

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ,
ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2**

© 2023 г. О. Л. Белоусова^{1, *}, В. А. Кузнецова^{1, 2}, Н. Ю. Федоренко¹, В. Л. Уголков¹,
Т. В. Хамова¹, О. А. Шилова^{1, 2, 3}

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенникова РАН,
наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
Московский пр., д. 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия*

³*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, д. 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия*

**e-mail: olgabelousova80@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Методом совместного осаждения гидроксидов в системе ZrO_2 —CaO—MgO получены ксерогели, порошки и керамика на их основе. Исследовано влияние низких температур при получении прекурсоров на фазовый состав и физико-химические свойства материалов. Показано, что применение криообработки осадка позволяет снизить открытую пористость и водопоглощение керамики.

Ключевые слова: диоксид циркония, совместное осаждение, ксерогели, криообработка, оксид кальция, оксид магния

DOI: 10.31857/S0132665123600474, **EDN:** ESKEAR

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе кубической модификации диоксида циркония c - ZrO_2 является многофункциональным материалом, применяемым в различных областях: металлургии, энергетике, нефтедобывающей, нефтеперерабатывающей и химической промышленности [1].

Актуальной задачей для современной науки остается изучение влияния природы и количества легирующих добавок, стабилизирующих модификации диоксида циркония, методов получения и условий синтеза ксерогелей и порошков на конечные свойства керамики [2].

Стабилизация c - ZrO_2 достигается введением оксидов-стабилизаторов, в частности CaO и MgO, что создает необходимое количество кислородных вакансий в решетке диоксида циркония и приводит к образованию кубической кристаллической структуры при обжиге, стабильной при комнатной температуре [1, 3, 4].

Важную роль в процессе получения плотной керамики играет гранулометрический состав порошков-прекурсоров. Снижение размеров частиц порошка способствует снижению температуры спекания и значительно интенсифицирует процесс. Среди химических методов, позволяющих получать нанодисперсные порошки на основе

ZrO_2 , наиболее эффективными являются жидкофазные методы синтеза: золь–гель, совместное осаждение, гидротермальный [5–7].

Низкотемпературная обработка – наиболее простой и эффективный способ снижения степени агломерации частиц и предотвращения образования жестких агломератов. В результате воздействия низких температур происходит разрушение мостиковых связей между молекулами гидроксида, что позволяет предотвратить образование крупных агломератов, а также сохранить однородность образующегося ксерогеля [8].

Криообработка является одним из вариантов низкотемпературной обработки и осуществляется при температуре жидкого азота (-196°C). Преимуществом данного метода является высокая скорость протекания процессов вымораживания воды [9–11].

Однако для системы ZrO_2 – CaO – MgO в литературе недостаточно данных о методах получения и конечных свойствах керамики.

Цель настоящей работы – синтез порошков-прекурсоров в системе ZrO_2 – CaO – MgO с применением низкотемпературных методов обработки осадков, получение керамики и исследование физико-химических свойств полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ксерогелей и порошков состава 91 мол. % ZrO_2 –4.5 мол. % CaO –4.5 мол. % MgO проводили методом совместного осаждения гидроксидов из разбавленных (~ 0.1 М) водных растворов азотнокислых солей циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, кальция $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, магния $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки “ч. д. а.”. Полное осаждение гидроксида кальция $Ca(OH)_2$ происходит при pH 10.0, гидроксида магния $Mg(OH)_2$ – при pH 12.4, а гидроксида циркония $ZrO(OH)_2$ – при pH 4.2. В связи с этим проводили обратное соосаждение в два параллельных этапа для обеспечения полноты протекания реакции.

Гидроксиды циркония и магния осаждали разбавленным (~ 1 М) водным раствором аммиака NH_4OH марки “ч. д. а.”. Для осаждения гидроксида кальция в качестве осадителя был выбран разбавленный раствор $NaOH$. Полученный осадок $Ca(OH)_2$ отмывали декантацией до pH 7. Полученные суспензии смешивали в течение 1 ч, затем отделяли от маточного раствора фильтрованием с помощью воронки Бюхнера, вакуумной колбы Бунзена и водоструйного насоса.

