

PACS numbers: 62.50.-p, 65.80.-g, 68.37.Lp, 68.47.Gh, 81.07.Wx, 81.40.Vw, 82.70.Dd

## **Роль поверхностного кислорода в процессах структурообразования нанопорошковых дисперсных систем на основе диоксида циркония**

А. С. Дорошкевич, И. А. Даниленко, И. А. Яцишин,  
Т. Е. Константинова, Г. К. Волкова, В. А. Глазунова

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,  
ул. Р. Люксембург, 72,  
83114 Донецк, Украина*

В рамках теории коагуляции лиофильных коллоидных систем на основе данных электронной микроскопии (ТЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК-фурье-спектроскопии (FTIR) и метода БЭТ (на основе теории Брунауэра, Эммета и Теллера) показано, что сорбированный кислород в нанопорошках диоксида циркония способствует разобщению наночастиц в нормальных условиях (контакты коагуляционного типа) и снижает уплотняемость (способствует коагуляции) в условиях высокого гидростатического давления (ВГД).

У рамках теорії коагуляції ліофільних кольоїдних систем на основі даних електронної мікроскопії (ТЕМ), рентгеноструктурної аналізи (РСА), ІЧ-Фур'є-спектроскопії (FTIR) і методи БЕТ (на основі теорії Брунауера, Еммета й Теллера) показано, що сорбований кисень у нанопорошках діоксиду цирконію сприяє роз'єднанню наночастинок у нормальних умовах (контакти коагуляційного типу) і знижує ущільнення (сприяє коагуляції) в умовах високого гідростатичного тиску (ВГТ).

As shown within the scope of the theory of lyophilic colloid systems coagulation and using the methods of transmission electron microscopy, X-ray analysis, FTIR, and BET theory, the retained oxygen promotes uncoupling of zirconia nanoparticles under normal conditions and reduces their compactibility under high-pressure conditions.

**Ключевые слова:** нанопорошки, ВГД, дисперсные системы, коагуляция, поверхностный кислород.

*(Получено 23 сентября 2008 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Нанокерамика конструкционного и функционального назначения на основе  $ZrO_2$  обладает высоким технологическим потенциалом [1], однако особые свойства наноразмерных объектов, в частности, молекулярные силы межчастичного притяжения [2, 3] обуславливающие их агрегацию и высокую стойкость к необратимым сдвиговым деформациям, накладывают принципиальные ограничения на процессы консолидации нанопорошков [4].

Согласно классификации дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз [2, 3]  $ZrO_2$ -нанопорошки можно отнести к предельному случаю коллоидных структур — концентрированным газодисперсным коллоидным системам смешанного типа, то есть межчастичное взаимодействие в них может осуществляться как через прослойку дисперсионной среды (адсорбированная вода в молекулярном и диссоциированном виде), так и в результате непосредственного атомного контакта (рис. 1) [5]. Соответственно в них присутствуют два вида межчастичных контактов: коагуляционные и атомные [6]. Количественное соотношение числа контактов первого и второго типа зависит от технологии получения порошков и внешних факторов. Контакты коагуляционного типа преобладают в системе при нормальном внешнем давлении. В процессе уплотнения нанопорошковой дисперсной системы высоким гидростатическим давлением (ВГД) в результате вытеснения межчастичной прослойки коагуляционные контакты переходят в атомные. При этом в системе происходят структурные преобразования, характер которых определяет физико-механические свойства материала после консолидации и во многом зависит от количественного и элементного состава адсорбированного слоя.

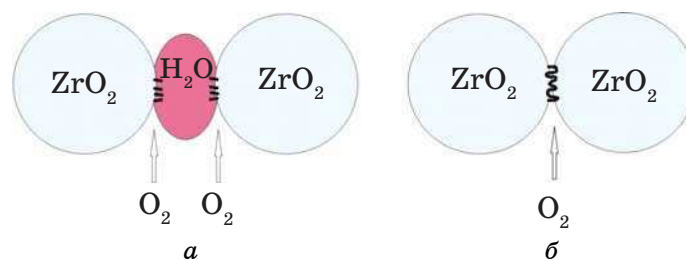
Цель данной работы — выявить роль адсорбированного кислорода и ОН-групп в процессах структурообразования нанопорошковых дисперсных систем на основе  $ZrO_2$  в нормальных и стесненных (ВГД) условиях.

