

УДК 666.3-121
МРНТИ 29.19.15

<https://doi.org/10.55452/1998-6688-2024-21-1-130-139>

^{1,2,3*}Гаранин Ю.А.

докторант, ORCID ID: 0000-0002-0759-4329,

*e-mail: jorge.r2448@gmail.com

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, 010000, г. Астана, Казахстан

²Астанинский филиал института ядерной физики, 010000, г. Астана, Казахстан

³ТОО «Kazakhstan Advanced Science Research Center», 050000, г. Алматы, Казахстан

ВЛИЯНИЕ ВЫБОРА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФАЗОВУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ЧАСТИЦ ZrO_2 , СИНТЕЗИРОВАННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Аннотация

В данной работе был исследован фазовый состав, микроструктура и фазовая стабильность образцов диоксида циркония, полученных методом гидротермального синтеза из разных исходных материалов. Установлено, что при использовании в качестве исходного материала $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ образуются частицы диоксида циркония с содержанием моноклинной и тетрагональной (кубической) фазы, в то же время при использовании в качестве исходного материала $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в образцах идентифицирована только моноклинная фаза. Размеры ОКР, рассчитанные с применением уравнения Шеррера, находятся в диапазоне от 9 до 40 нм. Анализ СЭМ-изображений экспериментальных образцов показал, что наночастицы образуют конгломераты с размерами в несколько микрон. Исследование фазовой стабильности t , c – ZrO_2 фазы от температурного воздействия показало, что t , c – ZrO_2 является метастабильной фазой с размерами ОКР до отжига 10 нм. При повышении температуры отжига происходит постепенная трансформация метастабильной t , c – ZrO_2 в моноклинную, вследствие протекания процессов изменения поверхностной энергии и разрастания частиц, а также спекания конгломератов в более крупные монолитные частицы.

Ключевые слова: ZrO_2 , гидротермальный синтез, фазовый состав, фазовая стабильность.

Введение

Керамика из диоксида циркония (ZrO_2) является важным материалом в ядерной энергетике, при производстве твердотопливных оксидных элементов и жаропрочных покрытий [1–3]. ZrO_2 характеризуется высокой коррозионной стойкостью, тугоплавкостью и износостойкостью [4–6]. Диоксид циркония имеет три различные кристаллические структуры при разных температурах: моноклинную (m – ZrO_2 , 1175 °C), тетрагональную (t – ZrO_2 , 1175 – 2370 °C) и кубическую (c – ZrO_2 , 2370 – 2680 °C) [7]. При производстве керамик на основе диоксида циркония очень важен фазовый состав. Так, c – ZrO_2 обладает высокой кислородной ионной проводимостью и химической стабильностью, что делает ее подходящей для применения в качестве датчиков кислорода, твердооксидных топливных элементов и каталитических систем [8]. t – ZrO_2 , в свою очередь, обладает самыми лучшими функциональными свойствами (износостойкость, коррозионная стойкость, прочность на изгиб), что очень важно для защитных покрытий в различных отраслях [9, 10].

В настоящее время нано- и микрочастицы ZrO_2 получают с помощью золь-гель метода, химического соосаждения, метода распылительного пиролиза и др. [11–13]. Используя методы, перечисленные выше, можно получать частицы размером от десятков нанометров до нескольких микрометров. Между тем данные технологии синтеза обладают существенными недостатками, такими как: медленная скорость реакции, сложный и трудоемкий процесс, высокое

потребление энергии [14]. Перспективным методом получения наночастиц диоксида циркония является гидротермальный синтез. Данный метод основывается на мягком химическом синтезе частиц из раствора в водной среде при температуре больше 100 °C и давлении больше 1 атм. Процесс проходит в автоклаве, изготовленном из инертных материалов (чаще всего нержавеющей сталь или тефлон). Основные преимущества гидротермального синтеза: высокая степень смешения реагентов, относительно мягкие условия синтеза, процесс проходит в один этап. Варьируя минерализаторы и кислотность среды, температуру и давление в реакторе, а также продолжительность синтеза, можно изменять форму, размер и фазовый состав частиц.

Несмотря на достаточно большое количество статей, посвященных гидротермальному синтезу частиц ZrO_2 [11–14], термическая стабильность тетрагональной (кубической) фазы ZrO_2 достаточно не изучена.