Для изучения влияния низких температур на свойства ксерогеля и порошка-прекурсора отфильтрованный осадок разделяли на три части. Одну часть высушили в муфельной печи ПМФ-8/РТ-900 при 150°C в течение 2 ч. Вторую часть на 24 ч поместили в морозильную камеру, где поддерживалась температура -25°C . Третья часть была подвергнута криообработке в жидком азоте в сосуде Дьюара в течение 2 ч. Оба замороженных осадка были просушены при 150°C .

Для получения порошков все ксерогели обжигали в печи SNOL 6.7/1300 при 600°C на воздухе в течении 1 ч. Сухим одноосным прессованием на гидравлическом прессе ПГР-400 в стальной пресс-форме из порошков были сформованы образцы, которые затем обжигали при 1600°C на воздухе в корундовых тиглях с изотермической выдержкой в течение 2 ч в камерной электропечи сопротивления ТК.5,6. 1800.ДМ. Схема синтеза представлена на рис. 1.

Текстурные характеристики полученных ксерогелей определяли методом тепловой десорбции азота с использованием анализатора сорбции газов Quantachrome Nova 4200e. Площади удельной поверхности $S_{уд}$ рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по 10 точкам. Распределение пор по размерам определяли по методу Баррета–Джойнера–Халенда (БДХ) по изотермам десорбции азота. Расчеты проводили при помощи программного обеспечения NOVA Win-2.1. Тип поровой структуры и форму пор в образцах определяли в соответствии классификации С. Брунауэра,

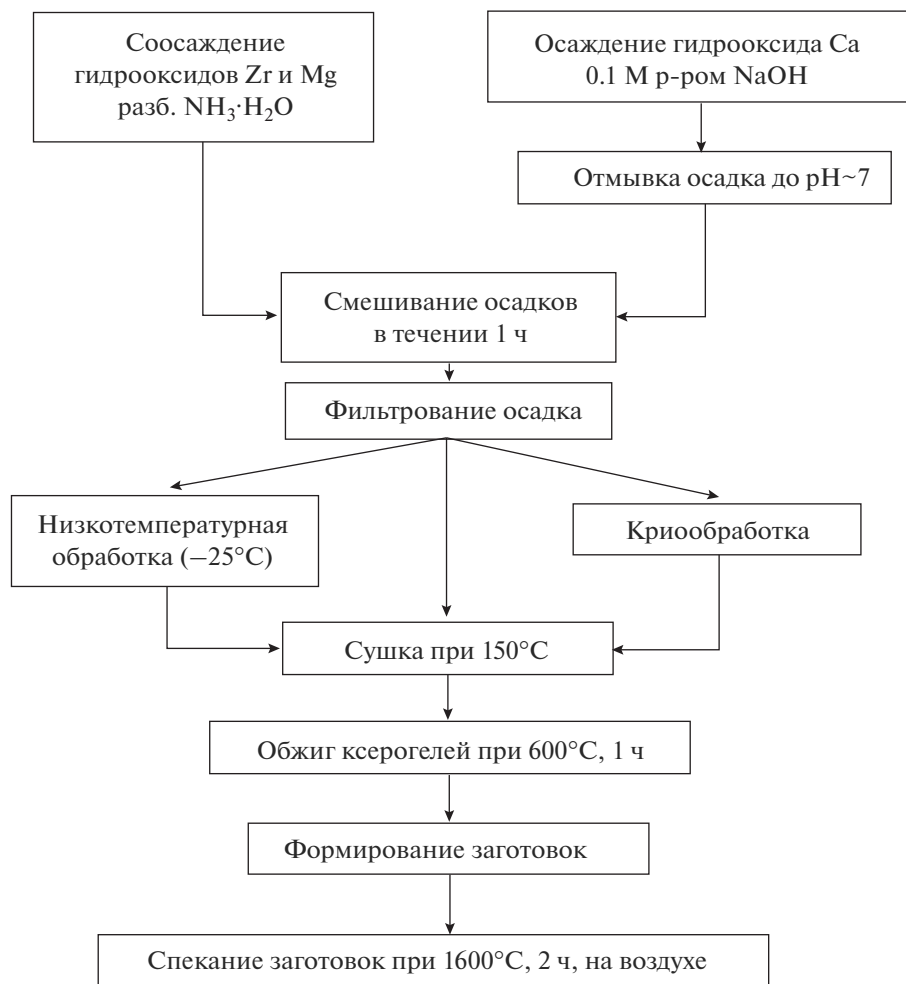


Рис. 1. Схема синтеза в системе $\text{ZrO}_2\text{--CaO--MgO}$.

