

**Е. С. Геворкян^{1, *}, Д. С. Софронов², В. П. Нерубацький¹,
В. О. Чишкала³, О. М. Морозова¹, О. М. Лебединський²,
П. В. Матейченко²**

¹Український державний університет залізничного транспорту,
м. Харків, Україна

²Науково-технологічний комплекс “Інститут монокристалів”
НАН України, м. Харків, Україна

³Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна,
м. Харків, Україна

*edsgev@gmail.com

Дослідження формування і спікання порошків, синтезованих з мікро- та наночастинок ZrO_2 з фторидних розчинів

Досліджено вплив умов синтезу на формування мікро- та наночастинок діоксиду цирконію з фторидного розчину. Показано, що найбільш дрібнодисперсні частинки формуються під час осадження з розведених розчинів з концентрацією цирконію 0,02–0,04 моль/л та домішки полівінілового спирту за масового співвідношення $m_{Zr}:m_{PVC}$ 1:0,1. Запропоновано використання методу електроконсолідації у вакуумі для спікання наночастинок ZrO_2 для отримання кераміки з високими значеннями твердості та модуля пружності.

Ключові слова: синтез, наночастинок, діоксид цирконію, спікання, метод електроконсолідації.

ВСТУП

Діоксид цирконію (ZrO_2) – це сполука, яка має високу температуру плавлення, низьку теплопровідність, високу хімічну стійкість та механічну міцність, термостійкість, високу іонну провідність та біологічну сумісність. Ці властивості визначають різне застосування матеріалів на основі діоксиду цирконію в паливних елементах [1], каталізаторах [2], термобар’єрних покриттях [3], в медичних імплантатах [4, 5].

ZrO_2 зустрічається в декількох поліморфних формах залежно від температурних умов: моноклінної (m), тетрагональної (t) та кубічної (c) фаз. За температури нижче 1100 °C стабільною формою є моноклінна фаза (m- ZrO_2), у температурному інтервалі 1100–2370 °C – тетрагональна модифікація (t- ZrO_2), а за температури 2370–2706 °C (температура плавлення) – у вигляді кубічної фази (c- ZrO_2). Міжфазні переходи у разі охолодження супроводжуються зменшенням теоретичної густини і збільшенням обсягу в межах 3–5 % [6]. Такий ефект призводить до утворення мікротріщин, що впливає на механічні властивості матеріалів. З метою стабілізації тетрагональної та кубічної модифікацій діоксид цирконію легують оксидами металів (ітрію, церію, кальцію та ін.) [7, 8]. Легований ZrO_2 називається частково стабілізованим (утворюються t- ZrO_2 або суміш c- ZrO_2 + t- ZrO_2) або стабілізованим діоксидом цирконію (тільки з m- ZrO_2) [9] і використовується для отримання кераміки. Зокрема, цирконієву кераміку

(баделейт-корундова кераміка) використовують як замітник шамоту в печах варіння скла [10]. На основі частково стабілізованого діоксиду цирконію виготовляють термостійкі матеріали (жолоби, склянки, тиглі та ін.), а стабілізований діоксид цирконію використовують для отримання біосумісної кераміки.

Властивості матеріалів безпосередньо залежать від структурних та морфологічних властивостей вихідних порошків (прекурсорів): структури, гранулометричного складу, морфології частинок, розміру частинок та ін. У процесі синтезу, варіюючи параметрами (рН, концентрацією, температурою та ін.), можна формувати частинки різного розміру або форми, що дає змогу отримувати матеріали з різними функціональними властивостями [11]. Значну увагу приділяють розробці методів синтезу наночастинок (NPs), що дає змогу отримувати з них матеріали, що мають унікальні функціональні характеристики. Головною вимогою для застосування всіх наноматеріалів, особливо наночастинок оксидів металів, є наявність методів синтезу, які полегшують підбір розміру і властивостей частинок. Тому для підвищення ступеня відтворюваності властивостей матеріалів важливим етапом є аналіз впливу умов синтезу прекурсорів на їхні структурні та морфологічні властивості.

Для отримання наночастинок запропоновано гідротермальний метод [12], спрей піроліз [13], осадження з водних розчинів [14], золь-гель синтез [15], мікрохвильовий синтез [16] та ін. Наночастинки можна отримати так само за термічного розкладання прекурсорів. Зокрема, мікро- та наночастинки діоксиду титану отримано за термічного розкладання нітрату, оксифториду та оксисульфату титану [17]. Під час розкладання нітрату титану за температури 700 °С утворюється TiO_2 , що складається з фаз анатазу та рутилу, а під час розкладання оксифториду та оксисульфату – TiO_2 зі структурою анатазу. Показано можливість отримання порошків діоксиду титану з різним ступенем агломерації та активністю частинок, що залежить від природи прекурсора та умов розкладання.

Найбільш простий спосіб синтезу наночастинок – осадження водних розчинів. Підбором умов проведення процесу осадження (концентрації розчинів вихідних реагентів, рН розчину, температури) можна отримувати слабо агломеровані нанодисперсні порошки із заданим фазовим складом та морфологією. Метод забезпечує високий ступінь стабілізації нанорозмірних частинок, а також дає змогу отримувати повністю або частково стабілізований діоксид цирконію. Однією з особливостей способу осадження для отримання оксидних матеріалів є утворення в процесі осадження прекурсора, у разі термічного розкладу відбувається формування частинок оксиду. Відповідно формування частинок залежатиме від складу прекурсора, що утворюється під час осадження з розчинів. Слід також враховувати високий рівень агломерації під час осадження з водних розчинів [18]. Під час визрівання осаду в маточному розчині починають протікати процеси, під впливом яких утворюються агрегати з високодисперсних частинок [19]. Зростання частинок в агрегаті призводить до утворення жорстких агломератів, у яких частинки пов'язані між собою хімічними силами. Для запобігання агломерації частинок до розчину вводять поверхнево активні домішки (ПАД). В результаті адсорбції ПАД на поверхні наночастинок, що утворюються, формується оболонка, яка перешкоджає їхній агломерації, гальмуванню зростання і підвищенню стійкості до впливу навколишнього середовища.

Оксид цирконію, легований рідкісноземельними елементами (Y, Ce, тощо) є важливою домішкою до матеріалів для медичних імплантатів і протезування. Завдяки механічним властивостям леговані сполуки займають уніка-

льне місце серед оксидної кераміки, оскільки вони можуть зазнавати фазових перетворень, що дають змогу значно посилити механізм впливу. Проведені дослідження [20] впливу різних типів термічної обробки для $Zr_{1-x}Ce_xO_2$ ($x = 0, 0,1, 0,15, 0,20$), а також структурних та механічних властивостей цих матеріалів, показали, що за допомогою рентгенівської та нейтронної дифракції, а також SEM-візуалізації в поєднанні зі зворотною дифракцією електронів (EBSD), за дотримання механізму впливу домішок, зразки не лише мають стабільну кристалографічну структуру, але також покращують міцність матеріалу, що може зробити ці сполуки придатними для широкого спектру перспективних клінічних застосувань.

Отримані результати [21] дослідження впливу механічної активації на ущільнення тетрагональних цирконієвих нанопорошків на початковій стадії спікання виявили кореляцію між тривалістю фрезерування, механічною енергією і зміною механізмів спікання. Встановлено, що вплив механічної активації на спікання залежить від тривалості механічного процесу. Механічна енергія, накопичена в системі наночастинок (енергія деформації та фазової трансформації), приводить до нелінійної зміни механізмів спікання на початковій стадії й збільшення енергії активації процесу ущільнення, що дає можливість контролювати вплив механічної активації на дифузію в 3Y-TZP і прогнозувати кінцеві фізичні та механічні властивості цирконієвої кераміки.

Раніше було запропоновано одержувати наночастинок діоксиду титану під час розкладання прекурсора, отриманого з фторидних розчинів [22]. Показано, що на процеси формування частинок TiO_2 значний вплив має температура осадження прекурсора та концентрація ПАД (емульгатор ОП-9). Виявлено, що додавання хлориду іонів під час формування гелю призводить до кристалізації фази $(NH_4)_2TiOF_4$, під час розкладання якої у разі нагрівання відбувається формування агломерованих частинок у вигляді паличок, довжиною кілька мікрометрів. Компакти, отримані з частинок, синтезованих без домішки емульгатора (незалежно від температури осадження гелю), мають найменше (540 кг/мм^2) значення мікротвердості. Найбільшу мікротвердість має компакт, отриманий у процесі осадження за температури $20 \text{ }^\circ\text{C}$ і за вмісту емульгатора $C_{Ti}:C_{OP9} = 1,0:0,5$ (1450 кг/мм^2). Зі збільшенням концентрації емульгатора під час синтезу мікротвердість одержуваних компактів зменшуються. Таким способом можуть бути отримані частинки діоксиду цирконію.

