

# Структура и свойства $ZrO_2 - Y_2O_3$ и их изменение после низкотемпературных отжигов

С. Н. Кульков, Е. В. Клевцова

---

Исследовано влияние низкотемпературных отжигов на структуру и свойства порошка  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , полученного методом обратного химического осаждения. Показано, что увеличение температуры отжига приводит к уменьшению среднего размера частиц, изначально представляющих собой пористые агломераты с большой удельной поверхностью, до монолитных полидоменных частиц, размеры которых соизмеримы с размерами кристаллитов. Рост зерна в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  при отжиге определяется поверхностной диффузией.

**Ключевые слова:** порошковая система  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , средний размер частиц, агломераты, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), удельная поверхность, энергия активации диффузии, метод обратного совместного осаждения.

---

It has been studied the influence of low temperature annealing of  $ZrO_2 - Y_2O_3$  powder on its structure and properties. The powders were synthesized by co-precipitation method. Initially the particles represented agglomerates with high specific surface. It has been shown, that the increasing of temperature led to the decreasing of an average particle size up to the size of polydomaine grains. The grain growth during annealing in this system is defined by surface diffusion.

**Key words:** powder system  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , an average particle size, agglomerates, coherently diffracting domain, specific surface, diffusion activation energy, method of reverse co precipitation.

---

## Введение

Известно, что различные методы получения оксидных порошков, как правило, не позволяют получать одинаковые по структуре, морфологии и свойствам порошки одинакового состава [1, 2]. Наиболее перспективный среди них — метод обратного совместного осаждения солей из растворов, с помощью которого возможно получение высокоактивных к спеканию гомогенных дисперсных порошков сложного состава [3, 4]. Этот метод технологически достаточно прост, для его реализации используют недорогие реагенты и несложное оборудование.

Информация о поведении таких порошковых систем при отжиге является необходимой, поскольку определяет оптимальные режимы при спекании плотных керамических материалов.

Цель данной работы — исследование порошковой системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , синтезированной методом обратного химического осаждения [4], после

механической активации и отжига в широком температурном интервале.

## Материал и методика эксперимента

Для синтеза порошков системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$  был использован метод обратного совместного осаждения азотнокислых солей циркония и иттрия в растворе аммиака [4]. После синтеза промытый и профильтрованный гелеобразный осадок сушили в СВЧ-печи в течение 6 ч. Далее смесь  $ZrO_2 - Y_2O_3$  подвергали механической обработке в барабанной мельнице с использованием мелющих тел из высокоплотной алюмооксидной керамики в режиме сухого помола. Соотношение массы мелющих тел к массе порошка выдерживалось как 2:1. Продолжительность механической обработки составляла 25 ч. Затем порошок отжигали при температурах 573 – 1373 К в течение 1 ч на воздухе.

Рентгенофазовый анализа (РФА) образцов оксида циркония проводили с фильтрованным

медным излучением. Съемку образцов проводили в диапазоне  $20 - 80^\circ$  ( $2\theta$ ) с шагом перемещения гониометра  $0,05^\circ$  и продолжительностью экспозиции в каждой точке, достаточной для получения относительной ошибки скорости счета на фоне не более 3%. Оценку ОКР проводили по уширению наиболее интенсивных рентгеновских рефлексов на малых углах дифракции [5].

Измерения удельной поверхности синтезированных порошков проводили на приборе "СОРБИ №4.1" методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) [6].

Морфологию частиц синтезированных порошков (размер микрочастиц и агрегатов, строение и форму) исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Philips SEM 515.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены РЭМ изображения образцов порошков  $ZrO_2 - Y_2O_3$  в исходном состоянии, после механической обработки и отожженных при температурах 573 и 1273 К. Видно, что частицы порошка в исходном состоянии представляют собой крупные блоки осколочной формы и состоящие из них агрегаты нерегулярной формы (рис. 1а). Средний размер частиц исходного порошка составляет 32 мкм (рис. 2а). Строение частиц порошков, прошедших механическую обработку и отожженных при разных температурах, меняется относительно исходного порошка незначительно (рис. 1б, в), однако величина среднего размера частиц значительно уменьшается и для температур 573 и 1273 К составляет 3,7 и 2,5 мкм, соответственно (рис. 2б, в).

Согласно данным РФА фазовый состав порошка  $ZrO_2 - Y_2O_3$  во всем температурном диапазоне отжига представлен высокотемпературной тетрагональной модификацией диоксида циркония, причем ширина линий особенно при низких температурах отжига велика.

