотность, однородность и очень малое количество дефектов, например, пор (см.: табл. 4). Для получения плотной керамики важна температура и длительность спекания. Керамика

на основе стабилизированного ZrO_2 спекается при температуре ~ 1400 °С. По этой причине для спекания ZrO_2 не подходит метод HIP, поскольку стекло, используемое для инкапсулирования в нем прекурсора, при этой температуре становится слишком мягким. Кроме того, поверхность изделия не должна соприкасаться с большинством других оксидов, зачастую входящих в состав стекол и тиглей (например, Al_2O_3 , SiO_2 или Fe_2O_3), для чего в традиционных двухстадийных методах спекания используется мелкозернистая посыпка из ZrO_2 или SiC (метод гарнисажа) [46]. Для получения керамики на основе недопированного ZrO_2 важнейшим фактором является длительность спекания из-за протекающих в нем фазовых превращений. В ходе спекания переход «моноклинный ZrO_2 \rightarrow тетрагональный ZrO_2 », сопровождающийся рекристаллизацией, приводит к значительному росту зерен [42]. В ходе остывания спеченной керамики обратный переход «тетрагональный ZrO_2 \rightarrow моноклинный ZrO_2 » приводит к ее растрескиванию. Из-за этого микрокристаллическая керамика на основе недопированного ZrO_2 до сих пор не производится.

1.4.1. Искровое плазменное спекание (SPS)

По сравнению с другими метод SPS является самым быстрым среди остальных методов спекания [42]. Для искрового плазменного спекания используется специальная установка, особенностью которой является графитовая форма и прессующий графитовый пуансон (см.: табл. 4). Необходимую температуру спекания керамики обеспечивают применением импульсного тока с высоким значением силы тока. Если такой ток проходит через диэлектрик (керамика с высокой диэлектрической проницаемостью), то между его частицами довольно легко образуется ионизированный газ (плазма), который приводит к плазменной очистке поверхностей частиц, их нагреву и исключительно быстрому возникновению межзеренных границ (консолидации) [42]. Скорость нагрева может достигать 1000 °С/мин. При этом графит имеет сравнительно высокую прочность вплоть до самых высоких температур, что позволяет применять довольно высокие давления без опасности разрушения формы. В результате, всего за 10 минут можно получить образцы керамики с плотностью, близкой к 100%. В [47] отмечено, что благодаря кратковременности температурного воздействия и неравновесности процесса при данном методе спекания возможно сохранение метастабильных фаз в керамике на

основе ZrO_2 . Однако требуется оценка применимости этого метода спекания для получения керамики на основе недопированного ZrO_2 .

1.7. Литературный обзор: выводы

Согласно представленному литературному обзору, тетрагональный и кубический полиморфы ZrO_2 метастабильны при температурах, близких к комнатным, и обратимо переходят в стабильную моноклинную модификацию. Поэтому, чтобы избежать протекания нежелательных полиморфных превращений в ZrO_2 , исследователи предложили некоторые механизмы стабилизации высокотемпературных фаз в прекурсорах и керамике в более широком температурном диапазоне.

1. Стабилизация высокотемпературных фаз в прекурсорах на основе ZrO_2 в более широком интервале температур и составов по сравнению с данными равновесной фазовой диаграммы может быть достигнута уменьшением размера кристаллитов до 100 нм (п. 1.1.1).
2. Метастабильную тетрагональную фазу в недопированном ZrO_2 можно получить с использованием жидкофазных методов синтеза прекурсоров ZrO_2 . Фазовый состав образцов ZrO_2 в значительной степени зависит от предыстории системы (т.е. метода синтеза порошков), что объясняется сложным поведением солей циркониила в растворе (п. 1.2 и п. 1.3). Каждая стадия получения прекурсоров определяет и другие их физико-химические свойства (морфологию и размер частиц). В настоящее время одной из важных задач является снижение в порошках ZrO_2 степени агломерации (п. 1.3.2).
3. Было исследовано влияние на фазообразование в ZrO_2 таких параметров золь-гель синтеза, как концентрация исходных реагентов и температура осаждения. Вопрос о влиянии условий среды синтеза (концентрации осадителя, состава растворителя и ионной силы раствора) на физико-химические свойства прекурсоров ZrO_2 и агломерацию в них частиц пока остается открытым (п. 1.3.2).
4. Появление и стабилизация при температурах, близких к комнатным, кубических и тетрагональных твердых растворов на основе ZrO_2

возможны при введении оксидов-допантов, отвечающих требованиям изоморфизма (п. 1.1.2). Благодаря своим уникальным свойствам керамика на основе кубических и тетрагональных твердых растворов ZrO_2 имеет широкую область применения (п. 1.1.2.а и п. 1.1.2.б).

5. Использование неравновесных методов спекания (например, искрового плазменного спекания) может привести к значительному улучшению у керамики на основе ZrO_2 механических, электрохимических и некоторых других свойств, а также сохранению в ней метастабильных фаз.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика получения образцов

На рисунке 14 схематично показана методика получения образцов прекурсоров и керамики на основе ZrO_2 . Как видно, её можно разделить на шесть основных этапов:

- I. – приготовление исходных растворов;
- II. – золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения;
- III. – обработка геля;
- IV. – прокаливание аморфного порошка;
- V. – помол прекурсора;
- VI. – спекание керамики.

Данная схема справедлива для всех полученных образцов, за исключением тех из них, для которых осуществлялось изменение обозначенных этапов. В дальнейшем это будет отмечено. Здесь и далее по тексту, для полученных прекурсоров и керамики на основе ZrO_2 будут использоваться краткие обозначения в соответствии с таблицей 5.



Рис. 14. Схема методики получения прекурсоров и керамики на основе ZrO_2

Краткие обозначения прекурсоров и керамик на основе ZrO_2

Серия I – исследование последовательности фазовых равновесий в прекурсорах на основе ZrO_2 , полученных золь-гель синтезом				
Номер образца	Мол. % Y_2O_3	Соль циркония	Т прокаливания, °C	Время прокаливания, ч
I- NO_3 -20	– ^(*)	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	–	–
I- NO_3 -650	–	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	650	2
I- NO_3 -800	–	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	800	2
I- NO_3 -1000	–	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	1000	2
I- NO_3 -1100	–	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	1100	2
I-Cl-20	–	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O^{(**)}$	–	–
I-Cl-650	–	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	650	2
I-Cl-800	–	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	800	2
I-Cl-1000	–	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1000	2
I-Cl-1100	–	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	1100	2
I-4Y-20	4	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	–	–
I-4Y-650	4	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	650	2
I-4Y-800	4	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	800	2
I-4Y-1000	4	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	1000	2
I-4Y-1100	4	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	1100	2
I-8Y-20	8	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	–	–
I-8Y-800	8	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$	800	2
Серия II – исследование влияния концентрации осадителя на фазообразование и агломерацию в прекурсорах на основе ZrO_2				
Обозначение образца	Мол. % Y_2O_3	Концентрация осадителя, М	Т прокаливания, °C	Время прокаливания, ч
II-0.2-20	–	0.2	–	–
II-0.5-20	–	0.5	–	–
II-1-20	–	1 ^(***)	–	–
II-3-20	–	3	–	–
II-5-20	–	5	–	–
Серия III – исследование влияния добавки минерализатора на фазообразование и агломерацию в прекурсорах на основе ZrO_2				
Обозначение образца	Мол. % Y_2O_3	Концентрация минерализатора, М	Т прокаливания, °C	Время прокаливания, ч
III-20	–	– ^(****)	–	–
III-800	–	–	800	2

III-1-20	–	1	–	–
III-1-800	–	1	800	2
III-2-20	–	2	–	–
III-2-800	–	2	800	2
III-3-20	–	3	–	–
III-3-800	–	3	800	2
III-8Y-20	8	–	–	–
III-8Y-800	8	–	800	2
III-8Y-1-20	8	1	–	–
III-8Y-1-800	8	1	800	2
III-8Y-2-20	8	2	–	–
III-8Y-2-800	8	2	800	2
III-8Y-3-20	8	3	–	–
III-8Y-3-800	8	3	800	2

Серия IV – исследование свойств керамики на основе недопированного ZrO₂

Обозначение образца	Т спекания, °С	Методика синтеза прекурсора	Режим спекания прекурсора методом SPS
IV-1	1400	соосаждение (коммерческий фирмы Tosoh) (*****)	
IV-2	1450	соосаждение (коммерческий фирмы Tosoh)	
IV-3	1400	золь-гель синтез	
IV-4	1450	золь-гель синтез	

* При изготовлении раствора исходных реагентов не добавлялась соль металла-допанта.

** Данная соль была использована взамен ZrO(NO₃)₂·5.5H₂O только в серии I.

*** В сериях I, III, IV использовали 1 М осадитель.

**** В сериях I, II, IV минерализатор не добавляли.

***** Для коммерческих образцов Tosoh осуществляли только спекание.

Рассмотрим более подробно этапы методики получения образцов (см.: рис. 14).

I. Приготовление растворов исходных реагентов. Водные растворы с концентрацией 0.1 М готовили из дистиллированной воды и различных кристаллогидратов: ZrO(NO₃)₂·5.5H₂O (Acros Organics, «ХЧ», CAS 14985-18-3), ZrOCl₂·8H₂O (Реахим, «ХЧ», ТУ 6-09-3677-74), а также смеси ZrO(NO₃)₂·5.5H₂O и Y(NO₃)₃·6H₂O (Вектон, «ХЧ», ОКП 26 2311 0013). В качестве минерализатора добавляли NH₄NO₃ (Реахим, «ЧДА», ТУ 771) с концентрациями 1, 2 и 3 М. Навески делали на лабораторных весах CAS MW-II с точностью до 0.01 г.

II. *Золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения.* В качестве осадителя использовали водные растворы аммиака, разбавленные из 37% раствора (Вектон, «ЧДА», ОКП 26 1141 0012 10) до концентраций 0.2, 0.5, 1, 3 и 5 М. Раствор солей нужного состава добавляли в осадитель при $T=1-2$ °С со скоростью $\sim 1-2$ мл/мин при перемешивании ~ 500 об/мин на механической мешалке ИКА RW-16 Basic (см.: рис. 15). Значение pH поддерживали на уровне $\sim 9-10$, периодически добавляя осадитель. Реакционную смесь оставляли на сутки в холодильнике для завершения формирования осадка.



Рис. 15. Схема оборудования для II этапа получения образцов ZrO_2

III. *Золь-гель синтез. Обработка геля.* Образовавшийся в виде золя осадок фильтровали при пониженном давлении на воронке Бюхнера через фильтр (Filtrak, «синяя лента») и промывали дистиллированной водой до нейтральной среды фильтрата. На данном этапе происходит переход золя в гель. Затем отфильтрованный гель небольшими порциями добавляли в ёмкость с жидким азотом, замороженный гранулят оставляли на воздухе до высыхания на несколько суток.

IV. *Прокаливание порошков.* Аморфные порошки $ZrO_2 \cdot nH_2O$ прокаливали при разных температурах: 650, 800, 1000 и 1100 °С. Прокаливание проводили в муфельной печи LOIP LF-7/13-G2 в течение 2-х часов. Перед каждым прокаливанием прекурсоры измельчали вручную в агатовой ступке (ЛПО «Русские самоцветы», ОСТ 25-843-78) до текстуры пудры.

V. *Помол прекурсоров.* Помол прекурсоров осуществляли в планетарной мельнице типа Pulverisette 6 со скоростью 350 об/мин (реверс 5 мин) в течение 60 минут.

VI. *Спекание керамики.* Спекание прекурсоров проводили методом SPS на приборе FCT Systeme GmbH в течение 10 минут при температурах 1400 и 1450 °С,

давлении 50 МПа и режиме, указанном в таблице 5. Эти оптимальные условия спекания были выбраны в соответствии со статьей [47]. Спекание проведено в Таллинском Технологическом Университете (Taltech).

2.2. Экспериментальные методы исследования образцов

В данном разделе приведено описание всех методов анализа, использовавшихся в ходе эксперимента.

Потенциометрическое титрование. Для исследования процессов, протекающих в 0.1 М водных растворах исходных реагентов при осаждении, проводили титрование на приборе рН-673М. В качестве титрантов использовали водные растворы аммиака с концентрациями 0.2–5 М. Собирали ячейку без переноса (XIX), состоящую из стеклянного (измерительного) и хлорсеребряного электродов (см.: рис.16):

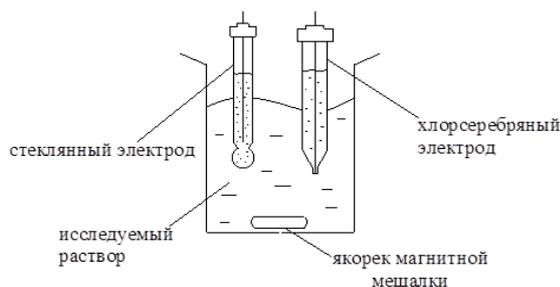


Рис. 16. Схема электрохимической системы для потенциометрического титрования

Прекурсоры и керамику, полученные в ходе эксперимента, комплексно исследовали, используя следующие методы:

I. Синхронный термический анализ (СТА). Данный метод анализа, включающий дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ), проводили на синхронном термоанализаторе STA 409 C/4/G Jupiter, NETZSCH. СТА позволяет одновременно определять температуры, тепловые эффекты и типы фазовых переходов. В калориметре исследуемый образец и образец сравнения нагревают в соответствии с задаваемой программой $\delta T/\delta t$ (линейно, от 40 до 1140°C со скоростью сканирования 10°C/мин) в атмосфере N_2 . В качестве образца сравнения использовали стандарт NETZSCH $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), в котором в исследуемом диапазоне температур не происходит никаких фазовых переходов. Изменение мощности нагрева P , нормированное по массе образца (милливатт/миллиграмм), позволяет линейно

изменять температуру в исследуемом образце, несмотря на протекающие в нем фазовые переходы. Оно же служит сигналом в методе ДСК: экзотермический процесс ($\Delta H < 0$) сопровождается уменьшением мощности электрического тока ($\Delta P < 0$), а эндотермический ($\Delta H > 0$) – увеличением ($\Delta P > 0$). По полученным данным строится кривая ДСК (зависимость теплового потока $\delta H / \delta T$ от T), площади пиков которой пропорциональны тепловым эффектам ΔH (см.: ур. 12):

$$S_{\text{пика}} = K \cdot \Delta H, \text{ где } K - \text{ скорость сканирования } ^\circ\text{C}/\text{с}. \quad (12)$$

Погрешность определения ΔH термическими методами анализа для 1–2 измерений составляет 10 % [49].

II. Рентгенофазовый анализ (РФА). РФА проводился для установления фазового состава и степени кристалличности образцов на дифрактометрах XRD-600 Shimadzu и Bruker «D2 Phaser» с использованием Cu-K α излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) и при комнатной температуре. Для проведения съемки дифрактограмм образцы измельчали и запрессовывали в кюветы. Съемку дифрактограмм проводили в интервале углов $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ со скоростью 2 $^\circ/\text{мин}$. Из полученных графиков I (интенсивности рассеянного излучения, усл. ед.) от 2θ проводили идентификацию кристаллических фаз по базе данных картотеки PDF (powder diffraction file). Для определения полуколичественного фазового состава (в масс. %) использовали метод Ритвельда. Метод Ритвельда – итерационная процедура минимизации отклонений между рассчитанной из стандартов PDF и экспериментальной дифрактограммами. Погрешность полуколичественного анализа РФА составляет 3–5%.

III. Лазерная седиментография (PSD-анализ, англ. – particle size distribution analysis). Этот метод анализа проводили на приборе Horiba, LA-950 для получения распределения агломератов по «числу частиц». Определенное количество исследуемого порошка вносили в кювету с водой лазерного седиментографа для получения оптимальных величин поглощения среды. После этого по уменьшению интенсивностей излучения красного и синего лазеров получали распределение «по числу» частиц, т.е. доли частиц определенного диаметра (q , %) от общего числа частиц. Средний диаметр агломератов ($d_{\text{ср}}$, мкм) определяли с точностью до 0.01 мкм по положению максимума на зависимости q от d . Также применяли ультразвук и проводили повторную съемку. Воздействие ультразвука позволяет судить о прочности агломератов в образцах по изменению $d_{\text{ср}}$, поскольку в некоторых случаях

распространения высокочастотных акустических волн в дисперсионной среде (воде) достаточно для частичной деагломерации дисперсной фазы (порошка).

IV. Снятие кривых адсорбции/десорбции азота (полимолекулярная адсорбция БЭТ). Удельную площадь поверхности прекурсоров (в м²/г) определяли по методу адсорбции-десорбции N₂ с использованием автоматизированной системы ASAP 2020MP (Micromeritics). Разнообразие экспериментальных данных, которые можно получить при исследовании физической адсорбции/десорбции N₂ твердым телом, удобно соотносить с типами изотерм адсорбции (см.: рис. 17). Изотермы адсорбции ZrO₂ чаще всего относятся к I и IV типам и, в случае низких температур адсорбции (-195.8 °С – температура кипения N₂), количественно описываются в соответствии с теорией многослойной адсорбции БЭТ. Следовательно, при заданных значениях p и T можно производить расчёт площади поверхности образца S_{уд} в м²/г согласно уравнению:

$$S_{уд} = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{CS}}{M} \quad (13)$$

В данном уравнении W_m – вес адсорбированного газа, который покрывает всю поверхность в виде монослоя, N – число Авогадро, M – молекулярный вес азота, A_{CS} – площадь поперечного сечения молекулы азота. Погрешность в определении удельной поверхности методом БЭТ составляет менее 1 %.

