

ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ / TECHNOLOGY OF RARE, SCATTERED AND RADIOACTIVE ELEMENTS

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.117>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ pH ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

Научная статья

Жиренкина Н.В.<sup>1,\*</sup>, Машковцев М.А.<sup>2</sup>, Буйначев С.В.<sup>3</sup>, Поливода Д.О.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ORCID : 0000-0002-5823-9554;

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России, Екатеринбург, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (nina\_zhirenkina[at]mail.ru)

**Аннотация**

При варьировании значений pH осаждения гидратированного оксида циркония в ходе контролируемого двухструйного осаждения были получены порошки диоксида циркония. Показано, что различные значения pH осаждения позволяют получать порошки диоксида циркония с отличающимися физико-химическими свойствами. Исследовано влияние значения pH осаждения гидратированного оксида циркония на свойства удельной поверхности, пористости, pH точки нулевого заряда, дисперсности порошков диоксида циркония. Показана прямая зависимость влияния удельной поверхности и обратная зависимость влияния значений pH точки нулевого заряда синтезированных порошков диоксида циркония на характеристики керамики. Наиболее высокие показатели плотности и прочности имеет керамика, изготовленная на основе диоксида циркония с наибольшей удельной поверхностью и наименьшим значением pH точки нулевого заряда.

**Ключевые слова:** гидроксид циркония, pH осаждения, диоксид циркония, удельная поверхность, pH точки нулевого заряда, плотность керамики.

INFLUENCE OF ZIRCONIUM HYDROXIDE pH PRECIPITATION ON CERAMICS PROPERTIES

Research article

Zhirenkina N.V.<sup>1,\*</sup>, Mashkovtsev M.A.<sup>2</sup>, Buinachev S.V.<sup>3</sup>, Polivoda D.O.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ORCID : 0000-0002-5823-9554;

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Ural Federal University named after the First President of Russia, Ekaterinburg, Russian Federation

\* Corresponding author (nina\_zhirenkina[at]mail.ru)

**Abstract**

By varying the pH values of the precipitation of hydrated zirconium oxide during controlled double-jet precipitation, zirconia powders were obtained. It has been shown that different precipitation pH values make it possible to obtain zirconium dioxide powders with different physicochemical properties. The influence of the pH value of precipitation of hydrated zirconium oxide on the properties of specific surface area, porosity, pH point of zero charge, and dispersity of zirconium dioxide powders was studied. The direct dependence of the influence of the specific surface area and the inverse dependence of the influence of the pH values of the point of zero charge of synthesized zirconium dioxide powders on the characteristics of ceramics are shown. Ceramics made on the basis of zirconium dioxide with the highest specific surface area and the lowest pH value of the zero charge point have the highest density and strength.

**Keywords:** zirconium hydroxide, pH of precipitation, zirconium dioxide, specific surface area, pH of zero charge point, ceramic density.

**Введение**

Керамические материалы на основе диоксида циркония широко используют во многих сферах техники, промышленности и медицины [1]. На основе диоксида циркония изготавливают зубные и ортопедические импланты ввиду биосовместимости и эстетических свойств, большинство функциональной керамики и режущего инструмента благодаря коррозионной стойкости и термостойкости, высокой прочности [2]. В высокотемпературных электрохимических устройствах в качестве электродов и электролитов применяют благодаря ионной проводимости [3], [4]. Однако, формование такой керамики методом шликерного литья требует производства мелкодисперсного порошка диоксида циркония с высокой стабильностью к седиментации в шликерной суспензии. При формовании керамики методом холодного прессования необходим порошок диоксида циркония, обладающего целым комплексом свойств, позволяющим достичь однородной упаковки частиц после прессования, а также высокой активностью к спеканию при пониженных температурах для получения керамики с высокой плотностью и прочностью [5]. Важной задачей является не только получение порошков диоксида циркония, обладающих набором различных физико-химических свойств, но и исследование влияния этих свойств на характеристики керамики.

