

УДК 546.831.4

Евстигнеева А.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В.

ВЛИЯНИЕ ФТОРИД-ИОНА НА СТАБИЛИЗАЦИЮ $t\text{-ZrO}_2$

Евстигнеева Анастасия Дмитриевна, студентка 4 курса кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе;

Жуков Александр Васильевич, к.х.н., доцент кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе; e-mail: lexzhukov@yandex.ru;

Чижевская Светлана Владимировна, д.х.н., профессор кафедры технологии редких элементов и наноматериалов на их основе.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Изучено влияние добавок фторид-иона (до 10% масс.) к свежееосажденному и "старому" гидроксидам циркония на содержание в продуктах их термообработки при 500 и 600°C метастабильного тетрагонального диоксида циркония. Показано, что добавки F до 5% масс к "старому" гидроксиду (с малым количеством гидроксо-групп) незначительно снижают содержание метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ при 500°C и существенно повышают его содержание в случае свежееосажденного гидроксида. Добавки F к «старому» гидроксиду снижают содержание метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ при 600°C и приводят к появлению в продуктах термообработки свежееосажденного гидроксида наряду с KF фаз гепта- и гексафтороцирконатов калия.

Ключевые слова: гидроксид циркония, метастабильный тетрагональный диоксид циркония, фторид-ион

INFLUENCE OF FLUORID-ION ON STABILIZATION OF $t\text{-ZrO}_2$

Evstigneeva A.D., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of fluoride ion additives (up to 10% by weight) on the freshly precipitated and "old" zirconium hydroxides on the content of metastable tetragonal zirconium dioxide at 500 and 600°C in the products of their heat treatment is studied. It was shown that the addition of F- up to 5% by weight to the "old" hydroxide (with a small amount of hydroxo-groups) slightly reduces the metastable $t\text{-ZrO}_2$ content at 500°C and significantly increases its content in the case of freshly precipitated hydroxide. Additions of F to the "old" hydroxide reduce the metastable $t\text{-ZrO}_2$ content at 600°C and lead to the appearance of freshly precipitated hydroxide in the products of heat treatment along with the KF phases of hepta- and hexafluorozirconate of potassium.

Keywords: zirconium hydroxide, metastable tetragonal zirconia, fluoride ion

Широкое применение диоксида циркония в различных областях (электроизоляторы, стекла, полирующие и шлифовальные материалы, огнеупоры, керамические и композиционные материалы и т.д.) ограничивает неустойчивость его тетрагональной фазы (переход ее в моноклинную сопровождается уменьшением плотности, что приводит к растрескиванию материала). Предотвратить фазовый переход позволяют добавки ряда оксидов (Y_2O_3 , Sc_2O_3 и др.), образующих с ZrO_2 твердые растворы [1]. В некоторых областях, например, при изготовлении катализаторов, применяют метастабильную тетрагональную модификацию (может существовать совместно с моноклинной при комнатной температуре) [2]. Метастабильный тетрагональный диоксид циркония устойчив в том случае, если размеры его кристаллитов не превышают 30 нм [3].

Устойчивость метастабильного диоксида циркония во многом зависит от метода его синтеза (например, механической активацией гидроксида [4]) и чистоты прекурсора [5]. На фазовые

превращения ZrO_2 влияют как катионы металлов, так и анионы (SO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , Cl^- и др.).

При конверсии фтороцирконатов калия или аммония в гидроксиды циркония растворами оснований чрезвычайно трудно полностью удалить ионы фтора из состава последних, поэтому при термообработке гидроксидов они могут влиять на содержание синтезируемого метастабильного тетрагонального диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$). Сведения о роли фторид-ионов на содержание (устойчивость) метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ в доступной литературе нами не обнаружены.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния присутствия фторид-ионов в гидроксидах циркония с разным количеством гидроксо-групп на содержание метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ при термообработке гидроксидов при 500 и 600°C.

В качестве исходных соединений (прекурсоров) метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ с разным количеством гидроксо-групп использовали реактивный гидроксид циркония квалификации «ч» (ТУ 6-09-1257-76) и гидроксид, полученный осаждением аммиаком из раствора оксихлорида циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

квалификации «хч»; в качестве источника загрязнения фторид-ионами – $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч» (ГОСТ 20848-75).

