

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

**Отчет по десятинедельному практикуму:
Исследование возможности стабилизации кубической фазы
диоксида циркония оксидами различных редкоземельных
элементов**

Выполнили студентки I курса:

Гусарова Е.
Якимова Т.

Руководители:

Жиров А. И.
Брылёв О. А.
Зыкин М.А.
Григорьева А.В.

Москва 2017

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	2
Введение.....	3
Оксид циркония.....	3
Способы стабилизации оксида циркония	4
Цели работы.....	5
Актуальность работы.....	6
Выбор экспериментов.....	6
Описание экспериментов	8
1. Zr&Pr	8
2. Zr&Nd.....	11
3. Zr&Y	12
4. Zr&Ce	13
Результаты и обработка	14
Выводы.....	23
Возможное продолжение работы	23
Благодарности	24
Источники литературы	25
Приложения	26
1. Таблица ионных радиусов.....	26
2. Таблица с расчетами масс	27

Список сокращений и условных обозначений

ЧСЦ – частично стабилизированный оксид циркония

c(sub)- кубический

t – тетрагональный

m(mon)- моноклинный

РЗМ – редкоземельные металлы

РЗЭ – редкоземельные элементы

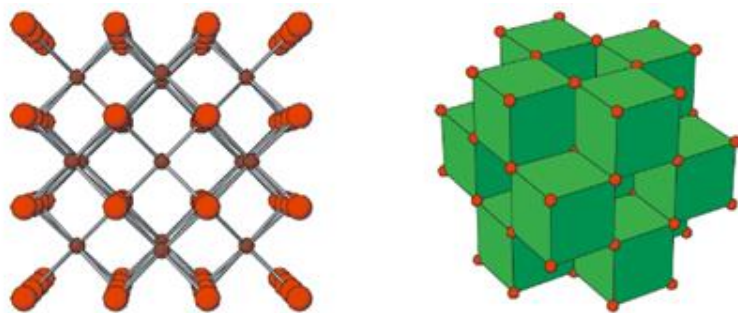
Введение

Оксид циркония

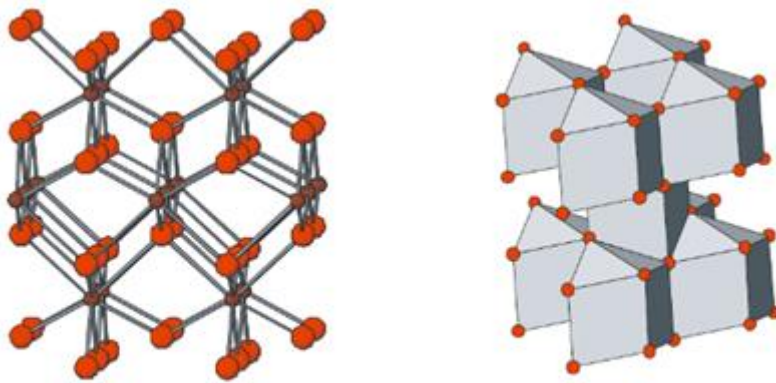
Развитие современной техники невозможно без поиска новых особо прочных и износостойких материалов, а также улучшения свойств уже применяемых. Одними из таких материалов являются кристаллы на основе диоксида циркония. Они обладают уникальным сочетанием физико-химических свойств: высокой прочностью и твердостью, а также повышенной стойкостью к агрессивным средам. Диоксид циркония является одним из важнейших соединений, которые используют в промышленности. Однако его применение при высоких температурах осложнено наличием полиморфного перехода[7]. В чистом виде диоксид циркония ZrO_2 существует в трех модификациях: кубической (высокотемпературная), тетрагональной (промежуточная) и моноклинной (низкотемпературная). При нагревании до 1220–1470 К начинается переход моноклинной формы в тетрагональную. Переход тетрагональной модификации в кубическую происходит при 2570–2640 К. Кубический ZrO_2 стабилен до точки плавления, равной 2870К. Однако при охлаждении кубическая окись циркония снова приобретает моноклинную структуру[2].

Для того, чтобы получить кубическую окись циркония, стабильную при комнатной температуре, необходимо ввести стабилизирующие компоненты. Следует различать полностью и частично стабилизированный ZrO_2 . В качестве материалов для керамического слоя теплозащитных покрытий наибольший интерес в плане прочности и износостойкости представляют кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ). Кристаллы ЧСЦ являются перспективным многофункциональным материалом с широким спектром применения, который охватывает керамические материалы на основе ZrO_2 и некоторые новые направления: хирургические инструменты, детали машин, работающих при высоких температурах и т.д[7]. Кубическая модификация диоксида циркония может стабилизироваться добавками, а такой керамический материал может термически и механически выдерживать температуру выше 2000 С. Однако, из-за низкой теплопроводности и высокого коэффициента теплового расширения по сравнению с ЧСЦ, термостойкость полностью стабилизированного диоксида циркония ниже[8]. Кубический(с) ZrO_2 имеет гранцентрированную решетку флюорита, в которой каждый ион Zr^{4+} окружен восемью ионами кислорода, образующими два одинаковых четырехугольника. В тетрагональной(t) модификации ион Zr^{4+} также имеет координационное число 8.

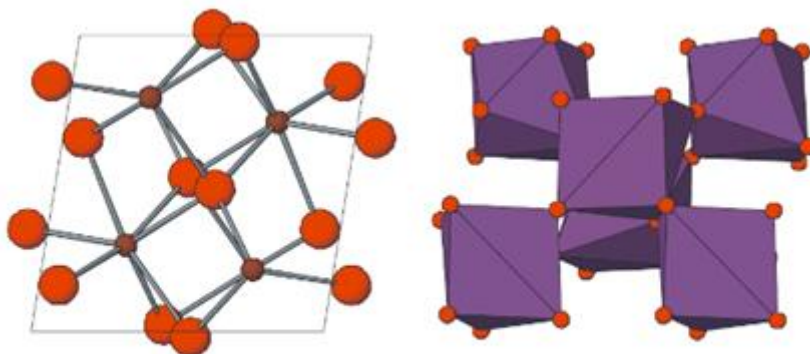
В моноклинной(m) модификации ион Zr^{4+} имеет координационное число 7, а ионы кислорода расположены в одной плоскости. Описанные типы решеток диоксида циркония полностью не исчерпывают возможные изменения его структуры. В частности, известно о существовании при высоких давлениях орторомбической модификации и модификаций тетрагональной фазы.



Строение решетки кубической модификации ZrO_2



Строение решетки тетрагональной модификации ZrO_2



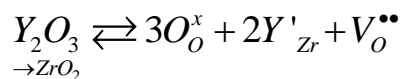
Строение решетки моноклинной модификации ZrO_2

Довольно известен в настоящее время **фианит** — искусственный материал, диоксид циркония ZrO_2 , кристаллизованный в кубической сингонии, который широко используется в ювелирном деле в качестве синтетической имитации драгоценных камней. Таким образом, стабилизация оксида циркония удобным и простым способом является довольно актуальной задачей[2].

Способы стабилизации оксида циркония

По Паулингу, предел устойчивости структуры типа флюорита CaF_2 , которая соответствует $c-ZrO_2$, определяется соотношением радиусов катиона и аниона $r_k/r_a=0,732$. В решетке $c-ZrO_2$ соотношение $r_k/r_a=0,66$, т.е ионы кислорода находятся в стесненном состоянии. Поэтому $c-ZrO_2$ существует только при очень высоких температурах, когда значительны тепловые колебания кристаллической решетки. При снижении температуры происходит диффузионный переход $c-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$. Тетрагональный ZrO_2 также имеет структуру типа флюорита. При дальнейшем снижении температуры, когда диффузия практически прекращается, а стесненность ионов кислорода увеличивается, происходит мартенситное превращение $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ (полиморфное превращение, при котором изменение взаимного расположения составляющих кристалл атомов (или молекул) происходит путём их упорядоченного перемещения, причем относительные смещения соседних атомов малы по сравнению с межуатомным расстоянием)[9].

Расширение кислородной позиции, способствующее созданию устойчивой флюоритовой структуры в широком интервале температур, может быть достигнуто либо замещением части ионов Zr^{4+} на ионы большего радиуса (Ce^{4+} , Th^{4+}), либо созданием вакансий в анионной подрешетке путем замещения Zr^{4+} ионами меньшей валентности (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} , Sc^{3+}).



При замещении ионов Zr^{4+} на Ce^{4+} , Th^{4+} и т.п. в решетке создается напряжение, кубическая решетка стабилизируется и обратно перейти в тетрагональную уже не может. Также есть публикации по стабилизации диоксида циркония U^{4+} [10].

Оптимальные условия стабилизации ZrO_2 соответствуют сочетанию трехвалентности вводимого катиона и достаточной близости его радиуса с радиусом Zr^{4+} (0,72Å). Это положение оправдывается на примере стабилизации ZrO_2 оксидом иттрия (Y^{3+} 0,892Å) и оксидами РЗМ.

Мартенситное t– m превращение сопровождается увеличением объема на 3–7 % в зависимости от содержания примесей и методов получения исходного материала[9]. Добавление стабилизирующих кубическую решетку оксидов ZrO_2 расширяет область стабильности кубической кристаллографической формы оксида циркония от точки плавления до комнатной температуры. Это позволяет избежать изменений объема, связанного с фазовыми превращениями. Следует заметить, что для стабилизации диоксида циркония легирующий оксид должен не только иметь соответствующий размер иона металла, но и образовывать твердый раствор с диоксидом циркония. Это условие резко ограничивает число возможных стабилизаторов. Фактически такая стабилизация возможна только оксидами редкоземельных металлов[10].