Л. Деминга, У. Деминга и Э. Теллера (БДТ) по виду изотерм и формам петель капиллярно-конденсационного гистерезиса согласно IUPAC [12].

Расчет среднего размера частиц (d , нм) был произведен по формуле:

$$d = \frac{4}{S_{\text{уд}}\rho}, \quad (1)$$

где ρ — плотность твердого тела, г/см^3 ; $S_{\text{уд}}$ — удельная площадь поверхности.

Электронно-микроскопическое исследование ксерогелей и порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA-3.

Склонность ксерогелей к агломерации изучали методом динамического и электрофоретического рассеяния света на анализаторе NanoBrook 90 PlusZeta фирмы Brookhaven Instruments. Для проведения этого исследования были приготовлены водные суспензии с концентрацией 0.1 г/л, которые затем были подвергнуты ультразвуковой обработке в УЗ-ванне (240 Вт, 40 кГц) в течение 20 мин. Измерение среднего

размера гидродинамического диаметра (D , нм) и величины дзета-потенциала (ζ , мВ), характеризующей степень электростатического взаимодействия между коллоидными частицами и, соответственно, седиментационную устойчивость частиц ксерогелей, проводили после выдержки в течение ~ 1 ч.

Дифракционные данные были получены с помощью дифрактометра ДРОН-3, ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов $2\theta = 15^\circ\text{--}60^\circ$, шаг $0.01^\circ\text{--}0.03^\circ$; экспозиция в точке 1–5 с). Расшифровку дифрактограмм проводили с использованием международной базы данных ICDD (PDF-2). Оценку размеров областей когерентного рассеяния ($d_{\text{окр}}$, нм), которые в наноразмерных материалах соответствуют размеру кристаллитов, осуществляли по формуле Селякова–Шеррера [13, 14] по профилю наиболее интенсивного рефлекса для каждой установленной фазы:

$$d_{\text{окр}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где λ – длина волны $\text{CuK}\alpha$, β – ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте.

Термическое поведение просушенного ксерогелей исследовали на воздухе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), на установке синхронного термического анализа NETZSCH STA 429 с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа “TG + DSC”. Скорость нагревания составила $20^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Кажущуюся плотности ($\rho_{\text{каж}}$, $\text{г}/\text{см}^3$), открытую пористость (P , %) и водопоглощение (W , %) рассчитывали по формулам [15]:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_{\text{воды}}, \quad (3)$$

$$P = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100\%, \quad (4)$$

$$W = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \frac{\rho_{\text{воды}}^{20}}{\rho_{\text{воды}}} \times 100\%, \quad (5)$$

где m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – результат взвешивания образца, погруженного в жидкость, г; m_3 – масса насыщенного жидкостью образца, г; $\rho_{\text{воды}}^{20}$ – плотность воды при температуре 20°C , $\text{г}/\text{см}^3$; $\rho_{\text{воды}}$ – плотность насыщающей жидкости (воды) при температуре испытаний, $\text{г}/\text{см}^3$.

Значения масс m_1 , m_2 и m_3 определяли методом гидростатического взвешивания на лабораторных аналитических весах ВЛР-200г в соответствии с ГОСТ 473.4-81 [15]. Для более полного насыщения водой образцы подвергали вакуумированию в течение 60 мин (остаточное давление составляло 133 Па).

Линейную усадку керамики после обжига определяли в соответствии с ГОСТ 21216-2014 [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом тепловой десорбции азота были определены текстурные характеристики ксерогелей. Сорбционные кривые соответствуют IV типу по классификации БДДТ, что говорит о мезопористой структуре всех ксерогелей (рис. 2а–в). Капиллярно-конденсационный гистерезис при этом выражен отчетливо, соответствует типу Н4 по классификации IUPAC и свидетельствует о наличии щелевидных пор с узким распределением их по размерам (рис. 2г–е). Поры такой формы обычно образуются в ксерогелях и порошках, состоящих из преимущественно пластинчатых частиц. Ксерогель,

Таблица 1. Текстульные характеристики и коллоидные свойства ксерогелей, полученных методом соосаждения

