
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КСЕРОГЕЛЕЙ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ НА СВОЙСТВА ПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2020 г. Н. Ю. Федоренко^{1, *}, С. В. Мякин², В. М. Франк², А. С. Долгин^{1, 2},
Н. А. Христюк¹, И. Г. Полякова¹, М. В. Калинина¹, О. А. Шилова^{1, 2, 3}

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

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

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

*e-mail: kovalko.n.yu@gmail.com

Поступила в редакцию 18.07.19 г.

После доработки 25.11.19 г.

Принята к публикации 05.12.19 г.

Методом совместного осаждения получены ксерогели в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. Изучено влияние метода синтеза на кислотно-основные свойства поверхности ксерогелей. Установлен волнообразный характер зависимостей содержания льюисовских и бренстедовских центров на поверхности частиц от времени выдержки осадков в маточном растворе и наличия последующей низкотемпературной обработки. Установлена взаимосвязь между свойствами конечной керамики, условиями обработки осадка и особенностями функционального состава поверхности ксерогелей.

Ключевые слова: диоксид циркония, совместное осаждение, низкотемпературная обработка, “старение” в маточном растворе, состав поверхности, модуль юнга, твердость

DOI: 10.31857/S0132665120020031

ВВЕДЕНИЕ

Повышение прочности керамических материалов и исследование механизмов упрочнения является важной проблемой современного материаловедения. Широко известным высокопрочным материалом является керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония ($t-ZrO_2$), благодаря эффекту трансформационного упрочнения [1]. Для стабилизации тетрагональной модификации $t-ZrO_2$ обычно используют оксид иттрия (Y_2O_3), который способствует возникновению кислородных вакансий в решетке ZrO_2 . Однако, при эксплуатации керамики из диоксида циркония в водных средах за счет адсорбции молекул воды происходит деградация t -фазы диоксида циркония, что приводит к ухудшению физико-механических характеристик материала [2, 3]. Наиболее эффективным решением данной проблемы является стабилизация $t-ZrO_2$ смесью оксидов иттрия и церия [4, 5].

При получении керамики различного функционального назначения с заданными характеристиками (пористостью, прочностью, твердостью и т.д.) немаловажную роль играют свойства и гранулометрический состав исходных порошков [4–6]. Так, для создания прочной керамики со средним размером зерен менее 100 нм необходимы исходные порошки с узким распределением частиц по размерам. Для достижения этой цели

используют жидкофазные методы синтеза, в частности совместное осаждение [3, 7, 8]. Данный метод прост в исполнении, не требует дорогого оборудования и позволяет контролировать процесс образования частиц порошка. Его существенным недостатком является высокая степень агломерации [9, 10], для снижения которой применяют поверхностно-активные вещества, ультразвуковую (УЗ) и низкотемпературную обработки осадка. Введение ПАВ в раствор осадителя способствует образованию оболочки на поверхности частиц осадка, препятствующей их слипанию. Однако такие вещества могут загрязнять конечный порошок, что делает невозможным применение их, например, в медицине. Ультразвуковая обработка позволяет уменьшить интервал распределения частиц по размерам за счет воздействия ударных волн, возникающих при коллапсе кавитационных пузырьков. При этом высвобождение большого количества энергии влечет за собой повышение температуры, что может нивелировать положительный эффект, поэтому данный прием зачастую включает в себя параллельное охлаждение суспензии при проведении УЗ-обработки [11]. Низкотемпературная обработка – наиболее простой и эффективный способ снижения степени агломерации частиц и предотвращения образования жестких агломератов, требующий лишь временных затрат на полную глубокую заморозку осадка [12]. Несмотря на значительное количество работ, посвященных оптимизации условий синтеза (варьирование концентраций растворов солей, скорости осаждения, pH среды, способа обработки осадка), в настоящее время не существует универсальных решений по выбору оптимальных физико-химических параметров процесса осаждения, а также обработки осадка для получения керамики различного функционального назначения [10–17]. Так, керамика на основе диоксида циркония, применяемая для изготовления стоматологических имплантатов, должна обладать минимальной пористостью, в случае использования керамики для замещения костной ткани ее пористость, при сохранении прочности, должна быть достаточно высокой для обеспечения эффективной остеоинтеграции [18].