Методы и материалы

Частицы ZrO_2 были получены методом гидротермального синтеза в стальном автоклаве с тефлоновым реактором объемом 25 мл. Для синтеза частиц ZrO_2 использовали два типа материала-прекурсора. В первом случае использовали 17,5 мл 0,1 моль/л раствора цирконилхлорид октагидрата ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) с дистиллированной водой, а во втором – 17,5 мл 0,1 моль/л раствора циркония (4) оксонитрат дигидрат ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$). С целью предотвращения образования конгломератов из более мелких частиц в обоих случаях в раствор добавляли 0,14 г PEG6000. В качестве минерализатора для повышения pH среды до 9 в раствор вводили 5 мл NaOH с концентрацией 10 моль/л. Автоклав был заполнен на 90% от объема для оптимального протекания процессов синтеза. Полученный раствор подвергался гидротермальной обработке в течение 12 часов при температуре 180 °C. В результате протекания процесса гидротермального синтеза был получен белый порошок, который несколько раз центрифугировался в дистиллированной воде и этиловом спирте, после чего сушился при температуре 60 °C.

Рентгенофазовый анализ был проведен методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8-advance с $Cu-K_\alpha$ излучением. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) был рассчитан для рефлексов (111) моноклинной фазы и (101) тетрагональной ((111) кубической) фазы ZrO_2 , которые были предварительно аппроксимированы, используя функцию Псевдо – Войда, с помощью уравнения Шеррера [15]:

$$d_{XRD} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где β – ширина на полувысоте (FWHM) для рефлексов (111) моноклинной фазы и (101) тетрагональной ((111) кубической) фазы ZrO_2 ; 0,9 – коэффициент, учитывающий форму частиц.

Расчет доли моноклинной фазы в экспериментальных образцах проводили с использованием уравнения [16]:

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)}, \quad (2)$$

где I_m , I_t – интенсивности рефлексов на дифрактограмме.

Изображения морфологии поверхности были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Thermo Scientific Phenom ProX G6 Desktop SEM. Распределение частиц ZrO_2 по размерам было получено с помощью анализатора частиц ANALYSETTE NanoTec. Перед исследованием образцы диспергировались в дионизованной воде и подвергались обработке в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. Отжиг экспериментальных образцов проводился в муфельной печи Nabertherm LHT 08/18 при температуре от 100 до 800 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин. в течение двух часов при каждой температуре.

Основные положения

Свойства керамики на основе ZrO_2 во многом зависят от фазового состава. Используя гидротермальный метод синтеза частиц ZrO_2 , возможно получать низкотемпературную тетрагональную (кубическую) фазу. Между тем стабильность $t, c - \text{ZrO}_2$ фазы при температурном воздействии достаточно не изучена.

Результаты

Методом рентгеновской дифракции был исследован фазовый состав частиц ZrO_2 , полученных из разных исходных материалов. Из рисунка 1 видно, что, несмотря на одинаковые параметры синтеза, фазовый состав полученных частиц существенно отличается. Частицы ZrO_2 , полученные из $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, обладают исключительно $m - \text{ZrO}_2$ (PDF 00-065-0687) пространственная группа $P21/a(14)$. В образцах, полученных с использованием в качестве стартового материала $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, содержится фаза $m - \text{ZrO}_2$, а также $t - \text{ZrO}_2$ (PDF 00-050-1089) пространственная группа $P42/nmc(137)$ или $c -$ (PDF 01-071-6425) пространственная группа $Fm-3m(225)$. Из-за похожей структуры у $t - \text{ZrO}_2$ и $c - \text{ZrO}_2$ [17] методом рентгеновской дифракции тяжело достоверно определить, какая из фаз, помимо $m - \text{ZrO}_2$, присутствует в образце, полученном из $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

