ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 809-813

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 809-813

УДК 621.762.3

ISSN 1729-4428

С.В. Габєлков, Р.В. Тарасов, М.С. Полтавцев, Ю.П. Курило, Ф.В. Белкін

Еволюція фазового складу при термічному розкладанні гідрооксиду цирконію

ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут»,
Академічна 1, 611018, Харків-108, Україна, e-mail: gabelkov@kipt.kharkov.ua

Термічне розкладання аморфного гідрооксиду цирконію $Zr(OH)_4$, який отримано осадженням з розчину його нітрату гідрооксидом амонію, проходить у дві стадій в температурних інтервалах 20-360°C и 360-500°C відповідно. Аморфний оксид цирконію є продуктом розкладання гідрооксиду. Визначено дифракційні дані аморфних гідрооксиду й оксиду цирконію. Кристалізація аморфного оксиду цирконію проходить в інтервалі температур 500-800°C з утворенням тільки тетрагональної фази, яка має розміри областей когерентного розсіювання 44 ± 5 нм. Тетрагональний оксид цирконію цілком переходить у моноклінний при 800-900°C.

Ключові слова: аморфний оксид цирконію, гідрооксид, керамічні матеріали, кристалізація, термічне розкладання, фазовий склад.

Стаття поступила до редакції 22.07.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Керамічні матеріали на основі стабілізованого оксиду цирконію знаходять практичне застосування в різних галузях промисловості як конструкційні, термобар'єрні, буферні, оптичні матеріали, паливні елементи, каталізатори та основи для них і т.і. [1-9]. У країнах, де активно використовують атомну енергетику, ведуться дослідження зі створення матричного палива [10], мішеней для трансмутації актиноїдів [11], матриць для ізоляції радіоактивних відходів [12] на основі оксиду цирконію. Сучасні фахівці всього світу для зниження енерговитрат при одержанні керамічних матеріалів з підвищеними властивостями приділяють велику увагу одержанню та дослідженню нанорозмірних порошків, яким притаманна здатність до спікання при більш низьких температурах. Значний інтерес виявляється до так званих «м'яких» порошків, які одержують «мокрими» методами (осадження з розчинів, гідроліз, гідротермальний синтез, золь-гель та ін.) з подальшим термічним розкладанням.

Методу сумісного осадження важкорозчинних сполук притаманне поєднання досить високої якості порошків, які одержують, із прийнятними витратами при його реалізації. Для реалізації потрібно технічно нескладне устаткування та доступні вихідні компоненти, які виготовляються хімічною промисловістю. При цьому з різних важкорозчинних сполук найчастіше використовують гідрооксиди тому, що їх термічне розкладання не супроводжується утворенням шкідливих і токсичних газоподібних продуктів.

Метою роботи було дослідження еволюції фазового складу при термічному розкладанні гідрооксиду цирконію.

I. Методика експерименту

Гідрооксид цирконію одержували осадженням з розчину азотнокислого цирконію. Осадження проводили 25% розчином гідрооксиду амонію NH_4OH (ГОСТ 3760-79). Азотнокислий цирконій одержували обробкою азотною кислотою продукту, який отримано гідролізом сірчанокислого цирконію $Zr(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (ЦСО-Д ТУ 71-085-40-2000). Одержаний осад просушували на протязі 25-30 годин при температурі 30-40 °C. Термообробку осаду гідрооксиду проводили при температурах 100-500 °C впродовж 0,5-1,25 години.

Термічне розкладання гідрооксиду цирконію досліджували методом термогравітаційного / диференціального термічного аналізу (ТГ/ДТА) на дериватографі Q-1500 D в інтервалі температур 20 - 1000°C при швидкості нагрівання 12°C/хв (маса зразка 1 г).

Фазовий склад осаду після термообробки визначали методом рентгенівського фазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН-1,5 (Cu K_α), а за шириною найбільш інтенсивної (101) рентгенівської лінії на її напіввисоті (β) розраховували середній розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) [13].

II. Експериментальні результати

Результати диференціального термічного аналізу гідрооксиду цирконію представлено на рис. 1. Виявлено присутність чотирьох екстремумів, яким на кривій ДТА відповідають ендо- та екзотермічні ефекти. Потужний ендотермічний пік, який розщеплюється, знаходиться в інтервалі температур 50-500°С з мінімумами при 220°С і 320°С.