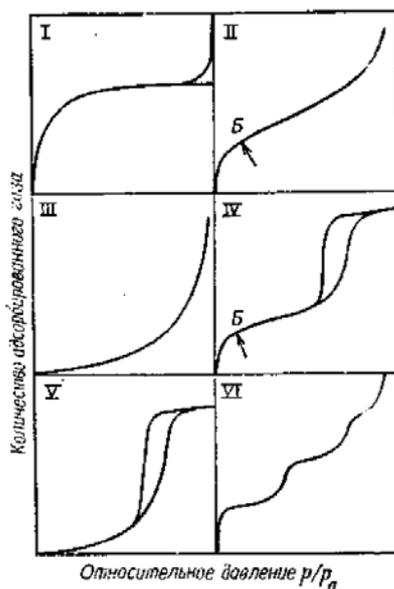


Рис. 17. Типы изотерм физической адсорбции. Цифрами обозначены изотермы: I – лэнгмюровского типа; II – типа полимолекулярного слоя; III – особого типа; IV и V – схожие с I и II соответственно, но «осложненные» капиллярной конденсацией; VI – ступенчатая [50]

V. Спектроскопия комбинационного рассеяния (спектроскопия КР, рамановская спектроскопия). Рамановскую спектроскопию была выбрана для определения фазового состава прекурсоров. Данный метод анализа проводили на спектрографе Senterra T64000 с использованием лазерного излучения ($\lambda = 532$ нм). Из полученных рамановских спектров качественно определяли фазовый состав образцов по положениям максимумов полос. В качестве калибровочных составов были выбраны тетрагональный, моноклинный и кубический стандарты ZrO_2 , а также их двухкомпонентные смеси в соотношении 50:50 масс. %.

VI. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Получение микрофотографий СЭМ проводили на микроскопе высокого разрешения Zeiss Merlin, ускоряющее напряжение 7–10 кВ. Для получения информации об элементном составе применяли метод энергодисперсионного анализа (EDX приставка Oxford Instruments INCAx-act).

VII. Измерение плотности. Плотность керамических образцов определяли с точностью до 0.01 г/см³ методом гидростатического взвешивания в гексане (Вектон, «ХЧ», ТУ 2631-003-0580799) на аналитических весах RADWAG WAS 220/X с приставкой для определения плотности твёрдых тел и жидкостей.

VIII. Измерение микротвёрдости. Керамику испытывали на микротвердомере Shimadzu HNV-G21DT по методу Виккерса, суть которого заключается в индентировании алмазной призмой с нагрузкой индентора $P = 294.2$ Н (30 кгс) и измерении площади получаемого отиска S , из отношения которых P/S затем рассчитывается микротвердость по Виккерсу HV0.3. Погрешность данного метода сильно зависит от свойств конкретного образца и приводится для каждого измерения. Усреднение микротвердости проводили по 10 измерениям.

Исследования методами СТА, РФА, СЭМ, БЭТ и рамановской спектроскопии были проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение керамик на основе диоксида циркония с улучшенными физико-химическими свойствами возможно при подборе оптимальных условий синтеза порошков прекурсоров, а также параметров спекания. В свою очередь, это требует получения информации о фазовых превращениях, эволюции структуры, дисперсности и фазового состава в рассматриваемой системе в зависимости от условий синтеза и температуры. В связи с вышесказанным, в настоящей работе получены четыре серии образцов. Исследования серий образцов I–III позволяют проследить изменения структуры, дисперсности и фазового состава в прекурсорах на основе недопированного и стабилизированного диоксида циркония в зависимости от природы исходных солей, концентрации осадителя, ионной силы раствора (добавка минерализатора) области температур 20–1100 °С. Серия IV посвящена спеканию керамики из чистого диоксида циркония, полученного на основании методики, определенной из данных серий I–III и коммерческого порошка Tosoh, методом SPS при различной температуре и исследованию физико-химических свойств полученных керамик. Рассмотрим полученные данные подробнее.

3.1. Исследование последовательности фазовых равновесий в прекурсорах на основе ZrO_2 , полученных золь-гель синтезом, – серия I

Поскольку фазовый состав прекурсоров во многом определяется предысторией системы, сначала были исследованы процессы осаждения в 0,1 М водных растворах $ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$, $Y(NO_3)_3$, а также состава $92ZrO(NO_3)_2-8Y(NO_3)_3$ (мол. %). На рисунке 18 представлены кривые потенциометрического титрования 1 М раствором аммиака.

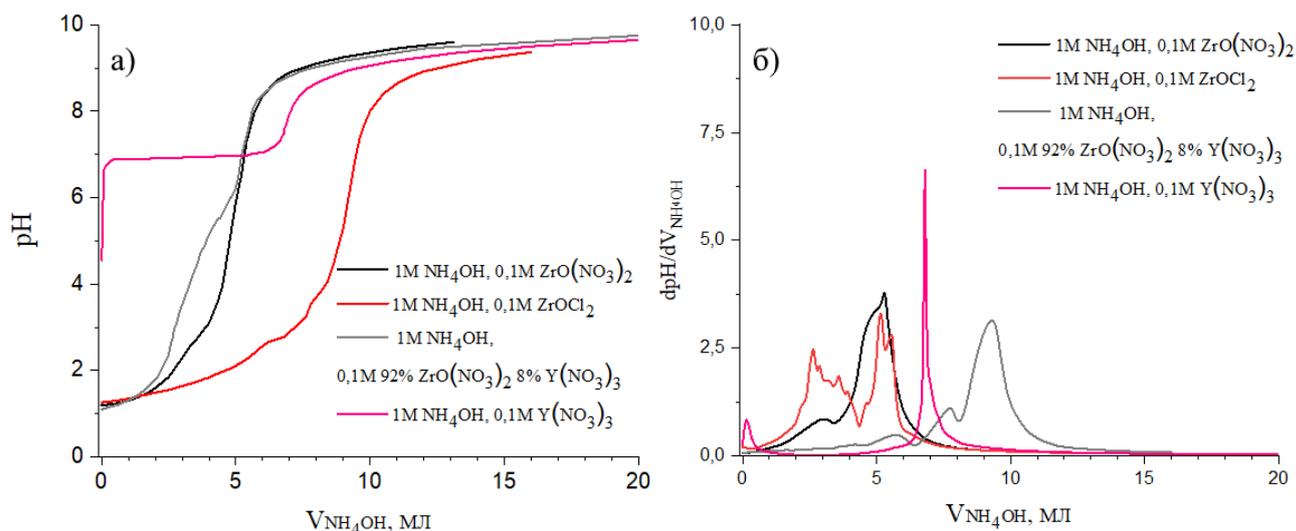
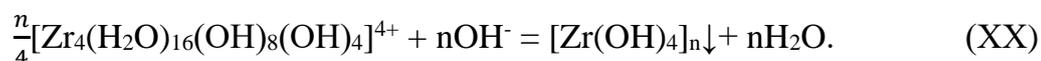


Рис. 18. Кривые (а) потенциметрического титрования 0,1 М водных растворов различных солей и (б) первой производной $dpH/dV_{\text{титранта}}$

Изначально растворы солей цирконии имеют сильноокислую среду ($pH \sim 1$), что связано с гидролизом ионов ZrO^{2+} до ионов основного цирконии $ZrO(OH)^+$. Однако для растворов $ZrOCl_2$ и $ZrO(NO_3)_2$ процессы гидролиза протекают неодинаково. В случае растворения $ZrO(NO_3)_2 \cdot 5.5H_2O$ процесс гидролиза ZrO^{2+} до $ZrO(OH)^+$ протекает в одну стадию соответственно реакции (VI).

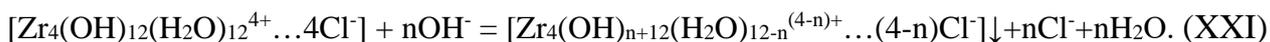
При добавлении 1 М раствора аммиака образовавшаяся в результате гидролиза кислота нейтрализуется, pH раствора изменяется. В процессе нейтрализации протекает гидролиз по второй ступени, сопровождающийся сначала опалесценцией, а затем при $pH \sim 2$ – осаждением. Этой же стадии гидролиза соответствует наличие перегиба на кривой титрования при $pH \sim 2-3$ (см.: рис. 18 – черная кривая). Реакцию можно записать следующим образом:



Ступенчатому гидролизу $ZrOCl_2$ мешает влияние ионов Cl^- . Когда $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяется в воде, то сразу же имеет место опалесценция, процессы гидролиза и осаждения протекают одновременно. Гидролиз ZrO^{2+} до $ZrO(OH)^+$ запишется в соответствии с реакцией (VIII) [37].

В процессе нейтрализации раствора 1 М аммиаком дальнейший гидролиз проходит через несколько промежуточных стадий, которым соответствует несколько перегибов на кривой титрования при pH от 2 до 4 (см.: рис. 18 – красная кривая). Эти

стадии можно записать общим уравнением реакции (XXI), где $n=1, 2, 3$, или $n=4$, если гидролиз прошел до конца:



Что касается точек эквивалентности, их различное положение означает разное содержание Zr^{4+} в исходных реактивах. Так, из полученных данных была определена концентрация Zr^{4+} в исходных растворах солей. Так в растворе, приготовленном из $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, она составляет ~ 0.1 моль/л, а в растворе, приготовленном из $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, концентрация меньше – ~ 0.07 моль/л. Из чего можно заключить, что для растворов $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ осаждение протекает быстрее в отличие от растворов ZrOCl_2 .

Раствор $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ имеет слабокислую среду ($\text{pH} \sim 5$), что связано с незначительным гидролизом ионов Y^{3+} до ионов основного иттрия $\text{Y}(\text{OH})^{2+}$. При добавлении 1 М раствора аммиака начинается гидролиз ионов иттрия до $\text{Y}(\text{OH})_3$, сопровождающийся помутнением раствора. Данному процессу соответствует широкое плато на кривой титрования при $\text{pH} \sim 7$ (см.: рис. 18 – розовая кривая). Кривая титрования раствора, приготовленного из смеси 96% $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 4% $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ (мол. %), является суперпозицией кривых титрования растворов отдельных веществ (см.: рис. 18 – серая кривая). На основе полученных данных потенциометрии, можно видеть, что во всех вышерассмотренных случаях кроме раствора $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ для исключения влияния процессов гидролиза на осаждение $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в растворах необходимо вести обратное соосаждение солей (добавление солей в избыток осадителя).

С применением метода золь-гель синтеза в варианте обратного соосаждения были получены образцы I- NO_3 -20, I-Cl-20, I-4Y-20 и I-8Y-20 (см.: табл. 5), которые исследовали методом СТА для установления температур и тепловых эффектов фазовых переходов (см.: рис. 19).

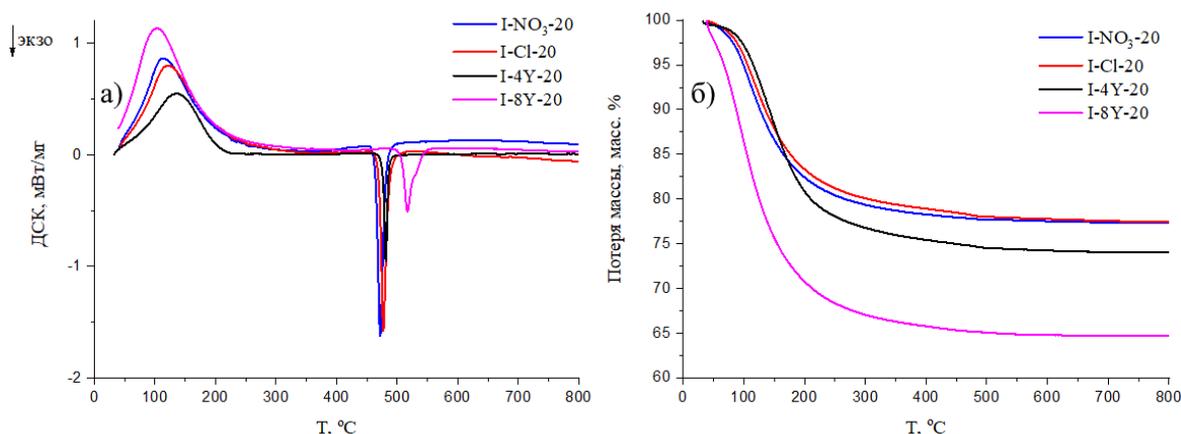


Рис. 19. Кривые (а) ДСК и (б) ТГ образцов после синтеза из серии I

Ход кривых ДСК всех образцов на рисунке 19, в целом, схож. Для каждого из них наблюдается эндотермический эффект в области 30–400 °С с максимумом при $T \approx 110\text{--}120$ °С, что соответствует процессу дегидратации (см.: табл. 6). Однако кроме несвязанной воды в прекурсорах на основе ZrO_2 присутствует и структурная (в виде ОН-групп) вода. Согласно [2, 37], ее потери начинаются после ~ 140 °С в результате следующей реакции:



По всей видимости, процессы удаления как несвязанной, так и структурной воды протекают медленно и одновременно, на что указывает растянутый максимум дегидратации, которая сопровождается значительной потерей массы образцами согласно данным ТГ (см.: рис. 19). Поскольку энтальпия дегидратации (кДж/моль) близка к энтальпии испарения воды ($\Delta H^\circ_{\text{испарения воды}} = 44$ кДж/моль), можно заключить, что изменение массы в области 30–400 °С полностью приходится на потерю воды. Потери массы образцами в области до 400 °С представлены в таблице 6. Также исходя из предположения, что вся вода в прекурсорах содержится в виде $Zr(OH)_4$ и $Y(OH)_3$, были рассчитаны теоретические потери структурно-связанной воды в этой области, которые составили: для чистого ZrO_2 22.08 масс. %, для $96ZrO_2\text{--}4Y_2O_3$ (мол.%) 21.87 масс. %, для $92ZrO_2\text{--}8Y_2O_3$ (мол.%) – 34.25 масс. %. Из таблицы 6 видно, что в случае образца I-NO₃-20 состав прекурсора близок к $Zr(OH)_4$. Напротив, в образце I-Cl-20 содержится меньше воды, что находится в согласии с данными потенциометрического титрования (см.: рис. 18).

Таблица 6

Данные о температурах и тепловых эффектах фазовых переходов в образцах из серии I (по данным ДСК), а также потери воды (по данным ТГ)

Образец	T (дегидратации), °С	Энтальпия дегидратации, кДж/моль	T (кристаллизации), °С	Энтальпия кристаллизации, кДж/моль	ТГ, масс. % в области до 400 °С
I-NO ₃ -20	113±1	50±5	472±1	-14±1	22.1%
I-Cl-20	119±1	60±6	480±1	-13±1	20.8%
I-4Y-20	138±1	60±6	483±1	-15±2	24.6%
I-8Y-20	106±1	60±6	517±1	-8±1	35.1%

Экзотермический эффект в области $\sim 470\text{--}520$ °С отвечает фазовому переходу «аморфная → кристаллическая фаза». Из таблицы 6 видно, что температура кристаллизации ZrO_2 практически не зависит от природы соли циркониила, значения

энтальпии кристаллизации образцов I-NO₃-20 и I-Cl-20 одинаковы в пределах погрешности. Следует добавить, что они также схожи со значением энтальпии кристаллизации образца I-4Y-20. Это означает, что скорее всего при данном фазовом переходе образуется одна и та же кристаллическая модификация ZrO₂. Также следует отметить, что для состава 92ZrO₂-8Y₂O₃ (мол.%) пик кристаллизации шире и имеет «плечо», что может свидетельствовать о наличии в образце агломератов разного размера. Интервалы кристаллизации образцов чистого ZrO₂ довольно узкие, что, по всей видимости, связано с узким распределением агломератов «по размеру» в порошках. Действительно из рисунка 20 видно, что распределение агломератов по размерам в образцах чистого ZrO₂ близко к гауссову и является довольно узким.

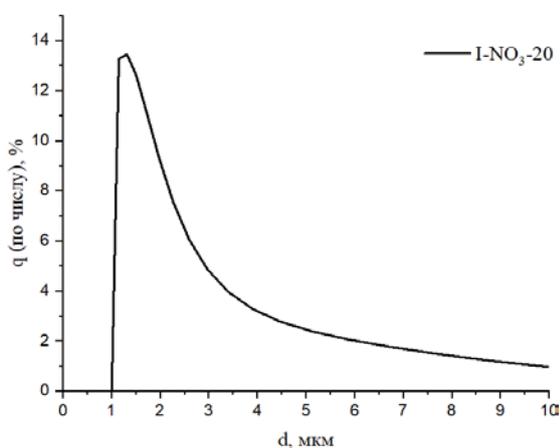


Рис. 20. Распределение агломератов «по числу» в прекурсоре I-NO₃-20

Далее образцы из серии I прокалили при температурах, выше температуры кристаллизации, чтобы оценить их фазовый фаз, и достигнуто ли системой состояние равновесия. Исследование последовательности фазовых равновесий проводили методом РФА в диапазоне температур прокаливания 650–1100 °С. На рисунках 21 а и 21 б для примера представлены дифрактограммы прекурсоров ZrO₂, прокаленных при различной температуре, а в таблице 7 – данные фазовых соотношений в образцах по сравнению с данными фазовой диаграммы, полученные с применением метода обработки по Ритвельду.