На рис. 3 представлена зависимость величины удельной поверхности от температуры отжига. Исходный порошок имеет  $S_{уд} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$ , механическая обработка такого порошка приводит к увеличению величины удельной поверхности до  $S_{уд} = 8 \text{ м}^2/\text{г}$ . Последующий отжиг при температуре 573 К приводит к резкому росту удельной поверхности, которая при дальнейшем увеличении температуры уменьшается. Возможно, такое резкий рост удельной поверхности при температуре 573 К связан с тем, что уже при малых температурах происходит удаление адсорбционной воды с поверхности частиц [7]. Дальнейшее

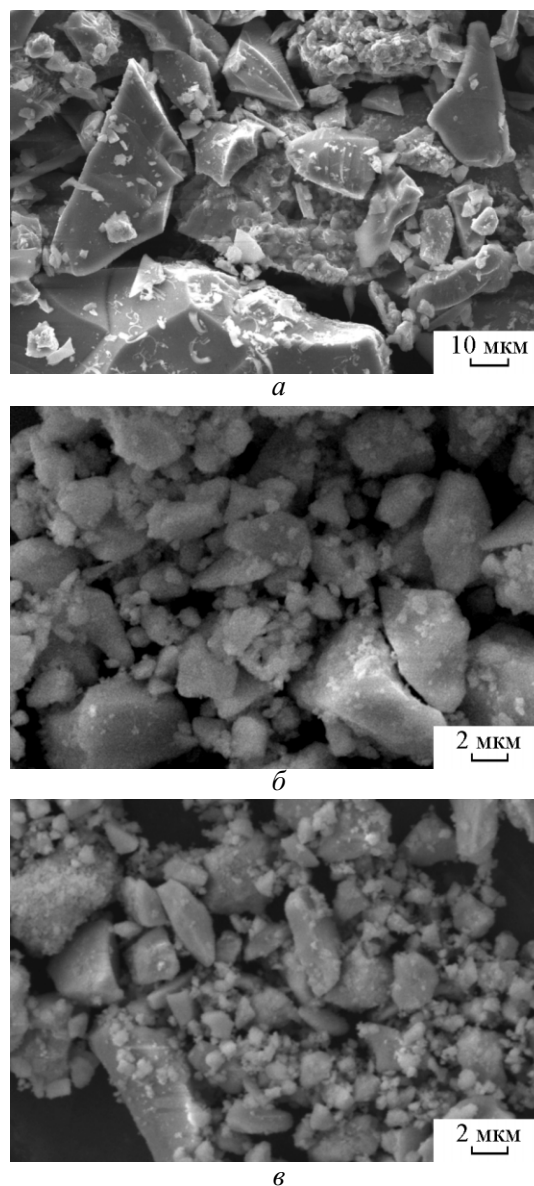


Рис. 1. РЭМ изображения порошков  $ZrO_2 - Y_2O_3$ : а — исходный порошок, б — отожженный при  $T=573 \text{ К}$ , в — отожженный при  $T=1273 \text{ К}$ .

увеличение температуры приводит к рекристаллизации и росту кристаллитов.

На рис. 4 приведены зависимости размеров частиц порошка  $ZrO_2 - Y_2O_3$  от температуры отжига, рассчитанные по трем различным методикам: первая — по РЭМ-изображениям при различном увеличении методом случайных секущих [8]; вторая — по величине удельной поверхности в предположении сферичности частиц; третья — представляет зависимость размеров ОКР [5]. Анализ этих зависимостей показал, что происходит уменьшение среднего размера агрегатов (кривая 1) с 4,5 до 2,5 мкм, но