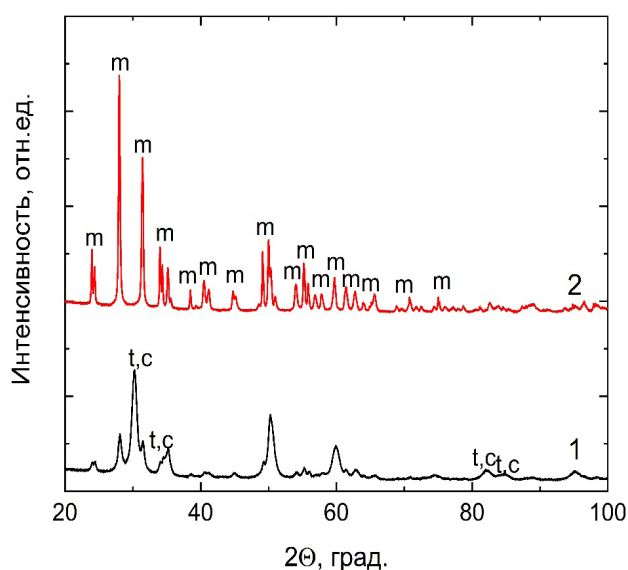


Рисунок 1 – Дифрактограммы исходных частиц ZrO_2 , полученных методом гидротермального синтеза из: 1) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 2) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Размеры области когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанные с помощью уравнения Шеррера (1), а также содержание $t, c - \text{ZrO}_2$ рассчитанные по формуле (2), представлены в таблице 1. Из представленных данных видно, что размер ОКР для ZrO_2 , полученного из $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, не превышает 20 нм, а для частиц, полученных из $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, составляет более 30 нм. Можно предположить, что отсутствие $t, c - \text{ZrO}_2$ в образце, полученном из $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, связано с размерным фактором синтезированных частиц. Известно, что для получения тетрагональной фазы диоксида циркония при комнатной температуре необходимо,

чтобы размер частиц не превышал 10–20 нм [18], что связано с минимизацией поверхностной энергии для наночастиц. Цирконил хлорид обладает более низкой степенью гидролиза, которая взаимосвязана с более высокой степенью диссоциации гидрохлорных соединений по сравнению с нитратными [19]. В результате при использовании $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве стартового материала за время синтеза наночастицы успевают сконгломерировать, образовать более крупные частицы и совершить $t(c) \rightarrow m$ фазовый переход.

Таблица 1 – Размер ОКР и содержание тетрагональной фазы частиц ZrO_2 полученных методом гидротермального синтеза из разных стартовых материалов.

Материал-прекурсор	t – ZrO_2 ОКР, нм	m – ZrO_2 ОКР, нм	Содержание t – фазы, %
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	9,43	13,96	63,2
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	36,00	0

На рисунке 2 приведены СЭМ-изображения исходных частиц ZrO_2 . Анализ изображений СЭМ показал, что вне зависимости от используемого стартового материала для гидротермального синтеза частиц ZrO_2 наночастицы диоксида циркония под действием электростатических и Ван дер Вальсовых сил конгломерируют в большие частицы размером в несколько микрон, что также подтверждается публикациями других авторов [20, 21].

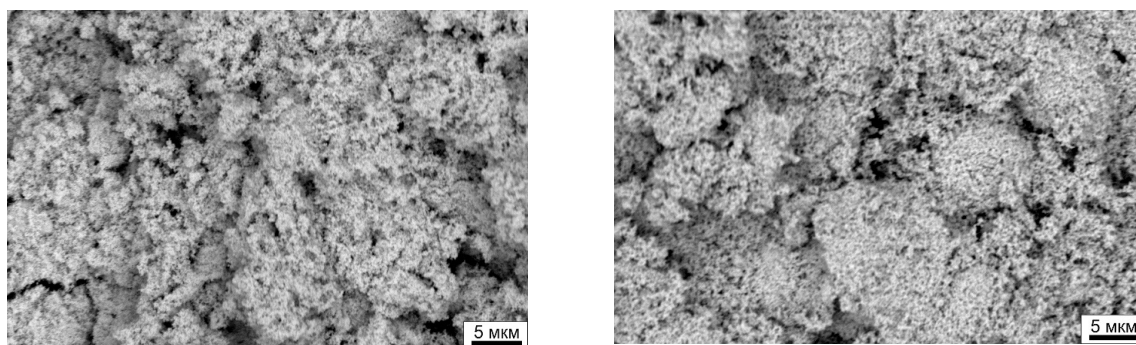


Рисунок 2 – СЭМ-изображения исходных частиц ZrO_2 , полученных из:
а) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и б) $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ методом гидротермального синтеза

Методом лазерной оптической дифракции были исследованы размеры частиц ZrO_2 , полученных из разных исходных материалов. Из рисунка 3 (а) следует, что при использовании для гидротермального синтеза $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получаются частицы в диапазоне от 70 до 1200 нм, максимум которого находится при ≈ 100 нм. В то же время при использовании $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 3(б)) для гидротермального синтеза частиц ZrO_2 максимумы распределения находятся при ≈ 200 нм и ≈ 1000 нм. Данные лазерной оптической дифракции подтверждают предположение, что более мелкие частицы образуют конгломераты. Стоит отметить, что при исследовании размера частиц методом лазерной оптической дифракции невозможно однозначно утверждать, что полученные значения соответствуют реальному размеру частиц. Это связано с тем, что наночастицы, несмотря на обработку ультразвуком, достаточно интенсивно конгломерируют.