Максимальна втрата маси 15%, яка відповідає відрізку кривої термогравітаційного аналізу (ТГ, рис. 1) з великим нахилом, спостерігається в інтервалі температур 100-360°С. Характер процесу

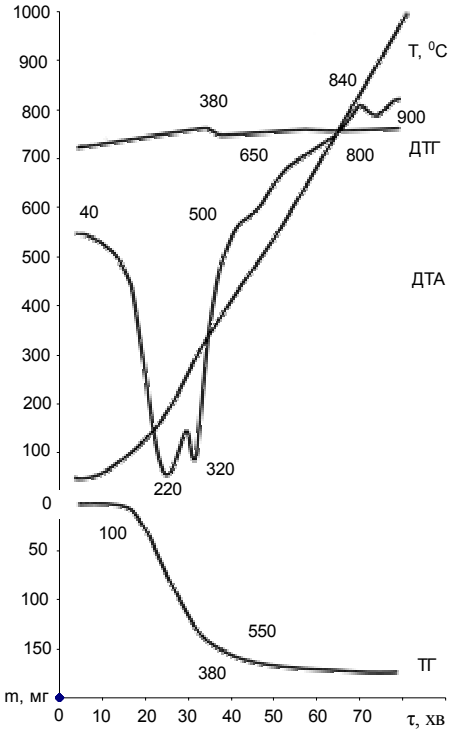

Рис. 1. Результати термогравітаційного / диференціального термічного аналізу гідрооксиду цирконію.

втрати маси ілюструється екстремумом на кривій ДТГ. Втрата маси помітно зменшується на відрізку кривої ТГ з малим нахилом в інтервалі температур 360-550°С (2,5%) і практично припиняється на пологому відрізку в інтервалі температур 550-1000°С. Загальна втрата маси складає 18%.

Перший екзотермічний ефект на кривій ДТА з максимумом при 650°С в інтервалі температур 550-800°С характеризується незначним монотонним зниженням маси зразка (рис. 1, крива ТГ). Другому екзотермічному ефектові з максимумом при 840°С в інтервалі температур 800-900°С відповідає практично постійне значення маси зразка на кривій ТГ. На кривій ДТГ зі збільшенням температури вище 550°С і на кривій ДТА вище 900°С жодних ефектів не спостерігається.

Залежності маси гідрооксиду цирконію від часу термообробки при постійних температурах 100, 200, 300, 400 і 500°С представлені на рис. 2. Маса зразка з часом при всіх температурах термообробки зменшується та через деякий проміжок часу стає постійною. При температурі 100°С маса досягає постійного значення через 1 годину і складає 94,5% мас. від вихідної (тут і далі % масові), для температури 200°С – за 0,75 години і 85%, а для 300°С – через 0,25 години і 81,3% відповідно. Маса зразка, який термооброблено при температурі 500°С впродовж 0,25 години, досягла такого ж значення, як і при 400°С - 79% від вихідної.

Таким чином, з даних, які представлено на рис. 2 випливає, що зі збільшенням часу термообробки, значення маси, що досягає постійної величини, з ростом температури від 100 до 400°С знижується від 94,5% до 79% і далі до 500°С залишається незмінним. Загальна втрата маси складає 21%.

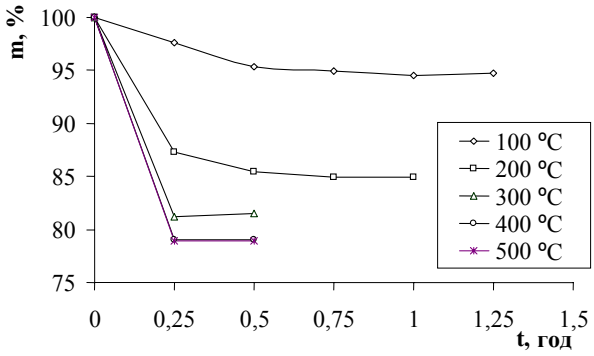

Рис. 2. Залежність маси гідрооксиду цирконію від часу термообробки при температурах 100-500°С.

Дослідження вихідного гідрооксиду цирконію та продукту розкладання після термообробки при 300°С впродовж 0,5 години, які проведено методом рентгенівського фазового аналізу, показали, що обидві дифрактограми не містять ліній, які є типовими для кристалічних фаз, а мають характерні для аморфного стану «гало».