Метою роботи було дослідження впливу умов осадження прекурсора з фторидного розчину на формування мікро- та наночастинок діоксиду цирконію та вибір оптимальних умов для отримання дрібнодисперсних частинок для подальшого їхнього використання під час отриманні кераміки.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Матеріали, що використовували: фтороводородна кислота HF, концентрована азотна кислота HNO_3 , водний розчин аміаку NH_4OH , металевий цирконій, полівініловий спирт (PVC) фірми "Реахім". Кваліфікація всіх реагентів – хімічно чистий. Для приготування розчинів використовували дистильовану воду.

Синтез частинок ZrO_2

Частинки діоксиду цирконію отримували таким способом: металевий цирконій масою 4 г поміщали до тефлонової склянки об'ємом 100 мл, доливали 10 мл фтороводородної кислоти та 10 мл дистильованої води. Після розчинення цирконію до отриманого розчину доливали 60 мл дистильованої води

та розраховану кількість полівінілового спирту за безперервного перемішування. Отриману суміш перемішували протягом 1 год, а потім додавали 20 мл водного розчину аміаку і перемішували протягом 30 хв. Процес осадження проводили за температури 20, 50 і 80 °С. Вміст полівінілового спирту варіювали в межах масового співвідношення $m_{Zr}:m_{PVC} = 1:0,1, 1:0,5$ і 1:1. Після завершення процесу осадження одержаний осад відфільтровували, промивали дистильованою водою і висушували за кімнатної температури протягом 48 год. Висушений осад нагрівали в муфельній печі до 800 °С зі швидкістю нагріву 100 °С/год, витримували протягом 4 год, а потім діоксид цирконію охолоджували до кімнатної температури.

Спикання порошків діоксиду цирконію методом електроконсолідації

Для отримання керамічних зразків використовували установку гарячого пресування. В основі її роботи лежить технологія FAST/SPS – компактування відбувається шляхом стиснення порошкоподібної вихідної речовини з паралельним нагріванням прямим та непрямим впливом електричного струму. Формування зразків проводили гарячим пресуванням у вакуумній камері за допомогою установки електроспикання (рис. 1). Електроспикання дає змогу отримувати консолідовані керамічні матеріали, наприклад, Al_2O_3 [23, 24], ZrO_2 [25], TiC і WC [26, 27] без домішок і з мінімальним зростанням зерна протягом декількох хвилин, тоді як традиційне спикання вимагає декількох годин і спеціальних домішок, які можуть погіршити властивості матеріалу. Маса зразків становила 3 г. Графітові прес-форми забезпечували міцність за тиску 45 МПа. Температуру консолідації вимірювали за зазначеного тиску, час витримки варіювали в межах 3–20 хв. Підтримку процесу спикання забезпечували змінним електричним струмом 3000–5000 А та напругою 5–10 В.

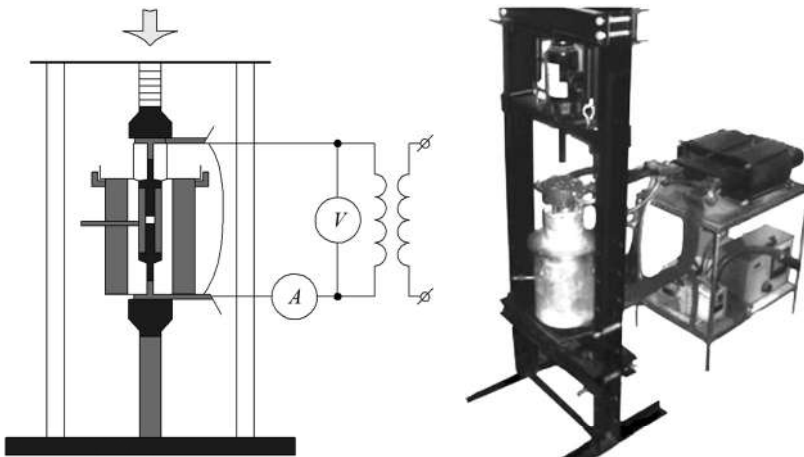


Рис. 1. Схема роботи установки електроспикання.

Детальну інформацію про хід компактування досліджуваного зразка в установці фіксували за допомогою комплексу контрольно-вимірювальних пристроїв (рис. 2).

Тиск

Тиск пресування вимірювали тензодатчиком, що перетворює механічну напругу в електричний сигнал. Основними його компонентами є вузол деформації, резистивні тензочутливі елементи, корпус (рис. 3).

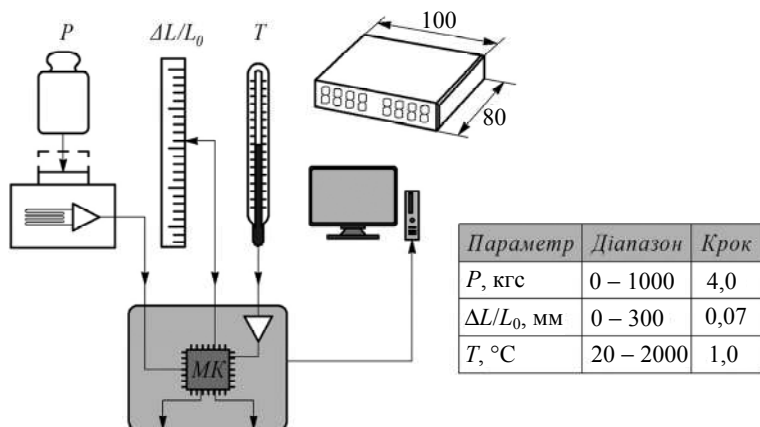


Рис. 2. Система пристроїв установки горячого пресування, що реєструють тиск и усадку.

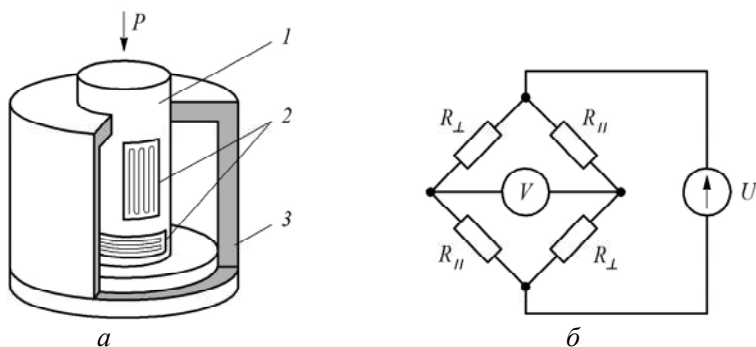


Рис. 3. Розташування тензочувливих елементів тензодатчика (а) і схема їхнього підключення (б): вузол деформації (1), резистивні тензочувливі елементи (2), корпус (3).

Вузол деформації – це металевий порожній циліндр зі сталі марки 40Х з широкою плоскою основою, на поверхню якого приклеювали дрітняні константанові тензочувливі елементи, які були включені за стандартною схемою мосту Віна. Тензочувливі елементи, розташовані вздовж осі, змінювали свій опір за збільшення стиску та розбалансовували міст, сигнал з якого посилювався спеціальним інструментальним підсилювачем AD8221. Через велику чутливість підсилювача, навіть константан з невеликим ($3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) температурним дрейфом опору створював значні відхилення від нуля. Для боротьби з таким явищем використовували як протилежні плечі такі ж дрітняні тензочувливі елементи, приклеєні в безпосередній близькості, але які не приймали участь в деформації основи. Підсилювач було змонтовано на невеликій друкованій платі розміром 31×23 мм, яку було розташовано всередині корпусу тензодатчика.

Температура

Температуру контролювали на периферії прес-форми за допомогою вольфрам-ремієвої термопари ВР-5/20, сигнал з якої посилювали прецизійним операційним підсилювачем. Для обробки сигналів, одержаних з кожного датчика, було розроблено та виготовлено головний пристрій, побудований на базі мікроконтролера (МК) AVR. Кожен із цих датчиків підключали до основного блоку, в якому знаходився МК, підсилювач сигналу термопари, джерела живлення та опорної напруги і пара сегментних індикаторів. Все це розміщували в компактному корпусі з габаритами $100 \times 80 \times 20$ мм.

