

**ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ**

УДК 541.128.13:542.952.1:547.313.4:546.831.226

*А.В. КАНАКИ\*\*\*, С.П. БУЯКОВА\*\*\*, С.А. ВОЛКОВ\*\*, С.Н. КУЛЬКОВ\*\*\****ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ СКАНИРУЮЩАЯ КАЛОРИМЕТРИЯ  
И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОРОШКОВЫХ НАНОСИСТЕМ  
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ<sup>1</sup>**

Представлены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа нанокристаллических порошковых систем на основе диоксида циркония. Установлено, что процесс нагрева сопровождается интенсивной потерей массы, возрастающей с увеличением содержания MgO. Дифференциальная сканирующая калориметрия показала, что общее количество энергии, затрачиваемое на протекание реакций в процессе нагрева порошков, увеличивается с ростом содержания оксида магния. Для исследованных порошков характерна десорбция воды, а при содержании оксида магния более 10 вес.%, наблюдается разложение остаточных нитратов.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, оксид магния, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический анализ.

**Введение**

Широкий интерес для исследования представляют порошки, синтезированные плазмохимическим методом, позволяющим получать оксиды металлов с высокой степенью гомогенности и малым размером кристаллитов – порядка нескольких десятков нанометров [1]. Особенностью плазмохимического метода получения порошков является быстрое охлаждение конечных продуктов, что приводит к формированию высокотемпературных модификаций (кубическая, тетрагональная) в неравновесном состоянии. Полученные подобным способом материалы используются при синтезе керамики с высокими механическими характеристиками, однородной структурой, воспроизводимыми свойствами и позволяют создавать керамические материалы с новыми физико-механическими свойствами [2]. Поскольку свойства материалов, получаемых из подобных наносистем, непосредственно зависят от количества стабилизирующей добавки [3], от дефектности структуры порошка, дисперсности, от остаточных газообразных продуктов реакции при плазмохимическом синтезе оксидов, то представляет интерес изучение изменения свойств такой наносистемы при изменении температуры, поскольку эти данные позволят определить наличие эндо- и экзотермических реакций, который могут привести к изменению химического состава и, как следствие, к изменению свойств спеченных материалов.

Целью данной работы является проведение дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа наноструктурных порошков на основе  $ZrO_2$ .

**Материалы и методика исследования**

Исследовались порошки  $ZrO_2$ -MgO с концентрацией оксида магния 3, 5, 10, 15 и 20 вес. %, полученные пиролизом жидкофазных прекурсоров в высокочастотной плазме.

Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ проводились на дериватографе «STA 409 PC/PG». Исследования велись в динамической атмосфере аргона, служащей для удаления газообразных продуктов химических реакций. Скорость нагрева была постоянной – 10 °C/мин. Интервал изменения температур составил от 30 до 1400 °C. В эксперименте использовались тигли из корундовой керамики. Для обработки полученных данных использовалось прилагающееся программное обеспечение «Proteus<sup>®</sup> Software». Газовый анализ проводился с использованием масс-спектрометра QMS 403.

<sup>1</sup> Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 09-01-00461, ФАО 5446, П254, П400, П2167, П2115.

### Результаты исследования

Термогравиметрические исследования показали, что для всех порошков процесс нагрева сопровождается потерей массы (рис. 1). Разница в весе (рис. 2) между исходными порошковыми пробами и нагретыми до температуры 1400 °С возрастала с увеличением содержания оксида магния, причем экстраполяция данной зависимости показывает, что при отсутствии стабилизирующей добавки потеря массы составляет около 3 %. На всех термогравиметрических кривых, кроме участков с монотонным изменением массы, можно наблюдать температурные интервалы, в которых видны участки с более интенсивным уменьшением веса порошковых проб (рис. 1). При 3 и 5 вес. % MgO первая интенсивная потеря массы на термогравиметрических кривых наблюдается в температурном интервале 55–420 °С (рис. 3). При содержании в порошках более 10 вес. % оксида магния происходит разделение этого температурного интервала на два участка – 55–195 и 300–420 °С, которые обозначены на рис. 3 соответствующими пунктирными линиями, где потеря массы постоянно увеличивается до содержания оксида магния 20 вес. %. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается уменьшение веса проб всех исследуемых порошков в температурных интервалах 530–720 и 880–1000 °С, причем для этих интервалов изменение массы происходит по кривой с максимумом при 5 вес. % MgO (рис. 3).