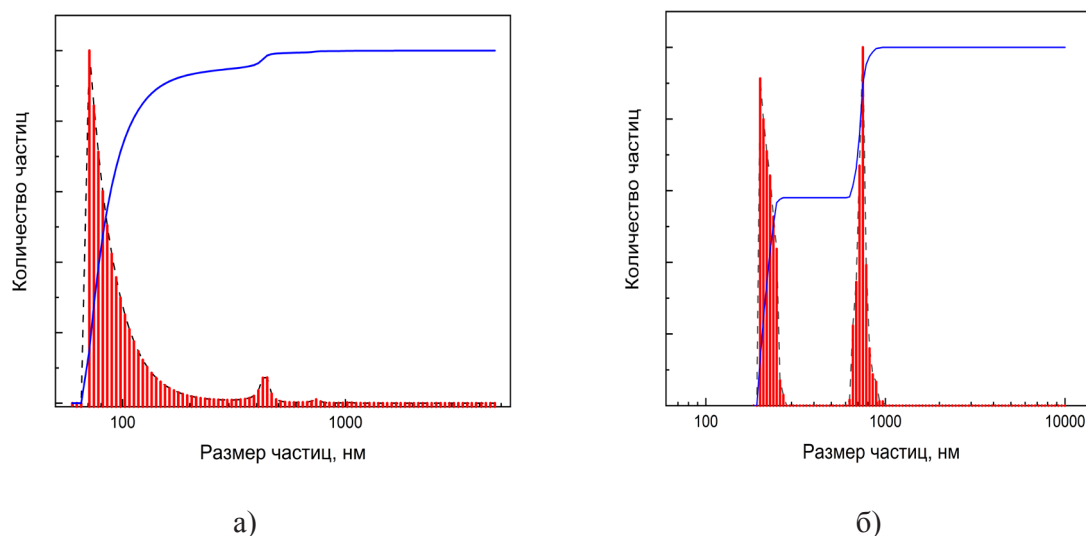


Рисунок 3 – Распределение по размерам частиц ZrO_2 , полученных из:
а) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и б) $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$

Для дальнейших исследований изменения фазового состава от температурного воздействия были выбраны частицы диоксида циркония, полученные из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. На рисунке 4 представлены дифрактограммы частиц ZrO_2 после термического отжига при различных температурах. Из представленных данных видно, что с увеличением температуры отжига происходит уменьшение интенсивности рефлексов, характерных для тетрагонального диоксида циркония, и увеличение интенсивности рефлексов, характерных для моноклинной фазы диоксида циркония. Фазовый состав образцов после термического отжига, рассчитанный по уравнению (2), представлен в таблице 2 (стр. 135). С ростом температуры отжига наблюдается значительное уменьшение доли тетрагональной фазы диоксида циркония, что объясняется процессами фазового перехода в результате спекания частиц и, как следствие, увеличения их размеров.

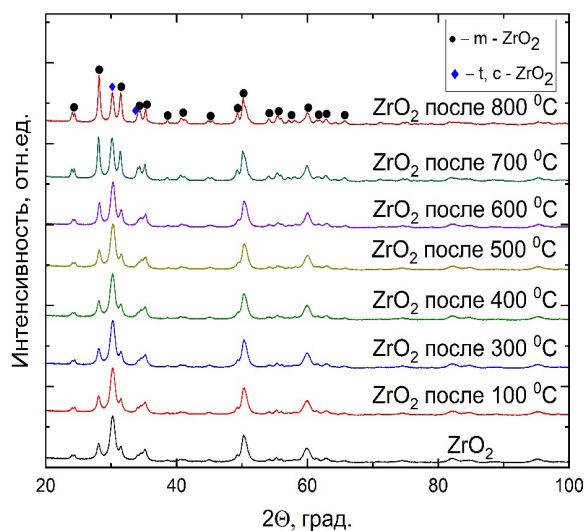


Рисунок 4 – Дифрактограммы частиц ZrO_2 , полученных из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ после отжига при температурах от 100 до 800 °C