Незважаючи на невеликі розміри, головний пристрій давав змогу одночасно фіксувати чотири параметри: тиск, температуру, переміщення верхнього пуансону та час. Із заданим інтервалом інформація зчитувалася з датчиків і в режимі реального часу передавалася до комп'ютера для подальшої обробки та аналізу. Частина інформації (більшість значень тиску та температура) виводилася на цифровий дисплей на передній панелі.

Усадка

Фіксування усадки під час пресування проводили пристроєм, що реєструє рух верхнього рухомого пуансона. До його складу входить енкодерна стрічка, закріплена на нерухомій частині рами установки, та оптичний датчик, що переміщається вздовж стрічки разом з верхнім струмоводом. Такий підхід дає змогу фіксувати точність переміщення (70 мкм) у великому діапазоні положень, і водночас не потребує калібрування, а вихідний сигнал є цифровим і не потребує посилення.

Обладнання

Дослідження морфології поверхні отриманих порошків проводили з використанням скануючого мікроскопа (SEM) JSM-6390LV.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри було отримано за допомогою Фур'є ІЧ спектрофотометра PerkinElmer Spectrum One у таблетках броміду калію.

Рентгенодифракційні вимірювання проводили дифрактометром з графітовим монохроматором на первинному пучку (CuK α випромінювання).

Ідентифікували фази за допомогою графічного інтерфейсу Profex [28].

Щільність спеченого зразка визначали методом Архімеда, а потім переводили у відносну щільність D_r :

$$\frac{D_r}{D_b} = D_t \cdot 100 \% , \quad (1)$$

де D_b – фактична густина зразка, г/см³; D_t – теоретична густина, г/см³.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Формування частинок діоксиду цирконію за температури 20 °С

Під час осадження водним розчином аміаку або гідроксидами відбувається формування частинок прекурсора, внаслідок термічного розкладання яких утворюється діоксид цирконію. На рис. 4, *a* представлено мікрознімки частинок прекурсора, отриманого після осадження з фторидного розчину водним розчином аміаку. Концентрація цирконію у розчині становила 0,2 моль/л. Прекурсор складається із дрібних сферичних частинок, розміри яких менше 100 нм. У процесі його нагрівання спостерігали деяке зменшення розміру частинок за температури 300 °С (див. рис. 4, *в*), а за подальшого підвищення температури відбувалося формування сильно агломерованих безформних частинок розмірами до декількох мікрометрів (див. рис. 4, *з*, *д*, *е*), що склалися зі сферичних частинок розмірами ~ 100 нм (див. рис. 4, *a*).

На рис. 5 представлено результати спектрометричних досліджень у процесі термічного нагрівання прекурсора. В ІЧ спектрі вихідного прекурсора зафіксовано широку смугу поглинання в області 2500–3600 см⁻¹ і смугу поглинання з максимумом за частоти 1641 см⁻¹, пов'язаними з валентними та деформаційними коливаннями молекул води та ОН-груп відповідно (див. рис. 5, *a*). Крім того, зафіксовано смугу поглинання з максимумом за частоти 1423 см⁻¹ і широку смугу поглинання в області 1200–500 см⁻¹, пов'язаними з

коливанням Zr–F. Під час нагрівання до 300 °C суттєвих змін у ІЧ спектрі не було. В ІЧ спектрі зразка, який був відпалений за температури 400 °C, спостерігали зменшення поглинання в області 2500–3600 cm^{-1} , що свідчить про значне зменшення молекул води у зразку. Також зафіксовано смугу поглинання з максимумом за частоти 900 cm^{-1} , характерну для коливання зв'язку Zr–O–F (див. рис. 5, в). У процесі подальшого підвищення температури відбувається зменшення інтенсивності смуги поглинання в області 2500–3600 cm^{-1} і посилення інтенсивності смуги поглинання в області 1200–500 cm^{-1} , пов'язаної з утворенням ZrO_2 .

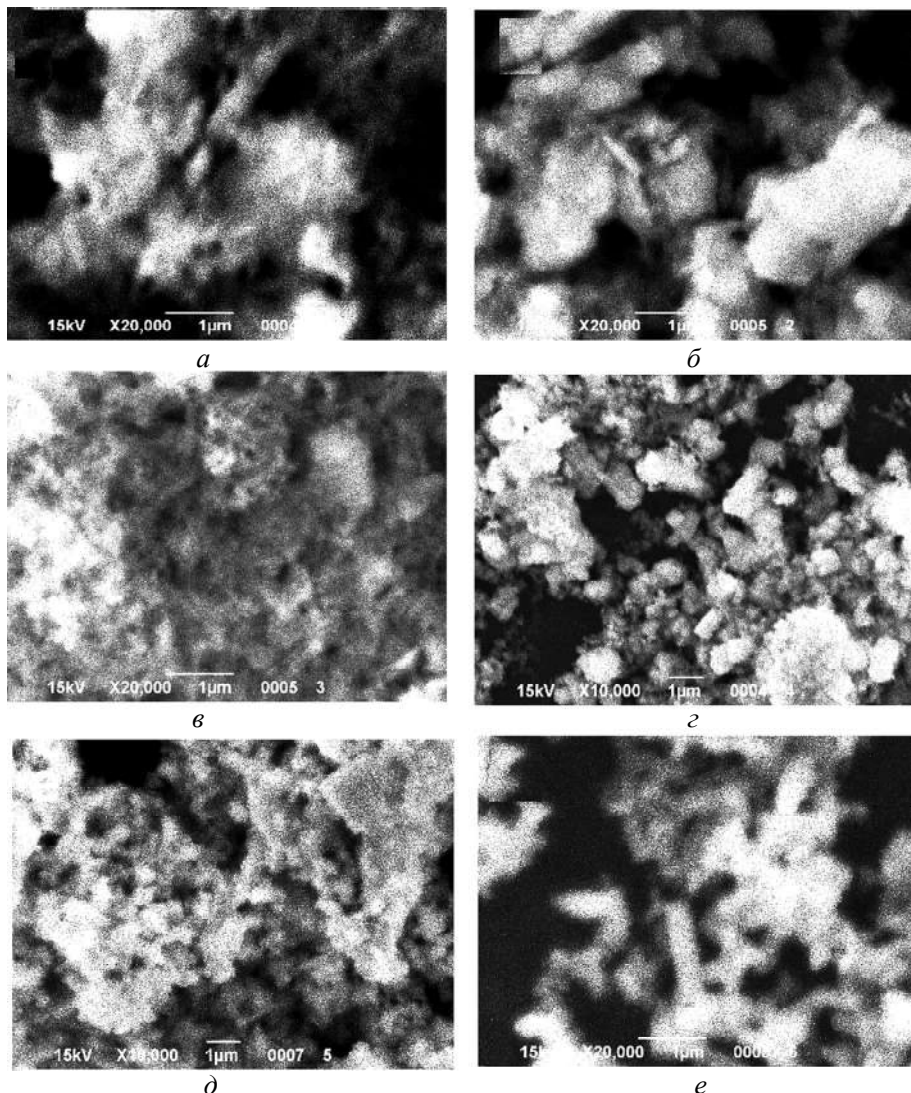


Рис. 4. Мікроснімки частинок, отриманих у процесі термічного нагріву прекурсора без домішки, осадженого за температури 20 °C; температура нагріву: 25 (а), 200 (б), 300 (в), 400 (г), 500 (д), 600 (е) °C.

На рис. 6 представлено результати РФА, отриманого у процесі відпалу частинок без домішки. Безпосередньо після синтезу зразок був рентгеноаморфним. У процесі його термічного відпалу спостерігали істотні зміни у

дифрактограмах. У зразку за температури 100 °С спостерігали рефлекси, що належать фазам гідратів фториду цирконію ($ZrF_4 \cdot H_2O$, $Zr_2F_4 \cdot 6H_2O$). У разі підвищення температури до 200 °С рефлекси, що належать до фази гідрату $Zr_2F_4 \cdot 6H_2O$, були відсутні. Основні рефлекси відносяться до фази моногідрату фториду цирконію $ZrF_4 \cdot H_2O$, а також спостерігали присутність рефлексів, зумовлених фазою діамонію гексафториду цирконію $(NH_4)_2ZrF_6$.