Условия обработки осадка	Площадь удельной поверхности $S_{уд} \pm 5\%$, м ² /г	Объем пор $V \pm 10\%$, см ³ /г	Средний размер частиц $d \pm 5\%$, нм	Гидродинамический диаметр D , нм	Дзета-потенциал ζ , мВ
Сушка	39.7	0.06	16.8	540.93 ± 23.57	14.95 ± 0.98
Заморозка при -25°C	181.1	0.15	3.7	713.17 ± 28.71	7.11 ± 0.60
Криообработка	168.8	0.20	3.9	618.71 ± 28.14	14.05 ± 1.31

полученный просушиванием осадка, обладает очень низкой величиной площади удельной поверхности и размером частиц, в четыре раза превышающим значения, полученные для ксерогелей после воздействия на осадки низких температур (табл. 1). Можно предположить, что в необработанном ксерогеле присутствует значительное количество микропор и для корректной оценки площади его удельной поверхности требуются иные подходы, т.к. для микропористого материала уравнение БЭТ в его классическом смысле дает ошибочные результаты [17].

Размеры гидродинамического диаметра D и величины дзета-потенциала ζ частиц синтезированных ксерогелей представлены в табл. 1. Ксерогели, подвергшиеся воздействию низких температур, в водной среде обладают наибольшими размерами агломератов, что может быть вызвано присутствием в них структурно-связанной воды. При этом самую низкую седиментационную устойчивость показывает ксерогель, полученный с заморозкой осадка при -25°C . По-видимому, это связано с процессами конденсации, протекающими при постепенном удалении воды при длительном вымораживании [18].

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что ксерогель без обработки состоит из крупных агломератов неправильной формы со средним размером 30–40 мкм. В порошке после обжига при 600°C размерность агломератов уменьшается до 20–30 мкм. Ксерогели, чьи осадки были подвергнуты низкотемпературной и криообработке, содержат агломераты, образованные частицами пластинчатой формы с узким распределением частиц по размерам 5–10 мкм. После обжига при 600°C в таких порошках количество и размер крупных агломератов уменьшается, преобладают агломераты размером менее 5–8 мкм.

Исследование процессов термолитиза всех ксерогелей позволило установить, что основной процесс дегидратации происходит в интервале температур 120–150 $^\circ\text{C}$. Ширина эндотермических пиков позволяет говорить о постепенном удалении воды [18]. Наиболее интенсивная потеря массы происходит до температуры 500 $^\circ\text{C}$ и составляет ~22%. Дегидратация во всех образцах протекает вплоть до окончания съемки, т.е. до 1400 $^\circ\text{C}$, что является характерным для всех систем, содержащих ZrO_2 [19]. Экзотермические эффекты с максимумами при температурах 470–500 $^\circ\text{C}$ соответствуют процессу кристаллизации твердого раствора на основе ZrO_2 [18].

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что все порошки, полученные обжигом ксерогелей при 600 $^\circ\text{C}$, состоят из частиц твердого раствора t' - ZrO_2 (табл. 2). В керамических образцах при 1600 $^\circ\text{C}$ отмечается образование двух твердых растворов – кубического c - ZrO_2 и моноклинного m - ZrO_2 . При этом средний размер кристаллитов c - ZrO_2 в керамике, полученной из порошков просушенного ксерогеля и ксерогеля из замороженного при -25°C осадка, меньше, чем ОКР m - ZrO_2 .

Характеристики полученной керамики представлены в табл. 3. Хотя ни один из методов подготовки порошков-прекурсоров не привел к получению плотной беспористой керамики выбранного состава, образцы, имеющие в предыстории криообработку