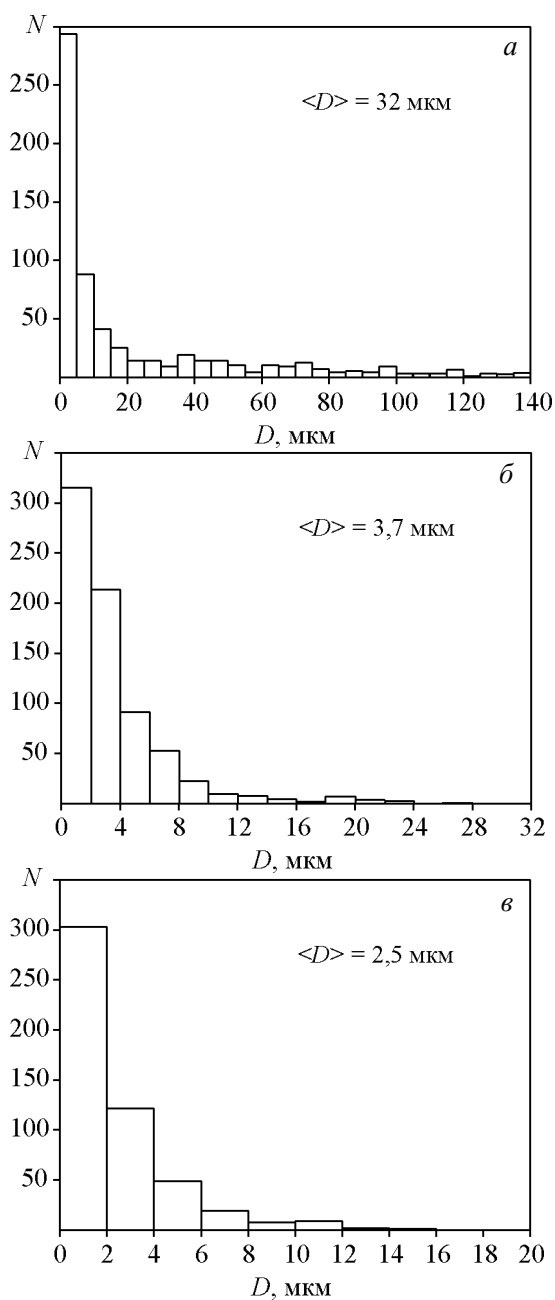


Рис. 2. Распределение частиц порошка  $ZrO_2 - Y_2O_3$  по размерам: *a* – исходный порошок; *б* – отожженный при  $T = 573$  К; *в* – отожженный при  $T = 1273$  К.

ОКР и размер частиц, вычисленный по удельной поверхности, растут. Такое соотношение свидетельствует о том, что измеренные по РЭМ агломераты являются поликристаллическими. С ростом температуры отжига происходит разделение агломератов на отдельные частицы. Экстраполяция зависимостей 1 и 2 на область высоких температур (рис. 4), позволила определить точку их пересечения, температура в которой составила  $\sim 1400$  К. При данной температуре

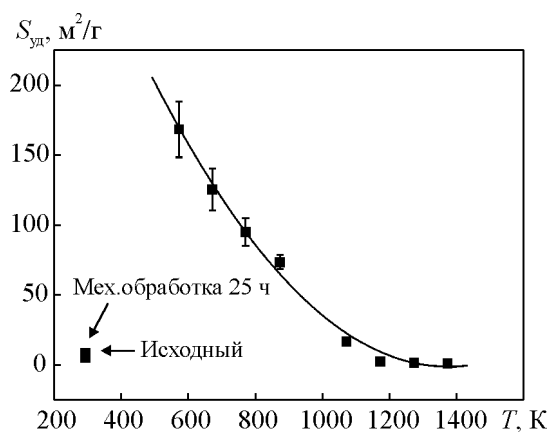


Рис. 3. Зависимость величины удельной поверхности порошка  $ZrO_2 - Y_2O_3$  от температуры отжига.

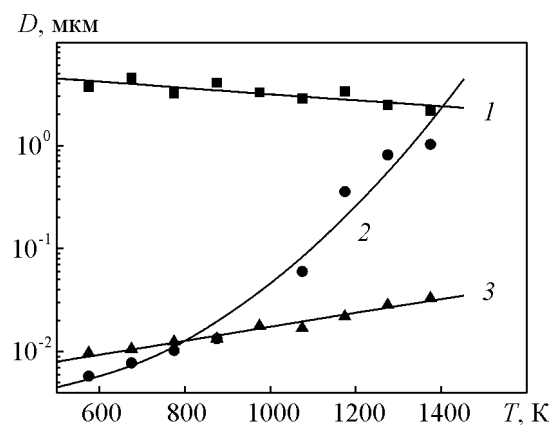


Рис. 4. Зависимость размеров частиц порошка  $ZrO_2 - Y_2O_3$  и ОКР от температуры отжига.