Добавки фторида калия в гидроксиды вводили из расчета достижения содержания F^- (ω_{F}) от 1 до 10% масс., после чего смесь гомогенизировали кратковременной механообработкой (20 с) в вибрационной мельнице MM-400 (Retsch) в водной среде (1:10). Полученные суспензии сушили в вакуумном шкафу DZF-6020 Labtex в течение 12 ч при 110 °С и подвергали термообработке в муфельной печи L-24/11 (Nabertherm) при 500 и 600°С (скорость нагрева 10°С/мин, длительность изотермической выдержки $\tau_{\text{ИВ}} = 2$ ч).

Содержание циркония в высушенных гидроксидах определяли гравиметрическим методом, ОН-групп – методом Тананаева-Зайцева. Фазовый состав образцов устанавливали с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER (Bruker). Фазы идентифицировали с использованием базы данных JCPDS PDF-2 и программного обеспечения DIFFRAC.EVA. Количественный фазовый анализ (размеры кристаллитов и содержание фаз) оценивали с использованием программного обеспечения DIFFRAC.TOPAS 4.2.

"Старый" гидроксид циркония. По результатам титрования содержание ОН-групп в высушенном реактивном гидроксиде циркония после 1 ч титрования не превышает 0,4 на г-атом Zr, что свидетельствует о глубоко зашедших процессах старения (состав близок к δ -форме или ее смеси с аморфным ZrO_2).

На дифрактограммах образцов оксидов, полученных термообработкой "старого" гидроксида циркония (86,2% масс. ZrO_2) с добавками KF (рис. 1), доминирующей фазой является моноклинный диоксид циркония – m- ZrO_2 (JCPDS № 37-1484). Содержание метастабильного t- ZrO_2 (JCPDS № 79-1769) в образцах гидроксида с добавками 1-3% масс. F^- после их термообработки при 500°С постоянно (с 22%) и незначительно снижается (до 18%) с увеличением добавки фторид-ионов 5-10% масс. В образцах, полученных термообработкой при 600°С, оно снижается с 15% (0 и 1% масс. F^-) до 8% (3-10% масс.). Следует отметить, что в образцах гидроксидов с добавкой 10% масс. F^- обнаружена фаза KF (JCPDS № 85-1314).

Зависимости размеров кристаллитов метастабильного t- ZrO_2 от величины добавки фторид-ионов для изученных температур практически симбатны (рис. 2, А): при содержании F^- до 1% размеры кристаллитов увеличиваются незначительно: до 11 нм при 500°С и до 13 нм при 600°С, после чего снижаются до 9 и 11 нм при 500 и 600°С соответственно ($\omega_{\text{F}} = 10\%$).

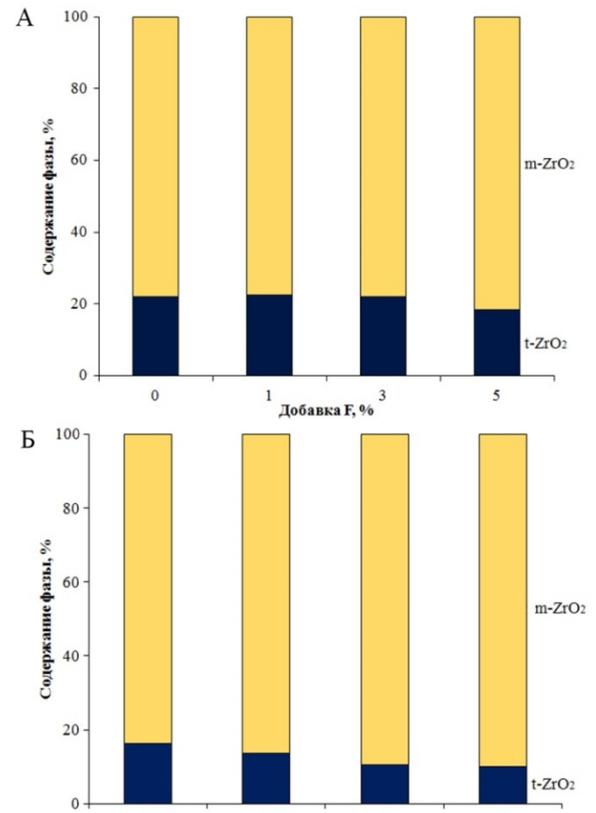


Рис. 1. Фазовый состав продуктов, полученных термообработкой "старого" гидроксида циркония без и с добавками KF при 500°С (А) и 600°С (Б)

