

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 циркония¹ (твердый раствор состава $ZrO_2 + 8 \text{ мол. \% } Y_2O_3$) с размером частиц порядка 15 нм (термообработка 700°C , 2 ч) [7]. Для реализации структурного состояния с преобладанием атомных контактов после одноосного компак-

¹ 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].

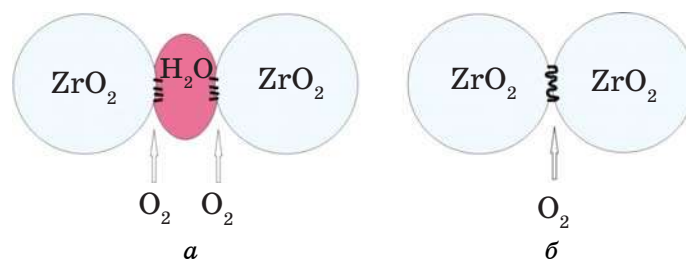


Рис. 1. Схематическое изображение контактов коагуляционного (а) и меж-атомного (б) типов в оксидных нанопорошковых системах.

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

Для оценки влияния локализованного в поверхностном слое наночастиц кислорода на коагуляционные процессы, его количество варьировалось путем термовакuumного отжига ($P = 10^{-3}$ Па, 500°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 термовакuumированных порошках обнаружено повышение (до 30%) максимальной интенсивности дифракционных спектров. Кроме того, согласно данным БЭТ и FTIR термовакuumный отжиг снижает величину $S_{\text{БЭТ}}$ и степень гидроксидации поверхности порошков соответственно на 8 и

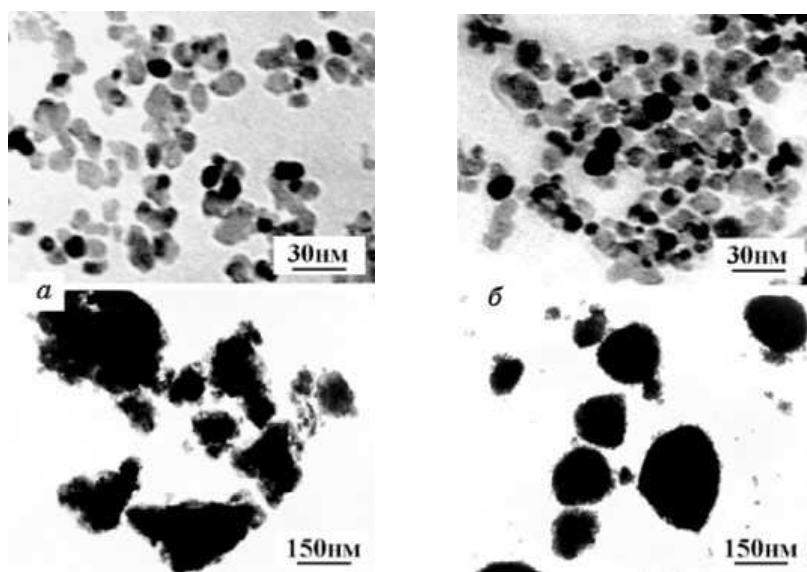


Рис. 2. ТЭМ-снимки нанопорошков: исходного (а) и после термовакуумного отжига (б), сделанные при различных увеличениях.

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 ± 5	54 ± 5	78 ± 5	76 ± 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 Δh (табл.) порошков после уплотнения. При этом содержание ОН-групп в обоих образцах находится примерно на одном уровне².

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 (гидрофобность³ 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, η — 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 η (определяется толщиной гидратной прослойки).

В случае же атомных контактов (прослойка дисперсионной среды

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

³ 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.