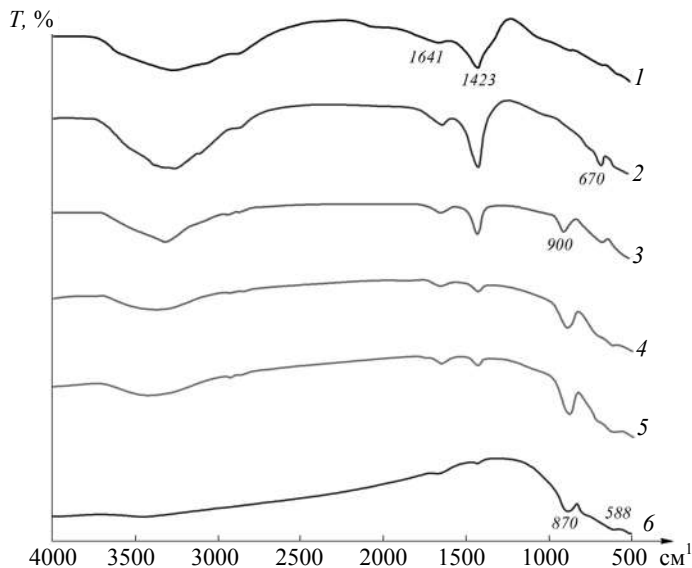
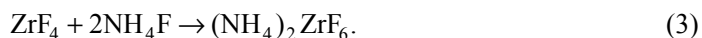
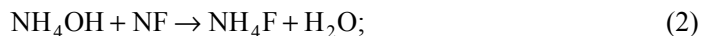


Рис. 5. ІЧ спектри зразка прекурсора ZrO_2 , отриманого під час осадження (20 °С) без домішки (1), після термічного нагріву протягом 1 год за температури 300 (2), 400 (3), 500 (4), 600 (5), 800 (6) °С.

У процесі синтезу під час обробки реакційної суміші водним розчином аміаку відбувається утворення $(NH_4)_2ZrF_6$ за реакціями:



Отже, зразок, що утворюється після синтезу, є сумішшю діамонію гексафториду цирконію і гідратів фториду цирконію.

За подальшого підвищення температури до 300 °С відбувається повне розкладання $(NH_4)_2ZrF_6$, а також зневоднення моногідрату фториду цирконію з частковим гідролізом з утворенням оксифториду цирконію складу $Zr_7O_{8,79}F_{9,71}$. Так, на дифрактограмі зразків, спечених за температури 300 °С та 400 °С присутні рефлекси, що відповідають фазам ZrF_4 і $Zr_7O_{8,79}F_{9,71}$. Зі зростанням температури інтенсивність рефлексів, що належить фазі ZrF_4 , знижується й у зразках, спечених за температури вище 600 °С, відсутня. У зразку, відпаленому за температури 500 °С фіксуються слабкі рефлекси, що відносяться до фази бадделейту ZrO_2 , які значно посилюються у разі підвищення температури відпалу, а інтенсивність рефлексів фази $Zr_7O_{8,79}F_{9,71}$ істотно знижується, що пов'язано з протіканням високотемпературного гідролізу. За температури відпалу вище 700 °С фіксуються лише рефлекси, характерні фази бадделейту ZrO_2 (на рис. 6 не показано).

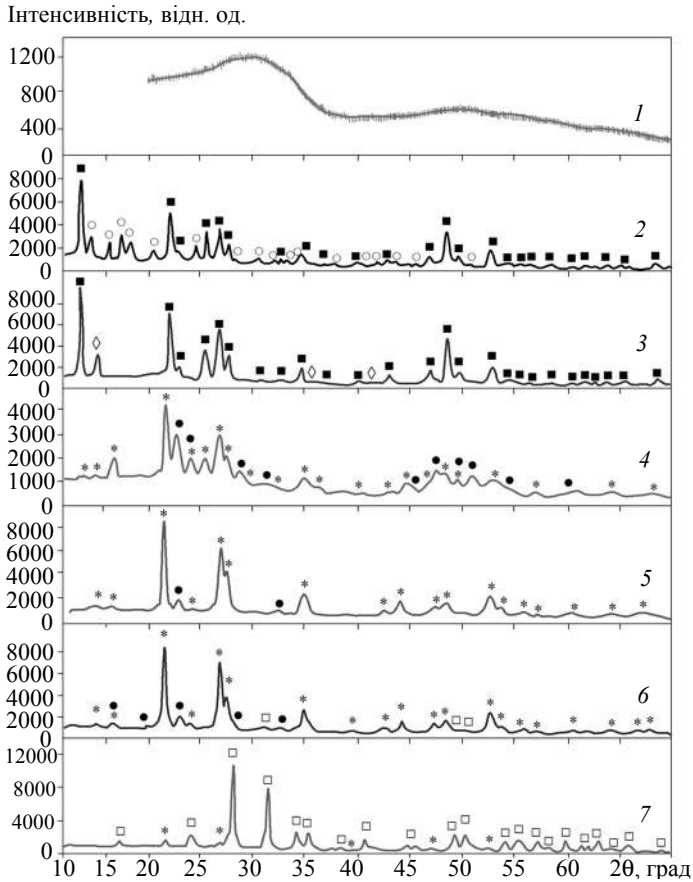


Рис. 6. Дифрактограми зразка прекурсора ZrO_2 , отриманого під час осадження ($20\text{ }^\circ\text{C}$) без домішки (1), після термічного нагріву протягом 1 год за температури 100 (2), 200 (3), 300 (4), 400 (5), 500 (6), 600 (7) $^\circ\text{C}$; ZrO_2 (\square), ZrF_4 (\bullet), $Zr_7O_{8,79}F_{9,71}$ (*), $ZrF_4 \times H_2O$ (\blacksquare), $Zr_2F_8 \times (H_2O)_6$ (\circ), $(NH_4)_2ZrF_6$ (\diamond).

Ефект домішки PVC

В якості поверхнево активної домішки було обрано полівініловий спирт, що широко використовують під час синтезу наночастинок [29, 30]. Введення домішки PVC не мало істотного впливу на формування частинок прекурсора під час осадження за температури $20\text{ }^\circ\text{C}$. Після термічного відпалу за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігали формування частинок у формі тонких пластин (рис. 7). Чим вище була концентрація домішки, тим більший був розмір пластинок, що формувалися. У разі співвідношення $m_{Zr}:m_{PVC} = 1:1$ розмір пластинок досягав 5 мкм.

ІЧ спектри зразків, синтезованих у присутності домішки PVC (рис. 8), подібні до зразків, синтезованих без домішки. В ІЧ спектрі вихідного прекурсора (див. рис. 8, а) фіксували широку смугу поглинання в області $2500\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ і смугу поглинання з максимумом за частоти 1648 cm^{-1} , пов'язаними з валентними та деформаційними коливаннями молекул води та ОН груп відповідно. Крім того, фіксували смуги поглинання з максимумами за частоти $1422, 1410, 1051, 832$ та 505 cm^{-1} . Смугу поглинання за частоти 1422 cm^{-1} можна віднести до коливання зв'язку $Zr\text{--}F$ в ZrF_4 . У міру підвищення температури відпалу інтенсивність смуги знижується, а вище $500\text{ }^\circ\text{C}$ її не спостеріга-

ли. Можна відзначити, що в ІЧ спектрі зразка, відпаленого за температури 400 °С (див. рис. 8, з), в області 1200–500 cm^{-1} спостерігали характерний пік зв'язку Zr–O в ZrO_2 .

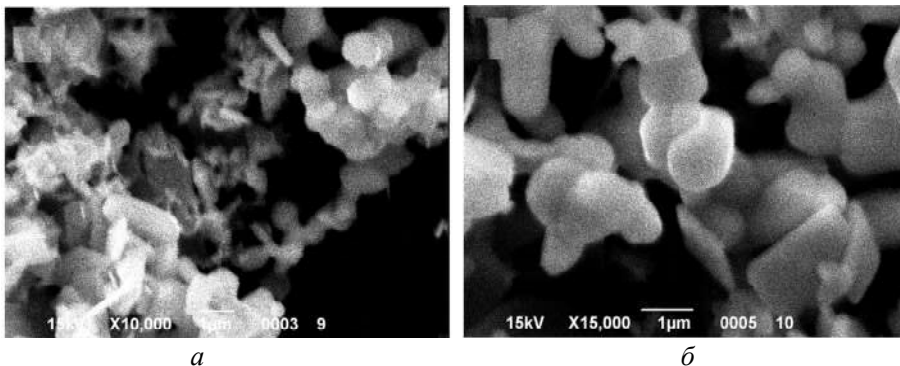


Рис. 7. Мікроснімки частинок ZrO_2 , отриманого після відпалу за температури 800 °С з домішкою полівінілового спирту за співвідношенням $m(\text{Zr}):m(\text{PVC}) = 1:0,1$ (а), 1:1 (б).

