

УДК 539.26, 621.926.08, 666.9-121

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО БАДДЕЛЕИТА МЕТОДОМ УЛЬТРАТОНКОГО ПОМОЛА

© А.О. Жигачев

Ключевые слова: диоксид циркония; бадделеит; наноструктурированная керамика; ультратонкий помол; рентгеноструктурный анализ.

Впервые методом ультратонкого помола из бадделеита получены порошки диоксида циркония с характерным размером кристаллитов, меньшим 20 нм. Приведены результаты исследований фазового состава и структуры измельченных порошков. Показана зависимость фазового состава и размера кристаллитов от длительности помола. Получен диоксид циркония, содержащий ~50 % моноклинной фазы без использования стабилизаторов; ~25 % при использовании оксида кальция.

Керамические материалы, обладающие высокой термической и химической стойкостью, твердостью, вязкостью разрушения, низким коэффициентом трения, находят большое применение в медицине, металлургии, нефтегазовой, химической промышленности, пищевой, аэрокосмической отрасли [1].

Одной из ключевых характеристик таких керамик является вязкость разрушения, т. е. сопротивление материала распространению трещин. Высокая прочность однокомпонентных керамических материалов достигается, как правило, за счет трансформационного упрочнения, которое заключается в протекании фазовых превращений, тормозящих распространение трещин. Так, в диоксиде циркония движению трещины по материалу препятствует переход тетрагональной фазы в моноклинную, сопровождающийся локальным увеличением объема материала на 5 % и возникновением сжимающих напряжений [1–2]. Трансформационное упрочнение диоксида циркония было открыто более 35 лет назад, но практический интерес к его использованию был значительно ограничен.

Это связано с тем, что диоксид циркония существует в трех основных фазах: моноклинной (до 1157 °С), тетрагональной (от 1157 до 2300 °С) и кубической (от 2300 °С до плавления при 2600 °С). Многообразие фазовых состояний, с одной стороны, обуславливает ряд полезных свойств диоксида циркония, а именно высокую трещиностойкость и сопротивление термическому шоку. С другой стороны, фазовые переходы при изменении температуры могут также оказывать разрушающее воздействие на макроструктуру материала. Переход тетрагональной фазы в моноклинную, сопровождающийся заметным изменением объема и возникновением напряжений, при обработке материала приводит к растрескиванию, падению вязкости разрушения и прочности [3].

Наиболее распространенный подход к контролю фазовых превращений заключается в стабилизации высокотемпературных фаз путем добавления оксидов редкоземельных (Y, Ce) и щелочноземельных (Ca, Mg) металлов [1; 4]. Использование этих стабилизирующих добавок (до 20 мол. %) позволяет создавать плотные

керамики из диоксида циркония, сохраняющие свойства, связанные с высокотемпературными фазами.

Диоксид циркония в основном получают из минерала циркона путем сложной химической обработки, что приводит к высокой стоимости конечного продукта и ограничению его применимости. Кроме того, в России нет крупных залежей циркона, что приводит к необходимости практически полного его импорта. Альтернативой циркона является бадделеит – природный минерал с высоким содержанием диоксида циркония (до 97 %), обширные залежи которого находятся на территории Российской Федерации. Сейчас его применяют в основном для получения огнеупорных керамик. Высокие твердостные, прочностные свойства, сопротивление износу, химическая стойкость и ионная проводимость этого материала практически не используются. Ограниченное использование бадделеита обусловлено содержанием примесей SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , приводящих к охрупчиванию межзеренных границ и, следовательно, к деградации механических, химических и электрических свойств. Один из способов решения проблемы примесей заключается в наноструктурировании исходного бадделеитового сырья: уменьшении размеров кристаллитов до 20–30 нм, сопровождающемся распределением примесей по границам и падением их локальных концентраций. Уменьшение роли примесей идет параллельно с увеличением степени термодинамической стабильности высокотемпературной тетрагональной фазы. Известно, что уменьшение размеров кристаллитов до 20–30 нм приводит к тому, что стабильной при комнатной температуре становится тетрагональная фаза [5–6].