На рисунке 5 представлена зависимость изменения размеров ОКР для рефлекса (111) $m - \text{ZrO}_2$ и (101) $t - \text{ZrO}_2$ (или (111) $c - \text{ZrO}_2$) от температуры отжига. Стоит отметить, что при расчете ОКР не учитывалось возможное возникновение деформационных искажений, возникающих при отжиге. С ростом температуры отжига происходит постепенное увеличение значений ОКР для рефлекса (101) $t - \text{ZrO}_2$ (или (111) $c - \text{ZrO}_2$). Сопоставив данные рентгенофазового анализа (таблица 2) и рассчитанных параметров ОКР, можно утверждать, что под воздействием температуры наблюдается разрастание частиц вследствие протекания процессов, обуславливающих изменение поверхностной энергии.

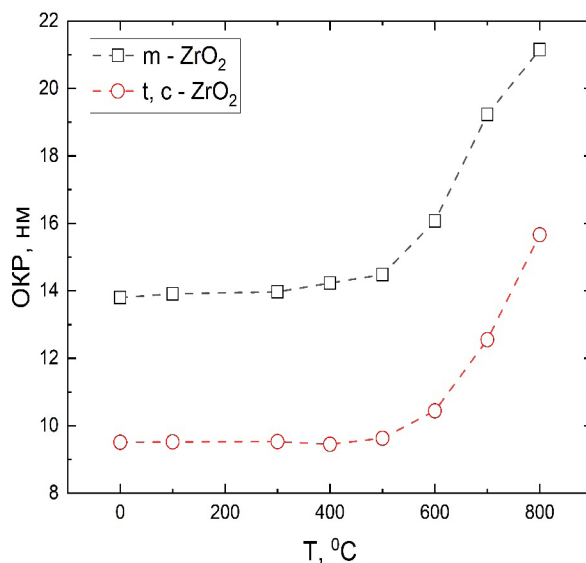


Рисунок 5 – Зависимость размера ОКР частиц ZrO_2 от температуры отжига

На рисунке 6 (стр. 136) представлено СЭМ-изображение частиц ZrO_2 после отжига при температуре 800 °C. Образец представляет собой частицы с двумя видами морфологии поверхности. Первый вид частиц – это большие частицы неправильной формы размером от 3 до 15 мкм и второй – конгломераты частиц размером меньше 3 мкм.

Таблица 2 – фазовый состав частиц ZrO_2 после отжига при температурах в диапазоне 100–800 °C

Т, °C	t, ч.	m – фаза, %	t – фаза, %
0	2	36,8	63,2
100		36,5	63,5
300		36,9	63,1
400		37,2	62,8
500		38,2	61,8
600		44,9	55,1
700		62,2	37,8
800		72,2	27,8

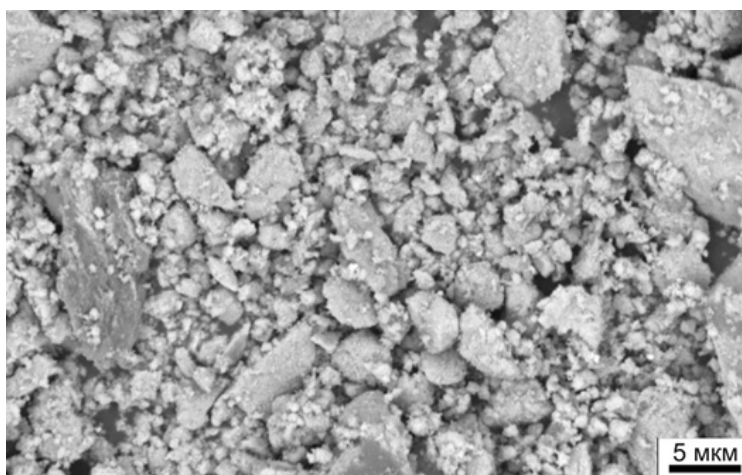


Рисунок 6 – СЭМ-изображения частиц ZrO_2
после отжига при $T = 800\text{ }^{\circ}C$