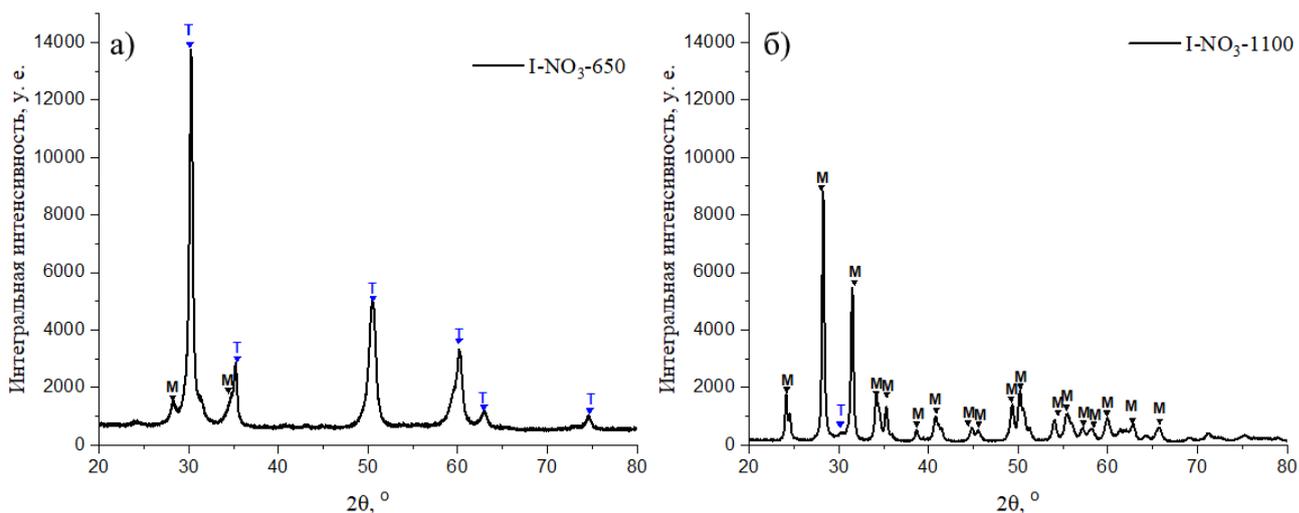


Рис. 21. Дифрактограммы (а) образца I-NO₃-650 и (б) образца I-NO₃-1100.

Согласно диаграмме состояния (см.: рис. 8), равновесной при этой температуре является моноклинная фаза, однако анализ состава показал, что образец I-NO₃-650 содержит лишь незначительное ее количество и практически полностью состоит из тетрагональной фазы (по данным метода Ритвельда). Сравнение фазового состава с диаграммой состояния (см.: рис. 8) показывает, что полученная фаза метастабильна. То же относится и к образцу I-Sl-650. Для образца I-4Y-650 был получен тетрагональный твердый раствор. Это означает, что в прекурсорах на основе ZrO₂ наблюдается фазовый переход «аморфная фаза → метастабильная кристаллическая фаза», что характерно для термоэволюции порошков, полученных жидкофазными методами синтеза. По наличию уширенных пиков на дифрактограмме можно судить о том, что при 650 °С процесс кристаллизации незавершен и в образце содержится значительная доля аморфной фазы.

Данные РФА прекурсоров на основе ZrO_2

* Тетрагональная модификация. ** Моноклинная модификация.
 *** Тетрагональный твердый раствор. **** Кубический твердый раствор.

Образец	Т прокаливания, °С	Фазовый состав	Соотношение фаз, масс. %	Фазовый состав согласно фазовой диаграмме [22]
I-NO ₃ -650	650	T ^(*) :M ^(**)	94:6	M
I-NO ₃ -800	800	T:M	23:77	M
I-NO ₃ -1000	1000	T:M	8:92	M
I-NO ₃ -1100	1100	T:M	5:95	M
I-Cl-650	650	T:M	88:12	M
I-Cl-800	800	T:M	55:45	M
I-Cl-1000	1 000	T:M	11:89	M
I-Cl-1100	1100	T:M	9:91	M
I-4Y-650	650	t	100	t:M
I-4Y-800	800	t	100	t
I-4Y-1000	1000	t	100	t
I-4Y-1100	1100	t ^(***)	100	t
I-8Y-800	800	c ^(****)	100	c

При повышении температуры фазовый состав образцов чистого ZrO_2 приближается к равновесному, увеличивается содержание моноклинной фазы (см.: рис. 21 б). Пики на дифрактограмме достаточно узкие, что свидетельствует о высоком содержании кристаллической фазы в образце при 1100 °С. Фазовый состав образцов допированного иттрием ZrO_2 согласуется с данными фазовой диаграммы системы $Y_2O_3-ZrO_2$ (см.: рис. 8).

Как видно на рисунке 22, дифрактограммы кубического и тетрагонального твердых растворов идентичны. Поскольку методом РФА невозможно различить тетрагональную и кубическую модификации, для подтверждения формирования именно тетрагональной, а не кубической фазы в образцах недопированного диоксида циркония были получены рамановские спектры образцов ZrO_2 . Для этого использовали метод калибровочных составов [34] (см.: рис. 23). В качестве стандартов были выбраны моноклинный ZrO_2 (образец I-NO₃-1100), тетрагональный и кубический твердые растворы (образцы I-4Y-800 и I-8Y-800 соответственно) и их смеси 50:50 масс. %.

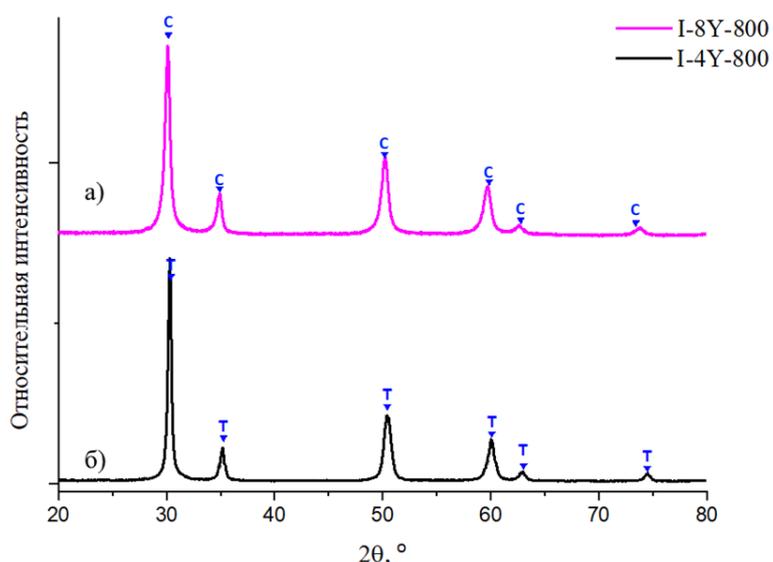


Рис. 22. Дифрактограммы (а) образца I-8Y-800 и (б) образца I-4Y-800. Образцы I-4Y-650, I-4Y-1000–I-4Y-1100 дали аналогичную дифракционную картину

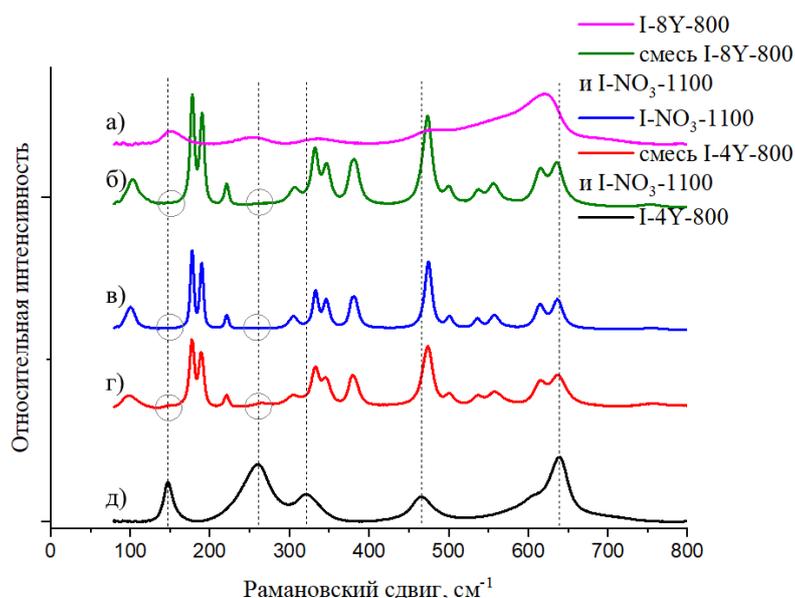


Рис. 23. Спектры комбинационного рассеяния (КР) стандартов ZrO_2 . Фазовый состав образцов: а) кубическая модификация; б) смесь кубической и моноклинной модификаций; в) моноклинная модификация; г) смесь тетрагональной и моноклинной модификаций; д) тетрагональный ZrO_2

По идентичности спектров КР 24 г и 23 д, а также по наличию пиков на спектрах КР 24 б, 24 в и 23 г, соответствующих частотам 263 и 148 cm^{-1} , можно утверждать о наличии в образцах чистого ZrO_2 из серии I тетрагональной модификации, а не кубической. Детальное рассмотрение спектров КР 24 г и 23 д (см.: рис. 25) позволяет отметить небольшое смещение положений полос в спектре (рамановских сдвигов) при

переходе от тетрагонального ZrO_2 к тетрагональному твердому раствору на его основе. Это связано с тем, что в отличие от чистого ZrO_2 , где колеблются только связи $Zr-O-Zr$, в ZrO_2 , допированном Y_2O_3 , происходит изменение частот фундаментальных колебаний из-за возникновения связей $Zr-O-Y$.

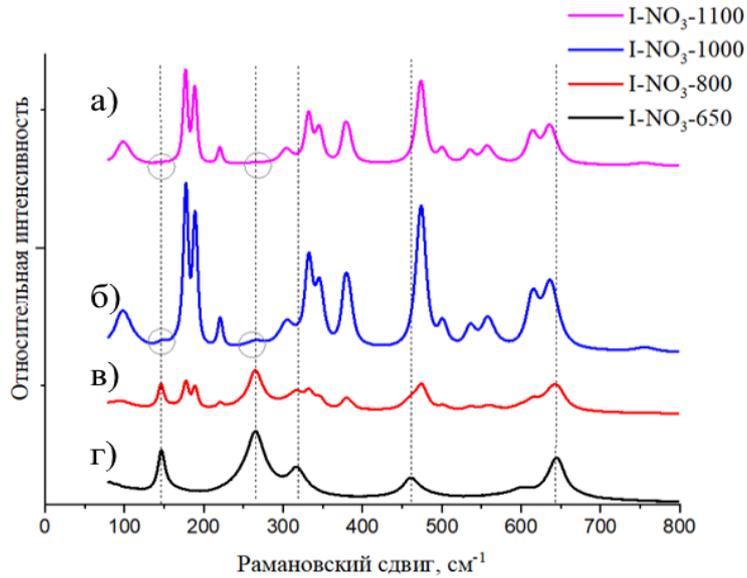


Рис. 24. Спектры комбинационного рассеяния (КР) прекурсоров I-NO₃-650–I-NO₃-1100. Для образцов I-Cl-650–I-Cl-1100 были получены аналогичные спектры

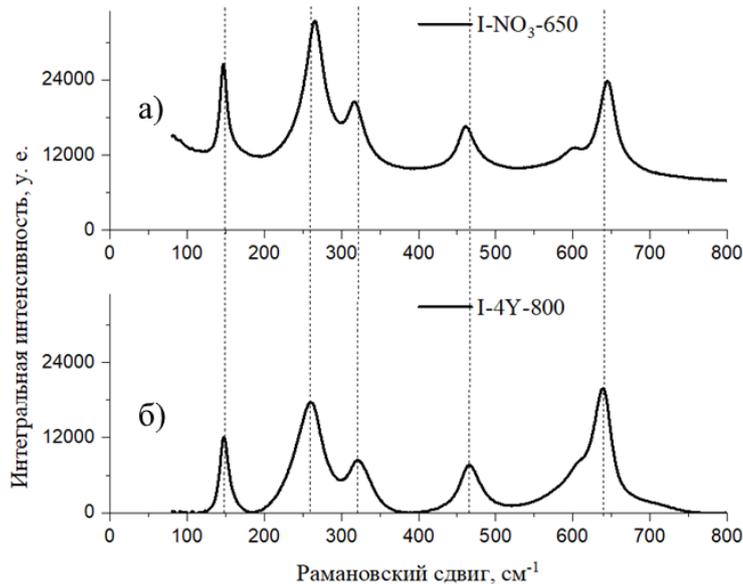


Рис. 25. Спектры комбинационного рассеяния (КР) (а) тетрагонального ZrO_2 и (б) тетрагонального твердого раствора на основе ZrO_2

По данным таблицы 7 построены кривые зависимости содержания моноклинной модификации в масс. % от температуры прокаливания (см.: рис. 26). Для чистого ZrO_2 ход кривых накопления моноклинной модификации сначала достаточно резко

возрастает, а затем плавно подходит к плато, соответствующему $T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и около ~ 95 масс. % моноклинного ZrO_2 (фазовый состав, близкий к равновесному). Фазовый состав образцов допированного иттрием ZrO_2 не изменяется при повышении температуры, моноклинная модификация в них отсутствует.

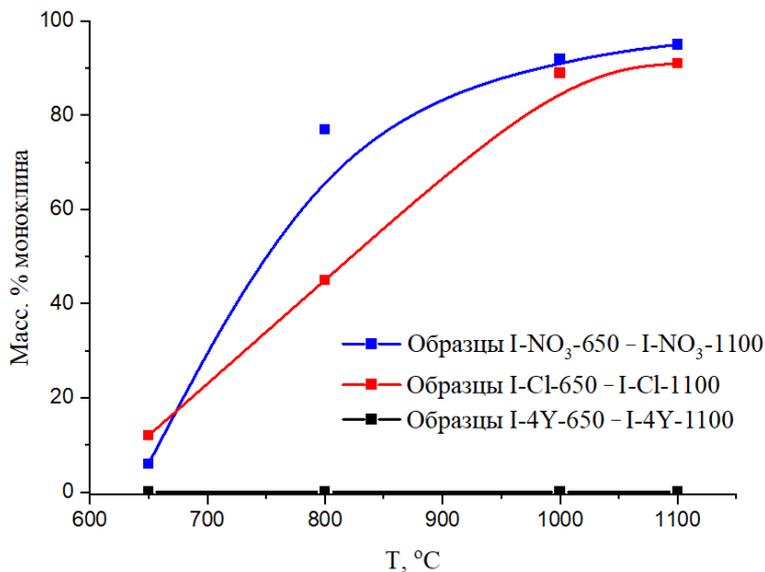


Рис. 26. Изменение фазового состава в прекурсорах на основе ZrO_2 с ростом температуры прокаливания

Получение метастабильной тетрагональной фазы в чистом ZrO_2 , по всей видимости, связано с высокой дисперсностью прекурсоров. Для подтверждения данной гипотезы образцы исследовали методом лазерной седиментографии (см.: рис. 20). Распределения агломератов «по числу» частиц получились достаточно узкие, что обуславливает узкие интервалы кристаллизации на кривых ДСК (см.: рис. 19). Для оценки дисперсности были вычислены средние размеры агломератов, которые представлены в виде зависимости среднего размера агломератов от температуры прокаливания для образцов из серии I (см. рис. 27).

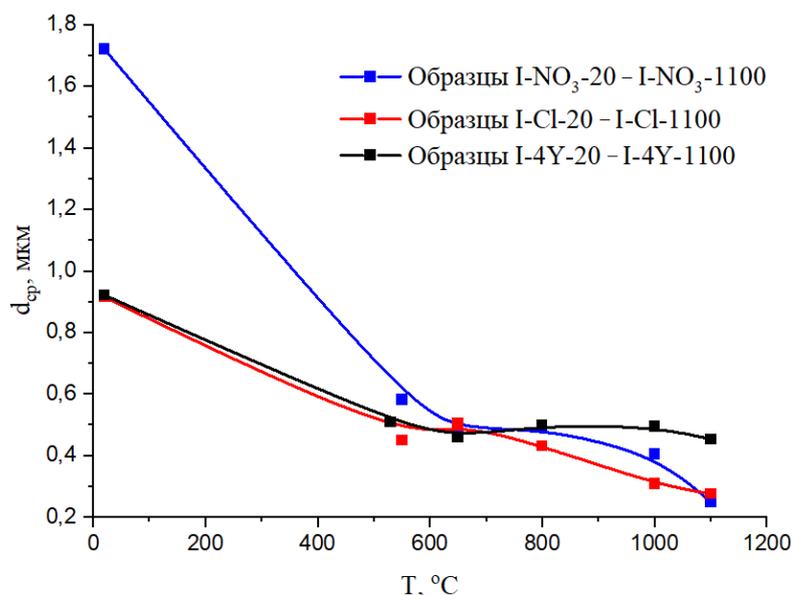


Рис. 27. Изменение среднего размера агломератов в прекурсорах на основе ZrO_2 с ростом температуры прокалывания

На рисунке 27 явно отображается увеличение дисперсности системы с ростом температуры с 20 до 550 °C. Это позволяет предположить, что образование метастабильной тетрагональной фазы в ZrO_2 , действительно имеет место вследствие высокой дисперсности прекурсоров. Исходя из сравнения данных СТА, РФА и распределения агломератов по размеру, такое уменьшение определяется процессами дегидратации, кристаллизации и конкурентного фазообразования в порошках.

Выше 550 °C в образцах чистого ZrO_2 имеют место два процесса: фазовый переход «аморфная → кристаллическая фаза», приводящий к появлению метастабильной тетрагональной модификации и её превращение в менее плотную моноклинную фазу, что и приводит к уменьшению размера частиц. Для образцов состава $4Y_2O_3-96ZrO_2$ размер агломератов после 550 °C меняется незначительно, что, по всей видимости, связано с неизменностью фазового состава в этом интервале температур.