В литературе описаны некоторые способы стабилизации диоксида циркония. Чаще всего используется Y_2O_3 , также мы нашли публикации, в которых стабилизаторами служили Yb_2O_3 и In_2O_3 [10]. В одном из исследований рентгенофазный анализ оксидных фаз показал образование твердых растворов внедрения на основе диоксида циркония кубической сингонии в случае стабилизации его Y_2O_3 (ионный радиус равен 0,892Å) и Er_2O_3 (0,881Å) и тетрагональной сингонии в случае стабилизации Sc_2O_3 (0,730Å). При использовании In_2O_3 (0,740Å) наблюдали образование тетрагональной и моноклинной модификации ZrO_2 [5]. В данном исследовании синтез образцов по методу спекания заключался в следующем: навески оксидов прессовали при давлении 30 атм в таблетки, которые затем для удаления адсорбционной и слабосвязанной воды нагревали от комнатной температуры до 300°C и выдерживали при этой температуре в течение 30 минут. Просушенные образцы обжигали в атмосфере воздуха при температуре 1350°C и продолжительности выдержки от 1 до 10 ч. Из этих этапов обычно состоит способ получения стабилизированного ZrO_2 , используемый в порошковой металлургии[10].

Как мы видим, данный способ не самый простой для осуществления. Более удобным путем является спекание нерастворимых соединений циркония и элемента-стабилизатора. По литературным данным температура спекания стабилизированного ZrO_2 лежит в интервале 1500–2000°C в зависимости от вида и количества оксида стабилизатора[9]. Недостатком метода является недостаточная гомогенность смеси. Неоднородность стабилизатора в решетке диоксида циркония приводит к присутствию нежелательных моноклинных фаз[5].

Цели работы

Величина ионного радиуса примеси заметно влияет на стабилизацию высокотемпературной модификации диоксида циркония. Оптимально использовать в качестве стабилизаторов оксиды элементов в степени окисления +3, ионные радиусы которых близки к радиусу Zr^{4+} (0,72Å). По этой причине так часто используют оксид иттрия(0,892Å)[1]. Однако мы не нашли ни одной публикации, где описывается стабилизация оксидами некоторых других РЗЭ, а именно празеодима и неодима.

Следовательно, интересно попробовать стабилизировать диоксид циркония оксидами этих элементов.

Также следует отметить, что температура печи в нашем практикуме, как и во многих других лабораториях, не превышает 1200С. Поэтому цели данной работы следующие:

1. Провести стабилизацию оксидами неодима и празеодима и выяснить, возможно ли получить кубическую фазу с данными добавками
2. Выяснить, насколько большое влияние оказывает разница ионных радиусов элементов-стабилизаторов на результат процесса
3. Подобрать условия эксперимента, в которых выход желаемого продукта будет максимальным
4. Выяснить, возможно ли проводить стабилизацию в более мягких температурных условиях (по сравнению с условиями, описанными в литературе)
5. Для чистоты эксперимента провести стабилизацию используемыми в промышленности оксидами в тех же условиях

Актуальность работы

На данный момент процесс стабилизации диоксида циркония еще не понятен полностью, потому необходимые условия и соотношение веществ подбираются экспериментально.

Изучение, проводимое в рамках этой работы, представляет в первую очередь фундаментальный научный интерес, поскольку в случае успешного исхода результаты помогут точнее определить условия стабилизации (то есть оценить влияние ионных радиусов и соотношения «диоксид циркония/стабилизатор»). Не исключено, что возможна и оптимизация существующих условий, что актуально для промышленности.

Выбор экспериментов

Для достижения хорошего результата необходимо добиться максимальной гомогенности системы. В этом отношении получение порошков методом плазмохимического синтеза(ПСХ) является более предпочтительным, однако, для нас этот метод был недоступен. Поэтому мы решили проверить несколько способов, реализуемых в наших условиях, и определить, какой из них является самым оптимальным.

Нами использовался так называемый «мокрый синтез» для получения готовых к использованию в наших целях соединений циркония и элемента-стабилизатора, поскольку изначально таковых мы не имели. В процессе подготовки к синтезу возник вопрос о возможности создания достаточно гомогенной системы для проведения процесса, поскольку, что очевидно, успешное замещение в гетерогенной системе невозможно. Одним из решений оказалось соосаждение двух соединений, следовательно, необходимо было синтезировать нерастворимую форму циркония и элемента-стабилизатора. Вторым решением стало смешивание уже высушенных соединений.

При выборе соединений мы остановились на гидроксидах и оксалатах, поскольку обе формы для всех использованных элементов являются нерастворимыми.

Для оксалатов преимущественно использовалось смешивание в сухом виде, поскольку оксалаты цирконила и элемента-стабилизатора могут выпадать при разных условиях, следовательно, при соосаждении мы не могли бы быть уверены в том, что выпадают оба соединения и что в процессе изменения рН соединения не изменяются. Тем не менее, контрольный опыт с соосажденными оксалатами был проведен.

Для гидроксида циркония известно, что при синтезе выпадает белый студенистый осадок состава $MeO_2 \cdot xH_2O$, то есть невозможно понять, какую стехиометрию будет иметь получившееся соединение, следовательно, приготовить смесь в точном процентном соотношении не представляется возможным[2]. Поэтому для достижения цели данной работы было решено проводить сосаждение гидроксидов. При соосаждении же разнообразие итоговых веществ не аннулируется, но мольный процент сохраняется.

Поскольку при синтезе в приоритете был мольный процент, было решено соосаждать гидроксиды, а не смешивать. Однако при смешивании гидроксидов проблема всё та же: они могут выпадать при различных показателях рН и, следовательно, в итоге наша система может оказаться недостаточно гомогенной.

Также мы решили приблизительно оценить оптимальное соотношение для наших оксидов, поэтому некоторые образцы смешивали в различных концентрациях. Диапазон различий не был велик, так как приоритетнее было охватить большое количество вариаций элементов.

Предварительно мы провели эксперименты для удостоверения в том, что оксалаты и гидроксиды действительно выпадают.

Для чистоты эксперимента, а именно для уверенности в корректности методов, была проведена стабилизация оксидами иттрия и церия как наиболее популярными проверенными добавками.

Для системы ZrO_2 - CeO_2 – была найдена фазовая диаграмма, на основании которой мы решили брать CeO_2 в количестве 92 мол.%, т.к. при данной температуре кубическая фаза при меньшей массе стабилизатора не образуется [11]. Эксперименты также проводили соосаждением гидроксидов и смешиванием оксалатов. Отжиг было решено проводить при температуре 1200С как максимально приближенной к литературным данным, но один эксперимент был продублирован и отожжен на 900С для сравнения.

Для визуального определения соответствия состава ожидаемому помимо указанных далее мы использовали следующие данные:

Кристаллы оксида циркония с добавками

- Y_2O_3 - бесцветный
- CeO_2 - соломенно-желтые
- Nd_2O_3 - голубые
- Pr_2O_3 - зелёные [2]

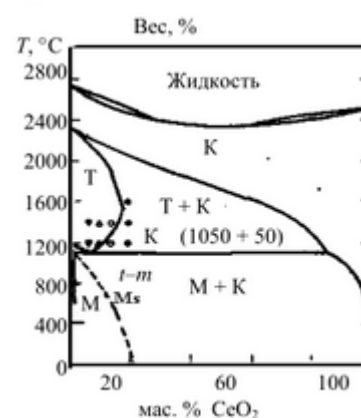
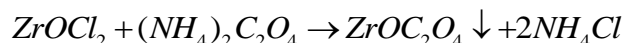


Рисунок 1: фазовая диаграмма системы ZrO_2 - CeO_2

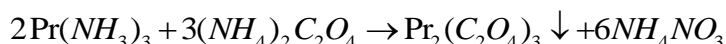
Описание экспериментов

1. Zr&Pr

Исходными веществами для синтеза образцов были $ZrOCl_2$ и $Pr(NO_3)_3$ - растворимые формы. Для получения оксалата циркония оксохлорид циркония растворяли в воде, затем добавляли оксалат аммония [2]:

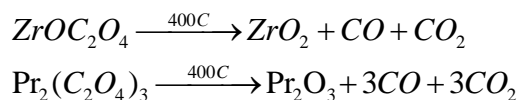


Для получения оксалата празеодима нитрат празеодима растворяли в воде, затем также добавляли оксалат аммония [3]:



Затем полученные осадки отделялись с помощью воронки с фильтровальной бумагой, просушивались и перетирались в ступке. Готовые оксалаты взвешивались, согласно расчетам мольной концентрации делались навески оксалатов, смешивались и перетирались в ступке.

Далее смесь помещалась в алундовый тигель и прокаливалась на горелке Бунзена до окончания видимых процессов (изменение цвета или выделение газа), а именно:



При дальнейшем прокаливании возможен переход Pr_2O_3 в PrO_2 или Pr_6O_{11} [4].

После прокаливании на горелке образцы перетирались и помещались в печь на 2 часа при температуре 1200С, затем перетирались еще раз и отдавались на рентгенофазный анализ.

Смешанные оксалаты празеодима в разных мольных концентрациях представлены в образцах 2, 4, 5, 7. Ниже даны предположения о составе получившихся образцов. Эти четыре образца имеют разные концентрации стабилизатора, то есть в дальнейшем можно будет проанализировать зависимость выхода кубической фазы от концентрации.



Образец №2 имеет цвет охры. Судя по цветам соединений, которые могли образоваться в результате реакции, здесь может присутствовать оксид празеодима +3 (желто-зеленый) и оксид празеодима +4 (черно-коричневые кристаллы) в небольшом количестве [2].

Рисунок 2: смешанные оксалаты $ZrOC_2O_4$ и $Pr_2(C_2O_4)_2$, 10 мол % стабилизатора



Образец №4 имеет более темную окраску. Логично предположить, что в нем больше оксида празеодима +4.