Для более детального уточнения размера частиц после отжига использовали лазерную оптическую дифракцию. На рисунке 7 представлены данные распределения по размерам частиц ZrO_2 после отжига при $T = 800\text{ }^{\circ}C$. На графике можно выделить три области. Первая – конгломераты частиц в диапазоне размеров 0,1–10 мкм. Вторая – частицы размером от 10 до 70 мкм, и третья – частицы размером от 70 до 150 мкм. Можно предположить, что первая область в большей степени характеризует конгломераты наночастиц, а также конгломераты, которые под действием высокой температуры спеклись в монолитные частицы размером 5–10 мкм. Наличие второй и третьей области можно частично объяснить тем, что различная плотность «насыпки» порошка, а также наличие воздушных пор приводят к неравномерности протекания процессов спекания при отжиге, что в итоге обуславливает неравномерность роста частиц. Результаты СЭМ и лазерной оптической дифракции подтверждают наличие процессов спекания и разрастания зерен, что в результате приводит к уменьшению поверхностной энергии частиц и, как следствие, к фазовому переходу $t(c) \rightarrow m$.

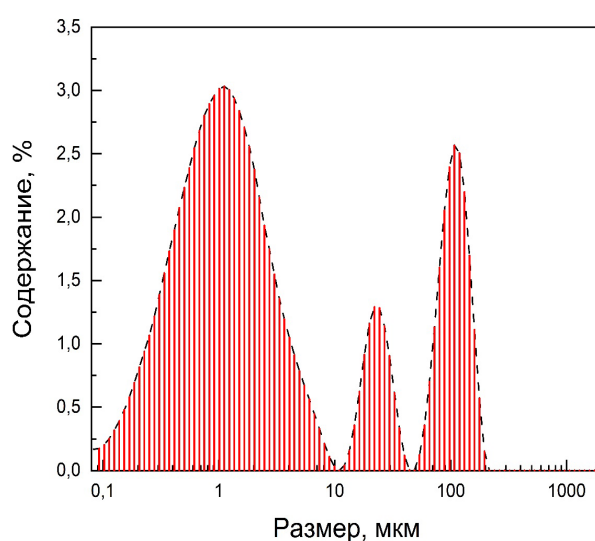


Рисунок 7 – Данные распределения по размерам частиц ZrO_2
после отжига при $T = 800\text{ }^{\circ}C$

Заклучение

В данной работе исследован фазовый состав частиц ZrO_2 в зависимости от используемого стартового материала. Установлено, что образцы частиц ZrO_2 , полученные методом гидротермального синтеза в течение 12 часов при температуре $180^\circ C$ из исходного материала $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, обладают исключительно моноклинной фазой. В то же время при использовании в качестве исходного материала $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ при тех же условиях синтеза в образцах наблюдается фаза $t, c - ZrO_2$. Появление высокотемпературной фазы диоксида циркония в образце обусловлено размерным фактором, благодаря чему возможно существование данной фазы при комнатной температуре. Дальнейший анализ стабильности $t, c - ZrO_2$ фазы при температурном воздействии показал, что в результате разрастания частиц и протекания процессов спекания конгломератов наночастиц в более крупные однородные частицы происходит фазовая трансформация метастабильной $t, c - ZrO_2$ в $m - ZrO_2$. Размеры ОКР, рассчитанные с помощью уравнения Шеррера для рефлексов (111) $m - ZrO_2$ и (101) $t - ZrO_2$ (или (111) $c - ZrO_2$), показывают постепенное увеличение минимального размера частиц с ростом температуры отжига. СЭМ-изображение частиц ZrO_2 и данные распределения частиц, полученные методом лазерной оптической дифракции, после отжига при температуре $800^\circ C$, подтверждают протекание процессов спекания и образования крупных частиц размером от 10 до 150 мкм. Таким образом, методом гидротермального синтеза при заданных условиях синтеза оптимальным исходным материалом является $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. При использовании $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ образуются наночастицы ZrO_2 с преимущественным содержанием метастабильной фазы $t, c - ZrO_2$. Фазовый состав частиц ZrO_2 , согласно таблице 2, стабилен в диапазоне температур $100-500^\circ C$.