3.2. Исследование влияния концентрации осадителя на фазообразование и агломерацию в прекурсорах на основе ZrO_2 – серия II

На рисунке 25 представлены кривые потенциометрического титрования 0,1 М раствора $ZrO(NO_3)_2$ растворами аммиака с концентрациями 0,2, 0,5, 1, 3 и 5 М. Титрование 0,2 и 0,5 М концентрациями аммиака характеризуется протяженной областью гидролиза ионов основного циркония $ZrO(OH)^+$ (см.: рис. 25 и ур. (XX)).

Доминирование процессов гидролиза над процессами осаждения (см.: ур. (X)) является неблагоприятным фактором, поскольку препятствует формированию пространственной сетки $[\text{Zr}(\text{OH})_4]_n$. В случае титрования более концентрированным раствором аммиака (1, 3 и 5 М) крутизна кривых увеличивается, и сужается область гидролиза с pH 1.5–4.5 до pH 1.5–3 (см.: рис. 28 а). Как можно видеть из рисунка 28 б, точка эквивалентности, соответствующая началу осаждения, значительно сдвигается с 29 мл для случая титрования 0.2 М осадителем до ~1 мл для 5 М осадителя. Из полученных данных можно сделать вывод, что при титровании осадителем с концентрацией более 1 М процессы осаждения преобладают над гидролизом.

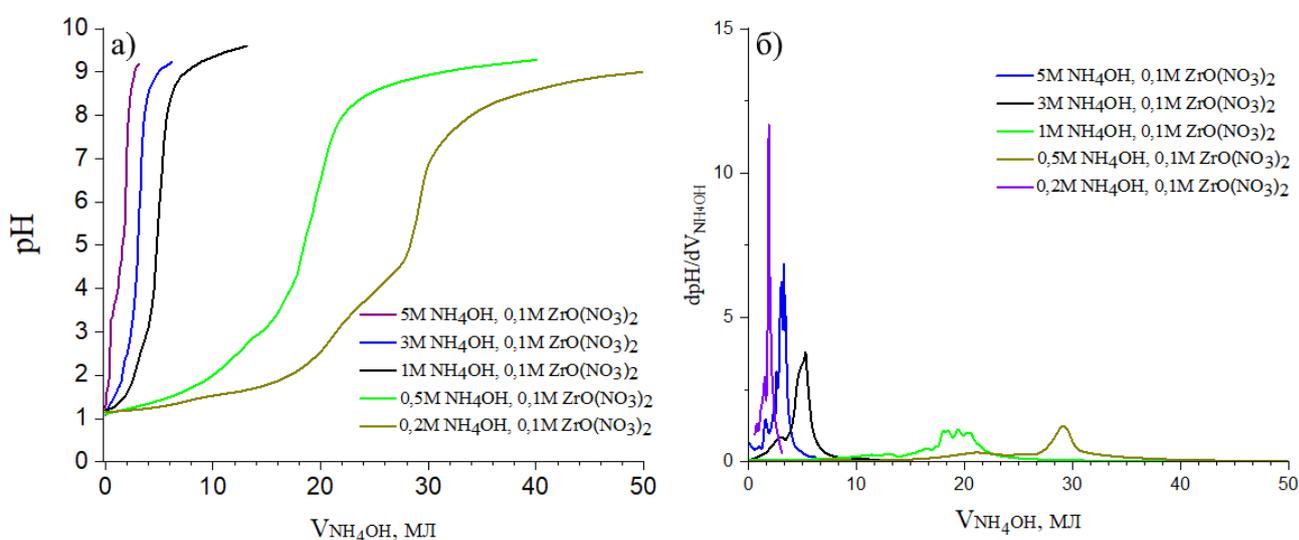


Рис. 28. Кривые (а) потенциметрического титрования 0,1 М водного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ растворами аммиака различной концентрации и (б) первой производной $d\text{pH}/dV_{\text{титранта}}$

В случае высоких концентраций осадителя (более 1 М) процесс осаждения начинается уже при $\text{pH}=1.4$ и протекает быстрее. В результате образуются устойчивые полимерные структуры $[\text{Zr}(\text{OH})_4]_n$. При этом можно ожидать роста степени агломерации, что влияет на сдвиг температуры фазового перехода «аморфная → кристаллическая фаза». Получение геля синтезом в варианте обратного соосаждения раствором аммиака с концентрацией 1 М позволяет сбалансировать эти два фактора, поскольку небольшое количество 0,1 М раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ равномерно распределяется в большом количестве осадителя, и избыток реагентов отсутствует.

Из данных ДСК и ТГ образцов, представленных на рисунке 29, видно, что температура кристаллизации смещается в низкотемпературную область с

уменьшением концентрации аммиака. Как видно из таблицы 8, разница в температурах кристаллизации образцов с низкой концентрацией осадителя (0.2 и 0.5 М) значительна: ~80 и ~20 °С соответственно, а образцов с высокой концентрацией осадителя (1–5 М) – практически отсутствует. Также концентрация осадителя влияет на полноту кристаллизации при фазовом переходе «аморфная → кристаллическая фаза». Энтальпия кристаллизации образца П-5-20 не совпадает со случаем кристаллизации тетрагональной фазы (см.: табл. 6 и 8).

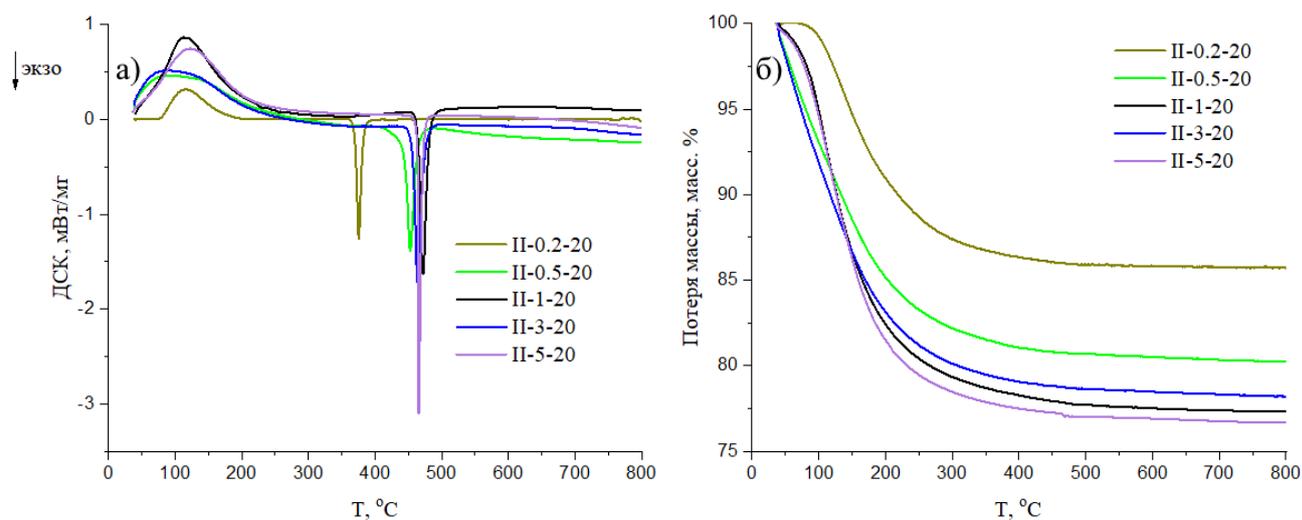


Рис. 29. Кривые (а) ДСК и (б) ТГ образцов после синтеза из серии II

Таблица 8

Данные о температурах и тепловых эффектах фазовых переходов в образцах из серии II по данным ДСК, а также потери воды по данным ТГ

Образец	T (дегидратации), °С	Энтальпия дегидратации, кДж/моль	T (кристаллизации), °С	Энтальпия кристаллизации, кДж/моль	ТГ, масс. % в области до 400 °С
П-0.2-20	127±1	20±2	375±1	-14±1	13.7%
П-0.5-20	107±1	30±3	452±1	-17±2	19.0%
П-1-20	113±1	50±5	472±1	-14±1	22.1%
П-3-20	107±1	30±3	464±1	-17±2	20.9%
П-5-20	125±1	50±5	463±1	-11±1	22.5%

На рисунке 29 наглядно продемонстрировано изменение температуры кристаллизации в прекурсорах на основе диоксида циркония при уменьшении

концентрации аммиака. Наблюдаемый нелинейный рост температуры кристаллизации при увеличении концентрации осадителя может быть связан с увеличением среднего размера агломератов в порошках при синтезе в разбавленных растворах осадителя. Поэтому образцы были исследованы с помощью метода лазерной седиментографии (см.: рис. 30). Из полученных данных были рассчитаны средние размеры агломератов. На рисунке 31 представлены зависимости концентрации осадителя и температуры кристаллизации диоксида циркония от среднего размера агломератов в прекурсорах.

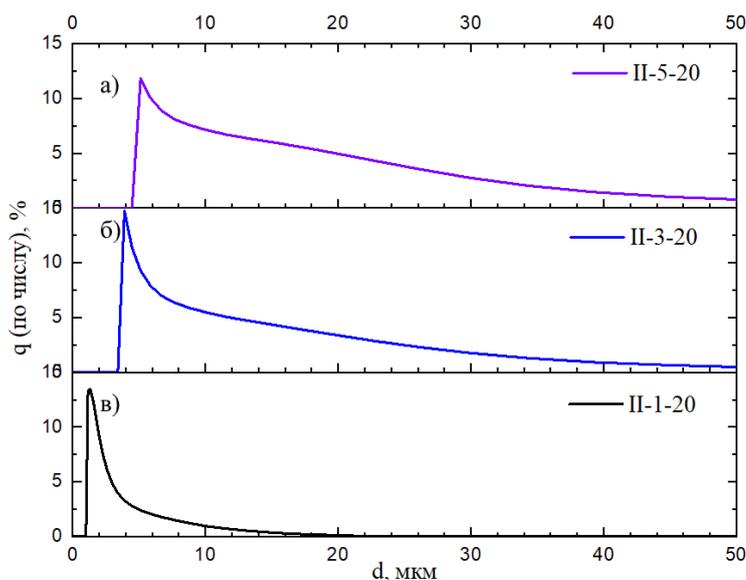


Рис. 30. Распределения агломератов «по числу» в прекурсорах (а) П-1-20, (б) П-3-20 и (в) П-5-20

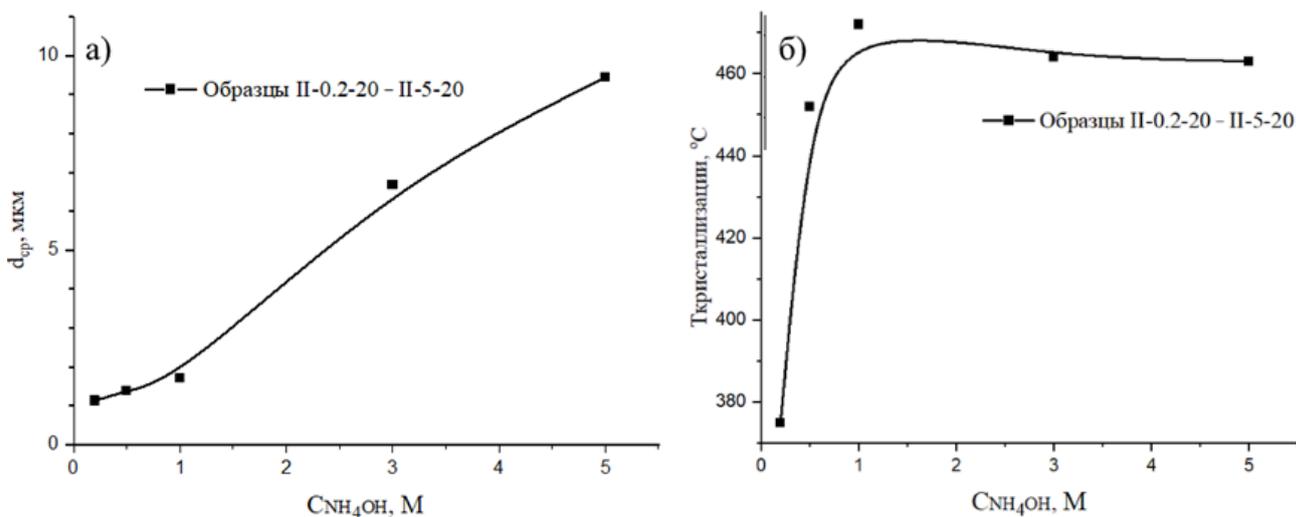


Рис. 31. Изменение (а) температуры кристаллизации и (б) среднего размера агломератов в прекурсорах на основе ZrO_2 с ростом концентрации осадителя

Проследим изменение температуры кристаллизации в образцах с уменьшением среднего размера агломератов. Как видно из рисунка 32 с уменьшением d_{cp} с 9.44 мкм до 1.72 мкм температура кристаллизации меняется незначительно. Однако, начиная со среднего размера агломератов ~ 1.2 мкм и ниже, она резко уменьшается. Поэтому можно сделать вывод о существовании критического размера частиц ~ 1.2 мкм, ниже которого проявляется эффект дисперсности.

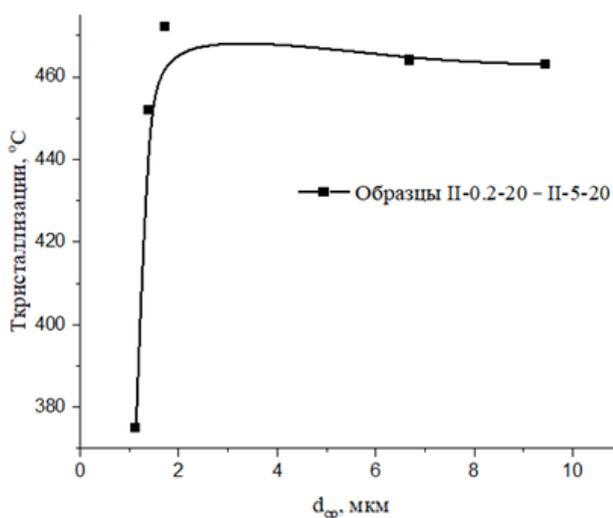


Рис. 32. Зависимость температуры кристаллизации от среднего размера агломератов в прекурсорах чистого ZrO_2

Поскольку прекурсоры ZrO_2 , синтезированные с использованием осадителя разной концентрации могут различаться по своей структуре и пористости, они были исследованы методом адсорбции/десорбции азота. Из рисунка 33 а видно, что кривые адсорбции/десорбции азота для всех образцов соответствуют изотерме адсорбции IV типа, что свидетельствует о губчатой структуре порошков после синтеза. Такой тип изотерм характерен для порошков на основе гидратированного ZrO_2 , в целом [48]. С ростом концентрации осадителя в области относительных давлений 0.4–0.6 площадь петли гистерезиса несколько увеличивается. Также с увеличением концентрации осадителя возрастает и доля пор с диаметрами $\sim 5-7$ нм, а доля пор с диаметрами 2–3 нм уменьшается. Это позволяет судить о менее плотной упаковке частиц и находится в согласии с возрастанием степени агломерации.

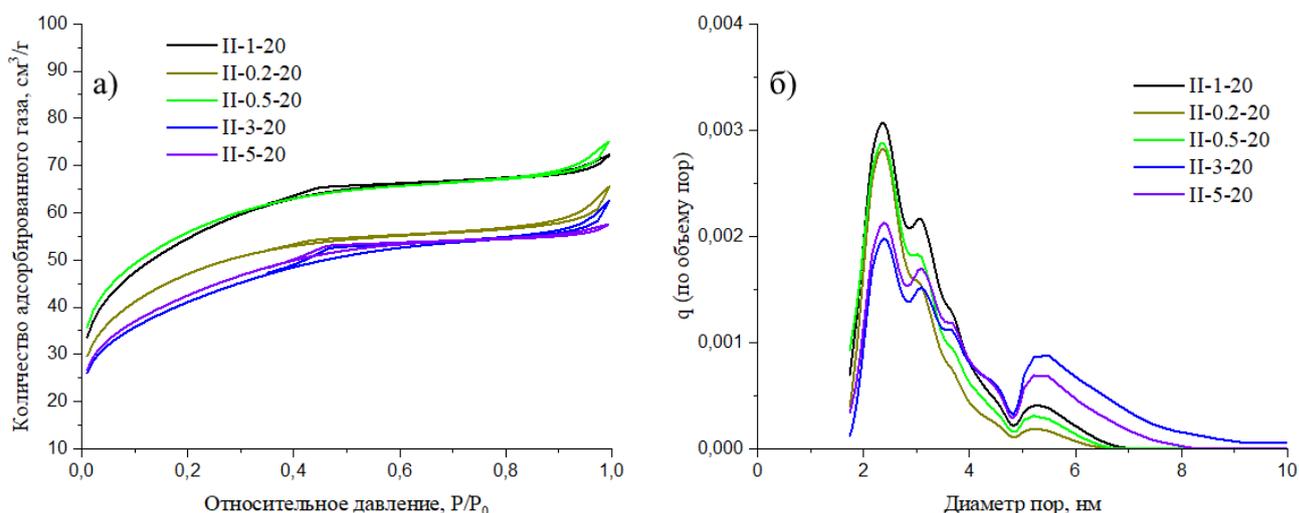


Рис. 33. Кривые (а) адсорбции/десорбции азота и (б) распределения по объему пор образцов после синтеза из серии II

Анализируя данные СТА, лазерной седиментографии, кривых адсорбции/десорбции можно сделать вывод, что наиболее оптимальным является синтез при 1 М концентрации осадителя. По сравнению с другими образцами прекурсор II-1-20 имеет большую удельную площадь поверхности за счет довольно плотной упаковки частиц в порошке (см.: табл. 9). Также при использовании осадителя с концентрацией 1 М (вместо 0.5 и 0.2 М) значительно сокращается продолжительность синтеза и упрощается контроль рН.