Несмотря на существующие перспективы использования бадделеита для получения конструкционных и функциональных циркониевых керамик, данный вопрос слабо освещен в научной литературе [7–9].

В связи с этим *целью* настоящей работы является определение возможности получения наноструктурированного диоксида циркония на основе бадделеита.

Наноструктурирование бадделеитового концентрата производили методом ультратонкого сухого помола в планетарной мельнице Pulverisette 7 Premium Line

(Fritsch, Германия). Измельчению подвергались 3 серии образцов: бадделеит без стабилизирующих добавок, бадделеит с добавлением 5 мас. % CaO, бадделеит с добавлением 5 мас. % Sb_2O_3 .

Помол всех образцов производился в одинаковых условиях:

1) материал размольных чаш и измельчающих шаров – диоксид циркония, стабилизированный оксидом магния, что позволило минимизировать загрязнение измельченных образцов продуктами износа чаш и измельчающих тел;

2) диаметр мелющих шаров – 1 мм;

3) отношение масс измельчающих тел к массе бадделеита – 5/1;

4) общая масса загружаемого в размольные чаши материала и мелющих тел – 100 г;

5) скорость вращения диска планетарной мельницы – 900 об./мин.

Сухой помол с измельчающими телами малого размера сопровождается значительным тепловыделением [10], поэтому для защиты размольных чаш и деталей мельницы от перегрева периоды помола (3 мин.) чередовались с периодами охлаждения (3 мин.). Во всех приведенных ниже результатах и рассуждениях указывается длительность обработки материала без учета времени охлаждения.

Исследование микроструктуры исходного сырья и порошков, полученных после измельчения, проводили на сканирующем электронном микроскопе Merlin (Carl Zeiss, Германия).

Исследования фазового состава и размера кристаллитов исследовали при помощи дифрактометра D2 PHASER (Bruker AXS, Германия). Массовое содержание фаз определяли по относительной интенсивности

дифракционных пиков, размер кристаллитов – по относительному уширению рефлексов, с коррекцией вклада геометрии установки.

В качестве исходного сырья был использован химически очищенный бадделеитовый концентрат, изготовленный на Ковдорском горно-обогатительном комбинате, состав которого представлен в табл. 1 [11]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа исходного материала, в нем присутствует только моноклинная фаза диоксида циркония, характерный размер кристаллитов – 120 нм. На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопического исследования исходного бадделеитового порошка. Хорошо видны частицы, меньшие 1 мкм, и более крупные образования с характерными размерами до 10 мкм.

В первую очередь была рассмотрена зависимость структуры и фазового состава порошков бадделеита без стабилизатора от времени помола (от 2,5 до 25 ч). Материал, измельченный в планетарной мельнице в течение необходимого времени, извлекался из размольных чаш и отделялся от мелющих тел. Стоит отметить, что в ходе помола бадделеит прилипал к стенкам размольных чаш, формируя плотные образования на их поверхности, не двигавшиеся относительно чаш во время измельчения. Бадделеит затем обрабатывался с целью деагломерации в течение 5 мин. на шаровой вибрационной мельнице (мелющее тело – корундовый шар диаметром 50 мм).

На рис. 2 приведена полученная по результатам рентгеноструктурного анализа зависимость содержания фаз диоксида циркония от длительности помола: маркеры – экспериментальные данные, линии – аппроксимирующие кривые.

На рис. 2 видно, что при помоле в течение 5 ч содержание моноклинной фазы падает до $\sim 50 \pm 3 \%$ и слабо меняется при дальнейшем увеличении времени помола. Одновременно растет доля тетрагональной фазы и достигает $\sim 40 \pm 3 \%$ (время помола – 5 ч) и $\sim 50 \pm 3 \%$ (время помола – 25 ч). Также нами было отмечено присутствие кубической фазы, содержание которой немонотонно менялось в небольшом интервале (рис. 2).