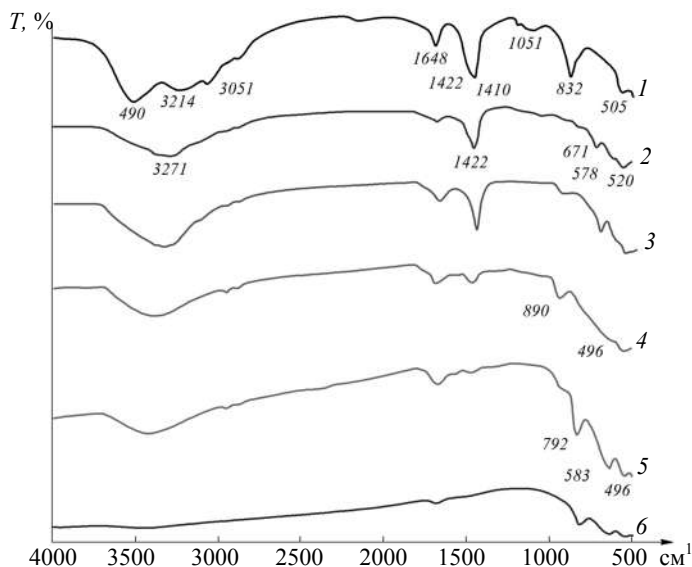


Рис. 8. ІЧ спектри зразка прекурсора ZrO_2 , отриманого під час осадження (20 °С) з домішкою полівінілового спирту (1), після термічного нагріву протягом 1 год за температури 300 (2), 400 (3), 500 (4), 600 (5), 800 (6) °С.

На рис. 9 представлено результати РФА зразка, отриманого у процесі відпалу частинок домішки PVC. Загалом процес термічного розкладання з домішкою та без неї подібні. Як і у випадку синтезу без домішки, зразок після синтезу рентгенаморфен. У відпаленому зразку за температури 200 °С фіксували рефлекси, які відносяться до фаз $\text{ZrF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, а також слабкі рефлекси відбитків, що належать до вуглецю (див. рис. 9, б). Утворення вуглецю обумовлено процесами термічного розкладання органічної домішки. У зразку, спеченому за температури 300 °С, спостерігали рефлекси, які відносяться до безводної фази фториду цирконію ZrF_4 , вуглецю та оксифториду цирконію $\text{Zr}_7\text{O}_{8,79}\text{F}_{9,71}$ (див. рис. 9, в). Можна відзначити, що зразки за температури 200 і 300 °С мають темно-сірий відтінок, що опосередковано вказує на

продукти розкладання органічних речовин. Подальше підвищення температури відпалу призводить до ослаблення рефлексів для фторидних фаз цирконію та появи рефлексів, що відносяться до моноклінної модифікації ZrO_2 (див. рис. 9, *г, д, е*). Однак формування фази діоксиду цирконію у разі використання органічної домішки фіксується за меншої температури, ніж під час синтезу без домішки. Такий ефект, ймовірно, пов'язаний з участю іонів фтору в процесі окислення органічної домішки.

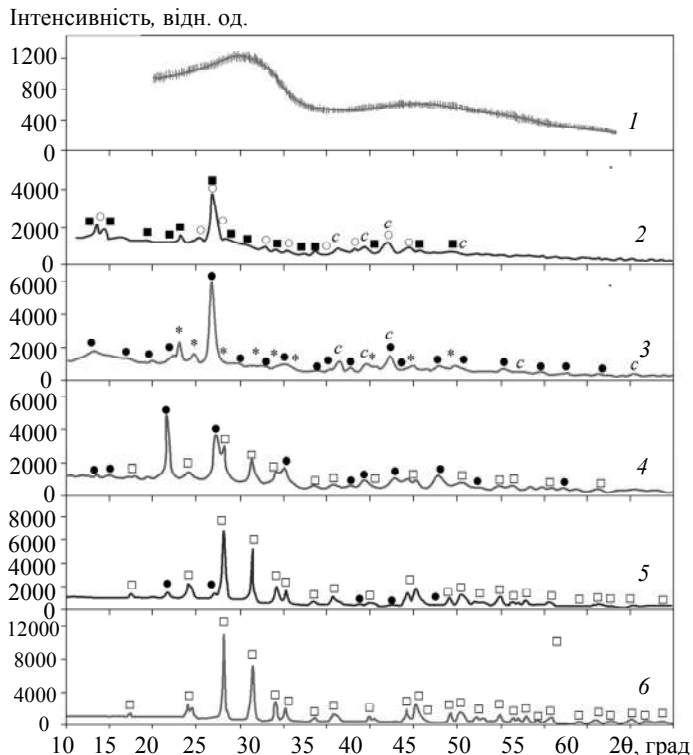


Рис. 9. Дифрактограми зразка прекурсора ZrO_2 , отриманого під час осадження ($20\text{ }^\circ\text{C}$) з домішкою полівінілового спирту (1), після термічного нагріву протягом 1 год, $^\circ\text{C}$ за температури 200 (2), 300 (3), 400 (4), 500 (5), 600 (6) $^\circ\text{C}$; вуглець (с), ZrO_2 (□), $Zr_7O_{8,79}F_{9,71}$ (●).

Ефект температури осадження

Істотний вплив на процес формування частинок має температура синтезу. Підвищення температури осадження гелю до $50\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до формування частинок у формі паличок завдовжки кілька мікрометрів (рис. 10). За такої умови їхня товщина залежить від вмісту домішки і знаходиться в межах 100–500 нм. Чим менша концентрація полівінілового спирту, тим тонше палички, що формуються.

У процесі термічного розкладання за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається утворення діоксиду цирконію, сформованого частинками у формі тонких пластинок з розмірами не більше декількох мікрометрів (рис. 11). Однак використання домішки сприяє формуванню дрібних сферичних частинок з розмірами, що не перевищували 100 нм. За подальшого підвищення температури до $80\text{ }^\circ\text{C}$ також спостерігали формування частинок прекурсора у вигляді паличок (рис. 12). Їхній термічний відпал призводить до утворення частинок у формі пластинок і дрібних сферичних частинок (рис. 13).

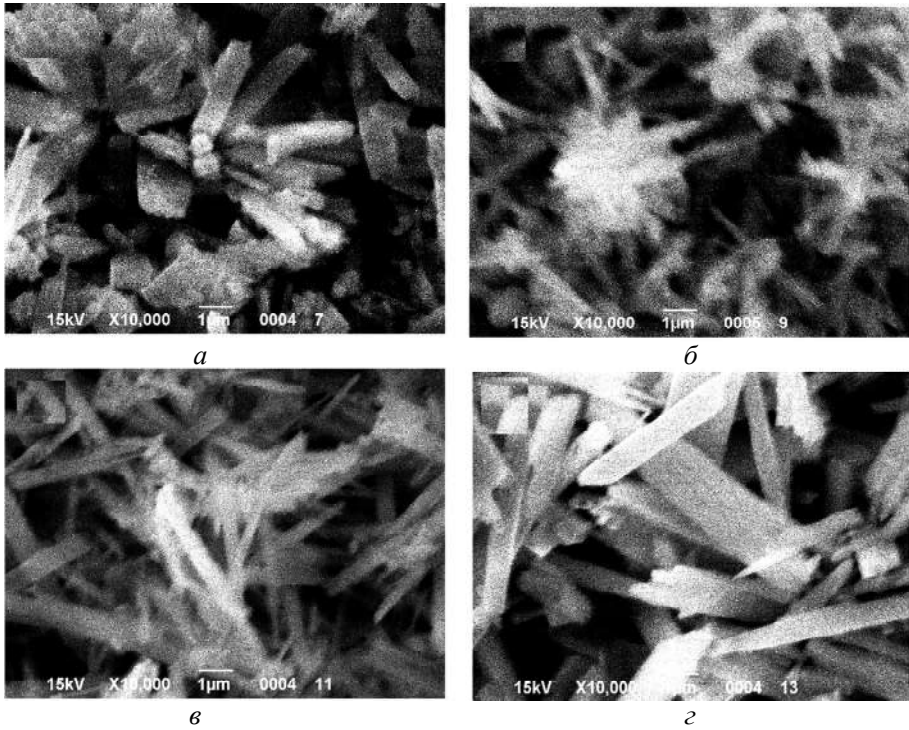


Рис. 10. Мікроснімки частинок ZrO_2 , отриманого після осадження за температури $50\text{ }^\circ\text{C}$ без домішки (а) та з домішкою полівінілового спирту за співвідношення $m_{Zr}:m_{PVC} = 1:0,1$ (б), $1:0,5$ (в), $1:1$ (г).