Целью данной работы являлось исследование связи между условиями синтеза ксерогелей в системе ZrO_2 - Y_2O_3 - SeO_2 , в том числе временем выдержки осадка в маточном растворе, использованием низкотемпературной обработки, и функциональным составом поверхности частиц ксерогелей, а также влияние полученных зависимостей на характеристики итоговой керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее нами были изучены физико-химические свойства ксерогеля и порошка состава 92 мол. % ZrO_2 – 3 мол. % Y_2O_3 – 5 мол. % SeO_2 , полученных методом совместного осаждения гидроксидов без выдержки в маточном растворе с применением низкотемпературной обработки осадка. Полученные результаты описаны в [12–20].

В данной работе были получены ксерогели аналогичного состава с последующей выдержкой (“старением”) в маточном растворе в течение различного времени (от 1 часа до 5 суток), а также без выдержки. После фильтрации осадки разделили на две группы, одну из которых подвергли низкотемпературной обработке при $-25^\circ C$, 24 ч с последующей сушкой на воздухе в муфельной печи ПМФ-8/РТ-900 при температуре $110^\circ C$ в корундовых чашках в течение 2 часов. Вторую группу осадков высушивали без низкотемпературной обработки.

Для изучения влияния характеристик поверхности частиц ксерогелей на целевые свойства получаемых керамических материалов было проведено измерение содержания ряда активных центров на поверхности образцов ксерогелей методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с использованием спектрофотометра СФ-56 [21, 22]. Данный метод позволяет качественно и количественно определять поверхностные центры даже имеющие одинаковый химический состав, но различающиеся простран-

ственным окружением, в частности, гидроксильные группы с различными кислотно-основными свойствами.

Для проведения анализа использовали индикаторы с различными значениями константы равновесия реакции диссоциации pK_a , позволяющими разделять природу поверхностных центров. Метиловый красный имеет значение $pK_a = 5.0$, соответствующее слабокислым центрам Бренстеда (БКЦ), образуемым в оксидных материалах гидроксильными группами, этиленгликоль с $pK_a = 14.2$ соответствует кислотным центрам Льюиса (ЛКЦ), образуемым выходящими на поверхность катионами. Содержание центров адсорбции Q с соответствующим значением pK_a рассчитывали по формуле (1):

$$Q(pK_a) = \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| C_{\text{ind}} \frac{V_{\text{ind}}}{D_0}, \quad (1)$$

где C_{ind} – концентрация индикатора в растворе, моль/л; V_{ind} – объем раствора индикатора, взятый для анализа, мл; D_0 – оптическая плотность исходного водного раствора индикатора заданной концентрации, отн. ед.; D_1 – оптическая плотность аналогичного раствора, содержащего навеску заданной массы исследуемого вещества, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор, отн. ед.; D_2 – оптическая плотность раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества для исключения непосредственной сорбции индикатора, отн. ед.; m_1 и m_2 – массы соответствующих навесок, мг; знак “+” соответствует разнонаправленному, а “–” – однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 .

Ксерогели обжигали на воздухе в течение 1 часа в муфельной печи ПМФ-8/РТ-900 при 600°C в корундовых чашках для получения порошков-прекурсоров, из которых затем формировали цилиндрические образцы методом одноосного сухого прессования на гидравлическом прессе ПГР-400 и спекали на воздухе при 1300°C в течение 2 часов в печи SNOL 6,7/1300.

Область когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали с использованием программного комплекса, разработанного в НПО “Буревестник” по данным рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2.0, CuK_α -излучение, $2\theta = 15^\circ\text{--}80^\circ$, на воздухе).

Величину линейной усадки $Y_{\text{лин}}$ (%) спеченной керамики определяли в соответствии с ГОСТ [21].

Кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж}}$ (г/см³), открытую пористость P (%) и влагопоглощение W (%) спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания в воде на лабораторных аналитических весах ВЛР-200 г в соответствии с ГОСТ [18]. Для более полного насыщения водой образец подвергали вакуумированию в течение 60 мин (остаточное давление составляло 133 Па).

Измерение микротвердости керамики по Виккерсу проводили на микротвердомере ПМТ-3 по 10 замерам и рассчитывали по формуле (2) [19]:

$$H_V = \frac{1.854F}{d^2} = \frac{1.854F}{l^2 \times 1000}, \quad (2)$$

где l – размер отпечатка, умноженный на 0.3, мм; $F = 200$ гс – нагрузка.