Перше та друге «гало» вихідного гідрооксиду знаходяться в інтервалах кутів 17°-38° і 42°-63° відповідно (Рис. 3, крива 30-40°С). «Гало» мають максимуми при 28°-29° і 54°-55° відповідно. Ширина на напіввисоті першого «гало» дорівнює 11°, другого – 12°. Перше «гало» є симетричним, а друге – несиметричним відносно свого максимуму.

Термообробка при 300°С приводить до зміни вищезазначених характеристик «гало». Інтенсивність першого «гало» збільшилася в 2 рази, другого – у 1,4 (Рис. 3, крива 300°С). Інтервали кутів і ширини обох «гало» змінилися: перше «гало» перемістилося убік великих кутів і знаходиться в інтервалі 19°-39°, друге – убік менших кутів, 40°-62°; ширина першого «гало» зменшилася до 9,5°, другого – до 11°. Змістилися положення максимумів: першого - убік великих кутів до 31°-32°, другого – вбік менших кутів до 48°-50°. Обоє «гало» стали несиметричними.

Термообробка при 500°С призводить до істотної

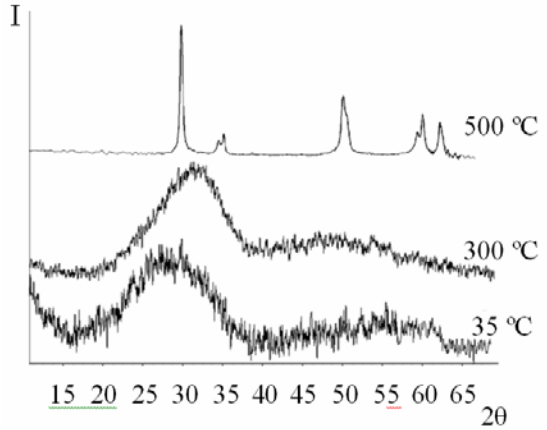

Рис. 3. Частини дифрактограм гідрооксиду цирконію (30-40°C), аморфного (300°C) та тетрагонального (500°C) оксидів цирконію.

зміни виду дифрактограми. На ній цілком відсутні «гало» і спостерігаються розширені рентгенівські лінії (Рис. 3, крива 500°C). На рис. 3 інтенсивності рентгенівських ліній дифрактограми цього зразка зменшені в 4,5 рази в порівнянні з інтенсивностями на дифрактограмах від аморфних матеріалів. Частина рентгенівських ліній накладається одна на одну. Дифракційні дані вказують на те, що зразок є тетрагональним оксидом цирконію (Powder Diffraction Files № 42-1164 [14]). Дифракційні дані повністю приведено в таблиці 1. Розмір областей когерентного розсіювання дорівнює 44 ± 5 нм.

Термообробка при 800°C призводить до переходу тетрагональної фази оксиду цирконію в моноклінну.

Два відрізки кривої ТГ (Рис. 1) з великим нахилом в інтервалі температур 20-360°C і з малим нахилом – 360-550°C та відповідний їм температурний інтервал на кривій ДТА потужного ендоефекту, який розщеплюється, з двома мінімумами 220 і 320°C вказують на те, що термічне розкладання гідрооксиду цирконію проходить у дві стадії.

Розрахунки показують, що при термічному розкладанні гідрооксид цирконію $Zr(OH)_4$ повинен втратити 22,6% маси, а гідрооксид $ZrO(OH)_2$ – 12,7%. Осаджений гідрооксид, який попередньо висушено при температурах 30-40°C, за результатами ТГ/ДТ аналізу втрачає 18% маси (Рис. 1, крива ТГ), а термообробка при 500°C впродовж 0,5 години призводить до втрати 21% маси (Рис. 2). Це свідчить про те, що термічному розкладанню піддавався гідрооксид $Zr(OH)_4$ з вологістю 2-6%.

Помітно виражена відмінність параметрів «гало» на дифрактограмах гідрооксиду, який висушено при 30-40°C та того, що термооброблено при 300°C, вказує на різницю структур і належність їх різним аморфним речовинам. Висушений осад є аморфним гідрооксидом цирконію $Zr(OH)_4$.

