

Влияние концентрации кислорода на формирование кристаллических фаз наночастиц ZrO_2 в процессе синтеза в плазме дугового разряда низкого давления

© А.В. Ушаков^{1,2}, И.В. Карпов^{1,2}, А.А. Лепешев^{1,3}

¹ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия

³ Красноярский научный центр СО РАН,
Красноярск, Россия

E-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступила в Редакцию 12 мая 2015 г.)

Исследуется синтез наночастиц диоксида циркония (ZrO_2) с различным процентным содержанием моноклинной и тетрагональной фаз. Это достигнуто путем регулирования процентного содержания кислорода в газовой смеси в плазмохимическом процессе испарения-конденсации в плазме дугового разряда низкого давления. Кристаллическая структура синтезированных наночастиц ZrO_2 исследована методом рентгеновской дифракции; морфология частиц изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Процесс роста наночастиц в плазме дугового разряда исследован с помощью оптической эмиссионной спектроскопии. При помощи рентгенофазового анализа установлено, что содержание моноклинной фазы ZrO_2 увеличивается с уменьшением содержания кислорода в газовой смеси с аргоном.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 15-08-02132 („Исследование вакуумных плазмохимических процессов испарения и конденсации материала в пароплазменных потоках с последующим формированием наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами“).

1. Введение

Нанометровые частицы ZrO_2 являются технологически важным классом материалов с широким диапазоном применения [1]. Они могут находиться в трех различных полиморфных формах: моноклинной, тетрагональной и кубической фазах. Моноклинная фаза термодинамически стабильна при температуре $T < 1170^\circ\text{C}$ и превращается в тетрагональную при $T > 1170^\circ\text{C}$, далее при температуре около 2370°C происходит полиморфное превращение в кубическую фазу [2]. Именно эти высокотемпературные фазы имеют большое технологическое значение, однако они не являются стабильными при комнатной температуре. Для их стабилизации используют оксид иттрия, оксиды кальция или магния. Авторами [3] была изучена устойчивость частиц оксида циркония и сделан общий вывод, что стабильность наблюдаемых фаз во многом зависит от методов, используемых при производстве материалов, а также от размеров полученных частиц.

Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (8 mol.%) используется в качестве электролита в твердооксидных топливных элементах [4]. Кроме того, он применяется в качестве датчика кислорода [5]. Тетрагональный диоксид циркония обладает высокой механической прочностью и ударной вязкостью. Он используется в качестве керамических биоматериалов, а также высокотемпературной керамики для газотурбинных дви-

гателей. Тетрагональный диоксид циркония является одним из наиболее важных материалов покрытий тепловых барьеров, так как он имеет низкую теплопроводность и коэффициент теплового расширения, которые хорошо согласуются с никелевыми сплавами, используемыми в газотурбинных двигателях при высокой температуре. Тетрагональные домены также могут быть использованы в качестве ионных проводников в высокотемпературных датчиках и каталитических процессах [3]. Таким образом, задача исследования контролируемого синтеза фаз диоксида циркония является актуальной.

В настоящей работе исследован синтез метастабильной тетрагональной фазы диоксида циркония. Предполагается, что данная фаза может быть сформирована без добавления стабилизирующего компонента. Было установлено, что в зависимости от концентрации кислорода в плазмохимическом реакторе формируются наночастицы ZrO_2 с моноклинной либо тетрагональной фазой.

2. Методика эксперимента

Окисление Zr с образованием ZrO_2 является сильно экзотермической реакцией. Энтальпия образования ZrO_2 составляет -1100.6 kJ/mol , поэтому синтез при помощи плазмохимического процесса низкого давления является весьма эффективным. Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются в [6–8]. Катод, состоящий из

циркониевого сплава Э-100, с диаметром 80 mm и длиной 100 mm был установлен на охлаждаемый водой медный токоввод. Вспомогательный электрод был использован для поджига вспомогательной дуги, что позволило стабилизировать плазменную струю. Использовалась реакционная камера с размером 0.6 m в диаметре и 0.60 m в высоту с двойными стенками и фланцами из нержавеющей стали.

Плазмообразующий газ (аргон) подавался через испаритель и создавал в камере давление 70 Pa. Мощность испарителя 10 kW, постоянный ток дугового разряда 100 A, реакционный газ — кислород, скорость его потока поддерживалась на уровне 5, 15, 20 и 25 vol.% от подачи аргона. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Реактор предварительно вакуумировался до базового давления 10^{-3} Pa. Продукты реакции собирались в течение 10 min на полусферическом коллекторе из нержавеющей стали с водяным охлаждением, расположенном на расстоянии 0.12 m от катода. Во всех проведенных экспериментах давление в плазмохимическом реакторе и средний размер частиц остаются постоянными и составляют 70 Pa и 9 nm соответственно.