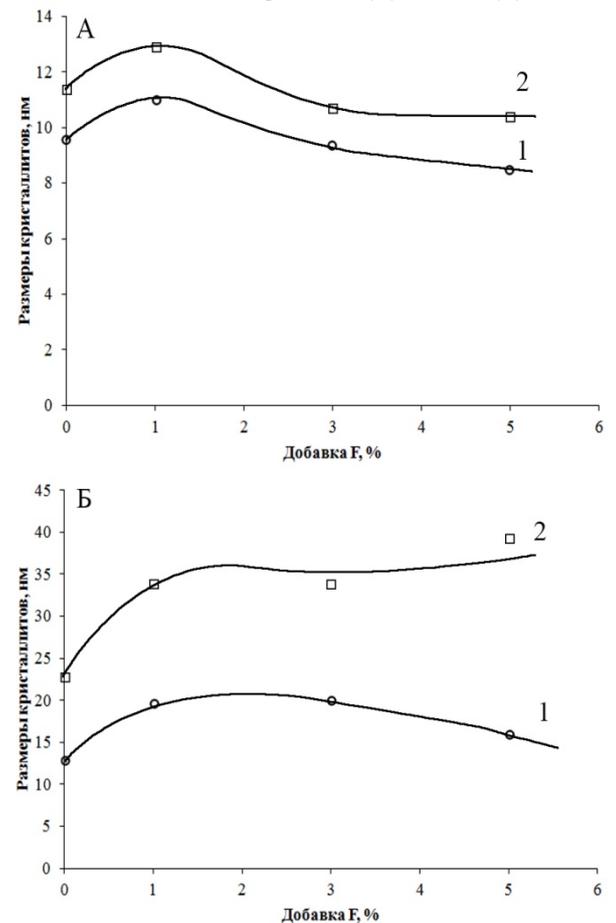


Рис. 2. Влияние добавок KF в гидроксиды циркония (А – "старый"; Б – свежееосажденный) на размер кристаллитов метастабильного t- ZrO_2 , полученного при 500 °С (1) и 600 °С (2)

Свежеосажденный гидроксид. По результатам титрования содержание ОН-групп в высушенном свежеосажденном гидроксиде циркония в 3 раза выше по сравнению со "старым" – 1,2 на г-атом Zr после 1 ч титрования, что указывает на его более высокую реакционную способность к обмену на F⁻ [6].

Поэтому, как и следовало ожидать, добавки фторид-иона к свежеосажденному гидроксиду (80,6% масс. ZrO₂) оказывают существенное влияние на поведение его при термообработке. В образцах с добавкой до 5%, полученных термообработкой при 500°C (рис. 3, А) содержание метастабильного t-ZrO₂ возрастает почти вдвое (с 50 до 98%), и несколько снижается (до 84%) в образце с добавкой 10% масс. F⁻ (в образце обнаружены также фаза KF и гексафтороцирконата калия K₃ZrF₇ (JCPDS № 10-0372)).