В інтервалі температур 40-300°C відбувається втрата маси гідрооксиду цирконію, як при термообробці при постійній температурі (Рис. 2), так і в ході ТГ/ДТ аналізу (Рис. 1, крива ТГ). Це підтверджується екзотермічними ефектами в інтервалі температур 40-500°C на кривій ДТА (Рис. 1, крива ДТА). З цього виходить, що термообробкою при 300°C отримано аморфний матеріал, який є продуктом розкладання гідрооксиду цирконію.

У результаті його наступної термообробки при 500°C впродовж 0,5 години отримано матеріал, що складається з тетрагональної фази оксиду цирконію. Виходячи з того, що за даними РФА при температурі 500°C отримано кристалічний оксид цирконію, а при 300°C матеріал знаходився в аморфному стані, та в інтервалі температур 500-800°C відзначається екзотермічний ефект на кривій ДТА при не значному монотонному зменшенні маси (крива ТГ, рис. 1), випливає, що при температурі 300°C переважна частина аморфного матеріалу була оксидом цирконію. Термообробка при 500°C привела лише до кристалізації аморфного оксиду цирконію в кристалічну фазу з тетрагональною решіткою. При цьому хімічний склад матеріалу істотно не змінився. Відбулася лише зміна агрегатного стану речовини.

Таблиця 1

Дифракційні дані тетрагонального оксиду цирконію (термообробка 500°C)

2θ, град	I, %	β, град	d, Å	h k l
30,05	100	0,42	2,9714	101
34,56	11	0,50	2,5932	002
35,28	14	0,50	2,5420	110
50,24*	47	0,85	1,8145	112, 200
59,46	12	0,50	1,5533	103
60,15	32	0,50	1,5371	211
62,7	8	0,7	1,4806	202
74,5	6	0,8	1,2726	220
81,85*	9	0,8	1,1759	301, 114
82,4	7	0,8	1,1694	114
83,7	4	0,9	1,1546	222
85,1	5	0,9	1,1391	310
94,35	4	1	1,0503	204
95,5	8	1	1,0406	312
101,6	3	1,4	0,9940	105
103,6*	7	1,5	0,9802	303, 321

Примітка: * – лінії з однаковими міжплощинними відстанями.

З огляду на дані РФА, можна стверджувати, що екзотермічний ефект на кривій ДТА (Рис. 1) в інтервалі температур 800-900°C з екстремумом при 840°C відповідає переходові тетрагональної фази оксиду цирконію в моноклінну.

III. Обговорення

Результати ДТА ряду авторів [1,2], що проводили осадження гідрооксиду цирконію з розчину оксихлориду, показують, що ендотермічний

екстремум знаходиться при 85 і 120°С в інтервалі температур 20-280°С, а екзотермічний ефект при 451 і 445°С відповідно. Відмінність від наших даних ДТА можна пояснити різницею попередніх умов одержання гідрооксиду при осадженні.

У роботі [3] гідрооксид цирконію $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ отримано осадженням з розчину оксихлориду цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ додаванням гідрооксиду амонію. Осад був дуже гідратований. Втрата маси при термічному розкладанні в інтервалі температур 20-800°С дорівнювала 32,2%. Гідрооксид, який отримано нами осадженням з розчину азотнокислого цирконію, при термічному розкладанні втратив 21% маси. Вважаючи на те, що це значення близьке до розрахункового (22,6%) для розкладання $Zr(OH)_4$, можна стверджувати, що отриманий нами продукт був практично не гідратований.

У роботі [4] досліджували термічне розкладання гідрооксиду цирконію, який отримано гідролізом оксихлориду в присутності гідрооксиду амонію. Дифрактограма матеріалу, який термооброблено при 200°С, мала два «гало». Перше «гало» знаходилося в інтервалі кутів 20-38° з максимумом при 31-32°, друге «гало» – 40-68° з максимумом при 55°. Ширина першого «гало» дорівнювала 9,5°, другого – 15°. Подібна дифрактограма від гідрооксиду цирконію, який термооброблено при температурі 300°С, наводиться авторами в роботі [5]. Ці дослідники вважають, що їх дифракційні дані належать аморфному оксидові цирконію. Достовірний збіг результатів цих робіт з нашими підтверджує, що нами отримано аморфний оксид цирконію при термічному розкладанні гідрооксиду при 300 °С. Близькі значення дифракційних даних для аморфного оксиду цирконію, який отримано термічним розкладанням основного карбонату, були отримані, як авторами [6], так і нами раніше в роботах [7-8]. Це додатково підтверджує, що матеріал, який отримано термічним розкладанням як гідрооксиду, так і карбонату, є аморфним оксидом цирконію.