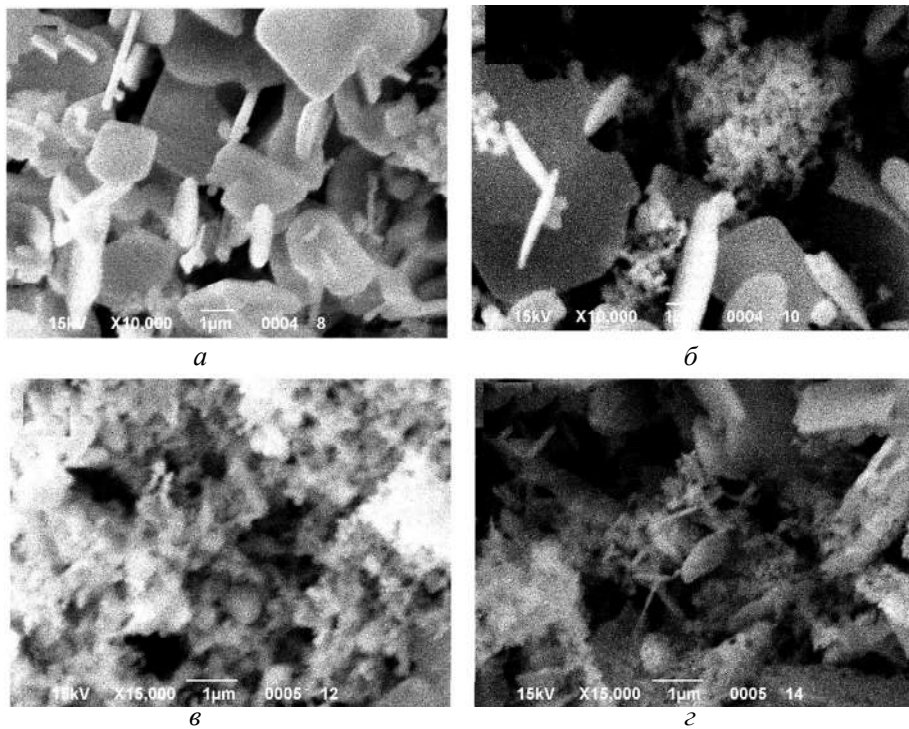


Рис. 11. Мікроснімки частинок ZrO_2 , отриманого після відпалу за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ без домішки (а) і з домішкою полівінілового спирту за співвідношення $m_{Zr}:m_{PVC} = 1:0,1$ (б), $1:0,5$ (в), $1:1$ (г).

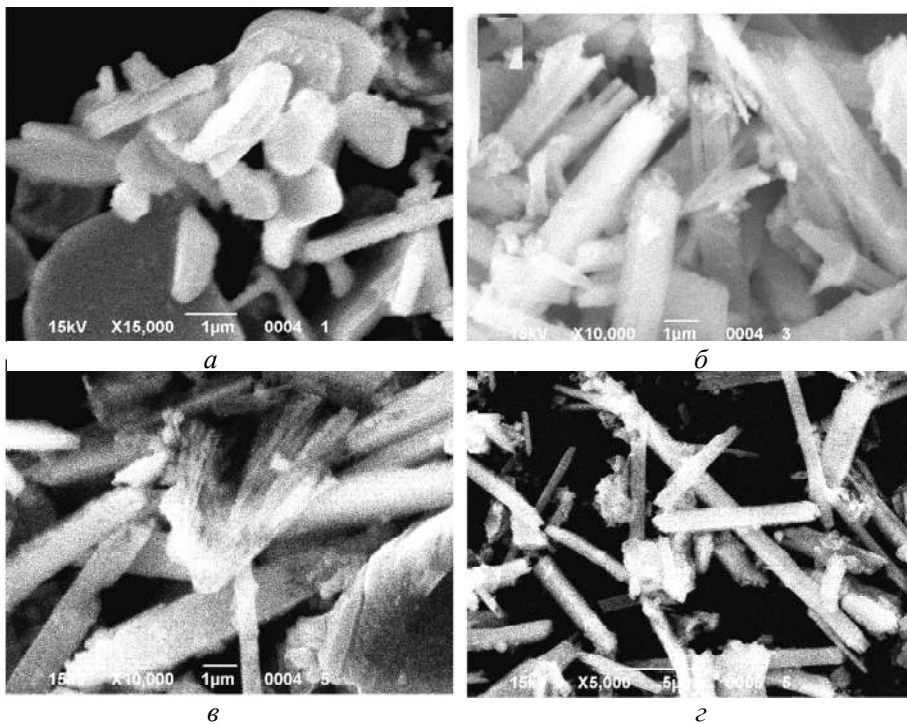


Рис. 12. Мікроснімки частинок ZrO_2 , отриманого після осадження за температури $80\text{ }^\circ\text{C}$ без домішки (а) та з домішкою полівінілового спирту за співвідношення $m_{Zr}:m_{PVC} = 1:0,1$ (б), $1:0,5$ (в), $1:1$ (г).

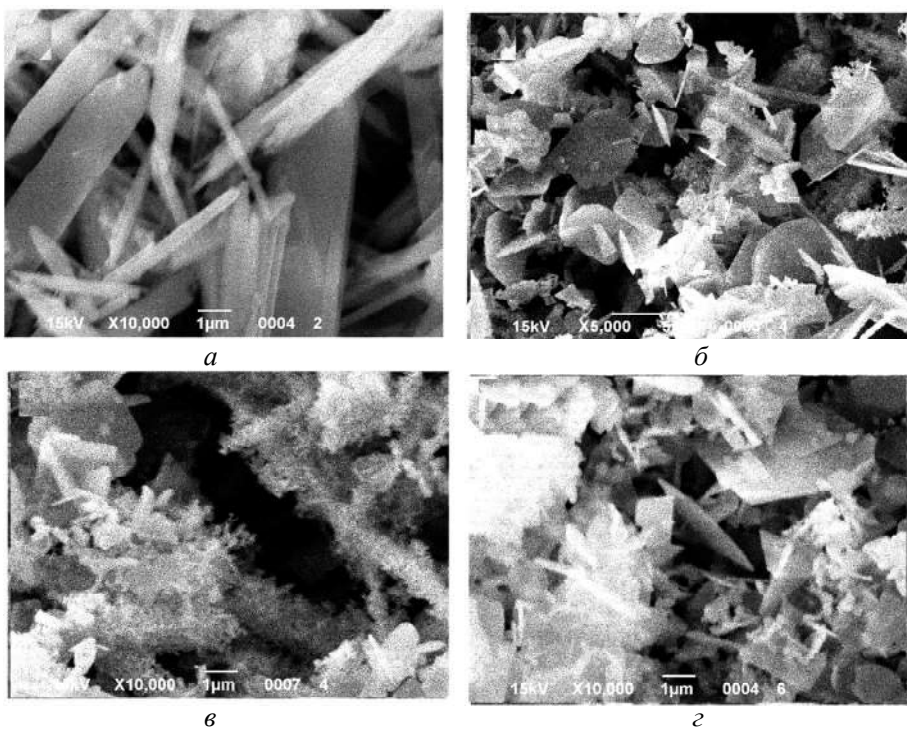


Рис. 13. Мікроснімки частинок ZrO_2 , отриманого після відпалу за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ без домішки (а) і з домішкою полівінілового спирту за співвідношення $m_{Zr}:m_{PVC} = 1:0,1$ (б), $1:0,5$ (в), $1:1$ (г).

Ефект концентрації цирконію у розчині

На формування частинок впливає також концентрація компонентів у розчині. У разі зменшення концентрації цирконію в 5 разів до 0,04 моль/л (рис. 14, *a, б*) ефект практично не помітний. За подальшого зменшення концентрації до 0,02 моль/л спостерігали формування порошку ZrO_2 переважно зі сферичних частинок (див. рис. 14, *в, з*). Незалежно від концентрації цирконію у розчині після відпалу формується діоксид цирконію зі структурою бадделеїту.