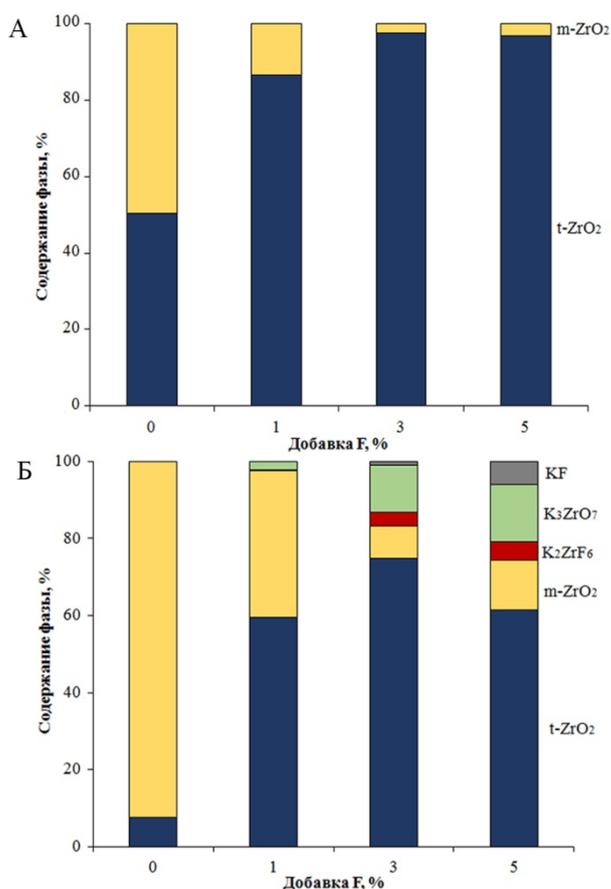


Рис. 3. Фазовый состав продуктов, полученных термообработкой свежеосажденного гидроксида циркония без и с добавками фтора при 500°C (А) и 600°C (Б)

При увеличении температуры термообработки образца свежеосажденного гидроксида, не содержащего добавок KF, до 600°C содержание метастабильного t-ZrO₂ снижается до 7% по сравнению с аналогичным образцом при температуре термообработки 500°C, но возрастает (до 60%, ω_F = 1%), а затем до 75% (ω_F = 3%). При дальнейшем увеличении добавки содержание метастабильного t-ZrO₂ снижается до 60% (ω_F = 5%) и до 55% (ω_F = 10%). Во всех образцах с добавками KF при температуре термообработки 600°C обнаружены фаза KF и фазы гекса- (K₂ZrF₆) и гепта- (K₃ZrF₇) и

гексафтороцирконата калия – K₂ZrF₆ (JCPDS № 37-0035).

Анализ зависимостей размеров кристаллитов метастабильного t-ZrO₂ при разных температурах показал, что если при 500°C зависимость похожа на аналогичные зависимости в системе "старый" гидроксид – KF: с увеличением ω_F с 0 до 3% размеры кристаллитов сначала увеличиваются (с 13 до 20 нм), а при увеличении ω_F до 10% уменьшаются до 13 нм (рис. 2, Б), то при 600°C размеры кристаллитов непрерывно увеличиваются с ростом содержания добавки и уже при ω_F = 1% превышают критический размер 30 нм [3].

Различное влияние на содержание (устойчивость) метастабильного t-ZrO₂ при термообработке "старого" и свежеосажденного гидроксидов добавок фторид-иона связано, по нашему мнению, с различным составом (предысторией получения) гидроксидов. Фторид-ионы практически не встраиваются в кристаллическую структуру "старого" гидроксида с небольшим количеством гидроксо-групп, а, следовательно, не влияют на фазовые превращения аморфного диоксида циркония. В случае свежеосажденного гидроксида происходит частичное замещение ОН-групп на F [6]. Гидроксо-группы удаляются при термообработке (110-400°C), в отличие от фтора, который и повышает устойчивость метастабильного t-ZrO₂. Наличие фаз гепта- и гексафтороцирконатов калия при термообработке смесей при 600°C является следствием термоэволюционных процессов в системе свежеосажденный гидроксид – KF.

Список литературы

1. Плинер С.Ю., Дабижа А.А. Упрочнение керамики из диоксида циркония за счет тетрагонально-моноклинного превращения // Огнеупоры – 1986. № 3. – С. 58-62.
2. Кузнецова П.Н., Твердохлебов В.П., Кузнецова Л.И. и др. Новые катализаторы на основе диоксида циркония для изомеризации алканов нефтяных фракций // J. of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2011. № 4 – P. 438-452.
3. Garvie R.C., Goss, M.F. Intrinsic size dependence of the phase transformation temperature in zirconia microcrystals // Journal of Materials Science. – 1986. Vol. 21. № 4. – P. 1253–1257.
4. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Жижаев А.М. и др. Твердофазные превращения моноклинного оксида циркония при механической обработке в аппаратах различного типа // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. № 2. – С. 193-199.
5. Srinivasan R., Taulbee D., Davis B.H. The effect of sulfate on the crystal structure of zirconia // Catalysis Letters. – 1991. № 9. – P. 1-8.
6. Деревянко А.С., Барышников Н.В. Поведение гидроксида циркония в водных растворах калия и аммония // Научные труды Гиредмета. – 1979. – Т. 88. Редкие металлы. – С. 34-40.