## 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве дисперсной среды с преобладающим количеством коагуляционных контактов рассматривались практически монодисперсные нанопорошки на основе диоксида циркония<sup>1</sup> (твердый раствор состава  $ZrO_2 + 8 \text{ мол. \% } Y_2O_3$ ) с размером частиц порядка 15 нм (термообработка  $700^\circ\text{C}$ , 2 ч) [7]. Для реализации структурного состояния с преобладанием атомных контактов после одноосного компак-

---

<sup>1</sup> Разработанная в ДонФТИ НАНУ технология химического синтеза нанопорошков  $ZrO_2$  с применением физических воздействий в качестве технологических операций позволяет получать практически монодисперсные порошки с малой прочностью связи между частицами [1, 7, 8].



**Рис. 1.** Схематическое изображение контактов коагуляционного (а) и меж-атомного (б) типов в оксидных нанопорошковых системах.

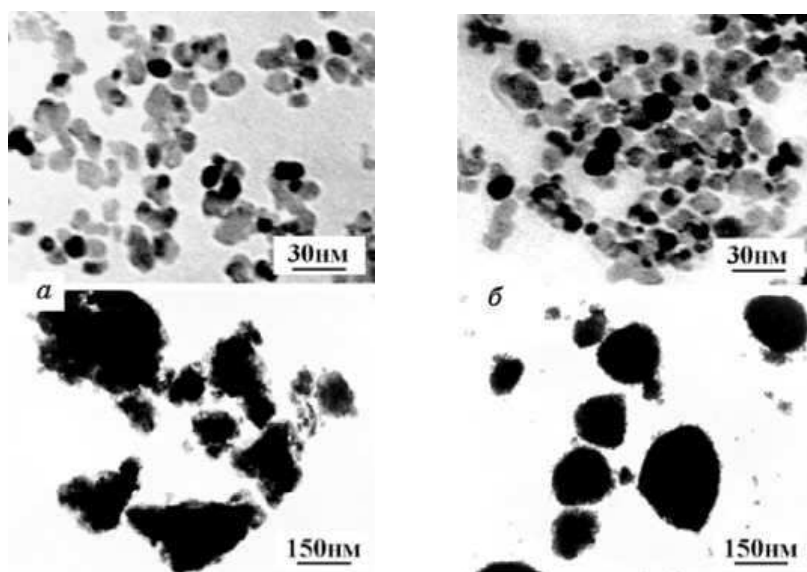
тирования (40 МПа) систему уплотняли ВГД (500 МПа).

Для оценки влияния локализованного в поверхностном слое наночастиц кислорода на коагуляционные процессы, его количество варьировалось путем термовакуумного отжига ( $P = 10^{-3}$  Па,  $500^{\circ}\text{C}$ , 1 ч). Состояние дисперсной системы оценивалось путем комплексного анализа удельной поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ) наночастиц, степени гидроксидации (содержание ОН-групп) и характера их распределения на ТЭМ-снимках [8]. Объекты для электронной микроскопии были препарированы по модифицированной методике конденсации дисперсной фазы из ультразвукового тумана [8].

Удельная поверхность определялась четырехточечным методом БЭТ на приборе типа «SORBI-4» с ошибкой измерений в 6%. Содержание в объеме порошков ОН-групп определялось с ошибкой порядка 5% полуколичественным анализом нормированных по базовой линии ИК-спектров, полученных на спектрометре с Фурье-преобразованием (FTIR) фирмы «Bruker». Структурно-фазовый состав объектов контролировался рентгенодифракционными методами на установке типа ДРОН-3. Электронно-микроскопические исследования проводились на приборе типа JEM-200A, термообработка — в печах электросопротивления типа «СНОЛ». Усадка определялась по величине изменения высоты компактов до и после ВГД при помощи стандартного микрометра (точность 0,005 мм). Результаты экспериментов усреднялись по серии из 3–5 измерений.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