Финансирование. Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR20081011 «Развитие новых научных исследований в области радиационного материаловедения, конструкционных материалов, наноматериалов на исследовательском реакторе ВВР-К»).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Mandal S. et al. Designing environment-friendly chromium-free Spinel-Periclase-Zirconia refractories for Ruhrstahl Heraeus degasser. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 103, no. 12, 2020, pp. 7095–7114, <https://doi.org/10.1111/jace.17402>
- 2 Kozlovskiy A.L. et al. Study of Radiation Damage Kinetics in Dispersed Nuclear Fuel on Zirconium Dioxide Doped with Cerium Dioxide. *Journal of Composites Science*, vol. 7, no. 7, 2023, P. 277. <https://doi.org/10.3390/jcs7070277>
- 3 Albayrak S. et al. Influence of nano-scaled zirconia particles on the electrical properties of polymer insulating materials. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol. 19, no.1, 2012, pp. 76–82. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2012.6148504>.
- 4 Clarke D.R., Levi C.G. Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings. *Annu Rev Mater Res*, vol. 33, no. 1, 2023, pp. 383–417. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.011403.113718>.
- 5 Hannink R.H.J., Murray M.J., Scott H.G. Friction and wear of partially stabilized zirconia: Basic science and practical applications. *Wear*. Elsevier, vol. 100, no. 1–3, 1984, pp. 355–366. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(84\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0043-1648(84)90021-8).
- 6 Ravi Kumar K., Pridhar T., Sree Balaji V.S. Mechanical properties and characterization of zirconium oxide (ZrO_2) and coconut shell ash(CSA) reinforced aluminium (Al 6082) matrix hybrid composite. *J Alloys Compd*. Elsevier, vol. 765, 2018, pp. 171–179. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.177>.

7 Cousland G.P. et al. Mechanical properties of zirconia, doped and undoped yttria-stabilized cubic zirconia from first-principles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Pergamon, vol. 122, 2018, pp. 51–71. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.06.003>.

8 Khajavi P. et al. Improving the fracture toughness of stabilized zirconia-based solid oxide cells fuel electrode supports: Effects of type and concentration of stabilizer(s). *J Eur Ceram Soc.*, vol. 40, no. 15, 2020, pp. 5670–5682. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.042>.

9 Qin W. et al. Tetragonal phase stability in ZrO₂ film formed on zirconium alloys and its effects on corrosion resistance. *Acta Mater.*, vol. 55, no. 5, 2007, pp. 1695–1701. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.10.030>

10 Reddy Ch.V. et al. Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity. *Ceram Int.*, vol. 44, no. 6, 2018, pp. 6940–6948. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.123>.

11 Sidhu G.K., Kumar R. Role of anionic and cationic surfactants on the structural and dielectric properties of ZrO₂ nanoparticles. *Appl Surf Sci.*, vol. 392, 2017, pp. 598–607. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.084>.

12 Shadiya M.A. et al. On the facile polyvinyl alcohol assisted sol-gel synthesis of tetragonal zirconia nanopowder with mesoporous structure. *Advanced Powder Technology*, vol. 28, no. 12, 2017, pp. 3148–3157. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.09.029>.

13 Guel M.L.A., Jiménez L.D., Hernández D.A.C. Ultrasound-assisted sol-gel synthesis of ZrO₂. *Ultrason Sonochem*, vol. 35, 2017, pp. 514–517. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.010>.

14 Abdu. I. Abdallah M. Sayed M.A.A.H.E.Y., Naga S.M. Characterization of in-situ zirconia/mullite composites prepared by sol-gel technique. *Journal of Asian Ceramic Societies*. Taylor & Francis, vol. 9, no. 3, 2021, pp. 940–946. <https://doi.org/10.1080/21870764.2021.1929738>.

15 Szepesi C.J., Adair J.H. High Yield Hydrothermal Synthesis of Nano-Scale Zirconia and YTZP. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, no.12, pp. 4239–4246. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04806.x>.

16 Toraya H., Yoshimura M., Somiya S. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 67, no. 6, 1984, pp. 119–121. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19715.x>

17 Tahmasebpour M., Babaluo A.A., Aghjeh M.K.R. Synthesis of zirconia nanopowders from various zirconium salts via polyacrylamide gel method. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 4, 2008, pp. 773–778. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.018>.

18 Shukla S., Seal S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. *International Materials Reviews*. Taylor & Francis, vol. 50, no. 1, 2005, pp. 45–64. <https://doi.org/10.1179/174328005X14267>.

19 Kolen'ko Yu.V. et al. Physicochemical properties of nanocrystalline zirconia hydrothermally synthesized from zirconyl chloride and zirconyl nitrate aqueous solutions. *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*. Russian Federation, vol. 49, no. 8, 2004, pp. 1237–1242.

20 Mohsen Q. et al. Effect of pH on Hydrothermal Synthesis of ZrO₂ Nanoparticles and their Electrocatalytic Activity for Hydrogen Production. *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 17, no. 7, 2022, P. 22073. <https://doi.org/10.20964/2022.07.24>.