Таблица 9

Данные БЭТ и лазерной седиментографии образцов после синтеза из серии II

Образец	Концентрация осадителя, М	Средний размер агломератов, мкм	Удельная площадь поверхности, м ² /г
II-0.2-20	0.2	1.13±0.01	179.9±0.1
II-0.5-20	0.5	1.38±0.01	198.9±0.1
II-1-20	1	1.72±0.01	197.4±0.1
II-3-20	3	6.69±0.01	146.8±0.1
II-5-20	5	9.44±0.01	151.8±0.1

3.3. Исследование влияния добавки минерализатора на фазообразование и агломерацию в прекурсорах на основе ZrO₂ – серия III

На рисунке 34 представлены кривые потенциметрического титрования 0,1 М раствора ZrO(NO₃)₂ 1 М раствором аммиака в отсутствие минерализатора и с

добавлением минерализатора NH_4NO_3 . Титрование показывает, что в обоих случаях гидролиз протекает согласно уравнениям VI и XX. Следовательно, даже избыток нитрат-ионов не мешает протеканию процессов гидролиза ионов $\text{ZrO}(\text{OH})^+$.

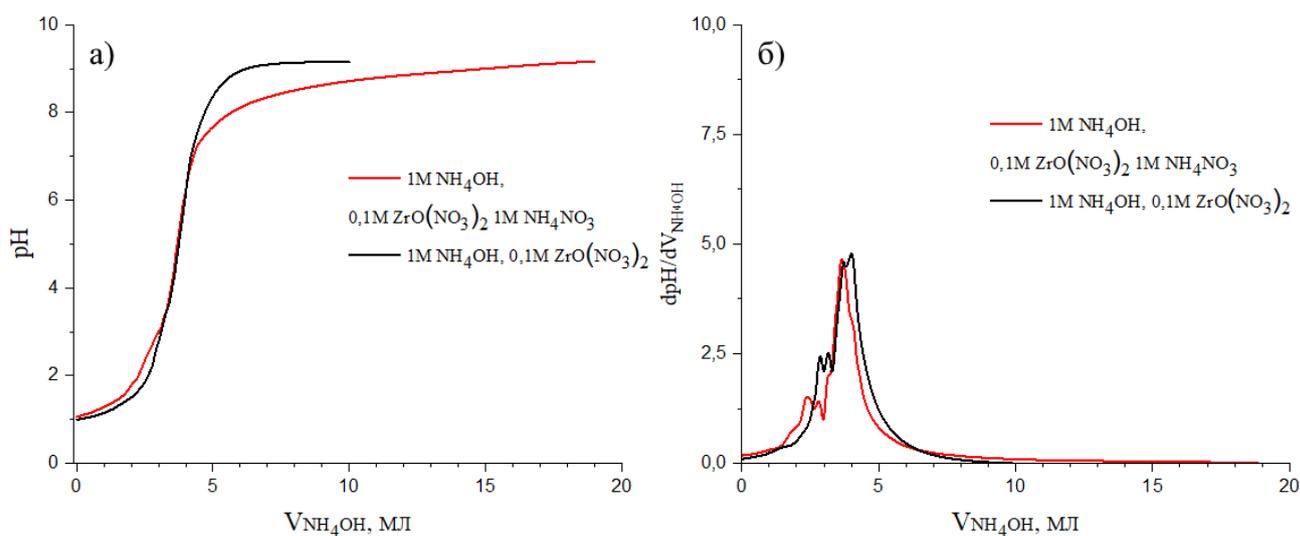


Рис. 34. Кривые потенциметрического титрования 0,1 М водного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 1 М раствором аммиака (черная кривая – в отсутствие минерализатора, красная кривая – с добавлением минерализатора)

В обоих случаях осаждение гидроксида $\text{Zr}(\text{OH})_4$ начинается уже в кислой среде, поскольку почти сразу наблюдается помутнение раствора. Тем не менее, в случае добавления NH_4NO_3 осаждение завершается раньше (до $\text{pH} \approx 8$), тогда как кривая титрования в отсутствие минерализатора выходит на плато только при pH около 9–9.5. Это связано с изменением ионной силы раствора в соответствии с уравнением 14:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i |Z_i^2| C_i, \quad (14)$$

где I – ионная сила по Льюису, i , Z_i и C_i – тип иона, его заряд и концентрация соответственно. С увеличением концентрации индифферентного электролита сжимается диффузная часть ДЭС и уменьшается толщина ионной атмосферы частиц золя, что приводит к возрастанию вероятности коагуляции. Данный коагулирующий эффект может быть полезен, поскольку в результате быстрее завершается процесс осаждения.

Из данных ДСК и ТГ образцов чистого ZrO_2 , представленных на рисунке 35 и в таблице 10, видно, что тепловой эффект, соответствующий процессу дегидратации, меняется слабо с увеличением концентрации минерализатора. Полученная зависимость коррелирует с данными потери массы прекурсорами.

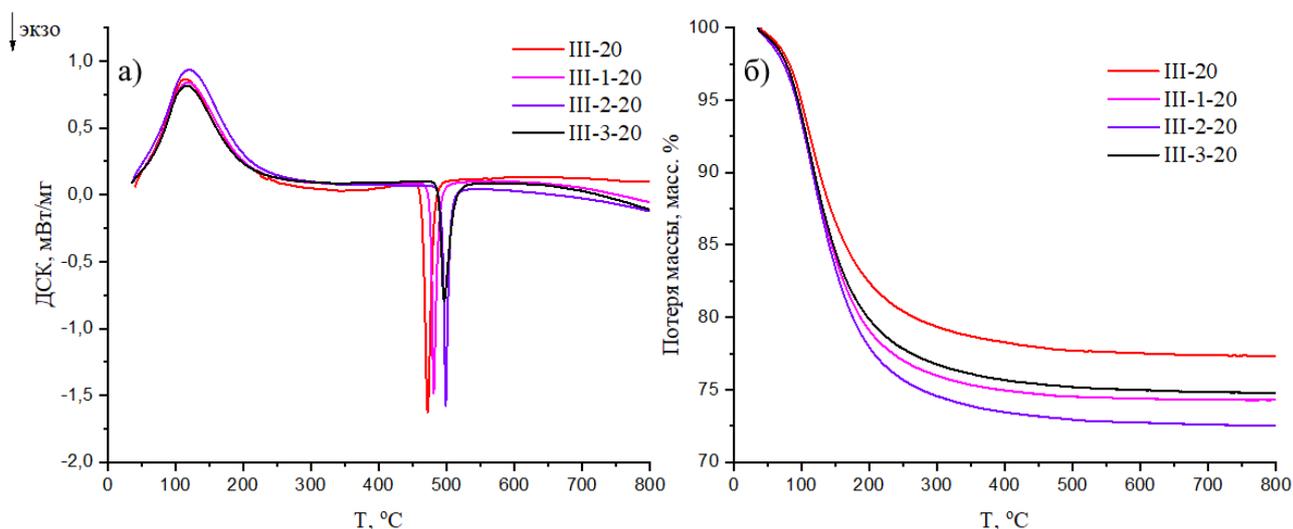


Рис. 35. Кривые (а) ДСК и (б) ТГ образцов чистого ZrO_2 после синтеза из серии III

Тем не менее из приведенных данных видно, что с ростом концентрации минерализатора увеличивается температура кристаллизации прекурсора, что, возможно, связано с возрастанием степени агломерации в образцах. Энтальпия кристаллизации же, наоборот, уменьшается, а эффекты кристаллизации становятся более размытыми, что может быть связано с более широким распределением агломератов по размеру.

Таблица 10

Данные о температурах и тепловых эффектах фазовых переходов в образцах чистого ZrO_2 из серии III по данным ДСК, а также потери воды по данным ТГ

Образец	Т (дегидратации), °С	Энтальпия дегидратации, кДж/моль	Т (кристаллизации), °С	Энтальпия кристаллизации, кДж/моль	ТГ, масс. % в области до 400 °С
III-20	113±1	50±5	472±1	14±1	22.1
III-1-20	121±1	50±5	481±1	10±1	25.1
III-2-20	121±1	60±6	499±1	10±1	26.5
III-3-20	116±1	50±5	496±1	10±1	24.3

На рисунке 36 и в таблице 11 представлены данные ДСК и ТГ образцов ZrO_2 , допированного иттрием, из которых видно, что добавление минерализатора влияет на оба фазовых перехода. Рост концентрации минерализатора приводит к снижению интенсивности пика дегидратации, что согласуется с уменьшением потерь массы.

Следовательно, в порошках допированного иттрием ZrO_2 , синтезированных с добавлением минерализатора, остается меньше воды.

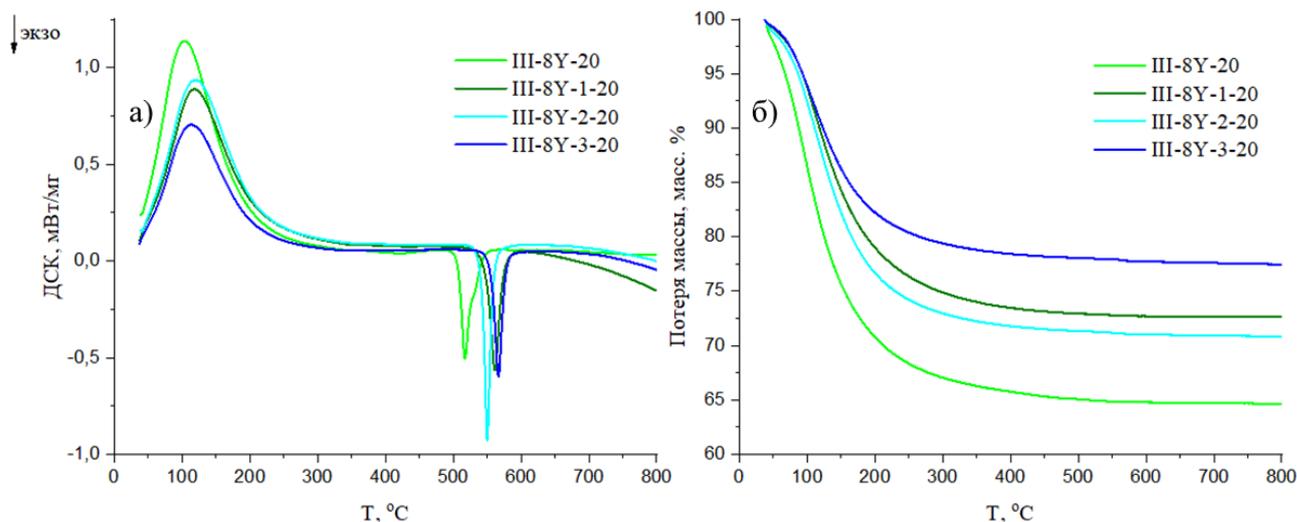


Рис. 36. Кривые (а) ДСК и (б) ТГ образцов допированного иттрием ZrO_2 после синтеза из серии III

Таблица 11

Данные о температурах и тепловых эффектах фазовых переходов в образцах допированного иттрием ZrO_2 из серии III по данным ДСК, а также потери воды по данным ТГ

Образец	Т (дегидратации), °С	Энтальпия дегидратации, кДж/моль	Т (кристаллизации), °С	Энтальпия кристаллизации, кДж/моль	ТГ, масс. % в области до 400 °С
III-8Y-20	106±1	60	517±1	8±1	35.1
III-8Y-1-20	120±1	60	562±1	9±1	27.4
III-8Y-2-20	121±1	60	550±1	9±1	29.4
III-8Y-3-20	114±1	50	567±1	7±1	21.4

На рисунке 37 наглядно продемонстрировано немонотонное возрастание температуры кристаллизации с ростом концентрации минерализатора. Тем не менее энтальпия кристаллизации для всех образцов одинакова в пределах погрешности. Возрастание температуры кристаллизации с ростом концентрации минерализатора, скорее всего, связано с изменением структуры и дисперсности порошков. Поэтому образцы были далее исследованы методами лазерной седиментографии и методом адсорбции/десорбции азота.

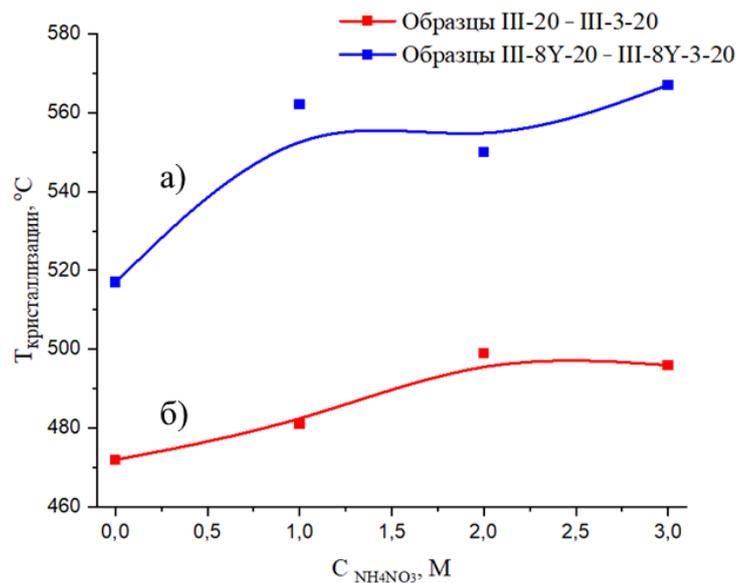


Рис. 37. Изменение температуры кристаллизации с ростом концентрации минерализатора образцов (а) допированного иттрием и (б) чистого ZrO_2

На рисунке 38 показана зависимость распределений агломератов «по числу» в образцах недопированного ZrO_2 от концентрации минерализатора в исходных растворах $ZrO(NO_3)_2$. Для образцов допированного иттрием ZrO_2 были получены аналогичные распределения. В порошках после синтеза с ростом концентрации минерализатора распределения становятся более узкими и смещаются в область с $d < 1$ мкм, что согласуется с изменением температуры кристаллизации. Распределения всех прекурсоров после прокаливания сужаются, а в случае чистого ZrO_2 – продолжают значительно смещаться в сторону меньшего размера. Зависимость среднего размера агломератов от концентрации минерализатора до и после прокаливания показана на рисунке 39.

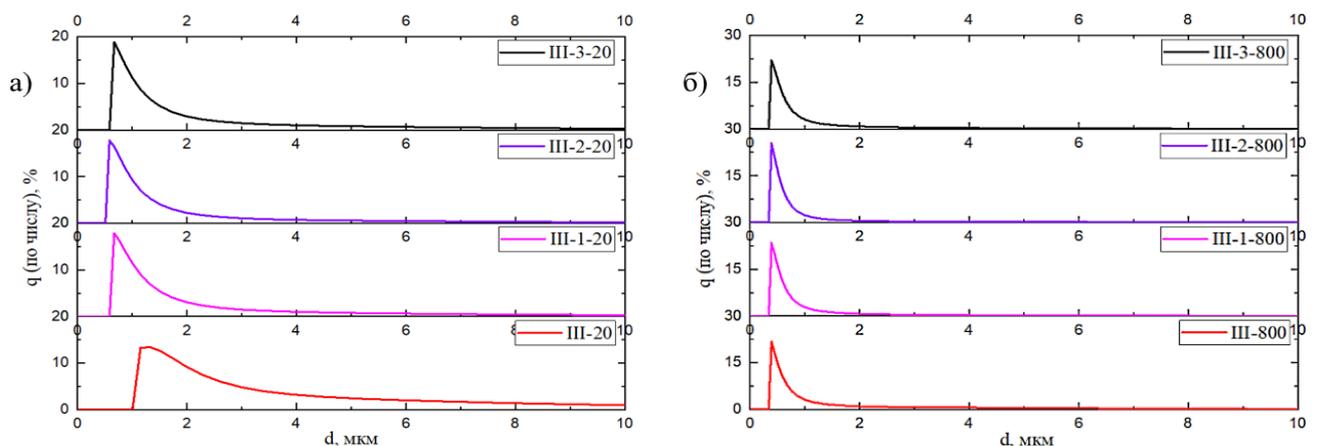


Рис. 38. Распределения агломератов «по числу» в прекурсорах чистого ZrO_2 (а) после синтеза и (б) после прокаливании из серии III

Следует отметить, что средний размер агломератов в образцах после синтеза немонотонно уменьшается с увеличением добавки минерализатора, чему соответствует наличие минимумов на кривых 39 а и 39 б. Однако для образцов после прокаливания наблюдается независимость среднего размера агломератов от ионной силы.