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100. Образцы для электронно-микроскопических исследований были приготовлены следующим образом: порошок помещался в изопропиловый спирт, в течение 2 min диспергировался в ультразвуковой ванне, затем капля раствора наносилась на углеродную пленку-подложку, находившуюся на электронно-микроскопической поддерживающей сеточке. Толщина углеродной пленки-подложки составляла 10–15 nm. Исследование фазового состава полученных образцов проводилось с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в $\text{CuK}\alpha$ -монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов $30\text{--}120^\circ$ по 2θ с шагом 0.04° . Удельная поверхность измерялась методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

3. Результаты и обсуждение

Скорость синтеза ZrO_2 была измерена при разных концентрациях кислорода. Производительность вакуумного плазмохимического реактора определялась путем измерения потери массы материала катода и веса собранных наночастиц, синтезированных при различных концентрациях кислорода. Для 5, 15, 20 и 25 vol.% O_2 они составили 18.3, 14.3, 14.1 и 14 g/h соответственно. Результаты показывают, что производительность синтеза ZrO_2 находится в пределах экспериментальных погрешностей и быстро уменьшается при увеличении концентрации O_2 . Эффективность осаждения полученного материала на подложку по отношению к общему

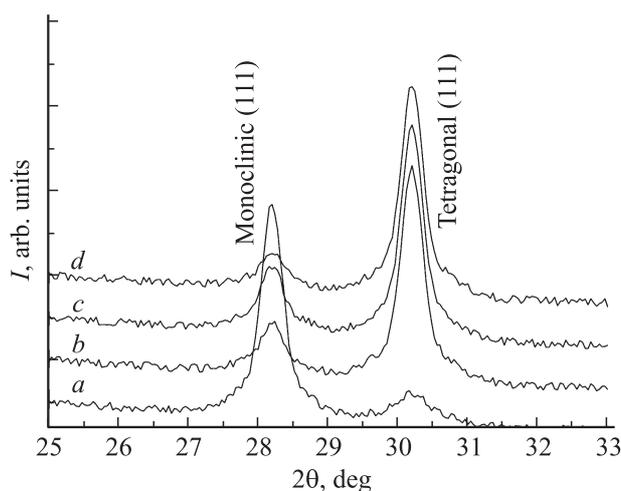


Рис. 1. Рентгенограмма, показывающая основной пик моноклинной ($2\theta = 28.2^\circ$, hkl — (111)) и тетрагональной фазы ($2\theta = 30.2^\circ$, hkl — (111)) ZrO_2 -наночастиц для 5 (a), 15 (b), 20 (c) и 25 vol.% O_2 (d).

количеству наночастиц составила около 30% по весу. Основная масса синтезированных наночастиц осаждалась на стенках реактора. Для дальнейшего изучения использовались наночастицы, собранные на подложке.

На рис. 1 показана рентгеновская дифрактограмма для значений 2θ в интервале от 25 до 33° . Наиболее интенсивные пики наблюдаются при $2\theta = 28.2^\circ$, что соответствует моноклинной фазе ZrO_2 в плоскости (111), в то время как пик, наблюдаемый при $2\theta = 30.2^\circ$ соответствует плоскости (111) тетрагональной фазы ZrO_2 . Эти пики были выбраны подходящими для сравнения относительного содержания двух фаз в синтезированном нано- ZrO_2 . Интенсивности двух пиков были показаны вместе для четырех образцов, синтезированных при 5, 15, 20 и 25 vol.% O_2 . Интересно отметить, что относительные интенсивности для этих образцов быстро меняются. Амплитуда тетрагонального пика уменьшается с уменьшением концентрации O_2 , в то время как амплитуда моноклинного пика обнаруживает обратную тенденцию.

Отношение интенсивностей обеих фаз приведено на рис. 2. Устойчивый рост этого показателя от 0.1 до 4.9 свидетельствует о том, что концентрация O_2 в процессе синтеза оказывает сильное влияние на формирование кристаллических фаз. Из рис. 2 можно также видеть, что высокая концентрация O_2 способствует формированию тетрагональной фазы, в то время как уменьшение концентрации O_2 — росту моноклинной фазы. Изменение в кристаллической фазе (в расчете на изменение O_2 в реакторе) может быть связано с кластерной химией конденсации паровой фазы. Ионы циркония смешиваются в плазменном столбе с возбужденными атомами кислорода и вступают в химическую реакцию, образуя молекулы Zr-O , которые затем быстро охлаждаются и становятся центрами кристаллизации. Другим немало-

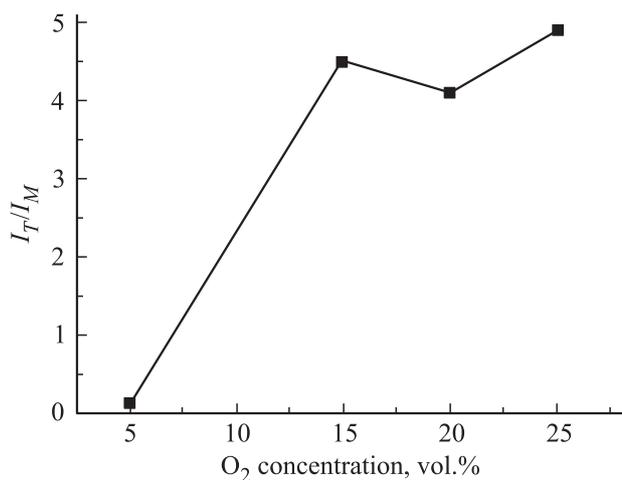


Рис. 2. Соотношение интенсивностей пиков основных линий тетрагональной (I_T) и моноклинной фаз (I_M) ZrO_2 , определяемое из соответствующих рентгенограмм (рис. 1), в зависимости от концентрации O_2 .