21. Liu S. et al. Tetragonal Nanosized Zirconia: Hydrothermal Synthesis and Its Performance as a Promising Ceramic Reinforcement. *Inorganics (Basel)*, vol. 11, no. 5, P. 217. <https://doi.org/10.3390/inorganics11050217>.

^{1,2,3*}ГАРАНИН Ю.А.,

докторант, ORCID ID: 0000-0002-0759-4329,

*e-mail: jorge.r2448@gmail.com

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, 010000, Астана қ., Қазақстан

²Ядролық физика институтының Астаналық филиалы, 010000, Астана қ., Қазақстан

³«Kazakhstan Advanced Science Research Center» ЖШС, 050000 Алматы қ., Қазақстан

ГИДРОТЕРМИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН СИНТЕЗДЕЛГЕН ZrO_2 БӨЛШЕКТЕРІНІҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫ МЕН ФАЗАЛЫҚ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫНА БАСТАПҚЫ МАТЕРИАЛДЫ ТАҢДАУДЫҢ ӘСЕРІ

Аңдатпа

Бұл жұмыста әртүрлі бастапқы материалдардан гидротермиялық синтез әдісімен алынған цирконий диоксиді үлгілерінің фазалық құрамы, микроқұрылымы және фазалық тұрақтылығы зерттелді. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ бастапқы материал ретінде пайдаланылған кезде құрамында моноклиникалық және тетрагональды (текше) фазалы цирконий бөлшектері түзілетіні анықталды, сонымен қатар $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ бастапқы материал ретінде пайдаланылған кезде үлгілерде тек моноклиникалық фаза анықталды. Шеррер теңдеуін қолдану арқылы есептелген КША өлшемдері 9-дан 40 нм-ге дейін. Эксперименттік үлгілердің СЭМ-суреттерін талдау нанобөлшектердің өлшемдері бірнеше микрон болатын конгломераттар түзетінін көрсетті. Температуралық әсерден $t, c - ZrO_2$ фазасының фазалық тұрақтылығын зерттеу $t, c - ZrO_2$ 10 нм күйдіруге дейін КША өлшемдері бар метастабильді фаза екенін көрсетті. Күйдіру температурасының жоғарылауымен метастабильді тетрагональды (текше) ZrO_2 фазасының моноклинге біртіндеп өзгеруі, беткі энергияны азайту және бөлшектердің көбеюі, сондай-ақ конгломераттардың үлкен монолитті бөлшектерге агломерациялануы нәтижесінде жүреді.

Тірек сөздер: ZrO_2 , гидротермиялық синтез, фазалық құрам, фазалық тұрақтылық.

^{1,2,3*}Garanin YU.A.,

Doctoral student, ORCID ID: 0000-0002-0759-4329,

*e-mail: jorge.r2448@gmail.com.

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, 010000, Astana, Kazakhstan

²Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics, 010000, Astana, Kazakhstan

³«Kazakhstan Advanced Science Research Center» LLP, 050000, Almaty, Kazakhstan

THE EFFECT OF THE CHOICE OF THE STARTING MATERIAL ON THE PHASE COMPOSITION AND PHASE STABILITY OF ZrO_2 PARTICLES SYNTHESIZED BY THE HYDROTHERMAL METHOD

Abstract

In this work, the phase composition, microstructure and phase stability of zirconium dioxide samples obtained by hydrothermal synthesis from various starting materials were investigated. It was found that when using $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ as a starting material, zirconium dioxide particles containing monoclinic and tetragonal (cubic) phases are formed, at the same time, when using $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ as a starting material, only the monoclinic phase was identified in the samples. The CSR dimensions calculated using the Scherrer equation are in the range from 9 to 40 nm. Analysis of SEM images of experimental samples showed that nanoparticles form conglomerates with sizes of several microns. A study of the phase stability of the $t, c - ZrO_2$ phase from temperature exposure showed that $t, c - ZrO_2$ is a metastable phase with CSR sizes up to annealing of 10 nm. With an increase in the annealing temperature, the metastable tetragonal (cubic) phase of ZrO_2 gradually transforms into a monoclinic one, due to the processes of minimizing surface energy and particle proliferation, as well as sintering conglomerates into larger monolithic particles.

Key words: ZrO_2 , hydrothermal synthesis, phase composition, phase stability.