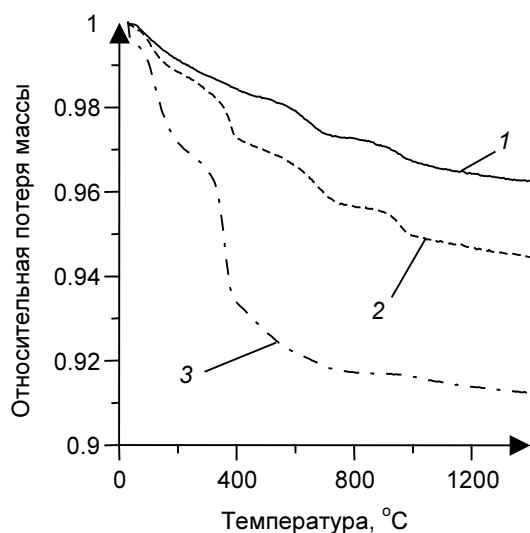


Рис. 1. Термогравиметрические кривые порошков с содержанием MgO в количестве 3 (кр. 1), 10 (кр. 2) и 20 вес. % (кр. 3)

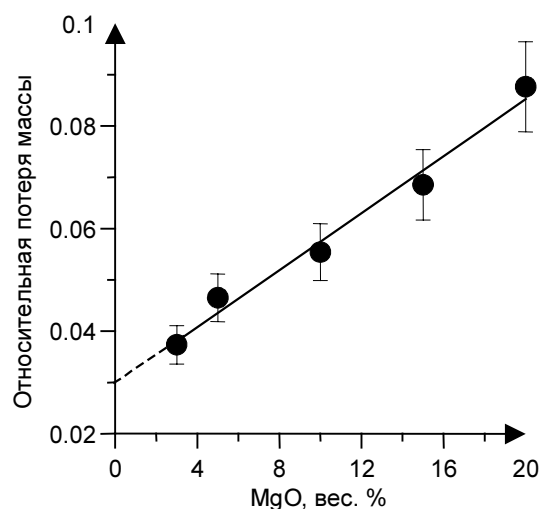


Рис. 2. Относительная потеря массы

Проведенная дифференциальная сканирующая калориметрия показала, что с увеличением количества MgO в порошковой системе  $ZrO_2$ –MgO увеличивается суммарная теплота эндотермических реакций (рис. 4). Для порошков всех составов на экспериментальных кривых, полученных посредством дифференциальной сканирующей калориметрии, наблюдаются два эндотермических пика (см. рис. 5 и 6): первый пик, которому соответствует интервал интенсивной потери массы на термогравиметрической кривой, наблюдается в температурном интервале 55–195 °С; второй пик гораздо большей величины – в интервале 430–1400 °С. При содержании оксида магния более 10 вес. % в интервале 300–420 °С появляется слабый третий пик. Положение данных пиков на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии соответствует температурным интервалам, в которых, согласно приведенным ранее результатам термогравиметрического анализа, наблюдалась интенсивная потеря массы.

Известно, что ультрадисперсные порошки обладают высокими адсорбционными свойствами, поэтому первый эндотермический пик можно интерпретировать как десорбцию молекул воды с поверхности частиц порошка. Аналогичные данные были получены в работах, посвященных исследованию различных керамических порошков, в том числе и на основе диоксида циркония, синтезированных из солевых растворов, с использованием различных методик синтеза [3, 4]. Согласно данным исследованиям, для всех порошков, полученных из водных растворов солей, в температурном интервале 55–195 °С наблюдалось протекание эндотермической реакции (рис. 5), которую авторы связывают с десорбцией молекул воды.