РСА констатировал идентичность кристаллической структуры порошков независимо от степени уплотнения и концентрации кислорода в поверхностном слое наночастиц. В термовакуумированных порошках обнаружено повышение (до 30%) максимальной интенсивности дифракционных спектров. Кроме того, согласно данным БЭТ и FTIR термовакуумный отжиг снижает величину  $S_{\text{БЭТ}}$  и степень гидроксидации поверхности порошков соответственно на 8 и



**Рис. 2.** ТЭМ-снимки нанопорошков: исходного (а) и после термовакуумного отжига (б), сделанные при различных увеличениях.

**ТАБЛИЦА.** Физико-химические макрохарактеристики нанопорошковой дисперсной системы при различных термодинамических условиях.

Обработка	Исх.	$T + \text{Вак}$	Исх. + ВГД	$T + \text{Вак} + \text{ВГД}$
$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$59,39 \pm 3,54$	$53,99 \pm 3,24$	$55,66 \pm 3,36$	$62,15 \pm 3,72$
$S_{\text{БЭТ пор}} - S_{\text{БЭТ ВГД}}, \text{ м}^2/\text{г}$	—	—	$-3,73 \pm 3,2$	$8,16 \pm 5,1$
$100 - I, \%$	$66 \pm 5$	$54 \pm 5$	$78 \pm 5$	$76 \pm 5$
$\Delta h = (h_0 - h_{\text{НР}})/h_0, \%$	—	—	$10 \pm 0,5$	$10,5 \pm 0,5$

*Примечание:*  $I$  — относительное пропускание, %.

12% (см. табл.). Агрегаты в дегазированных порошках на ТЭМ-снимках имели округлую форму и визуально казались плотнее, чем в контрольном (рис. 2).

Снижение величины удельной поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) и видимое уплотнение наночастиц (ТЭМ) после термовакуумной обработки свидетельствуют о том, что в объеме нанопорошков прошла перегруппировка частиц в сторону уплотнения, т.е. коагуляция.

Десорбция гидроксогрупп без доступа кислорода из внешнего пространства (в условиях вакуума) приводит к обеднению поверхностного слоя наночастиц кислородными атомами [10], следовательно, коагуляция могла быть вызвана как десорбцией локализованных на поверхности наночастиц ОН-групп, так и кислородных атомов.

После уплотнения величина  $S_{\text{БЭТ}}$  контрольных порошков снижается (7%), а у порошков, предварительно, обработанных термовакуумным воздействием наоборот — повышается. Это означает, что под действием механических напряжений контрольные порошки коагулируют, а дегазированные — наоборот диспергируются. Более равномерное распределение частиц в объеме прессовки за счет активации механизмов проскальзывания или ротации [10] в последнем случае приводит к достижению более плотной упаковки, что подтверждают измерения относительной усадки  $\Delta h$  (табл.) порошков после уплотнения. При этом содержание ОН-групп в обоих образцах находится примерно на одном уровне<sup>2</sup>.

Различный характер поведения нанопорошковой дисперсной системы после термовакуумной дегазации в различных термодинамических условиях обусловлен влиянием кислорода на межфазные границы. Кислород, являясь поверхностно-активным агентом, снижает энергию межфазных границ и работу образования новой поверхности. В случае коагуляционных контактов десорбция кислорода повышает энергию поверхности раздела фаз (гидрофобность<sup>3</sup> поверхности наночастиц), что снижает агрегативную устойчивость и вызывает коагуляцию системы.

Процессы коагуляции порошковых нанодисперсных систем в предположении наличия у наночастиц определенной подвижности могут быть описаны при помощи уравнения кинетики коагуляции Смолуховского [2, 5]. Для случая контактов коагуляционного типа это уравнение имеет вид:

$$dN/dt = -CPN^2, \quad (1)$$

где  $N$  — количество индивидуальных частиц в единице объема;  $C = 3kT/4\eta$  — константа скорости коагуляции;  $P$  — стерический фактор, учитывающий пространственное распределение частиц при столкновении, их форму и размеры;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура,  $\eta$  — вязкость дисперсной системы.