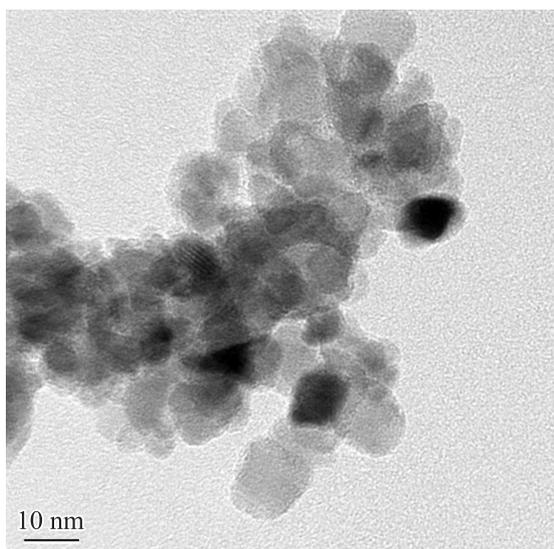


Рис. 3. ПЭМ-изображение ZrO_2 , полученного в плазме дугового разряда низкого давления при концентрации кислорода 15 vol.%.

важным фактором формирования фазового состава ZrO_2 является скорость охлаждения синтезированных наночастиц, которая напрямую зависит от теплопроводности газовой смеси. Высокое содержание кислорода способствует пассивации и стабилизации высокотемпературной тетрагональной фазы ZrO_2 ; следовательно, ее доля в порошке возрастает.

На рис. 3 показана типичная микрофотография образца. Порошок представляет собой ансамбль сильно агрегированных частиц неправильной формы размером от 6 до 12 nm. Встречаются и образования размером до 25 nm, однако это, по-видимому, агрегаты из более мелких частиц. Такие агрегаты не удается

деагрегировать. Форма частиц, как правило, близка к сферической. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный нанопорошок имеет логарифмически нормальный характер распределения и средний размер частиц 9 nm. Отклонение от среднего размера составляет не более 40%.

Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, составила $389 \text{ m}^2/\text{g}$. Если воспользоваться известным соотношением между площадью поверхности S , пикнометрической плотностью $\rho = 6 \text{ g/cm}^3$ и средним размером частиц $d = 6/\rho S$, то получим значение 2.5 nm, которое не соответствует данным ПЭМ. Данный факт объясняется тем, что на поверхности частиц высажен конденсат значительно меньшего размера, чем основной порошок. Этот конденсат образует довольно пористую „шубу“ вокруг частиц и в основном определяет сорбционную активность порошка [9].

4. Заключение

В работе приведены результаты исследований влияния концентрации кислорода в газовой смеси с аргоном в плазмохимическом реакторе постоянного тока на формирование кристаллической фазы ZrO_2 . При увеличении концентрации O_2 свыше 5 vol.% содержание тетрагональной фазы в получаемом порошке быстро возрастает. Отношение содержания тетрагональной и моноклинной фаз при изменении концентрации кислорода от 5 до 25 vol.% меняется от 0.1 до 4.9. Формирование кристаллической фазы синтезированного ZrO_2 объясняется скоростью охлаждения и пассивацией получаемых наночастиц. При больших скоростях охлаждения формируется преимущественно моноклинная фаза. Проведен подробный анализ продуктов реакции при помощи рентгенофазового анализа и ПЭМ-исследований.

Список литературы

- [1] J. Liang, Z. Deng, X. Jiang, F. Li, Y. Li. *Inorg. Chem.* **41**, 3602 (2002).
- [2] Z. Ji, J.M. Rigsbee. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2841 (2001).
- [3] B.L. Kirsch, S.H. Tolbert. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 281 (2003).
- [4] I.R. Gibson, G.P. Dransfield, J.T.S. Irvine. *J. Mater. Sci.* **33**, 4297 (1998).
- [5] Y.H. Lee, C.W. Kuo, I.M. Hung, K.Z. Fung, M. Wang. *J. Non-Cryst. Solids.* **351**, 3709 (2005).
- [6] И.В. Карпов, А.В. Ушаков, Л.Ю. Федоров, А.А. Лепешев. *ЖТФ* **84**, 4, 93 (2014).
- [7] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Л.Ю. Федоров. *Ремонт, восстановление, модернизация* **9**, 41 (2012).
- [8] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, М.И. Петров, Л.Ю. Федоров. *ФТТ* **57**, 903 (2015).
- [9] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, А.А. Лепешев, Г.Г. Крушенко. *Технология металлов* **3**, 16 (2011).