Изменение долей фаз может быть объяснено двумя факторами: падение размера кристаллитов ниже критической величины (~ 30 нм) и высоким уровнем индуцированных механических напряжений [3; 12–13]. Замедление превращения моноклинной фазы в тетрагональную по мере увеличения времени помола вызвано уменьшением доли способной к превращению фазы и агломерацией порошка, обнаруженной экспериментально.

Размер кристаллитов моноклинной фазы после 2,5 ч помола составлял 20 ± 1 нм, а после 5 ч – 18 ± 1 нм и при дальнейшем увеличении времени помола изменялся в пределах погрешности. Образовавшиеся кристаллиты тетрагональной и кубической фаз имели размеры 5 ± 2 нм, соответствующие стабильности тетрагональной фазы при комнатной температуре без присутствия стабилизатора. Оценка величины механической деформации зерен оказалась сильно затруднена вследствие уширения дифракционных пиков и поэтому не представлена в настоящей работе.

На рис. 3 представлено электронно-микроскопическое изображение порошка бадделеита после 25 ч сухого помола в планетарной мельнице. Кристаллиты формируют частицы размером 100–400 нм, агломериро-

Таблица 1

Состав химически очищенного бадделеитового концентрата

Вещество	Массовая доля, %
$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	$> 99,3$
SiO_2	$< 0,4$
Fe_2O_3	$< 0,09$
TiO_2	$< 0,1$

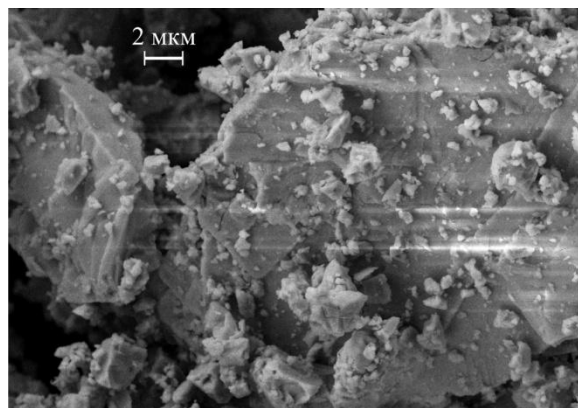


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц бадделеитового концентрата. Увеличение $\times 10\,000$

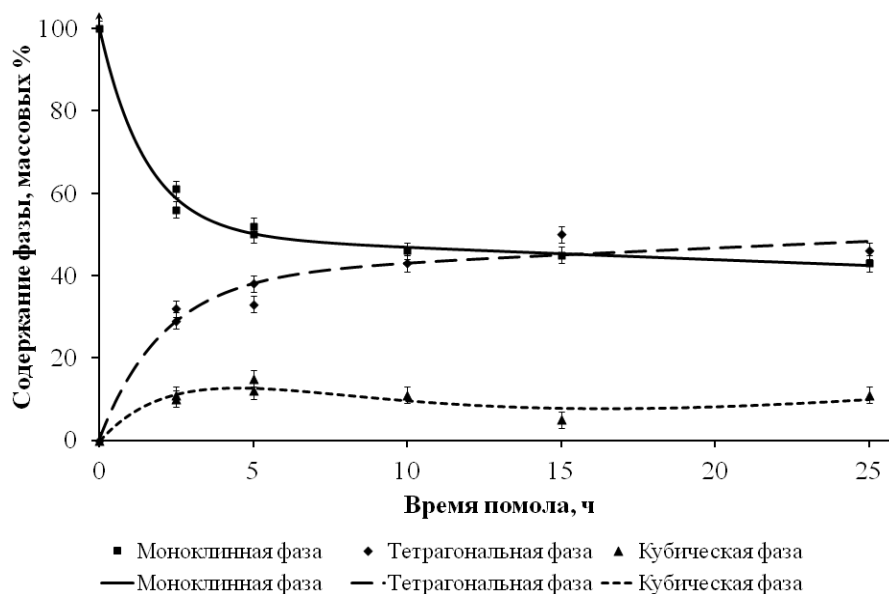


Рис. 2. Зависимость фазового состава измельченного бадделеита без стабилизаторов от времени помола