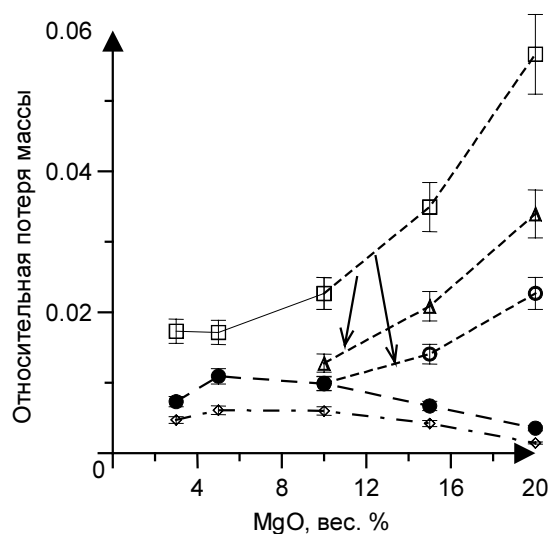


Рис. 3. Потеря массы в температурных интервалах, °С: □ – 55–420; Δ – 55–195; ○ – 300–420; ● – 530–720; ◆ – 880–1000

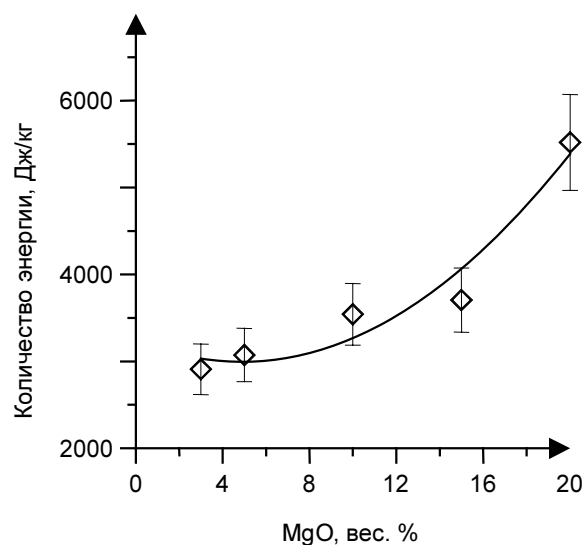


Рис. 4. Общее количество энергии, затрачиваемой на протекание эндотермических реакций

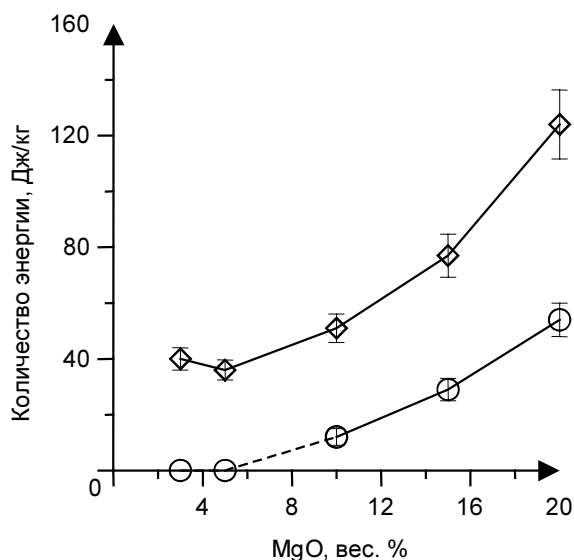


Рис. 5. Количество энергии, затрачиваемой на протекание эндотермической реакции в температурных интервалах, °С: ◆ – 55–195; ○ – 300–420