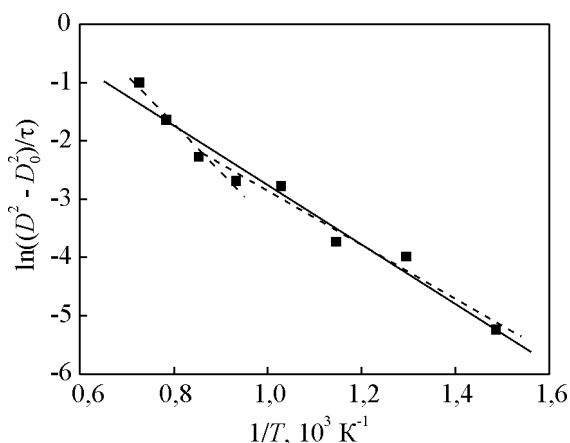


Рис. 5. Зависимость изменения размеров ОКР в координатах " $D^2 - 1/T$ ".

средний размер частиц порошка  $ZrO_2 - Y_2O_3$  равен 2 мкм. В этом случае (при свободно насыпанном порошке), агломераты, имеющиеся в порошковой системе, распадутся на отдельные монолитные

поликристаллические частицы, средний размер которых при дальнейшем увеличении температуры будет расти за счет их спекания.

По полученной зависимости изменения размеров ОКР при увеличении температуры можно оценить энергию активации роста зерна [9] (рис. 5) (в качестве исходного взято значение ОКР при 573 К). Полученная по линейной аппроксимации энергия активации процесса роста кристаллита равна 45 кДж/моль. Эта энергия на порядок меньше энергии активации для системы  $ZrO_2 - CaO$ , для которой энергия активации самодиффузии Zr и Ca равна 390 и 420 кДж/моль, соответственно [9, 10]. Это свидетельствует о том, что процесс роста зерна в исследуемой системе определяется поверхностной диффузией.

Из рис. 5 можно заметить, что начальный и конечный участки имеют разные наклоны. Это позволяет сделать заключение, что энергия активации или предэкспоненциальный множитель, по-видимому, зависит от температуры. Оценка энергии активации на начальной и конечной стадиях отжига показала, что при низких температурах она равна 35 кДж/моль, а при высоких — 70 кДж/моль. Возможно, это связано с тем, что при низких и высоких температурах реализуются разные механизмы диффузии — при низких температурах поверхностная диффузия, а при увеличении температуры рост зерна начинает определяться объемной диффузией.

### Заключение

Влияние термических обработок на структуру и морфологию порошка состава  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , синтезированного методом обратного химического осаждения показало, что увеличение температуры отжига приводит к уменьшению среднего размера частиц, изначально представляющих собой пористые агломераты с большой удельной поверхностью, до

монолитных полидоменных частиц, размеры которых соизмеримы с размерами кристаллитов. Рост зерна при отжиге определяется поверхностной диффузией.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Грантов Минобрнауки №№ П.400, П.254, 5446 и 14.740.11.0049*

### Литература

1. Суворов С.А., Туркин И.А., Дедовец М.А. Структура и свойства циркониевых материалов, полученных саморазогревом в электромагнитном поле СВЧ. Огнеупоры и техническая керамика, 2004, № 8, с. 5–7.
2. Попов В.В., Петрунин В.Ф. Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом  $ZrO_2$ . Огнеупоры и техническая керамика, 2008, № 8, с. 8–13.
3. Морозова Л.В. Васильева Е.А., Лапшин А.Е., Доздова И.А. Синтез нанокерамики в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$ . Огнеупоры и техническая керамика. 2004, № 11, с. 24–27.
4. Патент РФ на изобретение № 2425803. Клевцова Е.В., Буякова С.П., Козлова А.В., Кульков С.Н., Мельникова Г.В., Молчунова Л.М., Орлов А.С., Соболев И.А. Способ получения нанокристаллических порошков оксидов металлов.
5. Cullity B.D. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley, Reading, MA, 1967, p. 388.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 306 с.
7. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальчугев С.Ф. Оксиды с примесной разупрочненностью: состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987, 124 с.
8. Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970, 376 с.
9. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. М.: Мир, 1975, 396 с.
10. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справ. изд. Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение, 1989, 368 с.

*Кульков Сергей Николаевич — Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией. Специалист в области физики конденсированного состояния. E-mail: kulkov@ms.tsc.ru.*

*Клевцова Екатерина Владимировна — Томский государственный университет, аспирантка. Специализируется в области синтеза и анализа структур и свойств дисперсных систем. E-mail: egorenkova112@yandex.ru.*