Модуль упругости (модуль Юнга) определяли резонансным методом акустического контроля частоты собственных колебаний на приборе “Звук 130” и рассчитывали по формуле (3) [20]:

$$E = C_1 \rho, \quad (3)$$

где C_1 – скорость звука, м/с; E – модуль упругости (модуль Юнга), МПа; ρ – плотность, г/см³.

Таблица 1. Характеристики образцов керамики, полученных из порошков, синтезированных методом соосаждения с различными условиями обработки

Условия обработки осадка		Свойство						
		$Y_{\text{лин}}, \%$	$\rho_{\text{кажз}}, \text{г/см}^3$	$P, \%$	$W, \%$	$H\nu, \text{ГПа}$	$E, \text{ГПа}$	$d(\text{ОКР})_{\text{ср}}, \text{нм}$
Без выдержки	С заморозкой	6.25	5.55	12.45	2.24	6.40	211.70	69.36
	Без заморозки	22.22	5.50	12.93	2.36	5.90	121.70	63.29
Выдержка 1 ч	С заморозкой	11.77	5.38	17.40	3.40	—	156.70	66.62
	Без заморозки	11.77	5.57	10.28	1.84	—	135.00	68.83
Выдержка 24 ч	С заморозкой	14.29	5.56	11.04	1.95	8.13	198.30	64.03
	Без заморозки	5.26	4.66	22.06	4.70	8.50	169.30	61.44

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования осадков, полученных методом совместного осаждения, показали, что свойства поверхности частиц сильно зависят как от времени выдержки в маточном растворе (“старения”), так и от наличия или отсутствия заморозки (рис. 1а–е).

Полученные зависимости отражают процессы частичного гидроксирования (образования поверхностных ОН^- -групп, соответствующих БКЦ с $\text{pKa} = 5.0$) и дегидроксирования (с выходом на поверхность катионов, соответствующих ЛКЦ с $\text{pKa} = 14.2$) поверхности, имеющие осциллирующий характер с течением времени (рис. 1а, б). При этом наблюдается близкий характер изменения содержания центров с $\text{pKa} = 5.0$ для образцов, подвергавшихся и не подвергавшихся замораживанию, а также взаимнопротивоположный характер изменения соотношения между содержанием исследуемых типов центров (рис. 1в).

Наблюдаемый “волнообразный” характер изменения содержания поверхностных центров в процессе выдержки и замораживания ксерогелей в растворе может быть обусловлен особенностями их взаимодействия с молекулами воды. При выдержке осадка в маточном растворе на поверхности частиц может происходить периодическое смещение равновесия в процессах гидроксирования–дегидроксирования (4):



Индикаторы с наиболее низкими или отрицательными значениями pKa селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа, содержащих неподеленную электронную пару и способных к диссоциативной адсорбции молекул воды с захватом протона [21]. При преобладании на поверхности элемент-кислородных мостиковых групп M-O-M ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Y}, \text{Ce}$) равновесие в системе смещается влево вплоть до образования избыточного количества гидроксильных групп, приводящего к протеканию процесса в обратном направлении [11].

Замораживание материала приводит к выделению и выходу на поверхность связанной кристаллогидратной воды [12, 27]. В соответствии с рассмотренным выше механизмом для образцов, на поверхности которых на момент замораживания равновесие смещено в сторону некоторого преобладания элемент-кислородных групп, это приводит к гидроксированию. Если при замораживании равновесие смещено в сторону преобладания ОН^- -групп, выделение воды приводит к обратному процессу. Такими явлениями может быть обусловлен противоположный характер изменения соотношения между содержанием соответствующих поверхностных центров, приведенный на рис. 1в. Изменение физико-механических свойств образцов керамики, полученных при наличии и в отсутствие стадии замораживания ксерогеля, имеет взаимнопротиво-