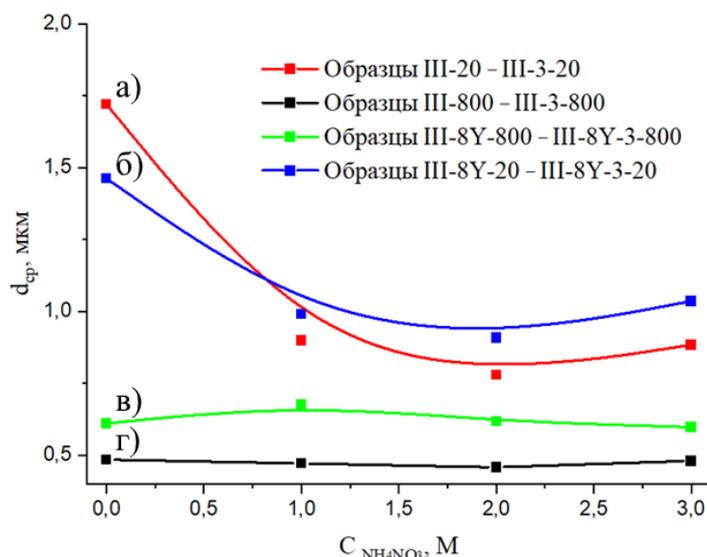


Рис. 39. Изменение среднего размера агломератов с ростом концентрации минерализатора образцов после синтеза (а) допированного иттрием (III-8Y-20–III-8Y-3-20) и (б) чистого ZrO_2 (III-20–III-3-20), а также образцов после прокаливания (в) допированного иттрием (III-8Y-800–III-8Y-3-800) и (г) чистого ZrO_2 (III-800–III-3-800)

Для исследования структуры прекурсоров с добавкой минерализатора и без были получены данные адсорбции/десорбции азота. Из рисунка 40а видно, что кривые адсорбции/десорбции азота для всех образцов чистого ZrO_2 соответствуют изотерме адсорбции IV типа, структура порошков после синтеза губчатая с цилиндрическими порами. С ростом концентрации минерализатора в области относительных давлений 0,4–0,6 площадь петли гистерезиса незначительно изменяется. Тем не менее, как видно из таблицы 12, с ростом концентрации минерализатора удельная площадь поверхности образцов недопированного ZrO_2 уменьшается практически в 2 раза. С увеличением концентрации минерализатора значительно уменьшается доля пор с диаметрами 2–3 нм, а доля пор с диаметрами >5 нм возрастает (см.: рис. 40 б). Более быстрая коагуляция соответствует более хаотичному распределению частиц в агломератах и более рыхлой структуре.

Данные БЭТ образцов после синтеза из серии III

Образец	Концентрация минерализатора, М	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Образец	Концентрация минерализатора, М	Удельная площадь поверхности, м ² /г
III-20	–	197.4±0.1	III-8Y-20	–	206.5±0.1
III-1-20	1	124.3±0.1	III-8Y-1-20	1	139.5±0.1
III-2-20	2	–	III-8Y-2-20	2	143.9±0.1
III-3-20	3	105.1±0.1	III-8Y-3-20	3	139.4±0.1

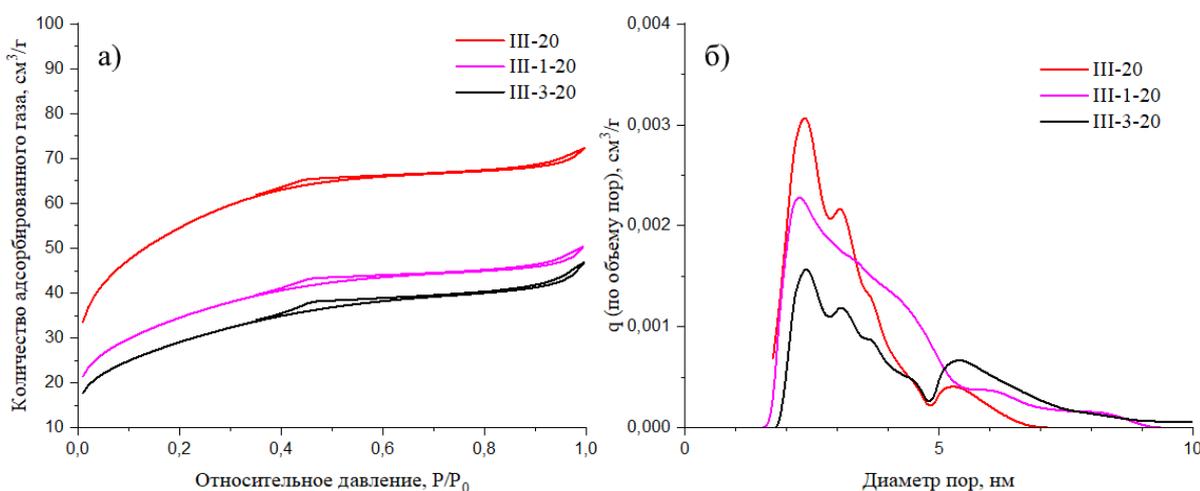


Рис. 40. Кривые (а) адсорбции/десорбции азота и (б) распределения по объему пор образцов чистого ZrO₂ после синтеза из серии III

Теперь перейдем к образцам ZrO₂, стабилизированного иттрием. Образец, полученный в отсутствие минерализатора, является мезопористым: ему соответствует очень узкая петля гистерезиса в области относительных давлений 0.4–0.6 (тип изотермы, близкий к I), унимодальное распределение пор по размерам с диаметром $d \sim 1.5\text{--}5$ нм и наибольшее значение удельной площади поверхности (рис. 41 и табл. 12 206.5 г/см³) среди всех образцов.

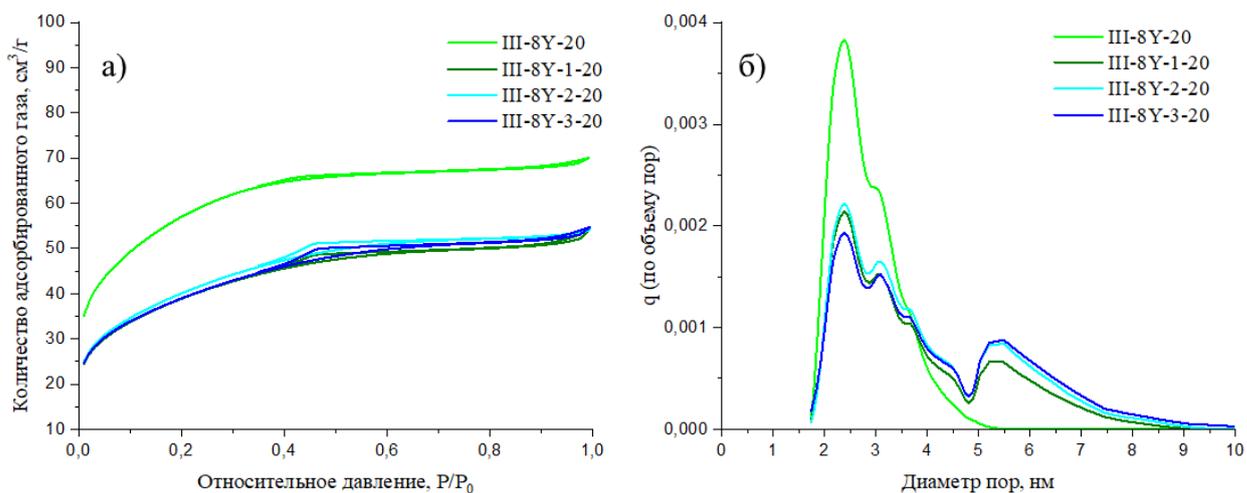


Рис. 41. Кривые (а) адсорбции/десорбции азота и (б) распределения по объему пор образцов допированного иттрием ZrO_2 после синтеза из серии III

С добавлением минерализатора площадь поверхности падает и доля пор с диаметрами 2–3 нм, и, вместе с этим, появляется и монотонно возрастает доля пор с диаметрами >5 нм. Следовательно, можно предложить, что прекурсоры на основе как чистого, так и допированного ZrO_2 , полученные в присутствии избытка индифферентного электролита, обладают рыхлой структурой с неплотной упаковкой частиц. Для подтверждения данного предположения были получены фотографии СЭМ высокого разрешения образцов с добавкой минерализатора III-8Y-1-800 и III-8Y-3-800.

Микрофотографии СЭМ образцов (см.: рис. 42) наглядно демонстрируют, что несмотря на уменьшение среднего размера агломератов с увеличением концентрации минерализатора, частицы действительно обладают более рыхлой и мозаичной структурой с крупными порами. Кроме того, удельная площадь поверхности образцов уменьшается, повышается температура кристаллизации и снижается содержание воды в прекурсорах, что может негативно влиять на процессы спекания и затруднять получение плотной керамики.

Анализируя данные СТА, лазерной седиментографии, кривых адсорбции/десорбции, можно сделать вывод, что в случае как недопированного, так и стабилизированного ZrO_2 наиболее оптимальным является синтез в отсутствие минерализатора.

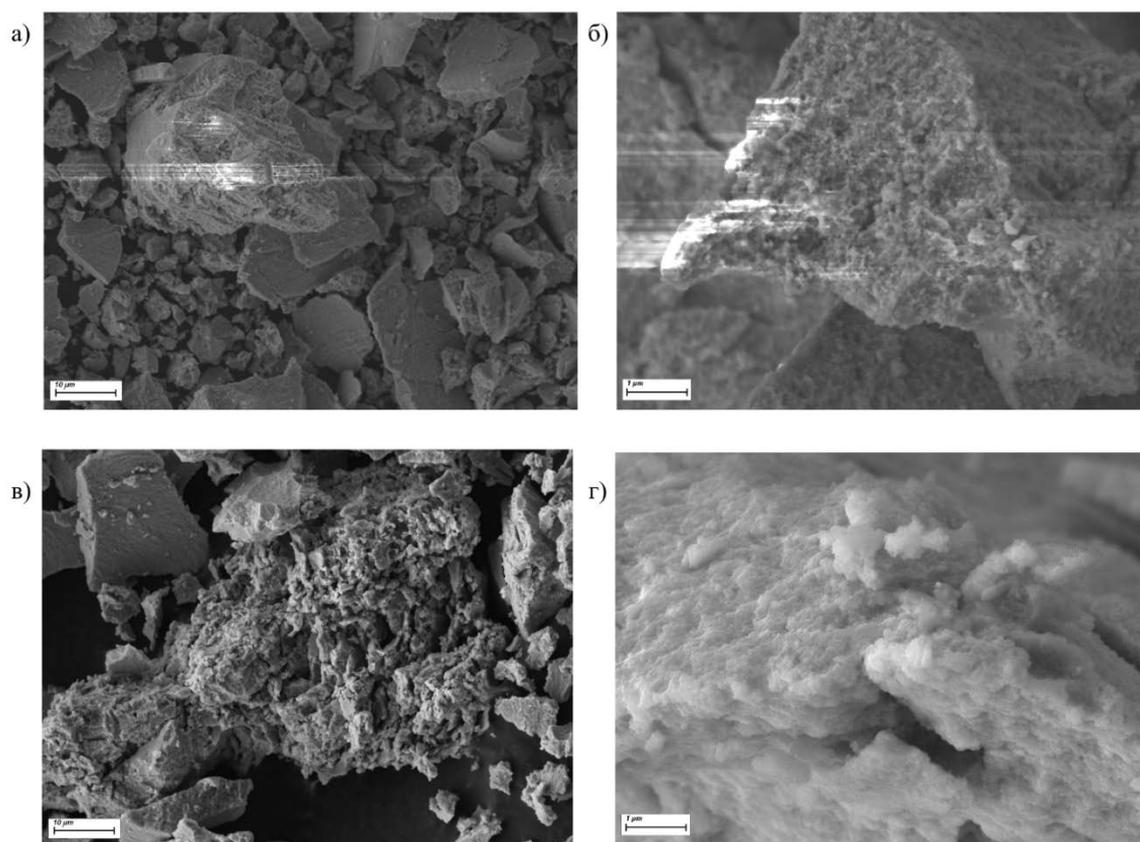


Рис. 42. Микрофотографии СЭМ образцов (а, б) ПИ-8Y-1-800 и (в, г) ПИ-8Y-3-800

Таким образом, образец I-NO₃-650 был выбран для спекания керамики из чистого ZrO₂, поскольку его получение происходило при подобранных оптимальных условиях: золь-гель синтез в варианте обратного соосаждения из 0.1 М раствора ZrO(NO₃)₂ в отсутствие минерализатора 1 М водным раствором аммиака с последующим прокаливанием при 650 °С. Для сравнения влияния методики синтеза на физико-химические свойства спеченных образцов была получена керамика из чистого ZrO₂ с использованием коммерческого прекурсора фирмы Tosoh.

3.4. Исследование свойств керамики на основе недопированного ZrO₂ – серия IV

Керамика была спечена методом искрового плазменного спекания при температурах 1400 и 1450 °С, после чего был проанализирован ее фазовый состав. Пример дифрактограммы керамики представлен на рисунке 43. Дифрактограммы всех образцов сходны, а все пики соответствуют равновесной моноклинной модификации. Следовательно, несмотря на то, что был выбран неравновесный метод спекания, фазовый состав образцов оказался полностью равновесным.

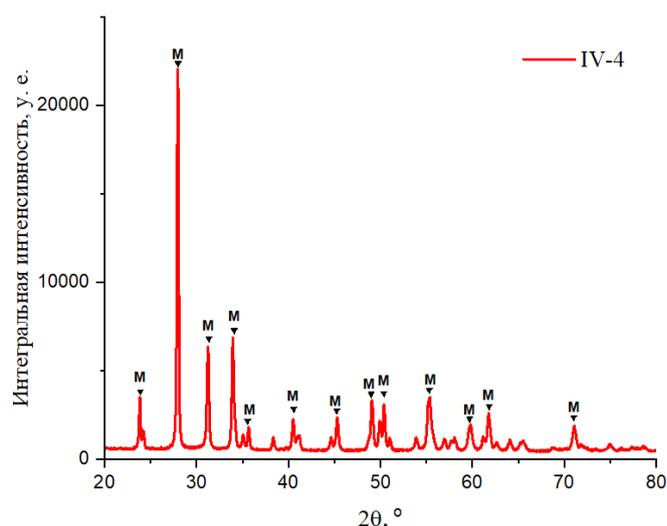


Рис. 43. Дифрактограмма образца IV-4.

Образцы IV-1–IV-3 дали аналогичные дифрактограммы

При этом из коммерческого прекурсора чистого ZrO_2 не удалось получить прочные образцы, что согласуется с литературными данными [2]. Образцы IV-3 и IV-4, спеченные из прекурсора, полученного в данной работе, в отличие от коммерческих керамик, оказались тверже и не раскалывались при шлифовке. Затем были получены данные о плотности и микротвердости образцов из серии IV (см.: табл. 13).

Таблица 13

Данные РФА, гидростатического взвешивания и индентирования образцов керамики чистого ZrO_2 , полученных методом SPS

Образец	Т спекания, °С	Фазовый состав	Плотность, г/см ³	Отн. плотность, %	Микротвердость, HV0.3
IV-1	1400	моноклинный	5.66±0.02	98.8	280±10
IV-2	1450	моноклинный	5.61±0.02	97.9	280±6
IV-3	1400	моноклинный	5.71±0.02	99.7	540±70
IV-4	1450	моноклинный	5.68±0.02	99.1	730±80

Метод гидростатического взвешивания показал, что, керамика из синтезированного прекурсора обладает более высокой относительной плотностью (более 99%) по сравнению керамикой из порошка Tosoh. Метод индентирования

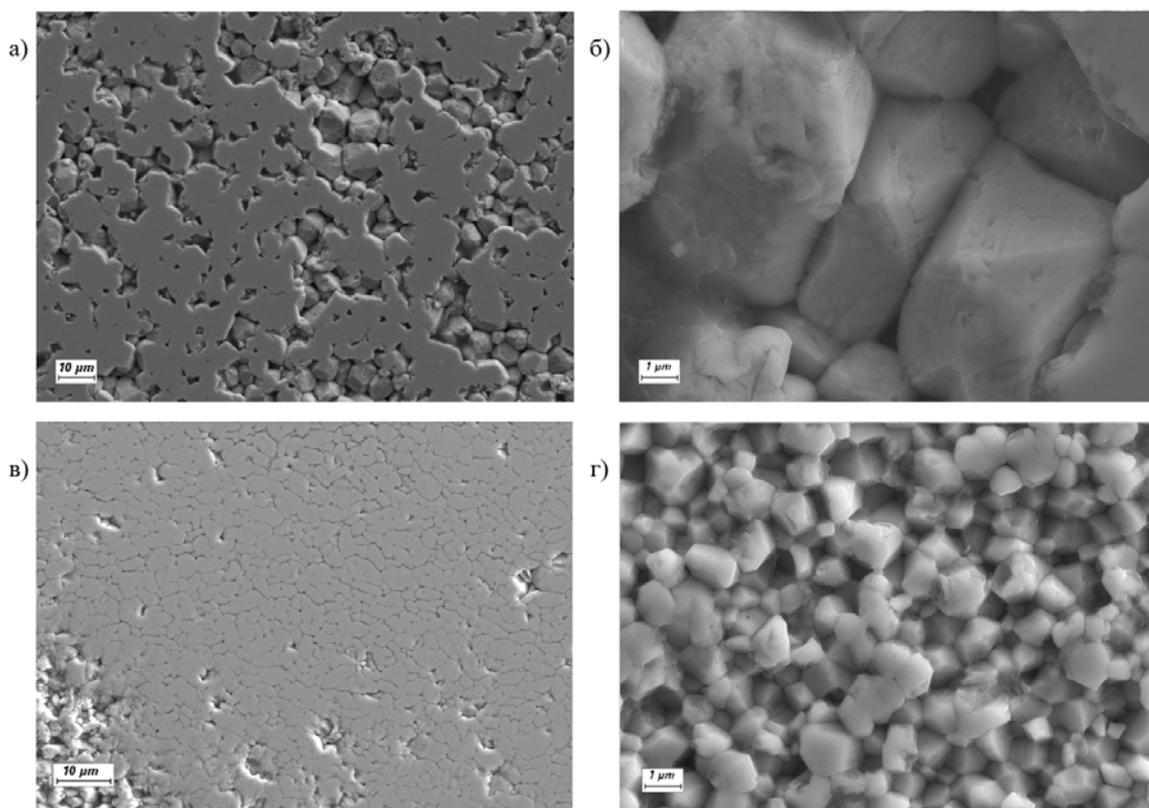


Рис. 45. Микрофотографии СЭМ образцов (а, б) IV-2 и (в, г) IV-3

Таким образом, методы СЭМ, гидростатического взвешивания и индентирования показали улучшение физико-химических свойств образцов керамики IV-3 и IV-4, полученных золь-гель методом с подобранными оптимальными условиями синтеза, по сравнению с образцами, спеченными из коммерческого прекурсора. Особенно перспективным видится применение золь-гель метода для получения керамики ZrO_2 , пригодной для эксплуатации в области относительно невысоких температур, но при больших нагрузках.