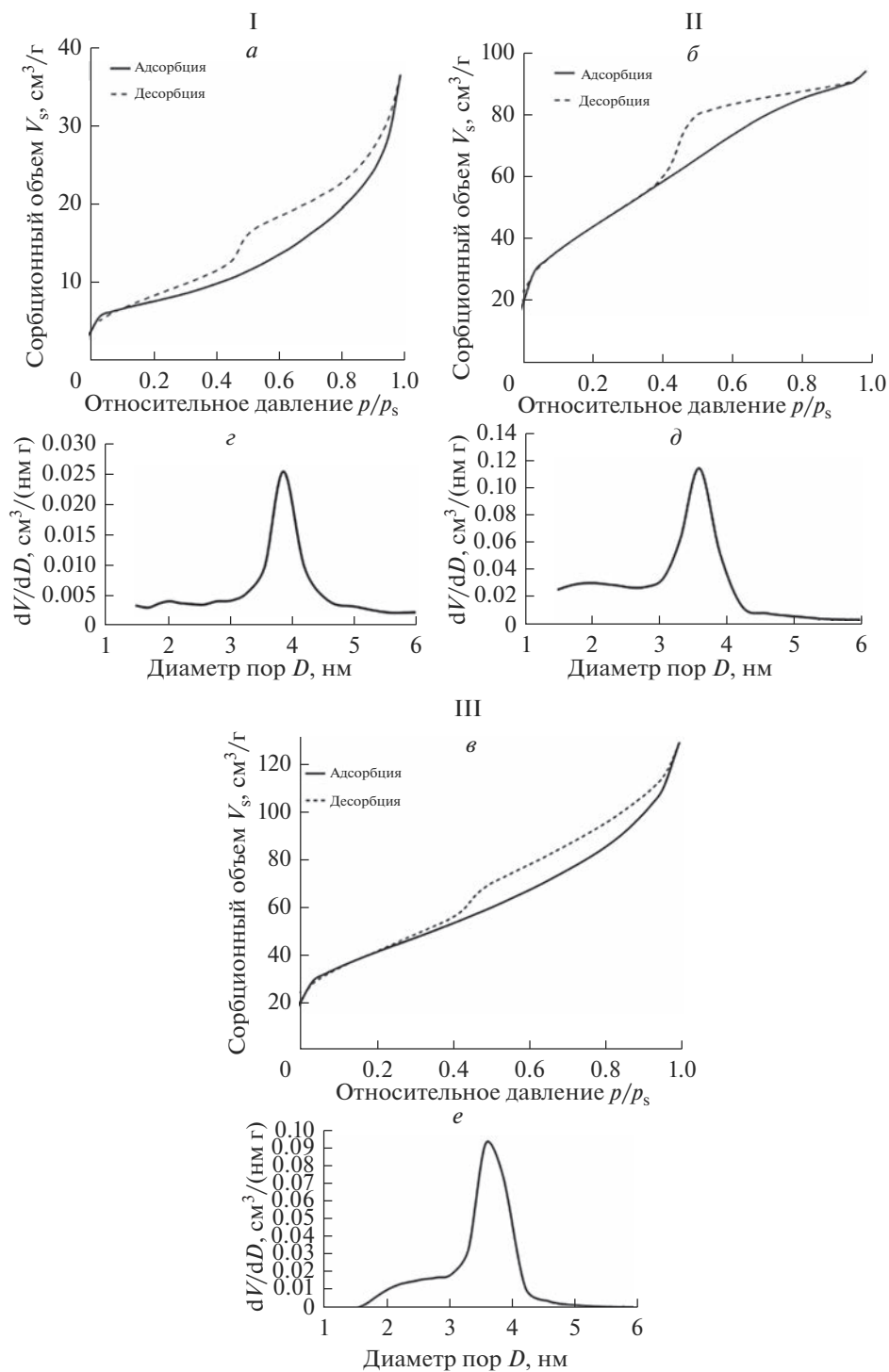


Рис. 2. Изотермы адсорбции и десорбции азота (а–в) и распределение пор по размерам (г–е) в ксерогелях: I – после сушки, II – после низкотемпературной обработки при -25°C , III – после криообработки осадка.

Таблица 2. Результаты РФА и средние размеры кристаллитов (ОКР) в порошках и керамике, полученных с применением различных методов обработки осадка

Метод обработки осадков	Температура и время обжига			
	600°C, 1 ч		1600°C, 2 ч	
	фазовый состав порошка	ОКР*, нм	фазовый состав керамики	ОКР*, нм
Сушка	t' -ZrO ₂	10	c -ZrO ₂	31
			m -ZrO ₂	35
Заморозка при –25°C		16	c -ZrO ₂	33
			m -ZrO ₂	39
Криообработка		13	c -ZrO ₂	38
			m -ZrO ₂	31

* Погрешность определения 5%.

Таблица 3. Свойства керамических образцов после обжига при 1600°C (2 ч)

Методы обработки осадка	Кажущаяся плотность*, $\rho_{\text{каж}}$ (г/см ³)	Открытая пористость*, P (%)	Водопоглощение*, W (%)	Линейная усадка*, $Y_{\text{лин}}$ (%)
Сушка осадка	4.78	15.58	3.27	18.0
Заморозка осадка при –25°C	4.78	15.53	3.51	23.0
Криообработка осадка	5.12	8.40	1.64	25.4

* Погрешность определения 6%.