**Экспериментальная часть**

Гидратированные оксиды циркония получали методом контролируемого двухструйного осаждения раствора оксонитрата циркония аммиаком при заданном значении pH от 3 до 8, с шагом в 1 ед, затем проводили промывку от нитрат-ионов с последующей гидротермальной обработкой при 130 °C фильтрацию, сушку и обжиг порошков при 800 °C, образцы обозначены Zr\_ в соответствии со значением pH осаждения. Затем полученные порошки смешали с 5 мас. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,25 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, добавили дистиллированной воды и мололи в мельнице с бисерными шарами, далее

полученную суспензию сушили при помощи распылительной суши. Оксидные порошки прессовали при помощи одноосного пресса при комнатной температуре и спекали при температуре 1350 °С в течение 2 часов для получения керамических брусков.

### Методы и принципы исследования

Значения площади удельной поверхности (по методу БЭТ) и объема пор порошков диоксида циркония определяли при помощи метода низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на приборе Quantochrome NOVA 1200E.

Значения рН точки нулевого заряда ( $pH_{ТНЗ}$ ) диоксида циркония оценивали при помощи построения кривых массового потенциометрического титрования [6]. С этой целью подготовили водный раствор нитрата калия с концентрацией 0,1 моль/л. В одну часть раствора нитрата калия приливали раствор азотной кислоты до значения  $pH=2$ . Во вторую часть раствора нитрата калия приливали водный раствор гидроксида калия до значения  $pH=9$ . Далее каждый из растворов поделили на 4 части для приготовления суспензий диоксида циркония с концентрациями по твердому 1–10–20–50 г/л. В итоге получилось 2 линейки суспензий нитрата калия с диоксидом циркония с кислой и щелочной средой, который ставили на 12 часов перемешивания с последующим измерением рН каждой суспензии. Измеренные значения рН в зависимости от концентрации твердого строили на одном графике из кислой и щелочной среды. Построенные кривые массового титрования из кислого и щелочного растворов стремятся к одному значению рН, которое и определяли как значение рН точки нулевого заряда.

Гранулометрический состав порошков и суспензий диоксида циркония исследовали методом лазерной дифракции с помощью прибора ANALYSETTE 22 NanoTec plus компании FRITZSCH в условиях водной среды при мощности насоса и ультразвука на уровне 7 единиц (по шкале от 0 до 10), соответственно, при использовании схемы прямого пропускания инфракрасного и зеленого лазера (диапазон измерения размера частиц от 0,08 до 2000 мкм).

Содержание модификаций диоксида циркония определяли при помощи дифрактометра XPertPro MPD с твердотельным пиксельным детектором в излучении  $CuK\alpha$  с использованием  $\beta$ -фильтра на вторичном пучке.

Плотность керамических брусков после спекания определяли методом гидростатического взвешивания согласно спецификации [7].

Линейную усадку керамических брусков оценивали по величине изменения максимальных габаритных размеров до и после спекания. Геометрические размеры образцов до и после спекания измеряли при помощи штангенциркуля с точностью 0,05 мм.

Значения предела прочности при трехточечном изгибе определяли посредством испытания на приборе Instron 3382 со скоростью нагружения 2 мм/мин при комнатной температуре по ГОСТ 56805-2015 [8].

### Основные результаты и обсуждение

Осаждение гидратированного оксида циркония методом КДО при постоянных значениях рН от 3 до 8 привело к образованию порошков диоксида циркония, обладающих удельной поверхностью от 12 до 32  $m^2/g$  (рис. 1-а). При значениях рН от 4 до 5 наблюдается самая низкая поверхность, вероятно, вследствие образования плотных агрегатов в ходе осаждения по механизму послойного наращивания [9]. Плотные агрегаты образцов Zr-4 и Zr-5 также характеризуются наименьшим объемом пор (рис. 1-б). Наибольшим значением удельной поверхности 32  $m^2/g$  и объемом пор 0,19 мл/г обладает образец Zr-7. В процессе сушки и обжига этого образца, вероятно, не образовывалось активных центров на поверхности при удалении влаги, приводящих к схлapyванию пор, вследствие чего порошок обладает наиболее высокими показателями удельной поверхности и объема пор после обжига.