Видно, что укрупнение частиц дисперсной фазы (снижение их числа  $dN$  за время  $dt$ ) при снижении агрегативной устойчивости системы термовакуумным отжигом (вследствие утонения межчастичной прослойки) прямо пропорционально энергии теплового движения  $kT$  и обратно пропорционально вязкости дисперсной системы  $\eta$  (определяется толщиной гидратной прослойки).

В случае же атомных контактов (прослойка дисперсионной среды

<sup>2</sup> Результаты FTIR до и после уплотнения порошков нельзя сопоставить ввиду зависимости степени поглощения ИК-излучения от плотности объекта.

<sup>3</sup> Повышение гидрофобности сопровождается утонением межчастичной прослойки [6]. Последний факт облегчает понимание физического смысла эффекта коагуляции в нанопорошковых дисперсных системах.

вытеснена давлением из объема межчастичного контакта) кислород облегчает объединение частиц подобно флюсу при спаивании керамики с металлом [11]. При этом повышается вязкость системы а, следовательно, снижается формуемость и уплотняемость ВГД. Поэтому его предварительное удаление приводит к снижению эффективности межчастичного взаимодействия. В результате, внешние механические напряжения (ВГД) приводят к разрушению агломератов, но дисперсная система при этом сохраняет запас устойчивости за счет потенциального барьера  $\Delta E_{\text{вак}}$ , повышающего энергию активации процессов взаимодействия «слипания» частиц при сближении. Вязкость системы снижается, а однородное распределение частиц в прессовке способствует повышению степени уплотнения порошка. Кинетическое уравнение принимает вид:

$$dN/dt = -C^*PN^2, \quad (2)$$

где  $C^* = C \exp(-\Delta E_{\text{вак}}/kT)$  — константа скорости коагуляции,  $\Delta E_{\text{вак}}$  — средняя энергия, необходимая для эффективного взаимодействия частиц (потенциальный барьер).

#### 4. ВЫВОДЫ

Кислород играет роль поверхностно-активного агента, который при наличии дисперсионной среды (коагуляционный контакт) повышает агрегативную устойчивость системы (снижает поверхностную энергию в области межчастичного контакта). В случае же непосредственного атомного контакта кислород снижает работу образования новой поверхности (поверхностную энергию границы раздела фаз) и способствует коагуляции дисперсной системы. Практическое значение имеет десорбция кислорода с поверхности наночастиц, так как принципиально открывается перспектива повышения эффективности процессов консолидации нанопорошков.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2, вып. 2: 609 (2004).
2. В. В. Скороход, И. В. Уваров, А. В. Рагуля, *Физико-химическая кинетика в наноструктурных средах* (Киев: Академперіодика: 2001).
3. Ю. Г. Фролов, *Курс коллоидной химии: поверхностные явления и дисперсные системы* (Москва: Химия: 1982).
4. С. С. Воюцкий, *Курс коллоидной химии* (Москва: Химия: 1975).
5. П. А. Ребиндер, *Поверхностные явления в дисперсных средах: Избранные труды* (Ред. Г. И. Фукс) (Москва: Наука: 1978).
6. Н. Б. Урьев, *Высококонцентрированные дисперсные системы* (Москва:

- Химия: 1980).
7. Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий и др., *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2, вып. 2: 609 (2004).
  8. А. С. Дорошкевич, И. А. Даниленко, Т. Е. Константинова и др., *Электронная микроскопия и прочность материалов*, вып. 13: 151 (2006).
  9. В. Н. Стрекаловский, Ю. М. Полежаев, С. Ф. Пальгубев, *Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения* (Москва: Наука: 1987).
  10. В. В. Скороход, *Порошковая металлургия*, №7/8: 30 (1999).
  11. У. Д. Кингери, *Введение в керамику* (Москва: Издательство литературы по строительству: 1967), с. 131.