Термообробка аморфного оксиду цирконію [4] при 400°С приводить до кристалізації тетрагонального та моноклінного оксидів, а при 600°С спостерігається тільки моноклінний оксид цирконію. При температурі 500°С в роботі [5] в аморфному оксиді цирконію кристалізувалася орторомбічна фаза, яка при 800°С перейшла в моноклінну. Ці дані, як і ті, що отримані нами, свідчать про те, що попередні умови одержання гідрооксиду впливають на фазовий склад продуктів кристалізації аморфного оксиду цирконію при відносно низьких температурах та їх подальші фазові перетворення при підвищених температурах.

Як відомо [2,4,6,9], при кімнатній температурі оксид цирконію може знаходитися як у моноклінній, тетрагональній або аморфній фазі, так і в їх сумісних комбінаціях. Автори [9] показали, що термодинамічна стабільність фаз нанорозмірних порошків оксиду цирконію визначається величиною питомої поверхні й, отже, розміром часток. Хоча моноклінний оксид цирконію є стабільною фазою при кімнатній температурі, зі збільшенням питомої поверхні, та відповідно зменшенням розміру часток нанопорошків, в інтервалі розмірів від 50 нм до 8 нм термодинамічно більш вигідним є тетрагональний оксид. Аморфний нанорозмірний оксид цирконію має більш низьку поверхневу енергію й тому енергетично вигідніший при високій питомій поверхні й відповідно при малих розмірах часток (менш 8 нм) перед кристалічними фазами.

Кристалізація отриманого нами аморфного оксиду цирконію при 500°С, дозволила отримати стабільний при кімнатній температурі тетрагональний оксид з розміром ОКР 44 ± 5 нм. Ці дані співпадають з результатами роботи [9]. Очевидно, отриманий нами аморфний оксид цирконію, стабільний при кімнатній температурі, мав більш високу питому поверхню в порівнянні з тетрагональним і, отже, менший розмір часток. При припущенні справедливості діаграми стабільності фаз оксиду цирконію, наведеної авторами [9], розмір часток отриманого нами аморфного оксиду міг дорівнювати їх оцінкам.

Висновки

Гідрооксид цирконію $Zr(OH)_4$, який отримано з розчину азотнокислого цирконію осадженням гідрооксидом амонію, за даними рентгенівського фазового аналізу є аморфною речовиною. Термообробка гідрооксиду цирконію в інтервалі температур 20-500°С призводить до його двох-стадійного термічного розкладання. Продуктом розкладання є аморфний оксид цирконію. Його дифракційні дані (кутовий інтервал, форма «гало» та положення їх максимумів) збігаються з такими ж для аморфного оксиду цирконію, який отримано іншими авторами термічним розкладанням карбонату та гідрооксиду. Кристалізація аморфного оксиду цирконію проходить в інтервалі температур 500-800°С з утворенням тільки тетрагональної фази, що має розміри областей когерентного розсіювання 44 ± 5 нм. При подальшому підвищенні температури тетрагональний оксид цирконію цілком переходить у моноклінний при 800-900°С.

Проведений комплекс досліджень дозволив встановити, що з підвищенням температури термообробки гідрооксиду цирконію еволюція фазового складу проходить за такою схемою:

$$Zr(OH)_4 \xrightarrow{20-500\,^\circ C} \text{аморфний } ZrO_2 \xrightarrow{500-800\,^\circ C} t\text{-}ZrO_2 \xrightarrow{800-900\,^\circ C} m\text{-}ZrO_2 .$$

Автори висловлюють щиру подяку співробітникові Національного технічного університету «Харківський політехнічної інститут» Руденко Л.В. за проведення термогравітаційного / диференціального термічного аналізу.

Габєлков С.В. **–** кандидат фіз.-мат. наук, старший науковий співробітник, начальник лабораторії;
Тарасов Р.В. **–** науковий співробітник;
Полтавцев М.С. **–** науковий співробітник;
Курило Ю.П. **–** кандидат фіз.-мат. наук, начальник відділу;
Белкін Ф.В. **–** інженер-дослідник.