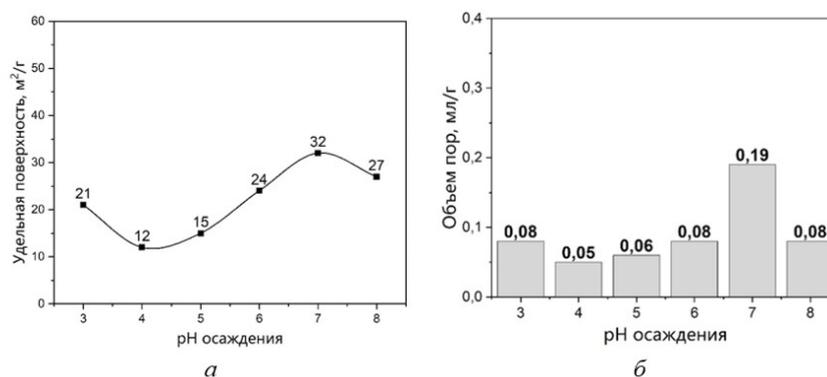


Рисунок 1 - Значения площади удельной поверхности (а) и объема пор (б) порошков диоксида циркония в зависимости от рН осаждения

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.117.1>

Сочетание удельной поверхности, фазового состава, поверхностных групп, а также кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда в совокупности определяют значение рН точки нулевого заряда. Для порошков диоксида циркония это значение находится в диапазоне рН от 5,8 до 8,3 единиц [10]. Значения  $pH_{ТНЗ}$  синтезированных порошков (рис. 2) соответствуют результатам, полученным в ранних работах, описанных в литературе. Интересно, что наблюдается обратная закономерность по сравнению с графиком удельной поверхности, наоборот,  $pH_{ТНЗ}$  равно 5,6-5,8 у образцов Zr-4 и Zr-5 находится выше, чем у образцов Zr-3 и Zr-7. Это может быть связано с тем, что высокоактивные поверхностные центры адсорбируют на себе разнообразные центры, что приводит к закислению рН среды. Таким

образом, на поверхности диоксида циркония в водном растворе нитрата калия формируется избыток кислотных центров Льюиса [11]. Наибольшее значение  $pH_{ТНЗ}=6,5$  у образца Zr-8 связано с избытком гидроксил-ионов в процессе осаждения гидратированного оксида при  $pH=8$ .

По фазовому составу все полученные порошки диоксида циркония имеют только моноклинную модификацию. Средний размер частиц порошков составил от 12 до 47 мкм. В процессе двухчасового помола в бисерной мельнице отбирали пробы суспензий, с увеличением длительности помола средний массовый диаметр частиц всех порошков достигает размеров 1–2 мкм (рис. 3). Продемонстрировано, что образцы Zr-3 и Zr-8, которые имеют разные размеры до помола 12 и 47 мкм соответственно одинаково быстро подвергаются помолу до меньшего значения 1,1–1,2 мкм, при этом они имеют диаметрально отличные значения  $pH_{ТНЗ}$  равные 4 и 6,3. Интересно, что эти образцы, полученные при столь различных значениях  $pH$ , равных 3 и 8, соответственно при недостатке и избытке гидроксильных групп, после осаждения имеют сходный почти не седиментирующий гелеобразный осадок. Образец Zr-5, наоборот, после осаждения имеет плотный быстро седиментирующий осадок, состоящий из околосферичных агломератов, после обжига имеющих размер 16 мкм. Эти агломераты менее всего подвержены измельчению в бисерной мельнице в течение 2 часов ввиду высокой прочности. Вероятно, для образца, осажденного при  $pH=5$  необходима большая продолжительность помола и прикладываемая энергия для разрушения прочных связей частиц.

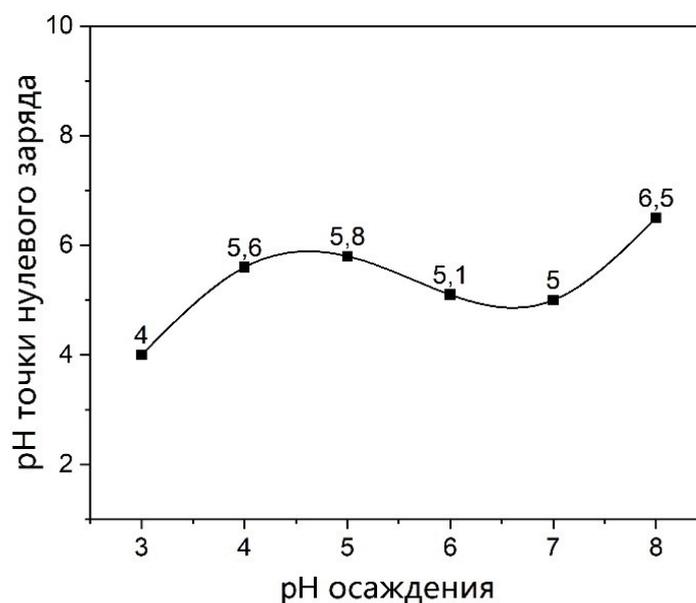


Рисунок 2 - Значения  $pH_{ТНЗ}$  порошков диоксида циркония в зависимости от  $pH$  осаждения  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.117.2>