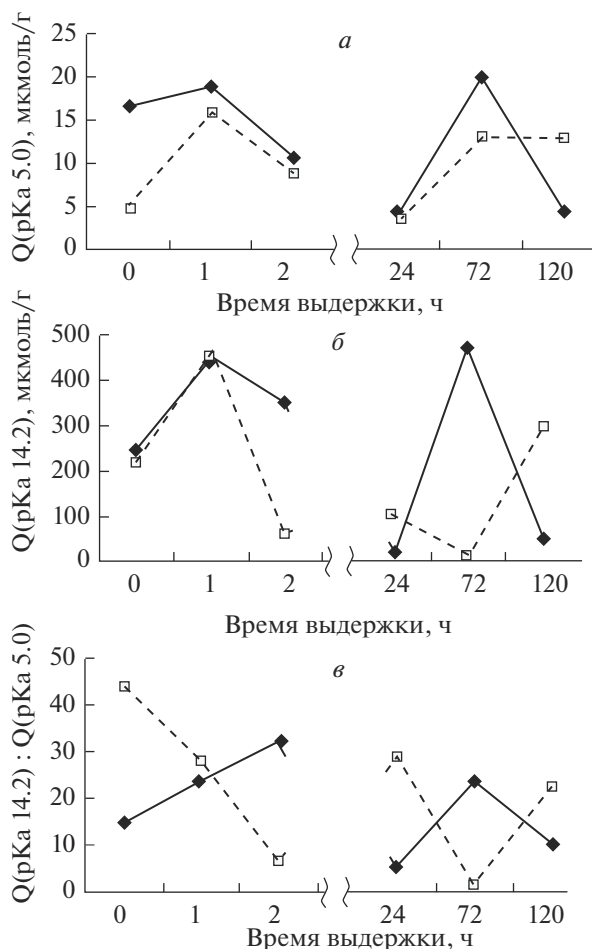


Рис. 1. Зависимость содержания льюисовских ($Q(\text{pKa} = 14.2)$) (а) и бренstedовских ($Q(\text{pKa} = 5.0)$) (б) центров, а также соотношения между их содержанием ($Q(\text{pKa} = 14.2) : Q(\text{pKa} = 5.0)$) (в) на поверхности частиц порошков, полученных в отсутствие (—) и при использовании (---) низкотемпературной обработки, от времени выдержки в маточном растворе.

положный характер (табл. 1), подобный наблюдаемому для соотношения между содержанием ЛКЦ и БКЦ. Это подтверждает наличие взаимосвязи между условиями подготовки материала, функциональным составом его поверхности и свойствами итоговой керамики.

Влияние низкотемпературной обработки осадка на линейную усадку керамики волнообразно и зависит от времени его выдержки в маточном растворе. Для керамики, полученной из осадков, выдержанных в маточном растворе в течение 1 ч, линейная усадка имеет одинаковую величину, как в случае применения низкотемпературной обработки, так и без нее. Аналогичную картину можно наблюдать и на рис. 1а–в, а именно значения содержания как БКЦ, так и ЛКЦ близки.

Значения модуля Юнга имеет противоположную зависимость от значений БКЦ и ЛКЦ. Так, керамика, полученная из осадка, не подверженного выдержке в маточном растворе, но с низкотемпературной обработкой отфильтрованного осадка обладает

максимальным значением модуля Юнга – 211.7 ГПа. Для данного осадка наблюдается минимальное значение содержания БКЦ (рис. 1а). Керамика, полученная из осадков, выдержанных в маточном растворе в течение 1 сут, характеризуется наибольшими значениями микротвердости. Данные осадки обладают минимальными значениями как БКЦ, так и ЛКЦ вне зависимости от наличия низкотемпературной обработки. Повышенное же содержание БКЦ (пониженное отношение ЛКЦ : БКЦ), т.е. поверхностных гидроксильных групп, может способствовать образованию прочных мостиковых связей М–О–М между отдельными частицами, что приводит к росту твердости керамики и снижению ее усадки. Наибольшей открытой пористостью обладает керамика, полученная из осадков, выдержанных в маточном растворе в течение 24 ч без последующей низкотемпературной обработки. При этом в полученном исходном ксерогеле наблюдается снижение общего содержания центров на поверхности частиц (рис. 1б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что изменение содержания льюисовских и бренстедовских центров на поверхности ксерогелей в зависимости от времени выдержки осадка в маточном растворе носит осциллирующий характер, отражающий периодическое смещение равновесия в процессах гидроксирования–дегидроксирования поверхности.