Рисунок 3: смешанные оксалаты $ZrOC_2O_4$ и $Pr_2(C_2O_4)_2$, 5 мол %



Образец №5 очевидно имеет две фазы, поскольку в основном черном порошке видны желтые включения. Судя по всему, здесь присутствует Pr_6O_{11} (черный) или же оксид празеодима 4, а также оксид празеодима +3.

Рисунок 4: смешанные оксалаты $ZrOC_2O_4$ и $Pr_2(C_2O_4)_2$, 30 мол %



Образец №7 темно-зеленый. Следовательно, в нем должен быть оксид празеодима +4 и +3.

Рисунок 5: смешанные оксалаты $ZrOC_2O_4$ и $Pr_2(C_2O_4)_2$, 1 мол %

Еще один образец был сделан с помощью соосаждения оксалатов. В его случае оксалаты синтезировались одновременно в одном стакане и соосаждались в один осадок.

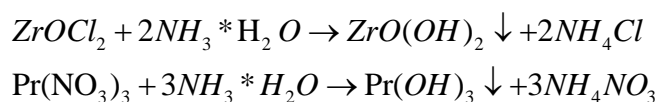
Судя по цвету, его состав включает оксид празеодима +4.



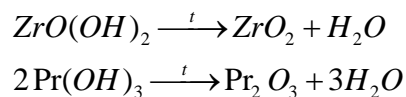
Рисунок 6: соосажденные оксалаты $ZrOC_2O_4$ и $Pr_2(C_2O_4)_2$, 10 мол %

Вторая часть этого блока – синтез гидроксидов.

Гидроксиды соосаждались после реакции двух исходных солей с раствором аммиака:



Затем осадок высушивался, перетирался, помещался в алундовый тигель и прокаливался на горелке Бунзена:



Мы решили разделить полученное вещество и отжечь одну часть на 900С, а вторую на 1200С. Видимо эксперименты 8' и 8'' (рисунки расположены соответственно) не различить, а составы можно предположить аналогично оксалатам.



Рисунок 7: соосажденные гидроксиды $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Pr}(\text{OH})_3$, 10 мол %, 900С



Рисунок 8: соосажденные гидроксиды $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Pr}(\text{OH})_3$, 10 мол %, 1200С

Для сравнения был сделан синтез смешанных гидроксидов (реакции аналогичны, процедура смешивания аналогична, прокалывание и отжиг на 1200С) – эксперимент №3. По цвету так же возможно предположить состав.

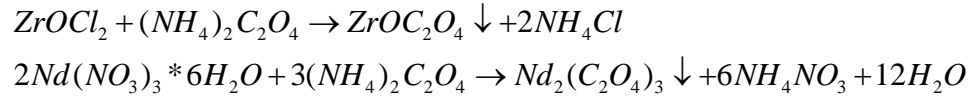


Рисунок 9: смешанные гидроксиды $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Pr}(\text{OH})_3$, 10 мол %.

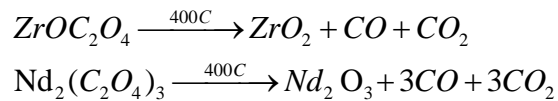
2. Zr&Nd

Исходными веществами были $ZrOCl_2$ и $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

Были сделаны три опыта со смешанными оксалатами в разных мольных процентах. Процедура смешивания проводилась аналогично описанной выше. При получении оксалатов протекали следующие реакции:



Далее высушивание, перетирание и прокаливание тем же способом:



Затем повторное перетирание и отжиг при 1200С.

Итоговые образцы № 9 и 11 имеют заметный голубой оттенок, что соответствует Nd_2O_3 . Образец № 12 молочно-белый, что можно обосновать тем, что он имеет наименьшую долю оксида неодима +3:



Рисунок 10: смешанные оксалаты $ZrOC_2O_4$ и $Nd_2(C_2O_4)_3$, 10 мол %

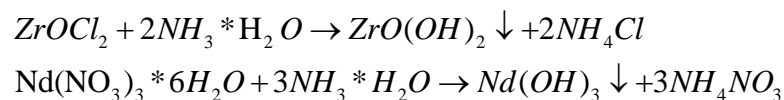


Рисунок 11: смешанные оксалаты $ZrOC_2O_4$ и $Nd_2(C_2O_4)_3$, 30 мол %

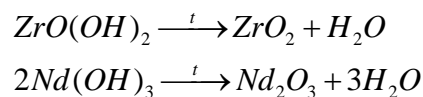


Рисунок 12: смешанные оксалаты $ZrOC_2O_4$ и $Nd_2(C_2O_4)_3$, 5 мол %

Помимо оксалатного синтеза был проведен один эксперимент с гидроксидами. Он делался аналогично празеодиму. Реакции при синтезе:



Реакции при прокаливании:





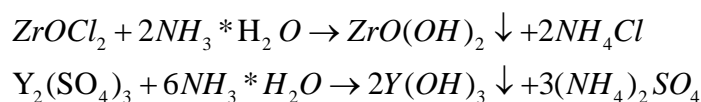
Образец № 10 имеет розоватый оттенок. Следует предположить, что в нем не будет отдельной фазы оксида неодима +3, или же она будет в очень малом количестве.

Рисунок 13: соосажденные гидроксиды $ZrO(OH)_2$ и $Nd(OH)_3$, 10 мол %

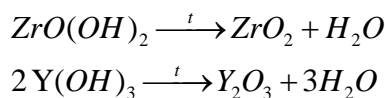
3. Zr&Y

Данные синтезы были проведены для чистоты эксперимента, а также для исследования возможности стабилизации при температуре ниже описанной в литературе. Исходными реагентами были $ZrOCl_2$ и $Y_2(SO_4)_3$

Были синтезированы соосажденные гидроксиды в разных мольных долях тем же способом, что и гидроксиды с неодимом. Реакции при соосаждении:



Реакции при прокаливании:



Итоговые образцы № 13 и 14 имеют молочно-белый цвет, что согласуется с литературой:



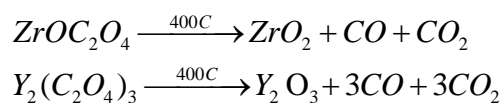
Рисунок 14: соосажденные гидроксиды $ZrO(OH)_2$ и $Y(OH)_3$, 5 мол %



Рисунок 15: соосажденные гидроксиды $ZrO(OH)_2$ и $Y(OH)_3$, 10 мол %

В дополнение были синтезированы смешанные оксалаты по тому же методу, что и для неодима.

Реакции для прокаливании:





Получившийся образец №15 имеет тот же молочно-белый цвет.

Рисунок 16: смешанные оксалаты $ZrOC_2O_4$ и $Y_2(C_2O_4)_3$, 10 мол %

4. Zr&Ce

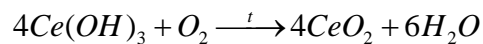
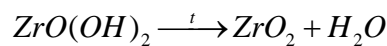
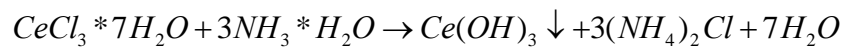
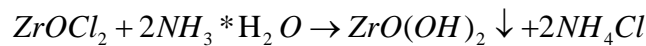
Эти эксперименты были проведены также для проверки метода. Однако, при подготовке к данному синтезу мы руководствовались фазовой диаграммой, то есть фактически данный синтез должен быть самым точным из всех нами сделанных.

Исходными реагентами были $ZrOCl_2$ и $CeCl_3 \cdot 7H_2O$.

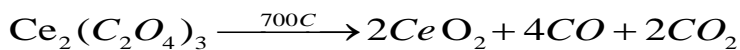
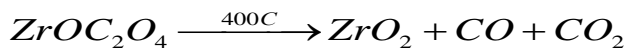
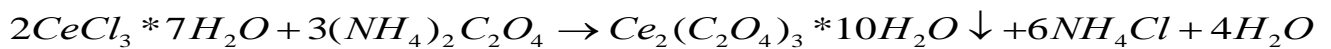
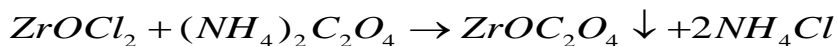
Метод получения аналогичен, но вместо горелки Бунзена использовалась воздуходувная горелка при прокаливании оксалатов.

Нами были получены соосажденные гидроксиды и смешанные оксалаты в взятом из фазовой диаграммы мольном проценте.