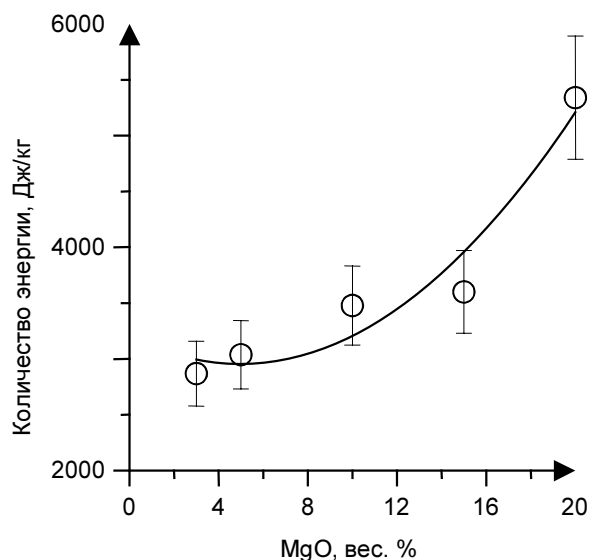


Рис. 6. Количество энергии, затрачиваемой на протекание эндотермической реакции в температурном интервале 430–1400 °С

Второй эндопик может быть связан с выделением кислорода. Данное предположение подтверждается литературными данными, посвященными дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрическим исследованиям порошков  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3 - 2\% Cr_2O_3$ , полученных пиролизом в высокочастотной плазме из азотнокислых солей [4].

Наконец, третий эндотермический пик может быть связан с разложением остаточных нитратов на оксид магния, диоксид циркония и оксид азота ( $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ ), что находит подтверждение в аналогичных работах [4, 5], посвященных исследованиям керамических порошков, полученных из азотно-кислых солей посредством дифференциальной сканирующей калориметрии [4,5]. Это подтверждается проведенной масс-спектрометрией газов, выделяющихся при нагреве порошков: при низких температурах происходит выделение адсорбированной воды, в интервале от 300 до

420 °С наблюдается выделение оксида диазота, гидроксильной группы и кислорода, а в интервале 530–1000 °С – выделение кислорода. На протяжении всего процесса нагрева происходит выделение водорода.

### Выводы

Проведенные исследования позволили установить, что процесс нагрева порошковых проб керамики  $ZrO_2$ –MgO до 1400 °С сопровождается интенсивной потерей массы, которая возрастает с увеличением концентрации магния в исходном растворе солей циркония и магния. Дифференциальная сканирующая калориметрия показала, что общее количество энергии, затрачиваемое на протекание реакций, увеличивается с ростом количества оксида магния в порошке. Для порошков всех составов в температурном интервале 55–195 °С наблюдается процесс десорбции воды, количество которой растет с увеличением концентрации стабилизирующей добавки. Эндотермический пик в интервале температур от 300 до 420 °С, по-видимому, связан с разложением остаточных нитратов, а пик в температурном интервале 430–1000 °С обусловлен выделением кислорода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздаев И.П., Суздаев П.И. // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 8. – С. 715–752.
2. Кульков С.Н., Буякова С.П., Масловский В.И. // Вестник ТГУ. – 2003. – Вып. 13. – С. 61–87.
3. Rezaei M. and Alavi S.M. // J. Porous Mater. – 2008. – No. 10. – P. 117–125.
4. Kucza W. and Oblakowski J. // J. Therm. An. Calorimetry. – 2007. – V. 88. – No. 1. – P. 65–69.
5. Shevchenko A.V. and Ruban A.K. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1997. – V. 36. – No. 7–8. – P. 420–424.

\*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

\*\*Национальный исследовательский

Томский государственный университет, г. Томск, Россия

E-mail: sbuyakova@ispms.tsc.ru; volkov\_sa@ftf.tsu.ru; kulkov@ms.tsc.ru

Поступила в редакцию 13.11.09,

после доработки – 30.09.10.

Канаки Алексей Владимирович, аспирант;

Буякова Светлана Петровна, д.т.н., ст. науч. сотр.;

Волков Сергей Анатольевич, к.т.н., доцент, доцент каф. прикладной газовой динамики и горения;

Кульков Сергей Николаевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. лабораторией физики наноструктурных керамических материалов.