Показана возможность управления свойствами керамик начиная со стадии получения исходных ксерогелей и порошков. Выбор определенных условий проведения синтеза позволит получать керамику на основе диоксида циркония с требуемыми для конкретных областей применения оптимальными значениями усадки, пористости и твердости.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00442).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геворкян Э.С., Мельник О.М., Чишкала В.А., Сирота В.В. Фазовые и структурные состояния в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 7–8. С. 26–31.
2. Попов В.В., Петрунин В.Ф. Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO_2 // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 8. С. 8–13.
3. Дудник Е.В., Шевченко А.В., Рубан А.К., Редько В.П., Лопато Л.М. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2 , содержащего 3 мол. % Y_2O_3 // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 2. С. 212–216.
4. Анциферов В.Н., Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Торсунов М.Ф. Фазовый состав нанодисперсных порошков диоксида циркония, стабилизированных оксидами иттрия и церия // Огнеупоры и техническая керамика. 2012. № 4–5. С. 17–21.
5. Шевченко А.В., Лашнева В.В., Дудник Е.В., Рубан А.К., Подзорова Л.И. Синтез и физико-химические свойства керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2011. Т. 9. № 4. С. 881–893.
6. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 1. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. №1. С. 5–12.
7. Lin Juung-Dong, Duh Jenq-Gong. Correlation of mechanical properties and composition in tetragonal SeO_2 - Y_2O_3 - ZrO_2 ceramic system // Materials Chemistry and Physics. 2002. № 78. P. 246–252.
8. Кравчик К.В., Гомза Ю.П., Пашкова О.В., Белоус А.Г., Несин С.Д. Влияние условий осаждения гидроксидов циркония и иттрия на фрактальную структуру образующихся ксерогелей и осадков состава $0.97ZrO_2 \cdot 0.03Y_2O_3$ // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 3. С. 307–312.
9. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. 208 с.
10. Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Гнедина Е.С. Синтез нанокристаллического диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для низкотемпературного спекания // Изве-

- ствия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 2. С. 3–9.
11. *Иванова Е.А., Конаков В.Г.* Проблемы агломерации порошков-прекурсоров системы $ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3$ // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2007. Вып. 2. С. 106–110.
 12. *Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Масленникова Т.П., Морозова Л.В., Мякин С.В., Хамова Т.В., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Сравнительное исследование порошков на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, полученных различными жидкофазными методами синтеза // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 500–508.
 13. *Петрунин В.Ф., Попов В.В., Чжу Хунчжи, Тимофеев А.А.* Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 3. С. 303–311.
 14. *Анциферов В.Н., Макарова Е.Н.* Влияние ультразвуковой обработки и выдержки в среде этилового спирта на распределение по размерам и степень агломерации нанопорошков системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ // Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 41–48.
 15. *Порозова С.Е., Вохмянин Д.С., Кульметьева В.Б.* О некоторых особенностях компактирования нанопорошков диоксида циркония при получении объемных материалов // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 9. С. 10–14.
 16. *Панова Т.И., Арсентьев М.Ю., Морозова Л.В., Дроздова И.А.* Синтез и исследование структуры наноразмерных порошков керамики системы $ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3$ // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 4. С. 585.
 17. *Морозова Л.В., Панова Т.И., Дроздова И.А., Шилова О.А.* Особенности получения нанокерамики на основе стабилизированного диоксида циркония различного функционального назначения // Перспективные материалы. 2011. № S13. С. 561–568.
 18. *Гветадзе Р.Ш., Дьяконенко Е.Е., Лебедеенко И.Ю.* Исследование старения, усталости и деградации с целью повышения надежности стоматологической цирконово-керамики. Обзор статей в мировых журналах // Стоматология. 2016. № 6. С. 51–60.
 19. *Ковалько Н.Ю., Калинина М.В., Малкова А.Н., Лермонтов С.А., Морозова Л.В., Полякова И.Г., Шилова О.А.* Синтез и сравнительное исследование ксерогелей, аэрогелей и порошков на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 4. С. 415–424.
 20. *Морозова Л.В., Калинина М.В., Ковалько Н.Ю., Арсентьев М.Ю., Шилова О.А.* Синтез нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 462–468.
 21. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. СПб.: Химиздат, 2016. 271 с.
 22. *Нечипоренко А.П.* Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань. 2017. 284 с.
 23. *Государственный стандарт ГОСТ 21216-2014.* Сырье глинистое. Методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2015.
 24. *Государственный стандарт ГОСТ 473.4-81.* Изделия химически стойкие и термостойкие керамические. Метод определения кажущейся плотности и кажущейся пористости. М.: Стандартинформ, 1981.
 25. *Государственный стандарт ГОСТ 9450-76.* Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Стандартинформ, 1976.
 26. *Иродов И.Е.* Волновые процессы. М.: Лаборатория базовых знаний, 2003. 280 с.
 27. *Генералов М.Б.* Криохимическая нанотехнология: Учеб. пособие для вузов. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2006. 325 с.