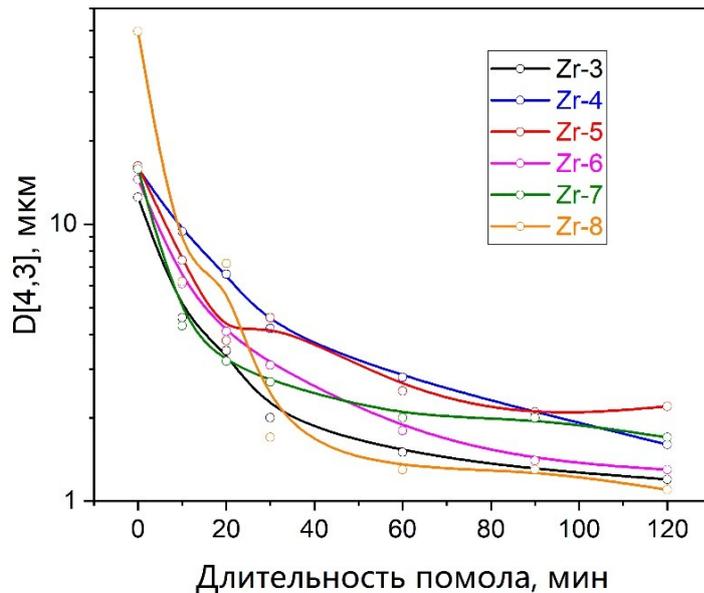


Рисунок 3 - Зависимость значений среднего массового диаметра частиц от длительности помола  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.117.3>

Керамика из синтезированных порошков после обжига имеет достаточно большую линейную усадку после спекания от 20 до 31 % (рис. 4-а), что говорит о высокой степени уплотнения частиц в процессе спекания. Плотность керамических брусков (рис 4-б) не противоречит линейной усадке образцов в зависимости от рН осаждения гидратированных оксидов. Наименьшей плотностью обладает образец Zr-5 – 77,6 % от теоретической, наибольшую плотность имеет образец Zr-7 – 97 %. Интересно, что зависимость изменения плотности от значения рН осаждения гидратированного оксида циркония хорошо согласуется с зависимостью изменения удельной поверхности, при этом наблюдается обратная закономерность для изменения  $rH_{\text{ТНЗ}}$  от рН осаждения.

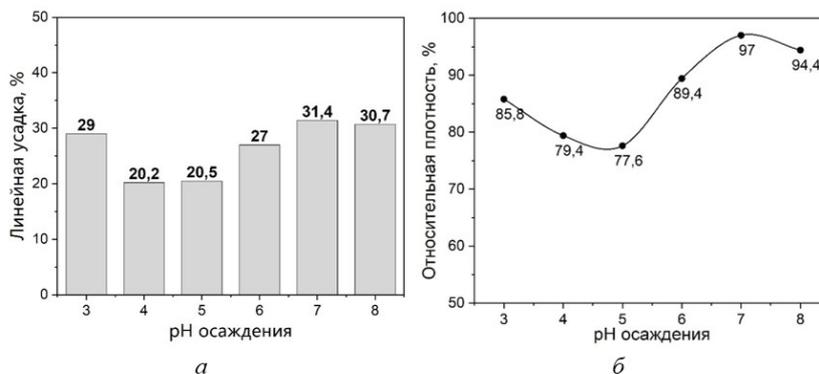


Рисунок 4 - Линейная усадка (а) и относительная плотность (б) керамических заготовок от рН осаждения гидратированного диоксида циркония  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.143.117.4>