Следует отметить, что синтез порошка Tosoh хотя и имеет некоторые черты сходства с методикой, используемой в данной работе (осаждение $ZrO_2 \cdot nH_2O$ из водных растворов солей цирконии), проводится в гораздо более жестких условиях (осадитель KOH, кипячение с обратным холодильником) [45]. В результате частицы коммерческого порошка имеют значительно больший размер и хуже спекаются. Мягкие условия золь-гель синтеза (раствор аммиака в качестве осадителя, небольшие концентрации исходных реагентов, низкая температура синтеза и криохимическая обработка геля), по-видимому, приводят к сохранению остаточной воды в прекурсорах. Эта вода является связующим при прессовании, что в сочетании с механоактивацией

(помол в планетарной мельнице) приводит к увеличению реакционной способности прекурсоров ZrO_2 и, как результат, к интенсификации спекания и более сформированным керамическим образцам.

3.5. Заключение

В заключение можно отметить следующее: данные методов СТА, РФА и рамановской спектроскопии однозначно указывают на осуществление в исследуемых образцах чистого ZrO_2 следующего ряда фазовых превращений: «аморфная фаза \rightarrow метастабильный тетрагональный $ZrO_2 \rightarrow$ стабильный моноклинный ZrO_2 ». Кубическая модификация, хотя и обладает наиболее симметричной структурой, является, по всей видимости, кинетически нестабильной. Исследование влияния концентрации осадителя на фазообразование в прекурсорах ZrO_2 позволяет отметить существование критического размера агломератов ~ 1.2 мкм, ниже которого происходит резкое уменьшение температуры кристаллизации.

Хотя по результатам СТА, БЭТ, СЭМ и лазерной седиментографии уже можно сделать важные выводы о влиянии ионной силы на термическую эволюцию и структуру порошков на основе диоксида циркония, для систематизации этих данных требуются более детальные исследования. Само же направление, связанное с влиянием среды синтеза, только начинает развиваться и имеет много других возможностей. Так, исследования влияния минерализаторов другой природы (например, цетилтриметиламмоний бромид) или изменения диэлектрической проницаемости раствора позволят однозначно оценить влияние параметров среды на фазовую эволюцию в порошках ZrO_2 . Проведенное исследование свойств керамики, спеченной из прекурсоров, полученных методом золь-гель синтеза, наглядно продемонстрировало преимущества этой новой методики по сравнению с используемыми в промышленности: реакционная способность порошков выше, размер частиц в получаемых образцах на порядок меньше.

ВЫВОДЫ

Таким образом, по результатам данной работы можно сделать следующие
ВЫВОДЫ:

1. исследование термоэволюции прекурсоров из ZrO_2 методами СТА, РФА и Рамановской спектроскопии позволило однозначно установить, что в результате фазового перехода «аморфная → кристаллическая фаза» образуется именно метастабильная тетрагональная, а не кубическая модификация, которая сосуществует с моноклинной фазой вплоть до $1100\text{ }^\circ\text{C}$;
2. методами потенциометрии, СТА, лазерной седиментографии показано, что зависимость температуры кристаллизации от концентрации осадителя имеет немонотонный характер. При переходе от 0.5 к 0.2 М раствору аммиака в процессе осаждения в температура кристаллизации прекурсоров ZrO_2 уменьшается скачком на $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, что связано с достижением размера агломератов в порошках меньше критического значения $\sim 1.2\text{ }\mu\text{m}$;
3. методами СЭМ, адсорбции/десорбции азота, РФА, СТА показано, что добавление минерализатора NH_4NO_3 в раствор исходных реагентов приводит к рыхлой мозаичной структуре агломератов, уменьшению их размера, а также существенному снижению площади поверхности образцов на основе ZrO_2 после синтеза;
4. оптимальным для синтеза прекурсоров на основе ZrO_2 было выбрано обратное соосаждение 0.1 М раствор $ZrO(NO_3)_2$ в 1 М растворе аммиака в качестве осадителя без добавки минерализатора;
5. методами СЭМ, РФА, гидростатического взвешивания и индентирования показано, что керамика из ZrO_2 , спеченная из порошков, полученных в настоящей работе, обладает более высокой относительной плотностью и микротвердостью, а также лучшей степенью сформированности по сравнению с керамикой, полученной из коммерческого образца Tosoh.

БЛАГОДАРНОСТИ

Я хотела бы выразить признательность за неоценимый вклад в выполнение моей дипломной работы моему научному руководителю, а также сотрудникам следующих ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л. Полинг. Общая химия. М.: Мир, 1974. С. 168, 170, 540.
2. А.Р. Вест. Химия твердого тела. В 2 т. Т. 1. М.: Мир, 1988. С. 45, 329-342, 544.
3. Ahrens L.H. The use of ionization potentials Part 1. Ionic radii of the elements. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 2 (1952). P. 155-169.
4. У.Б. Блюменталь. Химия циркония. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. С. 112, 116, 145, 147, 163, 252.
5. А.А. Воронков, Н.Г. Шумяцкая, Ю.А. Пятенко. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. М.: Наука, 1978. С. 9, 50-53, 69, 165, 167.
6. В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. Кристаллохимия. Часть 2. М.: Издательство МГУ, 2005. С. 6, 13, 47, 50, 237.
7. System ZrO_2 . E.M. Levin and H.F. McMurdie, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland; private communication, 1975.
8. Справочник химика / Под. ред. Б.П. Никольского. В 7 т. Л.: Химия, 1964. Т. 2. С. 258.
9. Perry C.H., Liu D.W., Ingel R.P. Phase characterization of partially stabilized zirconia by Raman spectroscopy. *J. Amer. Cer. Soc.*, 68 (1985). P. 184-187.
10. Yashima M. et al. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*, 86-88 (1996). P. 1131-1149.
11. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1969. С. 21, 29, 86, 96, 446.
12. У.Л. Брэгг, Г.Ф. Кларингбулл. Структура минералов. М.: Мир, 1967. С. 119.
13. А.Р. Вест. Химия твердого тела. В 2 т. Т. 2. М.: Мир, 1988. С. 37, 264-265.
14. Mirgorodsky A.P., Smirnov M.B., Quintard P.E. Phonon spectra evolution and soft-mode instabilities of zirconia during the c-t-m transformation. *Journal of Physics and chemistry of Solids*, 60 (1999). P. 985-992.
15. В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. Компьютерное моделирование структур и свойств кристаллов - современные достижения и возможности. М.: Вестник МГУ, 2004.

16. Б.Я. Сухаревский, Б.Г. Алапин, А.М. Гавриш. Об особенностях кинетики полиморфного превращения двуокси циркония при охлаждении М.: Доклады Академии наук, 1964. Т. 156. №. 3. С. 677-680.
17. Suyama Y., Mizobe T. and Kato A. ZrO₂ powders produced by vapor phase reaction. *Ceramics International* 3, (1977). P. 141-146.
18. Asadikiya M. et al. Phase diagram for a nano-yttria-stabilized zirconia system. *RSC advances* 6, (2016). P. 17438-17445.
19. Д.Л. Агеева. Диаграммы состояния неметаллических систем. М.: Итоги науки, 1968. Выпуск III. С. 35, 54, 65.
20. Ф.Я. Галахов. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Л.: Наука, 1985. Выпуск 5, ч.1.
21. The system zirconia-scandia. R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, V.A. Patel. *J. Amer. Cer. Soc.* 60, (1977). P. 399-403.
22. System ZrO₂-Y₂O₃. V.S. Stubican, J.R. Hellmann and S.P. Ray, *Mater. Sci. Monogr.*, 10. *React. Solids*, Vol. 1, 1982. P. 257-261.
23. T. Noguchi, M. Mizuno. Phase Changes in the ZrO₂-TiO₂ System. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1968.
24. И.И. Вишнеvский, Б.Я. Сухаревский, К.И. Аксельрод. Диффузионные процессы в многоподрешеточных бинарных системах, содержащих структурные вакансии. М.: Доклады Академии наук, 1973. Т. 212. №. 3. С. 611-614.
25. Г.И. Чуфаров. Физическая химия окислов. М.: Наука, 1971. С. 106-114.
26. Р.М. Гаррелс, Ч.Л. Крайст. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968. С. 47.
27. The system zirconia-hafnia. R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, N.M. Tallan. *J. Amer. Cer. Soc.* 51, (1968). P. 23-27.
28. Feinberg A., Perry C. H. Structural disorder and phase transitions in ZrO₂-Y₂O₃ system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 42 (1981). P. 513-518.
29. Е.А. Укше, И.Г. Букун. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. С. 43, 45.
30. Barsoum M. *Fundamentals of ceramics*. CRC press, 2019. P. 385.
31. Konakov V. G. et al. Agglomerate Size in Precursors and Mechanical Strength of Solid Electrolytes Based on Y₂O₃-ZrO₂ System. *Materials physics and mechanics* 16, (2011). P. 68-75.

32. Berry F. J. et al. The influence of pH on zirconia formed from zirconium (IV) acetate solution: characterization by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy *Journal of Solid State Chemistry* 145, (1999). P. 394-400.
33. А.Н. Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. С. 6-12.
34. Kontoyannis C. G., Orkoula M. Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconias by Raman spectroscopy. *Journal of materials science*, 29 (1994). P. 5316-5320.
35. Mathur S., Driess M. *From Metal-Organic Precursors to Functional Ceramics and Related Nanoscale Materials*. Elsevier, 2007. P. 35-70.
36. Prakasam M. et al. Nanostructured pure and doped zirconia: syntheses and sintering for SOFC and optical applications. *Sinter. Technol. Method Appl.*, 85 (2018). P. 90.
37. Б.Г. Линсен. Строение и свойства сорбентов и катализаторов/ Перевод З.З. Высоцкого. М.: Мир, 1973. С. 333, 337, 341-342.
38. England W.A. et al. Fast proton conduction in inorganic ion-exchange compounds. *Solid State Ionics* 1, (1980). P. 231-249.
39. Химия координационных соединений / Под ред. И.И. Черняева. М.: Издательство иностранной литературы, 1960. С. 392.
40. Kurapova O.Y., Konakov V.G. Phase evolution in zirconia based systems. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 36 (2014). P. 177-190.
41. О.Ю. Курапова и др. Фазообразование и стабильность твёрдых растворов в наноразмерных прекурсорах на основе диоксида циркония, полученных криохимическими методами. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4, Т. 3. №. 3* (2016). С. 296-310.
42. Mayo M.J. Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles *International materials reviews* 41, 3 (1996). P. 85-115.
43. Ivanov V.K. et al. Mesostructure, fractal properties and thermal decomposition of hydrous zirconia and hafnia. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 54, 14 (2009). P. 2091-2106.
44. Li Y. et al. Comparative Study of Ytria-Stabilized Zirconia Synthesis by Co-Precipitation and Solvothermal Methods. *JOM*, 71 №. 11 (2019). P. 3806-3813.

45. Fujisaki H., Kawamura K., and Imai K. Translucent zirconia sintered body, process for producing the same, and use of the same. U.S. Patent Application No. 12/936,484 (2011).
46. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Издательство литературы по строительству, 1968. С. 155.
47. Glukharev A. et al. YSZ-rGO composite ceramics by spark plasma sintering: The relation between thermal evolution of conductivity, microstructure and phase stability. *Electrochimica Acta*, 367 (2021). P. 137533.
48. Roquerol, F. R. J. S., Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). Adsorption by powders and solids: principles, methodology, and applications. Academic Press, London, 54, 15893-15899.
49. У. Уэндландт. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 198.
50. С. Грег, К. Кинг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. С. 15, 75.

ПРИЛОЖЕНИЯ

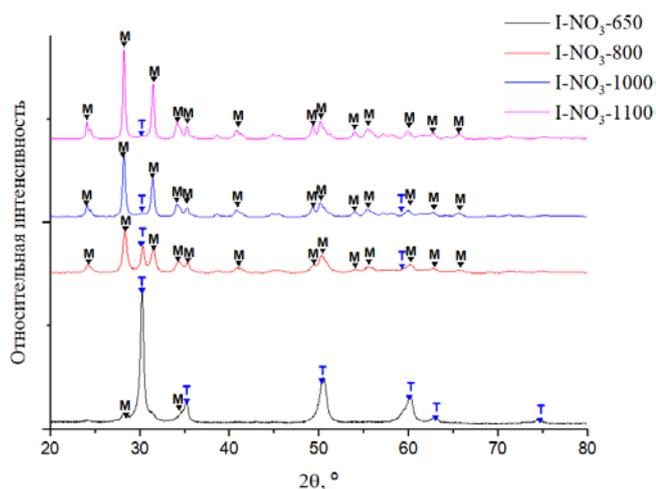


Рис. П.1. Дифрактограммы образцов I-NO₃-650–I-NO₃-1100

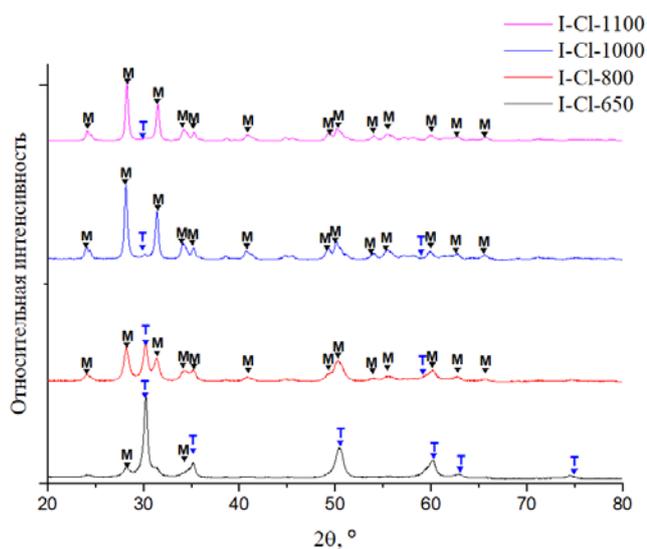


Рис. П.2. Дифрактограммы образцов I-Cl-650–I-Cl-1100

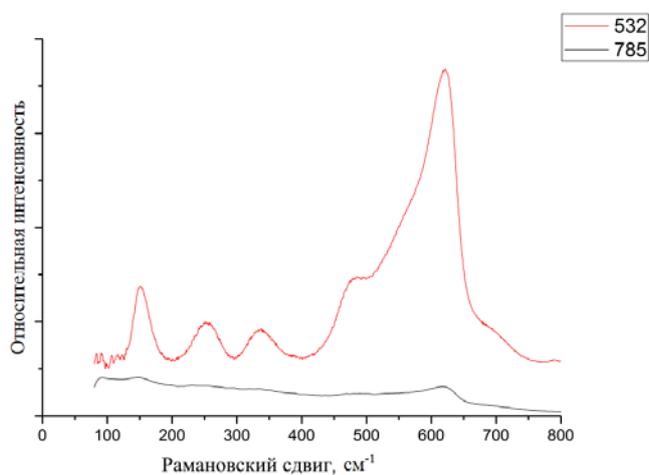


Рис. П.3. Рамановские спектры прекурсора I-8Y-800 с разной длиной волны лазерного излучения. Оптимальной был выбрана λ 532 нм

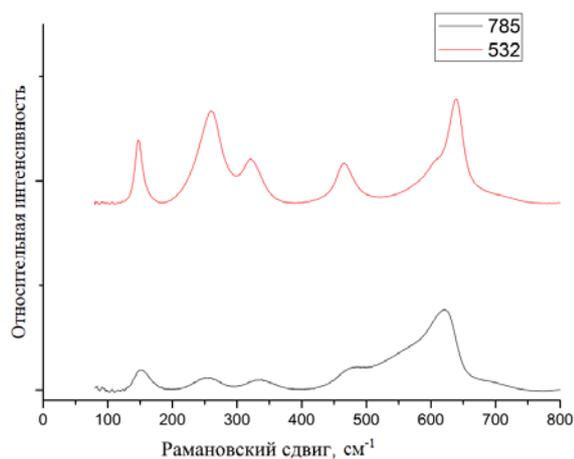


Рис. П.4. Рамановские спектры прекурсора I-4Y-800 с разной длиной волны лазерного излучения. Оптимальной был выбрана λ 532 нм

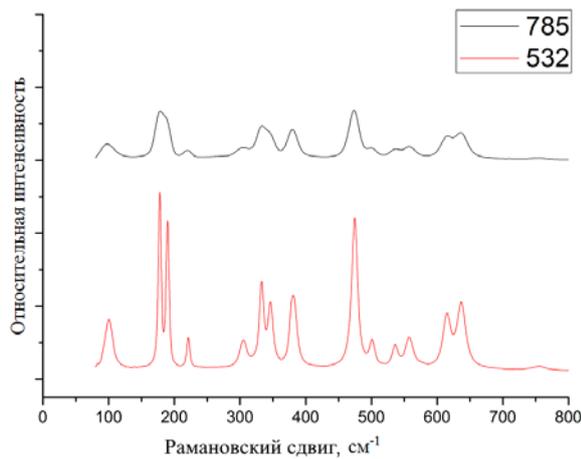


Рис. П.5. Рамановские спектры прекурсора I-NO₃-1100 с разной длиной волны лазерного излучения. Оптимальной был выбрана λ 532 нм