осадка, обладают значениями открытой пористости и водопоглощения вдвое меньшими по сравнению с другими методами обработки. Это может быть связано с тем, что стабилизация кубической фазы ZrO₂ обеспечивается в этом случае не только присутствием в составе оксидов кальция и магния, но и длительным сохранением структурно-связанной воды при высоких температурах обжига [19], что может замедлять процесс рекристаллизации моноклинной фазы и скорость перехода t' -ZrO₂ → m -ZrO₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение низкотемпературной обработки осадков в системе ZrO₂–CaO–MgO позволяет получить порошки-прекурсоры с высокими значениями площади удельной поверхности, состоящие из частиц t' -ZrO₂. Использование жидкого азота для обработки продуктов соосаждения способствует стабилизации метастабильного твердого раствора c -ZrO₂ при повышении температуры обжига до 1600°C, приводит к снижению открытой пористости и водопоглощения керамики на его основе. При этом размеры кристаллитов c -ZrO₂ превышают их величину для m -ZrO₂.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания ИХС РАН 0081-2022-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Мир материалов и технологий. Керамические материалы на основе диоксида циркония; под общ. ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
2. Федоров П.П., Яроцкая Е.Г. Диоксид циркония. Обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 2. С. 169–187.
3. Yin Y., Argent B. Phase diagrams and thermodynamics of the systems $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$ and $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ // Journal of Phase Equilibria. 1993. V. 14. Iss. 2. P. 439–450.
4. Курапова О.Ю., Конаков В.Г., Голубев С.Н. Фазообразование и стабильность твердых растворов в наноразмерных прекурсорах на основе диоксида циркония, полученных криохимическими методами // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. 2016. № 3. С. 250–260.
5. Ling Y., Li Q., Zheng H. Optimisation on the stability of CaO-doped partially stabilised zirconia by microwave heating // Ceramics International. 2020. V. 47. P. 115–123.
6. Song Z., Liu S., Huang B. Optimized preparation of MgO-ZrO_2 nanocomposite powders by assisted sol–gel method // Journal of Physics: Conference Series. 2022. V. 2390. P. 012050.
7. Саблина Т.Ю., Мельников А.Г., Савченко Н.Л. Свойства спеченной керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного окисью магния // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008. Т. 5. № 2. С. 92–96.
8. Верещагин А.О., Обаков Н.В., Машковцев М.А. Получение микрогранулированных порошков состава $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ при помощи метода замораживания гидроксидных осадков // Сборник материалов и докладов XIX Международной научно-технической Уральской школы-семинара металловедов – молодых ученых. 2018. С. 256–258.
9. Федоренко Н.Ю., Мякин С.В., Франк В.М. Влияние условий синтеза ксерогелей в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2$ на свойства порошков и керамики на их основе // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 2. С. 206–212.
10. Панова Т.И., Глушкова В.Б., Лапшин А.Е. Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксидов циркония и гафния // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 2. С. 365–274.
11. Fedorenko N.Yu., Mjakin S.V., Khamova T.V., Kalinina M.V., Shilova O.A. Relationship Among the Composition, Synthesis Conditions, and Surface Acid-Basic Properties of Xerogel Particles Based on Zirconium Dioxide // Ceramics International. 2022. V. 48. Iss. 5. P. 6245–6249.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость; пер. с англ. А. П. Карнаухова. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.
13. Krumm S. An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis // Materials Science Forum. 1996. V. 228–231. P. 183–188.
14. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
15. Государственный стандарт ГОСТ 473.4–81. Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. М.: Стандартинформ, 1981.
16. Государственный стандарт ГОСТ 21216–2014. Сырье глинистое. Методы испытаний. – Взамен ГОСТ 21216.0–93; введ. 2015-07-01. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.
17. Lowell S., Shields J., Thomas M.A., Thommes M., Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Porosity, and Density, Springer, 2004. P. 350.
18. Курапова О.Ю., Конаков В.Г., Голубев С.Н. Фазообразование и стабильность твердых растворов в наноразмерных прекурсорах на основе диоксида циркония, полученных криохимическими методами // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. 2016. № 3. С. 250–260.
19. Синицкий А.С., Кецо В.А., Пентин И.В. Дегидратация гидрофильных оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 при высоких температурах // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 48. вып. 3. С. 484–488.