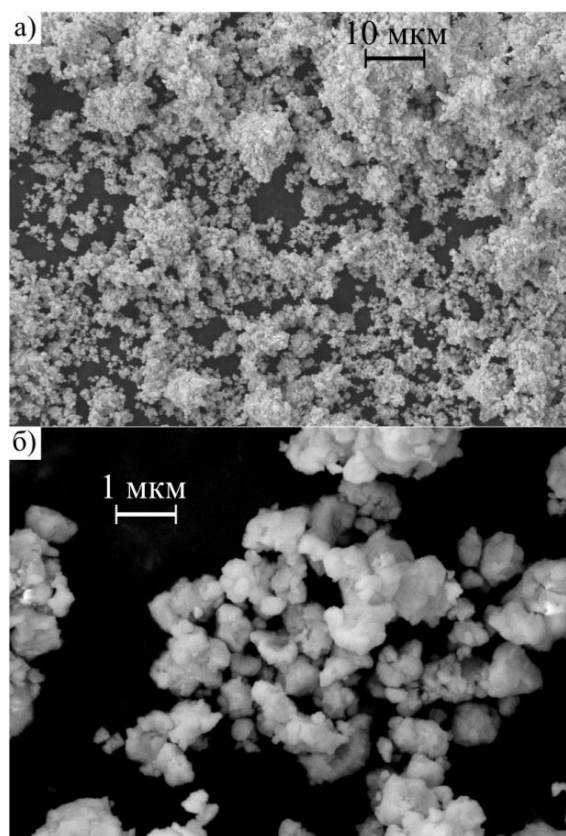


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение бадделеита после 25 ч помола в планетарной мельнице: а) увеличение $\times 3\,000$; б) увеличение $\times 30\,000$

ванные в крупные образования (до нескольких микрометров). Формирование агломератов может быть объяснено тем, что в ходе измельчения на частицах накапливается электростатический заряд, который не снима-

ется вследствие низкой проводимости диоксида циркония и окружающего воздуха.

Ввиду того, что после 5 ч помола не происходит значительного изменения размеров кристаллитов и содержания фаз диоксида циркония, образцы серии с добавлением CaO и Sb_2O_3 измельчались в течение 5 ч.

Бадделеит, содержащий добавки оксида сурьмы (5 мас. %), после 5 ч помола имел фазовый состав, совпадающий в пределах погрешности с составом бадделеита без добавления стабилизаторов. Дифракционных рефлексов, соответствующих Sb_2O_3 , обнаружено не было, т. е. в конечном порошке отсутствовал оксид сурьмы в кристаллическом виде. Возможные причины — аморфизация Sb_2O_3 в ходе помола, образование твердого раствора замещения на основе ZrO_2 .

При совместном помоле с оксидом кальция (5 мас. %) в течение 5 ч образуется порошок, содержащий $\sim 25 \pm 3\%$ моноклинной фазы ($\sim 50 \pm 3\%$ при помоле без добавок). CaO в кристаллическом состоянии не был обнаружен, рентгенофлуоресцентный элементный анализ на электронном микроскопе не позволил выявить повышенных концентраций кальция на границах зерен. Это указывает на то, что основная часть стабилизатора перешла в твердый раствор в диоксиде циркония уже на этапе ультратонкого помола, что обычно происходит при спекании.

Электронно-микроскопические изображения образцов с добавлением стабилизаторов показали агломерацию частиц, аналогичную наблюдавшейся при помоле без добавок.