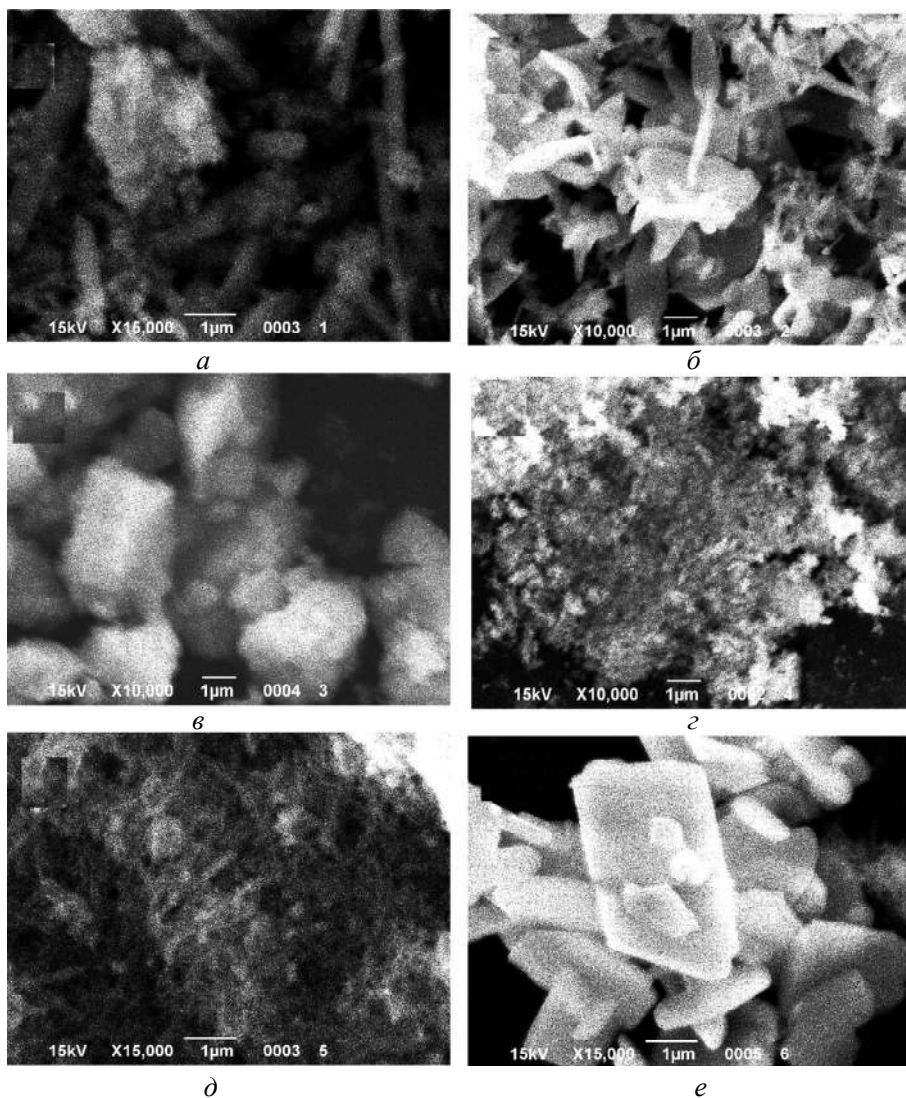


Рис. 14. Мікроснімки частинок прекурсора ZrO_2 , отриманого під час осадження з водного розчину (*a, в, з*) та після відпалу за температури 800 °С (*б, з, е*): $m_{Zr}:m_{PVC} = 0,04:0,1$ (*a, б*), $0,02:0,1$ (*в, з*), $0,04:0,5$ (*д, е*).

Отже, залежно від умов синтезу можна формувати частинки різного розміру та форми. Найбільш дрібнодисперсні частинки формуються з розведених розчинів з концентрацією цирконію 0,02–0,04 моль/л та масовому співвідношенні $m_{Zr}:m_{PVC} = 1:0,1$. Ці частинки було обрано для подальшого використання під час спікання методом електроконсолідації.

Спінання частинок ZrO_2 методом електроконсолідації

На рис. 15 наведено результати спікання частинок ZrO_2 . Як впливає з отриманих експериментальних даних, спікання частинок починається за температури $\sim 1000^\circ C$. Процес спікання відбувався у температурному інтервалі $1000\text{--}1500^\circ C$.

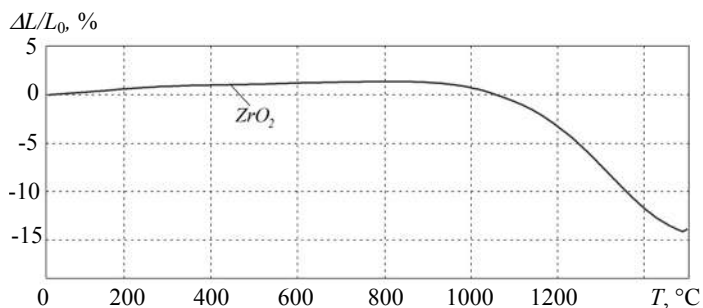


Рис. 15. Залежність усадки ZrO_2 від температури під час спікання.

Мікроснімки поверхні спечених за різної температури зразків ZrO_2 представлено на рис. 16. З підвищенням температури спікання спостерігали формування більш щільної текстури. Рентгенограми зразків після спікання практично не відрізняються від відпалених за температури $800^\circ C$. На всіх знімках присутні рефлекси, що відповідають фазі баделеїту.

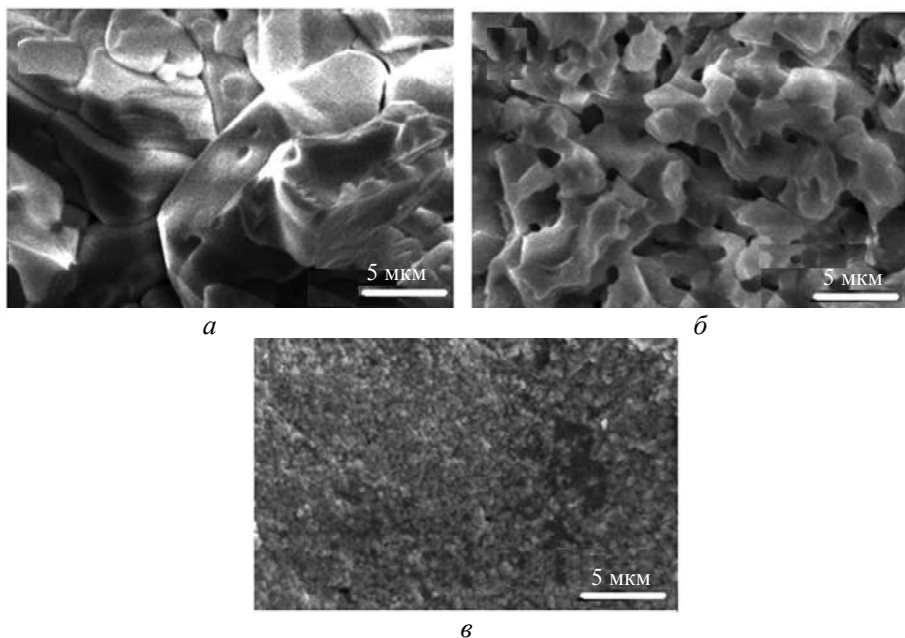


Рис. 16. Мікроструктура зразків ZrO_2 , отриманих за температури спікання 1300 (а), 1400 (б), 1500 (в) $^\circ C$ та часу витримки 3 хв.

На рис. 17 наведено залежність відносної щільності гарячепресованих зразків ZrO_2 від температури спікання. Як видно, відносна щільність зразків прямопропорційна температурі спікання і зростає з підвищенням температури спікання.

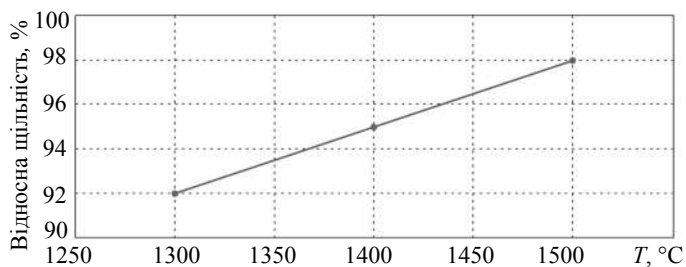


Рис. 17. Залежність відносної щільності гарячепресованих зразків ZrO_2 від температури спікання.

ВИСНОВКИ

Досліджено нанопорошки ZrO_2 , отриманні з фторидних розчинів методом осадження з наступним термічним відпалом, виявило, що на формування частинок впливають такі фактори, як температура синтезу і концентрація компонентів.

Найбільш дрібнодисперсні та монодисперсні частинки формуються з розведених розчинів з концентрацією цирконію 0,02–0,04 моль/л та масовому співвідношенні $m_{Zr}:m_{PVC} = 1:0.1$.

Апробація методу електроконсолідації для одержання кераміки діоксиду цирконію показала можливість практичного його використання.