Реакции получения гидроксидов и прокаливания:



Реакции получения оксалатов и прокаливания:



Получившиеся образцы № 18 и 19 соответствуют ожиданиям:



Рисунок 17: соосажденные гидроксиды $Ce(OH)_3$ и $ZrO(OH)_2$, 92 мол %

13



Рисунок 18: смешанные оксалаты $Ce_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ и $ZrOC_2O_4$, 92 мол %

Результаты и обработка

Далее поводелся анализ наших образцов методом порошковой рентгеновской дифракции. Изучая дифрактограммы, мы смогли определить, в каких образцах у нас образовалась кубическая модификация ZrO_2 . С помощью программы WINXPow мы провели анализ фазового состава. Результаты получились следующие:

№	ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
1	ZrO_2 (tetragonal), $Pr_2Zr_2O_7$ (cub)
2	ZrO_2 cub, ZrO_2 baddeleyite(mon), $Pr_2Zr_2O_7$ (cub)
3	ZrO_2 cub, ZrO_2 (mon), $Pr_2Zr_2O_7$ (cub), $PrO_{1,83}$ (cub)
4	$Pr_2Zr_2O_7$ (cub), Pr_6O_{11} (cub), ZrO_2 cub, ZrO_2 mon
5	PrO_2 (cub), ZrO_2 cub, ZrO_2 baddeleyite(mon), $Pr_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (orthorhombic)
7	$PrO_{1,83}$ (cub), $Pr_2Zr_2O_7$ (cub), ZrO_2 cub, ZrO_2 baddeleyite, $Pr_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (orthorhombic)
8 a	$Pr_2Zr_2O_7$ (cub), ZrO_2 (mon)
8 б	$Pr_2Zr_2O_7$ (cub), ZrO_2 (tetragonal), ZrO_2 (mon)
9	ZrO_2 cub, $Nd_2Zr_2O_7$ (cub), Nd_2O_3 (hexagonal), ZrO_2 mon
10	ZrO_2 (tetragonal), $Nd_{0,25}Zr_{0,75}O_{1,875}$ (cub)
11	Nd_2O_3 (hexagonal), ZrO_2 baddeleyite(mon)
12	$Nd_2Zr_2O_7$ (cub), Nd_2O_3 (hexagonal), ZrO_2 cub, ZrO_2 mon
13	$Zr_{0,963}Y_{0,037}O_{1,982}$ (tetragonal)
14	$Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ cub
15	$Y_{0,15}Zr_{0,85}O_{1,93}$ cub, ZrO_2 baddeleyite(mon), Y_2O_3 (cub)
18	$Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ cub

№ эксперимента	элемент	описание	наличие cub ZrO_2
1	Pr	соосажд.окс. 10%	-
2	Pr	смеш.окс. 10%	+
3	Pr	смеш.гидр.10%	+
4	Pr	смеш.окс.5%	+
5	Pr	смеш.окс.30%	+
7	Pr	смеш.окс.1%	+
8''	Pr	соосажд.гидр.10% 1200С	-

8'	Pr	соосажд.гидр.10% 900С	-
9	Nd	смеш.окс. 10%	+
10	Nd	соосажд.гидр.10%	-
11	Nd	смеш.окс.30%	-
12	Nd	смеш.окс.5%	+
13	Y	соосажд.гидр.5%	-
14	Y	соосажд.гидр.10%	+
15	Y	смеш.окс. 10%	+
18	Ce	соосажд.гидр. 92%	+
19	Ce	смеш.окс. 92%	+

Первое, что следует заметить: с соосажденными гидроксидами Pr и Nd положительный результат не достигается. Это может быть объяснено тем, что при использовании метода совместного осаждения гидроксидов наблюдается неомогенность систем. Мы предположили, что совместно осаждаемые соответствующие гидроксиды должны выпадать в осадок при различных показателях pH. Приливание раствора аммиака к смешанному раствору солей приводит не к одновременному, а частично к последовательному осаждению гидроксидов. После их обезвоживания эта неомогенность переходит и в твердые растворы на основе ZrO_2 . Наше предположение подтверждается тем, что уже при смешивании гидроксидов кубическая фаза образовалась.

Тем же можно объяснить отсутствие кубической фазы при соосаждении оксалатов. Зато смешивание оксалатов почти во всех случаях привело к положительному результату. К минусам гидроксидного метода можно отнести тот факт, что в зависимости от условий могут выпадать различные гидроксиды наших элементов, и, следовательно, трудно оценить процентное содержание стабилизатора в полученной смеси. С гидроксидами удалось получить тетрагональную фазу диоксида циркония, но это, вероятно, произошло только благодаря подходящей для перехода температуре (т.к. при 900С тетрагональной фазы не наблюдалось).

Однако следует заметить, что при использовании гидроксида иттрия кубическая фаза всё же образовалась. Это можно объяснить тем, что ионный радиус Y ближе к радиусу Zr, чем радиус Pr и Nd и, соответственно, стабилизация оксидом данного элемента может проходить в более мягких условиях. Это подтверждается тем, что только в эксперименте № 13 и 14 у нас получилась однофазная система.

В случае с церием также образовалась одна фаза, причем кубическая, что согласовывается с фазовой диаграммой и подтверждает чистоту экспериментов. Во всех образцах, стабилизированных оксидами церия и иттрия, кубическая фаза образовывалась за счет образования твердых растворов двух оксидов.

Рассмотрим эксперименты, в которых удалось получить кубический ZrO_2 .

Дифрактограммы образцов представлены ниже:

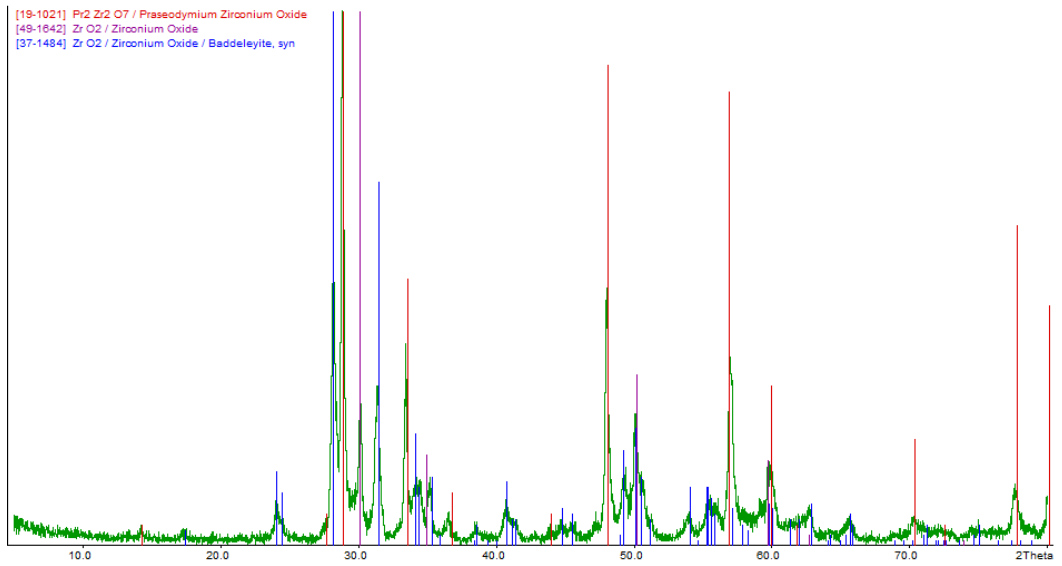


Рисунок 19: образец №2

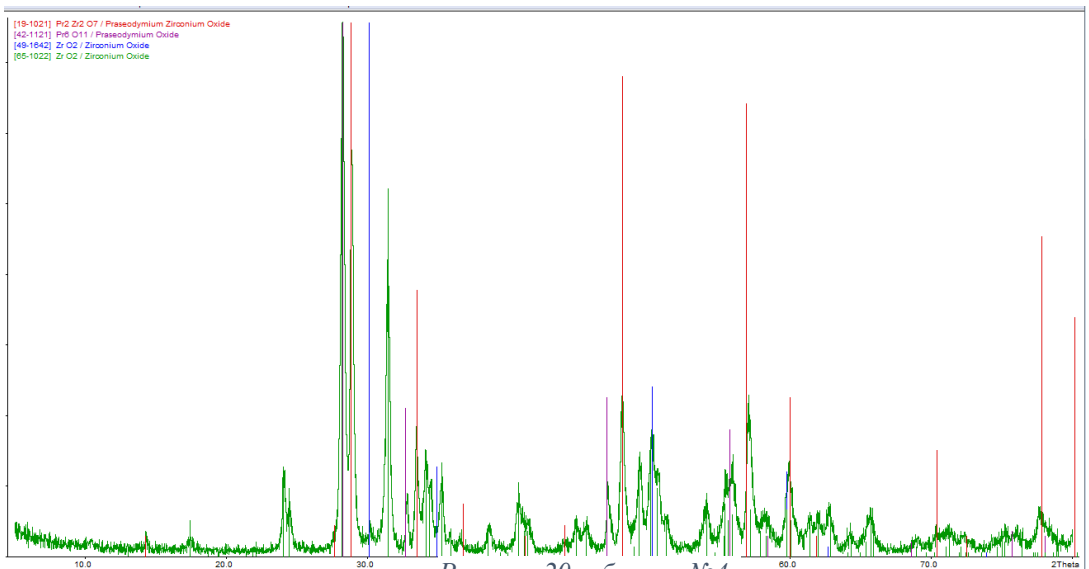


Рисунок 20: образец №4

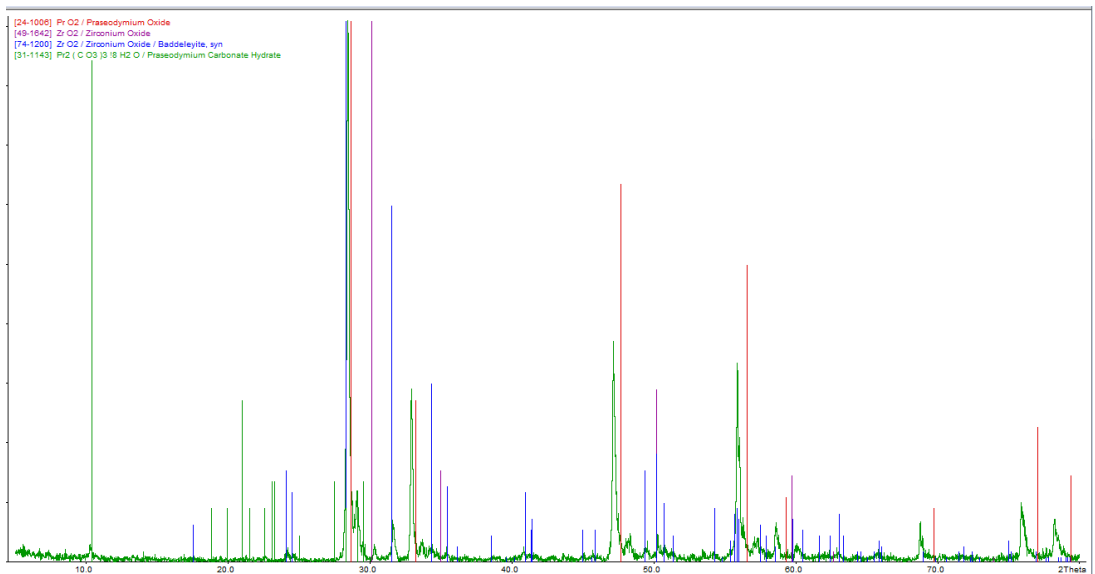


Рисунок 21: образец №5

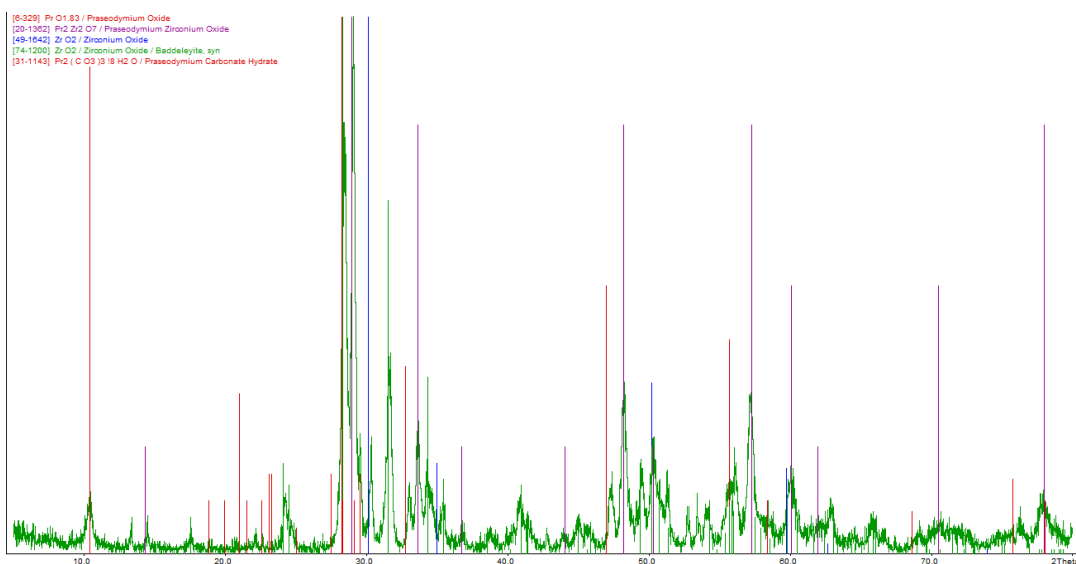


Рисунок 22: образец № 7

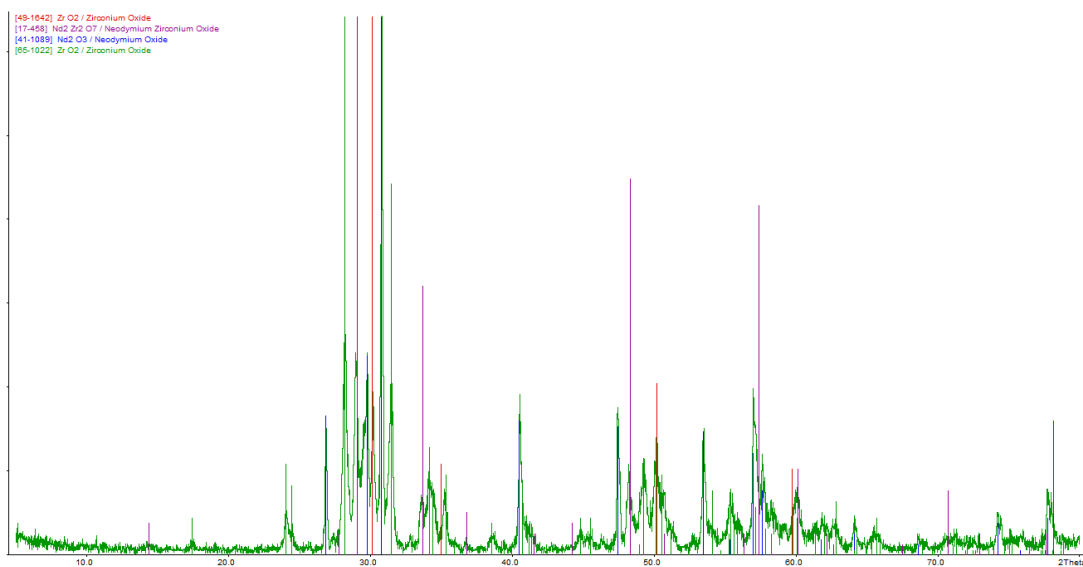


Рисунок 23: образец № 9

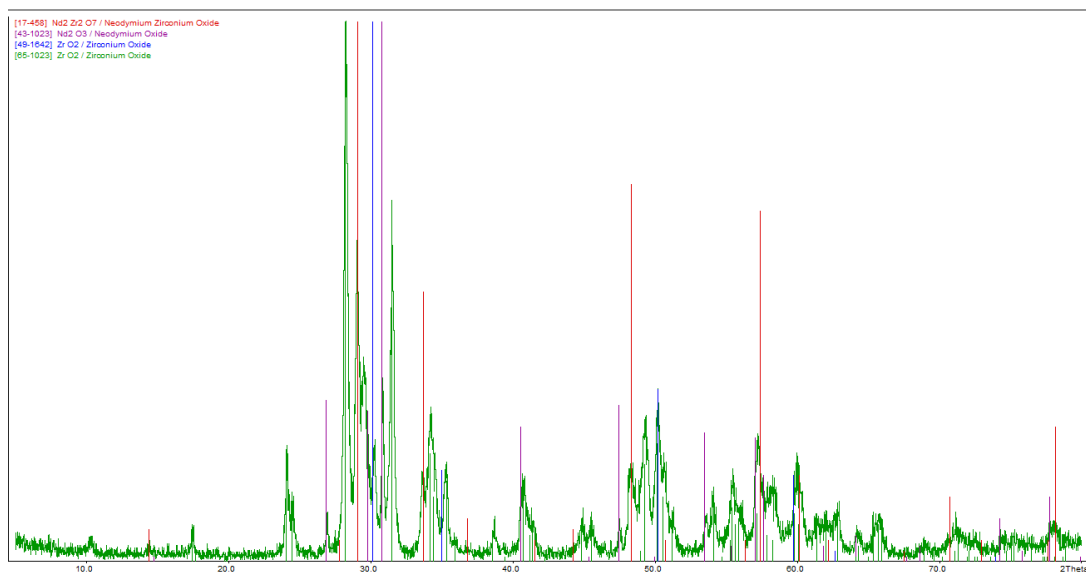


Рисунок 24: образец № 12

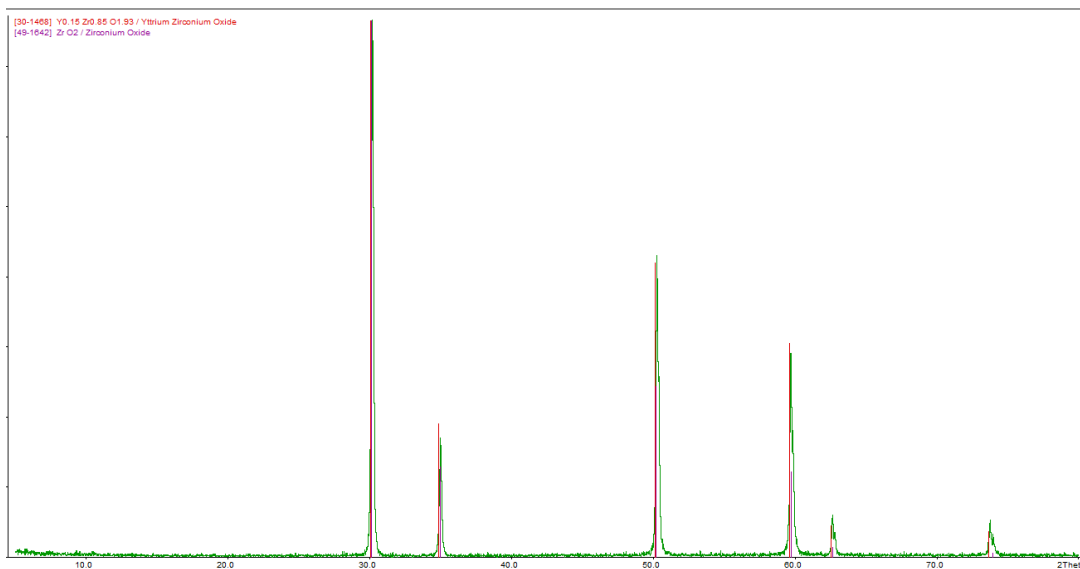


Рисунок 25: образец № 14

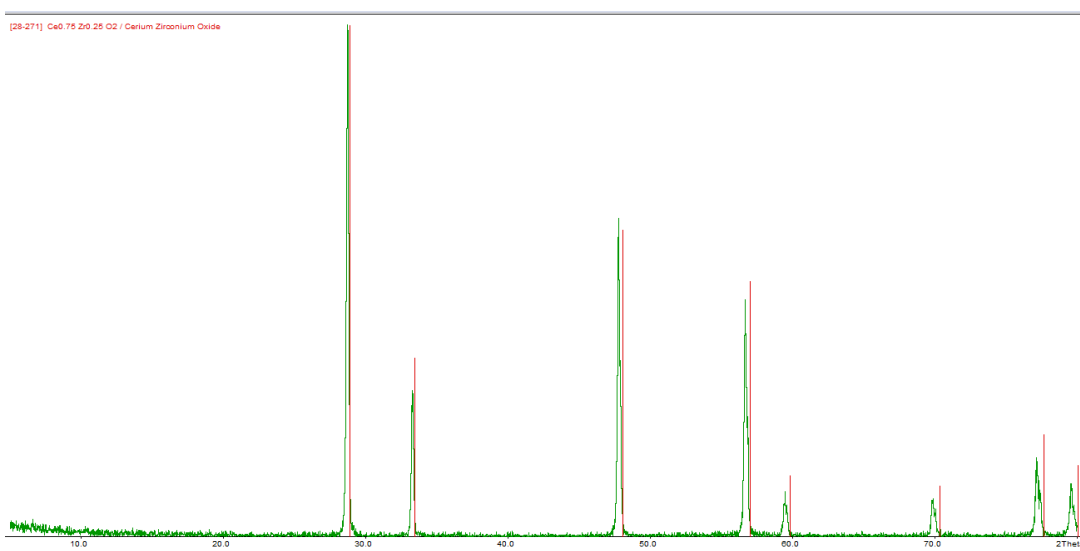


Рисунок 26: образец №18

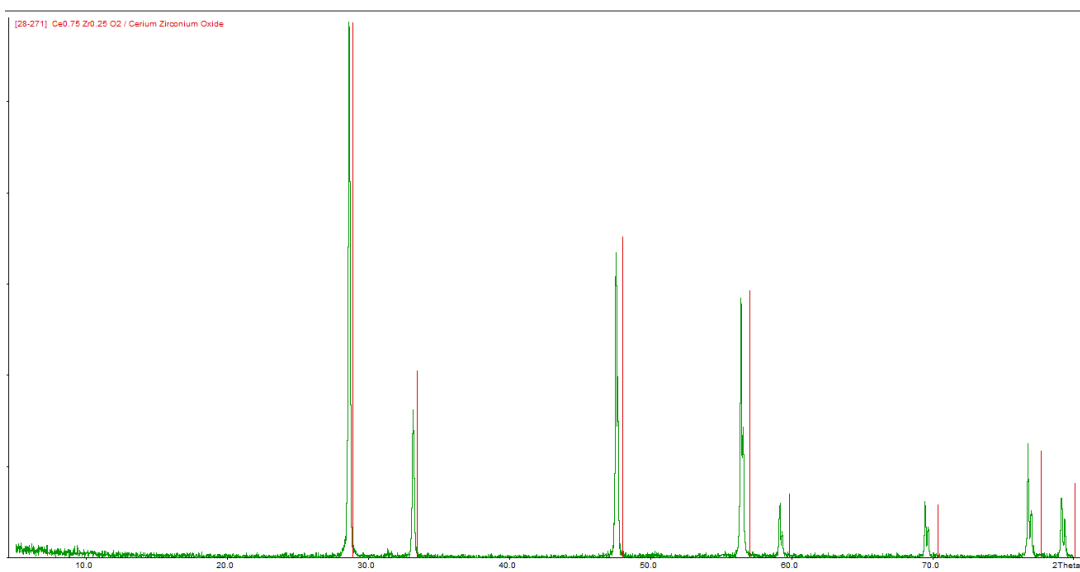


Рисунок 27: образец №19

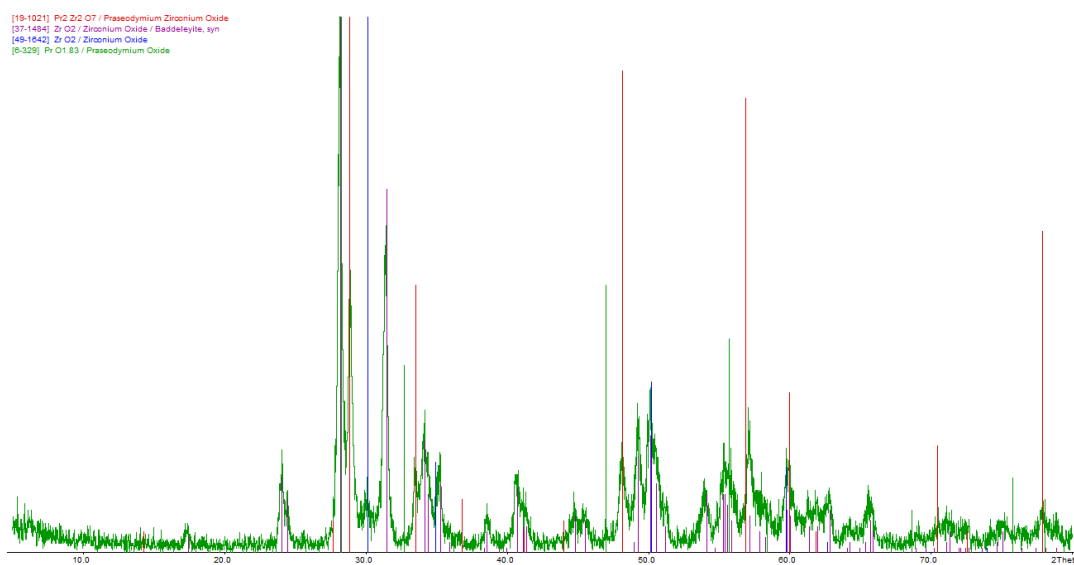


Рисунок 28: образец №3

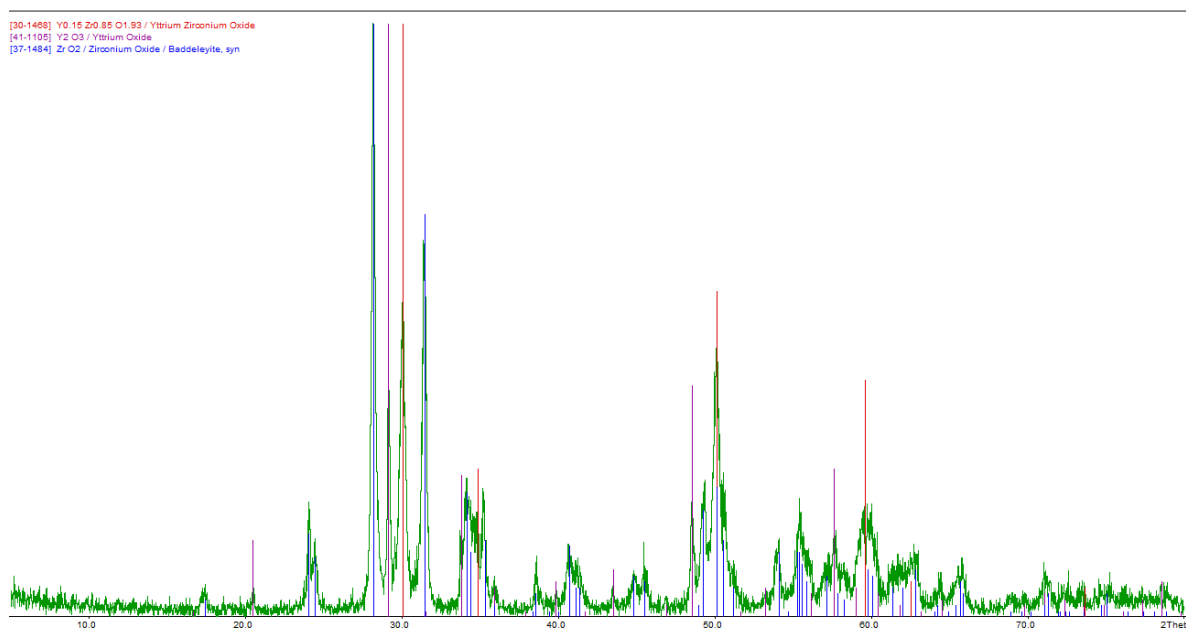


Рисунок 29: образец №15

Следующим шагом в нашей работе было оценить процентное содержание кубической фазы ZrO_2 в полученных образцах. Существует несколько способов расчета. Наиболее точным является метод Ритвельда (метод полнопрофильной подгонки). В основе метода Ритвельда лежат расчет дифрактограммы для каждой фазы по заранее известной структуре и уточнение формы профиля методом наименьших квадратов с использованием различных математических кривых. Однако данный метод сложен в освоении, поэтому мы предпочли использовать метод корундового числа.

Корундовое число - это отношение интенсивности максимального пика вещества к интенсивности такового для **корунда** при соотношении 1:1. Чтобы посчитать количество какой-либо фазы (процент по массе), необходимо знать интегральную интенсивность

максимального индивидуального пика для каждой образовавшейся фазы, а также их корундовые числа. Интегральная интенсивность соответствует площади пика. Массовую долю считаем по формуле:

$$\omega = \frac{I_A/k}{\sum I/k}$$

Однако мы столкнулись с проблемой. Практически для всех соединений, содержащихся в наших образцах, корундовые числа либо отсутствуют в базах данных, либо сильно различаются у разных авторов в статьях. Поэтому мы примерно оценили содержание кубической фазы в образцах, используя только соотношение интегральных интенсивностей.

Интегральные интенсивности мы нашли с помощью программы Fityk.