[1] A. Mondal, S. Ram. Reconstructive phase formation of ZrO_2 nanoparticles in a new orthorhombic crystal structure from an energized porous $ZrO(OH)2{\cdot}xH_2O$ precursor // *Ceramics International*, (30), pp. 239-249 (2004).
[2] R. Ramamoorthy, D. Sundararaman, S. Ramasamy. X-ray Diffraction Study of Phase Transformation in Hydrolyzed Zirconia Nanoparticles // *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**(10), pp. 1827-1833 (1999).
[3] Chuanyong Huang, Zilong Tang, Zhongtai Zhang. Differences between Zirconium Hydroxide ($Zr(OH)_4{\cdot}nH_2O$) and Hydrous Zirconia ($ZrO_2{\cdot}nH_2O$) // *J. Am. Ceram. Soc.,* **84**(7), pp. 1637-1638 (2001).
[4] X. Bokhimi, A. Garcia-Ruiz, T.D. Xiao et al, Transformation of yttrium-doped hydrated zirconium into tetragonal and cubic nanocrystalline zirconia // *J. Sol. Stat. Chem.*, **142**, pp. 409-418 (1999).
[5] A. Mondal, S. Ram, Reconstructive phase formation of ZrO_2 nanoparticles in a new orthorhombic crystal structure from an energized porous $ZrO(OH)_2{\cdot}xH_2O$ precursor // *Ceramics International,* (30), pp. 239-249 (2004).
[6] B. Djuricic, S. Pickering, D. McGarry at all. The Properties of Zirconia Powder Produced by Hpmogeneous Precipitation // *Ceramics International,* **21**, pp. 195-206 (1995).
[7] С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова. Фазовые превращения при нанокристаллизации аморфного оксида циркония // *ВАНТ, сер. ФРП и РМ*, **85**(3), сс. 116-120 (2004).
[8] Г.Н. Шабанова, С.В. Габелков, Р.В. Тарасов, Н.С. Полтавцев, Ю.П. Курило, А.Н. Корогодская, Д.С. Логвинков, А.Г. Миронова, Особенности кристаллизации аморфного оксида циркония в интервале температур 200- 450°C // *Огнеупоры и техническая керамика*, (8), сс. 2-9 (2005).
[9] M.W. Pitcher, S.V. Usakov, A. Navrotsky and all. Energy Crossover in Nanocrystalline Zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(1), pp. 160-167 (2005).
[10] M. Streit, W. Wiesenack, T. Trverberg and oth. Zirconia ceramics for excess weapons plutonium waste // *J. Nuc. Mater.* 352, pp. 349-356 (2006).
[11] Y. Croixmarie, E. Abonneau, A. Fernandez and oth. Fabrication of transmutation fuels and targets: the ECRIX and CAMIX-COCHIX experience // *J. Nuc. Mater.,* 320, pp. 11-17 (2003).
[12] W.L. Gong, W. Lutze, R.C. Ewing, Yttrium stabilized zirconia inert matrix fuel irradiation at an international research reactor // *J. Nuc. Mater.* 277, pp. 239-249 (2000).
[13] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. *Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия,* М., Металлургия, 632 с. (1982).
[14] G. Teufer. // *Acta Crystallogr.*, (15), pp. 1187-1189 (1962).

S.V. Gabelkov, R.V. Tarasov, N.S. Poltavtsev, J.P. Kurilo, F.V. Belkin

Phase Composition Evolution During Thermal Decomposition of Zirconium Hydroxide

NSC «Kharkov institute of physics & technology»,
Academical st. 1, Kharkov-108, 61108, Ukraine, e-mail: gabelkov@kipt.kharkov.ua

The thermal decomposition of an amorphous zirconium hydroxide $Zr(OH)_4$, obtained by precipitation from its nitrate solution by an ammonium hydroxide, have two stages in temperature intervals 20-360°C and 360-500°C accordingly. The amorphous zirconia is a product of hydroxide decomposition. The diffraction data of amorphous hydroxide and zirconia was found. The crystallization of an amorphous zirconia passes in the interval temperatures 500-800°C with formation only the tetragonal phase, which has size of coherent scattering regions 44 ± 5 nanometers. The tetragonal zirconia completely transforms into monoclinic at 800-900°C.