E. S. Gevorkyan¹, D. S. Sofronov², V. P. Nerubatskyi¹,
V. O. Chyshkala³, O. M. Morozova¹, O. M. Lebedynskyi²,
P. V. Mateychenko²

¹Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

²State Scientific Institution “Institute for Single Crystals”,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

³V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

Research on the formation and sintering of powders
synthesized from ZrO_2 micro- and nanoparticles from
fluoride solutions

The influence of synthesis conditions on the formation of micro- and nanoparticles of zirconium dioxide from fluoride solution has been studied. It is shown that the finest particles are formed by precipitation from dilute solutions with a zirconium concentration of 0.02–0.04 mol/liter and polyvinyl alcohol impurities at a mass ratio of $m_{Zr}:m_{PVC} 1:0.1$. The use of electroconsolidation method in vacuum for sintering ZrO_2 nanoparticles to obtain ceramics with high hardness values and modulus of elasticity is proposed.

Keywords: synthesis, nanoparticles, zirconium dioxide, sintering, electroconsolidation method.

- Hao S.J., Wang C., Liu T.L., Mao Z. M., Mao Z.Q., Wang J.L. Fabrication of nanoscale yttria stabilized zirconia for solid oxide fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. P. 29949–29959.
- Kauppi E.I., Honkala K., Krause A.O., Kanervo J.M., Lefferts L. ZrO_2 Acting as a redox catalyst. *Top. Catal.* 2016. Vol. 59. P. 823–832.
- Fan W., Bai Y., Wang Y., He T., Gao Y., Zhang Y., Zhong X., Li B., Chang Z., Ma Y. Microstructural design and thermal cycling performance of a novel layer-gradient nanostructured $Sc_2O_3eY_2O_3$ co-stabilized ZrO_2 thermal barrier coating. *J. Alloys Compd.* 2020. Vol. 829. 154525.

4. Savin A., Craus M.L., Turchenko V., Bruma A., Dubos P.A., Malo S., Konstantinova T.E., Burkhovetsky V.V. Monitoring techniques of cerium stabilized zirconia for medical prosthesis. *Appl. Sci.* 2015. Vol. 5. P. 1665–1682.
5. Tanzi M. C., Fare S., Candiani G. Biomaterials and applications foundations of biomaterials. Chapter 4. Foundations of Biomaterials Engineering. Milano, Italy: Elsevier: 2019. P. 199–287.
6. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. *Наука.* 1987. 160 с.
7. Chandradass J., Balasubramanian M., Kim H. Solution phase synthesis of t-ZrO₂ nanoparticles in ZrO₂–SiO₂ mixed oxide. *J. Exp. Nanosci.* 2011. Vol. 6. P. 38–48.
8. Chyshkala V.O., Lytovchenko S.V., Nerubatskiy V.P., Vovk R.V., Gevorkyan E.S., Morozova O.M. Detection of regularities of Y2Zr2O7 pyrochlor phase formation during the reaction of solid-phase synthesis under different temperature-time conditions. *Funct. Mater.* 2022. Vol. 29, no. 1. P. 30–38.
9. Farid S.B. Structure, microstructure, and properties of bioceramics. Bioceramics: For Materials Science and Engineering. Chapter 2. The Netherlands Amsterdam: Elsevier. 2019. P. 39–76.
10. Рутман Д.С. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. *Металлургия.* 1985. 136 с.
11. Sofronov D.S., Kamneva N.N., Katrunov K.A., Bulgakova A.V., Baumer V.N., Vovk O.M., Chebanov V.A. Effect of precipitation conditions on the particle size and optical properties of ZnS. *Inorgan. Mater.* 2014. Vol. 50, no. 7. P. 817–821.
12. Song Y.Q., Liu H.M., He D.H. Effects of hydrothermal conditions of ZrO₂ on catalyst properties and catalytic performances of Ni/ZrO₂ in the partial oxidation of methane. *Energy Fuels.* 2010. Vol. 24. P. 2817–2824.
13. Zhang J., Li W., Tanji T. Synthesis of zirconia oxide (ZrO₂) nanofibers on zirconia substrates by ultrasonic spray pyrolysis. *Mater. Sci. Appl.* 2014. Vol. 5. P. 193.
14. Lan L., Chen S., Cao Y., Zhao M., Gong M., Chen Y. Preparation of ceria-zirconia by modified coprecipitation method and its supported Pd-only three-way catalyst. *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 450. P. 404–416.
15. Fenech J., Dalbin J., Barnabe A., Bonino J.P., Ansar F. Sol–gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings, Sol–gel processing and characterization of (RE-Y)-zirconia powders for thermal barrier coatings. *Powder Technol.* 2011. Vol. 208. P. 480–487.
16. Gnanamoorthi K., Balakrishnan M., Mariappan R., Kumar E. R. Effect of Ce doping on microstructural, morphological and optical properties of ZrO₂ nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015. Vol. 30. P. 518–526.
17. Sofronov D., Rucki M., Demidov O., Doroshenko A., Sofronova E., Shaposhnyk A., Kapustnik O., Mateychenko P., Kucharczy W. Formation of TiO₂ particles during thermal decomposition of Ti(NO₃)₄, TiOF₂ and TiOSO₄. *J. Mater. Res. Technol.* 2020. Vol. 9, no. 6. P. 12201–12212.
18. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. *Химия.* 1980. 208 с.
19. Анциферов В.Н., Порозова С.Е., Кульметьева В.Б. Влияние добавок водорастворимых полимеров на фазовый состав и размеры частиц диоксида циркония при осаждении из растворов солей. *Физика и химия стекла.* 2012. Т. 38, № 3. С. 402–408.
20. Bruma A., Savin A., Craus M.-L., Turchenko V., Doroshkevych O.S., Novy F., Konstantinova T.E. Microstructural characterization and phase transitions in polycrystalline and nanocrystalline doped zirconia for incorporation in medical prosthesis. *Proc. SPIE – The Int. Soc. Opt. Eng.* 2019. Vol. 11085, art. 1108512.
21. Lakusta M., Danilenko I., Volkova G., Loladze L., Golovan G., Brukhanova I., Glazunova V., Popov I., Mazur O., Konstantinova T. Effect of mechanical activation on sintering behaviour of tetragonal zirconia nanopowders. *Ceramics International.* 2020. Vol. 46, is. 9. P. 13953–13960.
22. Sofronov D., Rucki M., Doroshenko A., Shaposhnyk A., Kapustnik O., Mateychenko P., Vyacheslav B., Wojciech Z. Synthesis of TiO₂ nanoparticles out of fluoride solutions. *J. Mater. Res. Technol.* 2022. Vol. 17. P. 2267.
23. Gevorkyan E. S., Rucki M., Kagramanyan A. A., Nerubatskiy V. P. Composite material for instrumental applications based on micro powder Al₂O₃ with additives nano-powder SiC. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 2019. Vol. 82. P. 336–339.

24. Gevorkyan E., Nerubatskyi V., Gutsalenko Yu., Melnik O., Voloshyna L. Examination of patterns in obtaining porous structures from submicron aluminum oxide powder and its mixtures. *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* 2020. Vol. 6, no. 6 (108). P. 41–49.
25. Gevorkyan E., Nerubatskyi V., Chyshkala V., Morozova O. Revealing specific features of structure formation in composites based on nanopowders of synthesized zirconium dioxide. *East.-Eur. J. Enterprise Technol.* 2021. Vol. 5, no. 12 (113). P. 6–19.
26. Gevorkyan E., Rucki M., Sałaciński T., Siemiątkowski Z., Nerubatskyi V., Kucharczyk W., Chrzanowski Ja., Gutsalenko Yu., Nejman M. Feasibility of cobalt-free nanostructured WC cutting inserts for machining of a TiC/Fe composite. *Materials.* 2021. Vol. 14, is. 12. 3432.
27. Gevorkyan E., Rucki M., Krzysiak Z., Chishkala V., Zurowski W., Kucharczyk W., Barsamyan V., Nerubatskyi V., Mazur T., Morozow D., Siemiątkowski Z., Caban J. Analysis of the electroconsolidation process of fine-dispersed structures out of hot pressed Al₂O₃–WC nanopowders. *Materials.* 2021. Vol. 14, is. 21. 6503.
28. Dobelin N., Kleeberg R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J. Appl. Crystallogr.* 2015. Vol. 48. P. 1573.
29. Riva I.I., Wulandari I.O., Sulistyarti H., Sabarudin A. Ex-situ synthesis of polyvinyl alcohol(PVA)-coated Fe₃O₄ nanoparticles by coprecipitation-ultrasonication method. *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* 2018. Vol. 299. P. 012065.
30. Goel A., Rani N. Effect of PVP, PVA and POLE surfactants on the size of iridium nanoparticles. *Open J. Inorganic Chem.* 2012. Vol. 2. P. 67–73.

Надійшла до редакції 03.06.22

Після доопрацювання 16.06.22

Прийнята до опублікування 21.06.22