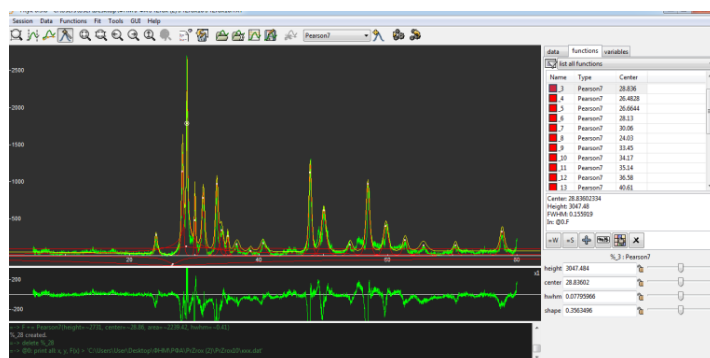


Рисунок 28: скриншот программы

Результаты представлены в таблице:

№ эксперимента	элемент	описание	% суб фазы
2	Pr	смеш.окс. 10%	10
3	Pr	смеш.гидр.10%	17
4	Pr	смеш.окс.5%	2,2
5	Pr	смеш.окс.30%	4,9
7	Pr	смеш.окс.1%	9,9
9	Nd	смеш.окс. 10%	23
12	Nd	смеш.окс. 5%	10,5
14	Y	соосажд.гидр.10%	100
15	Y	смеш.окс. 10%	52
18	Ce	соосажд.гидр. 92%	100
19	Ce	смеш.окс. 92%	100

Если мы рассмотрим стабилизацию оксидом празеодима, то зависимость выхода кубической фазы от содержания оксида празеодима для оксалатов выглядит следующим образом:

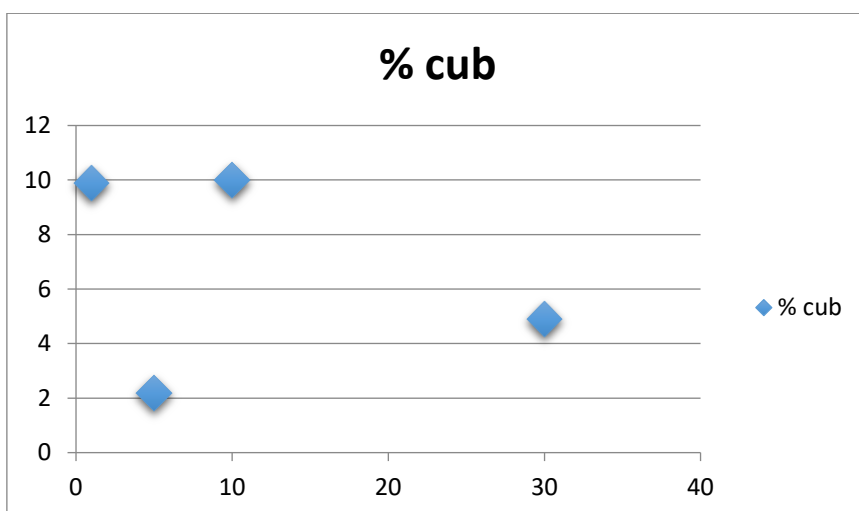


Таблица зависимости для празеодима

Можно сделать вывод: оптимальным соотношением для оксалатов является 10 мол%. При уменьшении количества добавки выход уменьшается. Однако не понятен резкий скачок при 1%. Возможно, имеет смысл повторить эксперимент.

При увеличении количества стабилизатора выход уменьшается. Это может быть связано с тем, что у нас образуется избыток стабилизирующего оксида, который попросту создает собственную фазу, что, соответственно, способствует уменьшению выхода.

Однако максимальный выход был достигнут при смешивании гидроксидов в предполагаемом соотношении 10 мол.%. Минусом, безусловно, является то, что мы не знаем точного соотношения добавки и оксида циркония, поэтому с фундаментальной точки зрения четких выводов мы получить не можем.

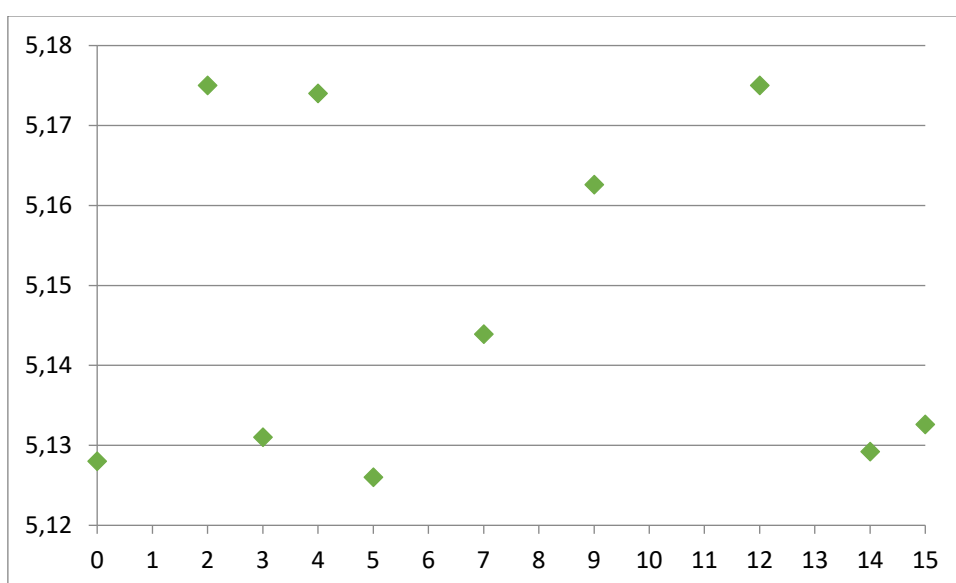
При использовании оксида неодима в качестве стабилизатора мы видим существенное увеличение выхода. Это связано с тем, что значение ионного радиуса неодима более близко к значению для циркония, чем значение празеодима. То, что при 30% содержании добавки мы не получили кубической фазы, может свидетельствовать о том, что из-за более активного встраивания атомов неодима в решетку этот избыток становится уже очень существенным.

При совместном осаждении гидроксидов в случае иттрия выход составил 100% , но с оксалатами ситуация ухудшается. Это произошло скорее всего из-за того, что мы неправильно оценили процентное содержание ионов иттрия в смеси, т.к. стехиометрический состав гидроксидов нам не известен, и получили процентное содержание больше 10%.

Следующим шагом в нашей работе был расчет параметров решетки кубического ZrO_2 для каждого из образцов. Это позволит нам понять, произошло ли замещение атомов в решетке кубического ZrO_2 . Для этого мы рассчитали с помощью программы WinXPOW параметры кубической решетки диоксида для каждого из образцов и сравнили их с идеальным значением из базы данных. Результаты представлены в таблице:

№ эксперимента	элемент	Описание	A
2	Pr	смеш.окс. 10%	5,175
3	Pr	смеш.гидр.10%	5,131
4	Pr	смеш.окс.5%	5,174
5	Pr	смеш.окс.30%	5,126

7	Pr	смеш.окс.1%	5,1439
9	Nd	смеш.окс. 10%	5,1626
12	Nd	смеш.окс. 5%	5,175
14	Y	соосажд.гидр.10%	5,1292
15	Y	смеш.окс. 10%	5,1326
идеальное значение для sub ZrO ₂			5,128
18	Ce	соосажд.гидр. 92%	5,3792
19	Ce	смеш.окс. 92%	5,4063
идеальное значение для CeO ₂ (sub)			5,41134



параметры решетки для различных экспериментов

Как мы видим, параметры решетки практически во всех образцах довольно существенно изменились. Наименьшее отклонение от идеального значения мы наблюдаем в экспериментах №3,4,14,15.

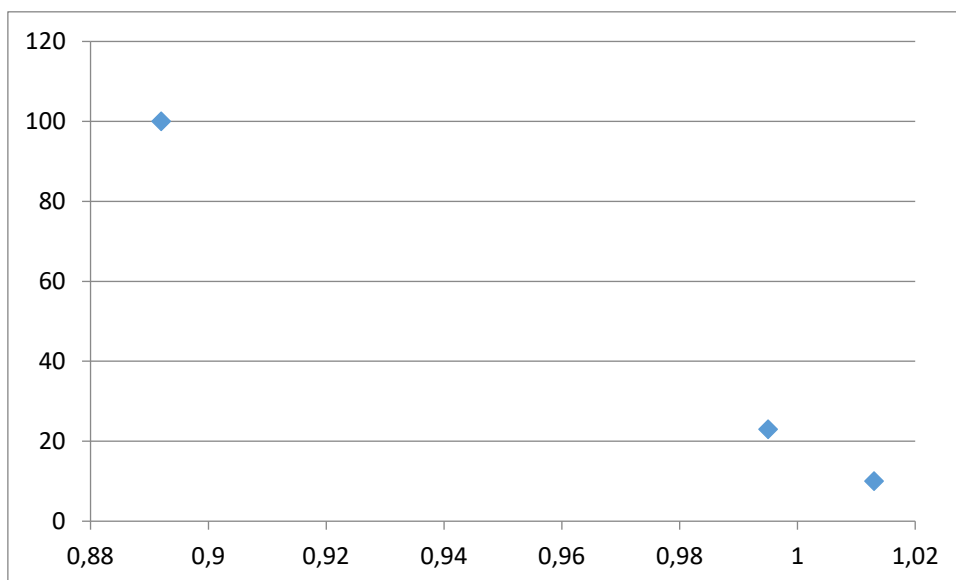
В экспериментах с церием эталоном сравнения является параметр решетки CeO₂, т.к. при данном соотношении у нас оксид циркония растворяется в церии, а не наоборот. Также произошло изменение параметров решетки, но в меньшую сторону, что может быть объяснено достаточно малым ионным радиусом циркония по сравнению с Ce⁴⁺. Также можно заметить, что период решетки, стабилизированной оксидом празеодима больше по сравнению с неодимовыми образцами, что может быть объяснено большим ионным радиусом празеодима. Знание изменений параметров решетки может помочь выяснить, получается ли в таких условиях ЧСЦ или полностью стабилизированный диоксид. Также в дальнейшем это может помочь понять, идет стабилизация оксидами празеодима путем образования вакансий или же по типу 4+ на 4+.

К сожалению, на данный момент нам не хватает информации, чтобы сделать четкие выводы.