Таким образом, в работе показана возможность получения наноструктурированных порошков диоксида циркония, содержащих стабилизированные высокотемпературные фазы путем ультратонкого механического помола бадделеита. Наблюдаемая агломерация частиц может привести к низкой плотности неспеченных керамик [14], полученных на основе измельченного порошка, поэтому необходим поиск способов предотвращения агломерации наночастиц диоксида циркония при ультратонком помоле бадделеита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kelly J.R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview // *Dent. Mater.* 2008. V. 24. № 3. P. 289-298.
2. Manicone P.F., Iommetti P.R., Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications // *J. Dent.* 2007. V. 35. № 11. P. 819-826.
3. Chevalier J., Gremillard L. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 9. P. 1901-1920.
4. Scott H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system // *J. Mater. Sci.* 1975. V. 10. № 9. P. 1527-1535.
5. Baldinozi G., Simeone D., Gosset D., Dutheil M. Neutron Diffraction Study of the Size-Induced Tetragonal to Monoclinic Phase Transition in Zirconia Nanocrystals // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. № 21. P. 216103-1-216103-4.
6. Binner J., Vaidyanathan B., Paul A., Annaporani K., Raghupathy B. Compositional Effects in Nanostructured Ytria Partially Stabilized Zirconia // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2011. V. 8. № 4. P. 766-782.
7. Li J., Peng J., Guo S., Zhang L. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of the sintering process of preparation calcia partially stabilized zirconia (CaO-PSZ) using natural baddeleyite // *J. Alloy. Compd.* 2013. V. 574. P. 504-511.
8. Li J., Peng J., Guo S., Zhang L. Application of response surface methodology (RSM) for optimization of the sintering process of preparation magnesia partially stabilized zirconia (MgO-PSZ) using natural baddeleyite // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. № 1. P. 197-202.
9. Головин Ю.И., Фарбер Б.Я., Коренков В.В., Тюрин А.И., Шуклинов А.В., Столяров Р.А., Жигачев А.О. Синтез и характеристика физико-механических свойств стабилизированной циркониевой керамики из природного бадделита // *Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки.* Тамбов, 2012. Т. 17. Вып. 3. С. 875-879.
10. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progr. Mater. Sci.* 2001. V. 46. № 1-2. P. 1-184.
11. Lokshin E.P., Lebedev V.N., Lyakhov V.P., Kampel F.B., Popovich V.F. Zirconium-containing materials for ceramics and refractories manufac-

tured from baddeleyite-containing products of the Kovdorskii mining-and-dressing works joint stock co. // *Refract. Ind. Ceram.* 2002. V. 43. № 11-12. P. 353-358.

12. Scian A.N., Aglietti E.F. Phase Transformations in Monoclinic Zirconia Caused by Milling and Subsequent Annealing // *J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. № 6. P. 1525-1530.
13. Michel D., Faudot F., Gaffet E., Mazerolles L. Stabilized Zirconias Prepared by Mechanical Alloying // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. № 11. P. 2884-2888.
14. Labery-Robert C., Ansart F., Deloget C., Gaudon M., Rousset A. Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure // *Ceram. Int.* 2003. V. 29. № 2. P. 151-158.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 12-08-97572-р_центр_а, № 12-08-97586-р_центр_а.

Поступила в редакцию 28 апреля 2014 г.

Zhigachev A.O. RECEIPT OF NANOSTRUCTURED ZIRCONIUM DIOXIDE FROM NATURAL BADDELEYITE BY METHOD OF ULTRAFINE GRINDING

For the first time by the method of ultrafine grinding the powders of baddeleyite zirconium crystallites with a typical size smaller than 20 nm are obtained. The results of studies of the phase composition and structure of grinding powders are given. The dependence of the phase composition and crystallite size of the duration of grinding is shown. Zirconium dioxide containing ~ 50 % of monoclinic phase without using stabilizers; ~ 25 % when using calcium oxide is received.

Key words: zirconium dioxide; baddeleyite; nanostructured ceramics; ultrafine grinding; X-ray structural analysis.

Жигачев Андрей Олегович, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы, аспирант по специальности «Физика конденсированного состояния», e-mail: Andreyzhig2009@yandex.ru

Zhigachev Andrey Olegovich, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, SEC "Nanotechnologies and Nanomaterials", Post-graduate Student of specialty "Condensed matter physics", e-mail: Andreyzhig2009@yandex.ru