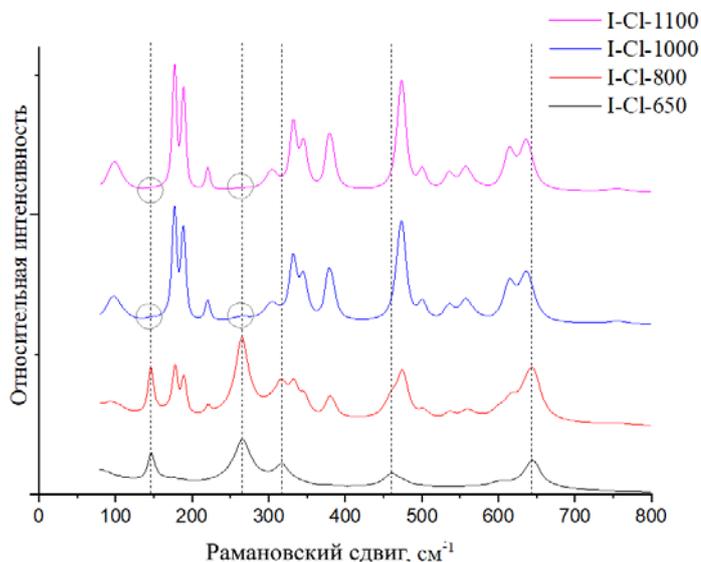


Рис. П.6. Рамановские спектры прекурсоров I-Cl-650–I-Cl-1100

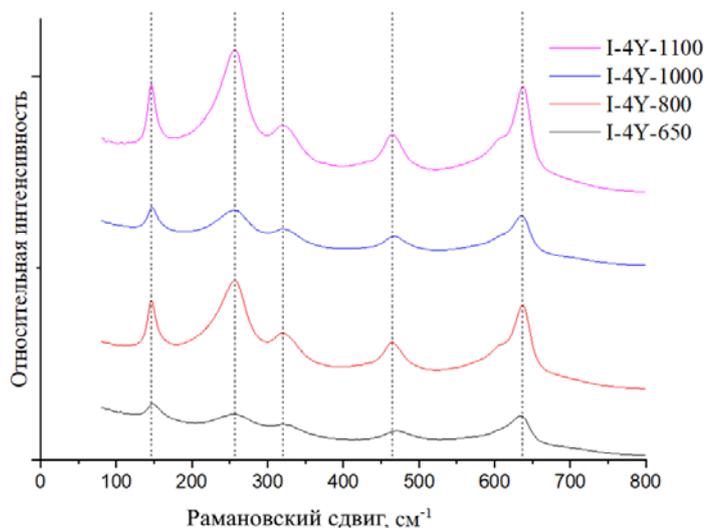


Рис. П.7. Рамановские спектры прекурсоров I-4Y-650–I-4Y-1100

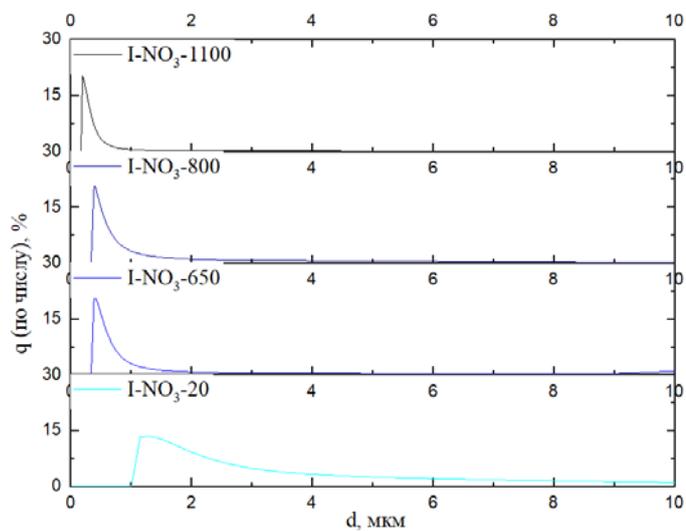


Рис. П.8. Распределения агломератов «по числу» в прекурсорах I-NO₃-20–I-NO₃-1100

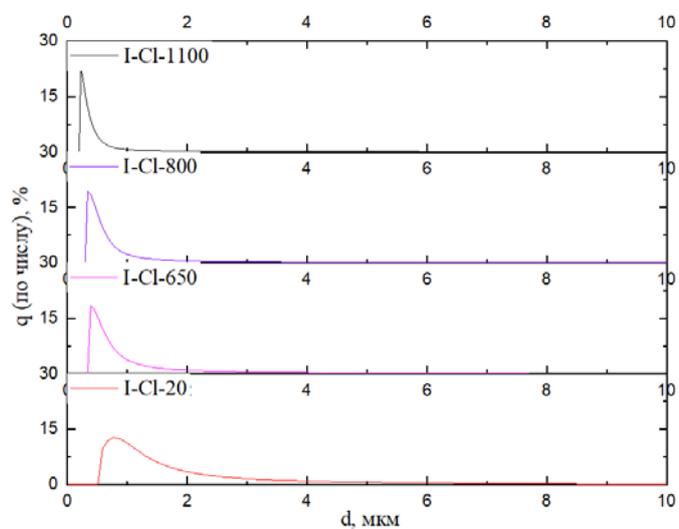


Рис. П.9. Распределения агломератов «по числу» в прекурсорах I-Cl-20–I-Cl-1100

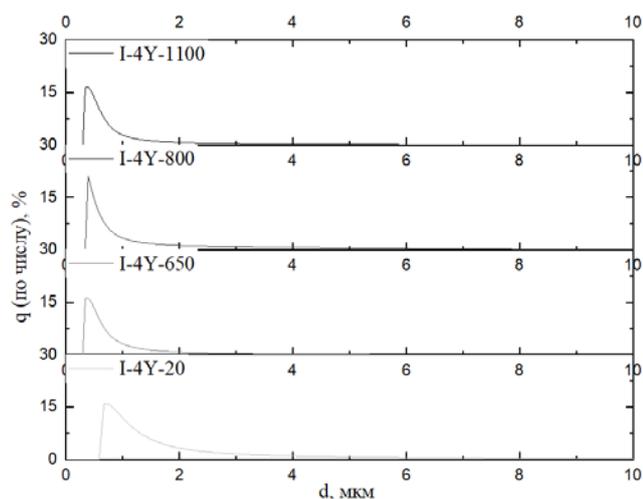


Рис. П.10. Распределения агломератов «по числу» в прекурсорах I-4Y-20–I-4Y-1100

Таблица П.1

Данные лазерной седиментографии прекурсоров на основе ZrO_2

№	Образец	Т прокаливания, °С	Средний диаметр агломератов, мкм
1а	I-NO ₃ -20	20	1.72±0.01
1б	I-NO ₃ -550	550	0.58±0.01
1в	I-NO ₃ -650	650	0.48±0.01
1г	I-NO ₃ -800	800	0.49±0.01
1д	I-NO ₃ -1000	1000	0.40±0.01
1е	I-NO ₃ -1100	1100	0.25±0.01
2а	I-Cl-20	20	0.92±0.01
2б	I-Cl-550	550	0.45±0.01
2в	I-Cl-650	650	0.51±0.01
2г	I-Cl-800	800	0.43±0.01
2д	I-Cl-1000	1000	0.31±0.01
2е	I-Cl-1100	1100	0.28±0.01
3а	I-4Y-20	20	0.92±0.01
3б	I-4Y-530	530	0.58±0.01
3в	I-4Y-650	650	0.46±0.01
3г	I-4Y-800	800	0.50±0.01
3д	I-4Y-1000	1000	0.49±0.01
3е	I-4Y-1100	1100	0.45±0.01

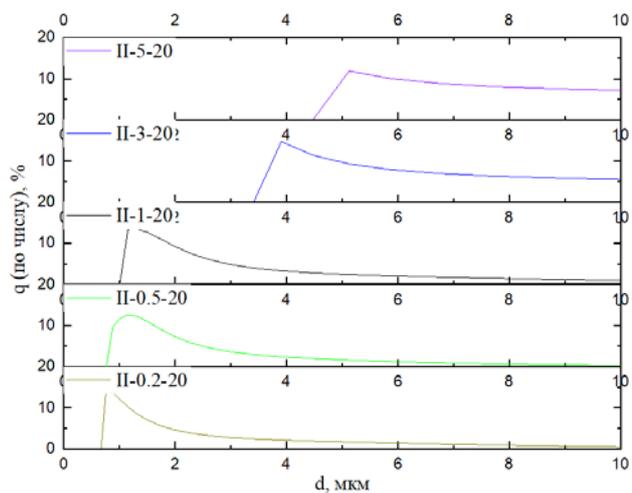


Рис. П.11. Распределения агломератов «по числу» в прекурсорах II-0.2-20–II-5-20

Данные лазерной седиментографии прекурсоров на основе ZrO₂

№	Образец	Концентрация осадителя, М	Средний диаметр агломератов, мкм
1	II-0.2-20	0.2	1.13±0.01
2	II-0.5-20	0.5	1.39±0.01
3	II-1-20	1	1.72±0.01
4	II-3-20	3	6.69±0.01
5	II-5-20	5	9.45±0.01

Данные лазерной седиментографии прекурсоров на основе ZrO₂

Образец	Средний диаметр агломератов, мкм	Образец	Средний диаметр агломератов, мкм	Образец	Средний диаметр агломератов, мкм	Образец	Средний диаметр агломератов, мкм
III-20	1.72±0.01	III-800	0.49±0.01	III-8Y-20	1.46±0.01	III-8Y-800	0.61±0.01
III-1-20	0.90±0.01	III-1-800	0.47±0.01	III-8Y-1-20	0.99±0.01	III-8Y-1-800	0.68±0.01
III-2-20	0.78±0.01	III-2-800	0.46±0.01	III-8Y-2-20	0.91±0.01	III-8Y-2-800	0.62±0.01
III-3-20	0.88±0.01	III-3-800	0.48±0.01	III-8Y-3-20	1.04±0.01	III-8Y-3-800	0.60±0.01

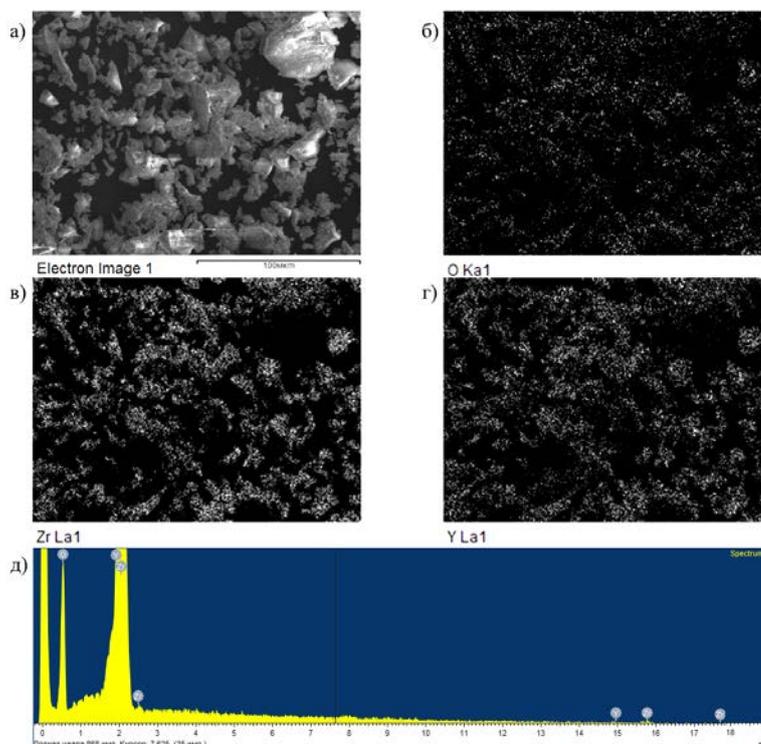


Рис. П.12. Прекурсор III-8Y-1-800: (а) микрофотография СЭМ, (б, в, г) элементные карты и (д) спектр EDX. Элементное содержание образца в мол. %:

O – 79.11%, Zr – 16.89%, Y – 4.01%

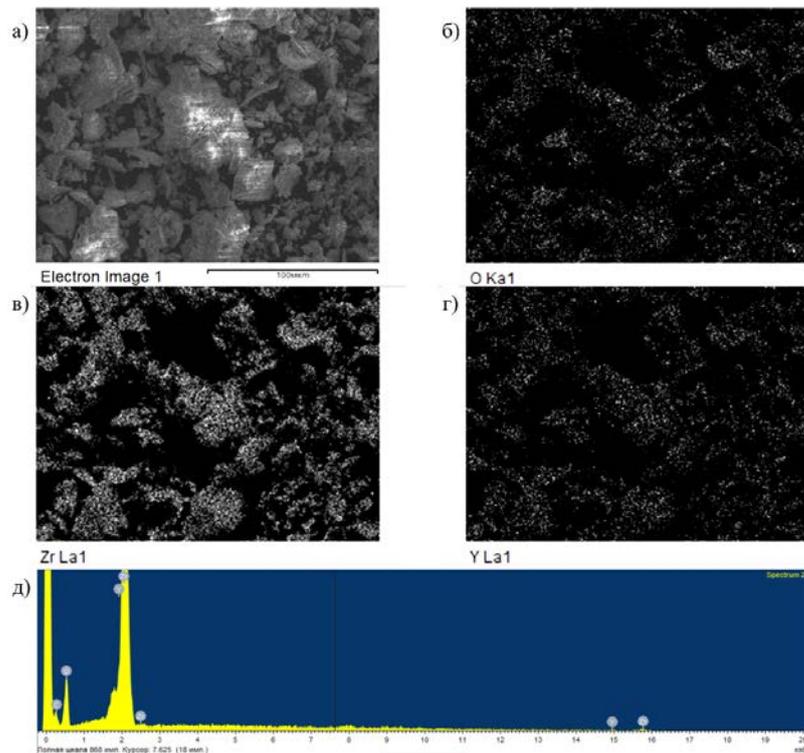


Рис. П.13. Прекурсор III-8Y-3-800: (а) микрофотография СЭМ, (б, в, г) элементные карты и (д) спектр EDX. Элементное содержание образца в мол. %:
O – 60.67%, Zr – 18.68%, Y – 2.10%

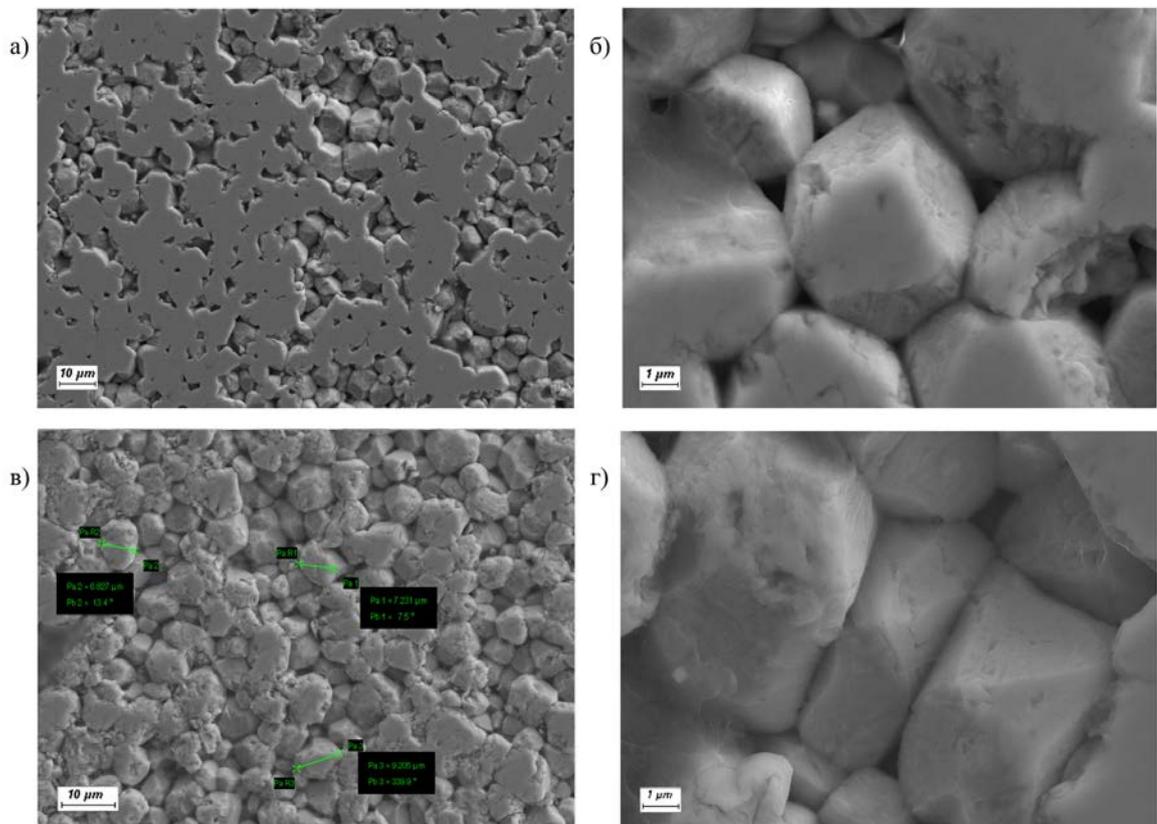


Рис. П.14. Микрофотографии СЭМ образцов (а,б) IV-3 и (в,г) IV-4