Выводы

Обобщим всё вышесказанное и сделаем выводы:

1. Несмотря на большое различие в ионных радиусах, стабилизация кубической фазы диоксида циркония оксидами празеодима и неодима возможна
2. Чем ближе значение ионного радиуса элемента-стабилизатора к таковому у циркония, чем больше образуется кубической фазы. Так, ионный радиус по Шеннону и Прюитту для Nd^{3+} составляет 0,995Å, выход при использовании этого оксида оказался в 2,3 раза больше, чем при использовании оксида празеодима (ионный радиус Pr^{3+} равен 1,013).
3. Выход при использовании оксида иттрия составил 100%, а параметр решетки близок к идеальному. Однако такой результат достигается только при 10% соотношении, при 5% у нас также получается одна фаза, но уже не кубическая. Это согласуется с литературными данными, однако мы выяснили, что спекание можно проводить не при 1500С, а при 1200С, что зачастую значительно упрощает процесс.
4. Стабилизация оксидом церия идет согласно фазовой диаграмме, из чего можно сделать вывод, что оксалатный и гидроксидный способ действительно могут успешно применяться при получении кубического диоксида циркония.



Примерная зависимость выхода от радиусов в оптимальных условиях

5. Мы подобрали оптимальные условия для стабилизации. При использовании всех добавок лучше всего использовать соотношение 10 мол.% и температуру 1200С. Наибольший выход достигается при смешивании гидроксидов.
6. Период кубической решетки образовавшегося диоксида циркония отличается от идеального и некоторым образом зависит от вида и количества стабилизатора и условий поведения эксперимента.

Возможное продолжение работы

В дальнейшем в работе предполагается использование других концентраций оксидов-стабилизаторов для составления более полной зависимости выхода от условий проведения стабилизации.

Также имеет смысл химическое разделение фаз диоксида циркония от всех остальных и изучение свойств получившегося вещества. Например, весьма интересной задачей является изучение проводимости кубического диоксида и её зависимость от стабилизатора и типа замещения.

Химически фазы можно разделить следующим образом. Диоксид циркония не растворяется ни в щелочах, ни в кислотах (кроме HF). Лишь при длительном нагревании он медленно взаимодействует с концентрированными кислотами.

Оксиды редкоземельных элементов во многом напоминают оксид магния: они плохо растворимы в воде, но легко переходят в раствор под действием соляной и азотной кислот, с щелочами не взаимодействуют.

Для оксида церия реакция с соляной кислотой становится возможной в присутствии восстановителя (KI, FeSO₄), в таком случае образуются соли церия[3]:



Таким образом, фазы можно разделить с помощью соляной кислоты и иодида калия.

Наша работа не дала возможности понять, какой именно оксид празеодима был стабилизатором и по какому механизму проходила стабилизация. Это мог быть Pr₂O₃, а мог и PrO₂. Если написать квазихимические реакции для обоих вариантов, становится видно, что вакансий в случае образования PrO₂ быть не должно, то есть получившееся вещество не будет полупроводником. Следовательно, при проведении необходимых исследований можно не только исследовать проводимость полученных веществ, но и уточнить состав и механизм.

Также в последующем в работе требуется посчитать содержание кубической фазы в конечных образцах более точным образом, а именно по методу Ритвельда.

Благодарности

Мы хотим искренне поблагодарить:

1. Жирова Александра Ивановича, Брылёва Олега Александровича, Зыкина Михаила Александровича и Григорьеву Анастасию Вадимовну за полезные указания по работе и грамотное руководство, а также за предоставленные реактивы;
2. Дорофеева Сергея Геннадьевича за отжиг образцов в печи;
3. Лебедева Василия Александровича за проведение полезного семинара по РФА;
4. Берегову Галину Давыдовну за помощь в практикуме и предоставление оборудования;
5. Ширяева Андрея Альбертовича за ценные советы и помощь в написании теоретической части работы;
6. Ревенко Александра Олеговича за терпение и помощь в обработке дифрактограмм;
7. Гришаева Василия Юрьевича за объяснение теоретических основ и помощь в обработке результатов;
8. Ивашкова Олега Валерьевича за предоставленные эппендорфы;
9. Дитриха Матеша, Сергея Бриана и Ларри Пейджа, а также Дмитрия Ивановича Менделеева за то, что работа оказалась возможной;
10. Джимми Уэйлса за создание Википедии.

Источники литературы

1. Тамм М.Е., Третьяков Ю.Д., Неорганическая химия в трех томах, том 1, изд. центр «Академия», 2008
2. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.П., Спиридонов Ф.М. под редакцией Третьякова Ю.Д. Неорганическая химия, том 3, книга 1, Химия непереходных элементов, изд. центр «Академия», 2007
3. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.П., Спиридонов Ф.М. под редакцией Третьякова Ю.Д. Неорганическая химия, том 3, книга 2, Химия переходных элементов, изд. центр «Академия», 2007
4. Гринвуд Н.Н., Эрншо А., Химия элементов в двух томах, 2 том, 2008
5. Л. И. Кузнецова, Влияние способа приготовления на фазовый состав и текстурные свойства ZrO_2 с катионными добавками Me^{3+} [Текст] // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2008. - Т. 51, вып: вып. 10. - С. 82-87 : 4 рис., 3 табл. - Библиогр.: с. 87 (13 назв.) . - ISSN 0579-2991
6. В. В. Оковитый, Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий // Наука и техника. – 2015. – № 5. - С. 26 - 32.
7. Горохова Екатерина Олеговна, Кулебякин Алексей Владимирович, Ломонова Елена Евгеньевна «Синтез, структура и свойства кристаллов диоксида циркония, легированных ионами Yb^{3+} » // Успехи в химии и химической технологии. 2016. №3 (172). С.123-125
8. Диоксид циркония – информация для стоматологов (<http://rikom-dent.ru/articles/1.html>)
9. <http://stylopedia.ru/2xbf42.html>
10. О.В. Артамонова, О.Р. Сергуткина, О.В. Суворова «Изучение влияния размерного фактора и воды на стабилизацию высокотемпературных модификаций диоксида циркония в системе $ZrO_2-In_2O_3$ » // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2006. №1. с. 12-17
11. Девойно О.Г., Оковитый В.В. Композиционный порошок на основе диоксида циркония, частично стабилизированный оксидом церия.

Приложения

1. Таблица ионных радиусов[1]

Ион	Координационное число	r, А
Zr ⁴⁺	6	0,72
Pr ³⁺	6	1,013
Y ³⁺	6	0,892
Nd ³⁺	6	0,995
Ce ⁴⁺	8	0,97
Er ³⁺	6	0,881
Pr ⁴⁺	8	0,99
U ⁴⁺	8	1
In ³⁺	6	0,74
Yb ³⁺	6	0,858
Sc ³⁺	6	0,73

2. Таблица с расчетами масс

№	описание	мол % стабилизатора	масса взятого ZrOCl ₂
1	соосажденные оксалаты ZrOC ₂ O ₄ и Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₂	10	2
2	смешанные оксалаты ZrOC ₂ O ₄ и Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₂	10	1
3	смешанные гидроксиды ZrO(OH) ₂ и Pr(OH) ₃	10	1
4	смешанные оксалаты ZrOC ₂ O ₄ и Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₂	5	1г ZrOC ₂ O ₄
5	смешанные оксалаты ZrOC ₂ O ₄ и Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₂	30	0,927 ZrOC ₂ O ₄
7	смешанные оксалаты ZrOC ₂ O ₄ и Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₂	1	1 ZrOC ₂ O ₄
8'	соосажденные гидроксиды ZrO(OH) ₂ и Pr(OH) ₃	10	2
8''	соосажденные гидроксиды ZrO(OH) ₂ и Pr(OH) ₃	10	совместно с 8'
9	смешанные оксалаты ZrOC ₂ O ₄ и Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	10	1,1 ZrOC ₂ O ₄
10	соосажденные гидроксиды ZrO(OH) ₂ и Nd(OH) ₃	10	2
11	смешанные оксалаты ZrOC ₂ O ₄ и Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	30	0,68 ZrOC ₂ O ₄
12	смешанные оксалаты ZrOC ₂ O ₄ и Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	5	2,15 ZrOC ₂ O ₄
13	соосажденные гидроксиды ZrO(OH) ₂ и Y(OH) ₃	5	1
14	соосажденные гидроксиды ZrO(OH) ₂ и Y(OH) ₃	10	1
15	смешанные оксалаты ZrOC ₂ O ₄ и Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃	10	1
18	соосажденные гидроксиды Ce(OH) ₃ и ZrO(OH) ₂	92	0,06
19	смешанные оксалаты Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ *10H ₂ O и ZrOC ₂ O ₄	92	0,04 ZrOC ₂ O ₄

№	масса взятого соединения стабилизатора	масса до прокаливания	масса в тигле до	
			отжига	масса после отжига
1	0,81	2,79	2,79	0,18
2	0,41	1,39	0,7	0,7
3	0,2	0,53	0,43	0,43
4	0,147 Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃	1,12	0,53	0,53
5	1,11 Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃	2,02	0,55	0,95
7	0,283 Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃	1,26	0,65	0,59
8'	0,4	1,02	0,27	0,27 на 900
8''	совместно с 8'	совместно с 8'	0,37	0,37 на 1200
9	0,41 Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	0,65	0,63	0,6
10	0,54	1,43	0,91	0,88
11	1 Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	0,82	0,81	0,74
12	0,4 Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	0,9	0,89	0,84
13	0,0897	0,68	0,43	0,41
14	0,1891	0,69	0,45	0,42
15	0,3782	0,73	0,48	0,42
18	1,5 CeCl ₃ *7H ₂ O	0,31	0,26	0,13
19	1,63 Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ *10H ₂ O	1,7	0,73	0,55