Предел прочности при трехточечном изгибе для образца Zr-3 составила 275 МПа, Zr-5 – 110 МПа, Zr-7 – 455 МПа, Zr-8 – 235 МПа. Вероятно, высокие характеристики керамики для образца Zr-7 обусловлены высокой удельной поверхностью частиц и низким значением  $rH_{\text{ТНЗ}}$ . Высокая поверхность позволяет увеличить интенсивность процессов массопереноса при спекании керамики, что приводит к увеличению плотности. Низкое значение  $rH_{\text{ТНЗ}}$  образца Zr-7 снижает значение рН шликера в процессе помола с оксидом иттрия, частичное химическое растворение оксида иттрия и, следовательно, гомогенное распределение в твердом растворе, что позволяет повысить прочность.

### Заключение

Синтезированные порошки диоксида циркония обладают различными значениями удельной поверхности и объема пор, рН точки нулевого заряда, размеров частиц, морфологией вследствие различных количеств противоионов и коионов и ионных кластерах формирования гидратированного оксида циркония в процессе осаждения при различных значениях рН. Осаждение при значениях рН от 6 до 8 привело к формированию порошков диоксида циркония с

наибольшей удельной поверхностью. Высокоразвитая поверхность и пористость, а также низкое значение pH точки нулевого заряда исходных порошков диоксида циркония позволяют получить высокоплотную и прочную керамику методом холодного одноосного прессования при введении стабилизирующей добавки оксида иттрия на стадии помола. Керамика, сформованная из диоксида циркония, синтезированного осаждением при pH=7, обладает плотностью 97 % от теоретической, пределом прочности при трехточечном изгибе 455 МПа.

#### Финансирование

Работа выполнена при поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации СП-2022.

#### Конфликт интересов

Не указан.

#### Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

#### Funding

The work was carried out with the support of the Council for Grants of the President of the Russian Federation SP-2022.

#### Conflict of Interest

None declared.

#### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

### Список литературы / References

1. Maletsky A.V. Structure formation and properties of corundum ceramics based on metastable aluminium oxide doped with stabilized zirconium dioxide / A.V. Maletsky // *Ceramics International*. — 2021. — Vol. 47. — P. 19489-19495. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.286.
2. Sonal S.A. Comprehensive review on the synthesis and performance of different zirconium-based adsorbents for the removal of various water contaminants / S.A. Sonal, B.K. Mishra // *Chemical Engineering Journal*. — 2021. — Vol. 424. — P. 130509. — DOI: 10.1016/j.cej.2021.130509.
3. Wang J.A. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol—gel methods / J.A. Wang // *Catalysis Today*. — 2001. — Vol. 68. — P. 21-30.
4. Mohammadi M. Robocasting of dense zirconia parts using commercial yttria-stabilized zirconia granules and ultrafine particles. Paste preparation, printing, mechanical properties / M. Mohammadi, G. Becker, S. Diener [et al] // *Ceramics International*. — 2021. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.278.
5. Olhero S.M. Conventional versus additive manufacturing in the structural performance of dense alumina-zirconia ceramics: 20 years of research, challenges and future perspectives / S.M. Olhero // *Journal of Manufacturing Processes*. — 2022. — Vol. 77. — P. 838-879. — DOI: 10.1016/j.jmapro.2022.02.041.
6. Bourikas K. Potentiometric mass titrations: experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides / K. Bourikas, J. Vakros, Ch. Kordulis et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107. — P. 9441-9451. — DOI: 10.1021/jp035123v.
7. Suzuki Sh. Tosoh zirconia specification and typical properties grades: TZ-3Y-E, 3YS-E, 3YB-E, 3YSB-C / Sh. Suzuki. — Tokio : Tosoh Corporation, 2004. — 2 p.
8. ГОСТ 56805-2015. Композиты полимерные. Методы определения механических характеристик при изгибе. — Введ. 2015-11-27. — Стандартинформ, 2019. — 15 с.
9. Buinachev S. Synthesis of YSZ powders with controlled properties by the CDJP method // S. Buinachev, M. Mashkovtsev, A. Dankova [et al] // *Powder Technology*. — 2022. — Vol. 399. — P. 117201. — DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117201.
10. Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge / M. Kosmulski // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2002. — Vol. 253. — P. 77-87. — DOI: 10.1006/jcis.2002.8490.
11. Yadav G.D. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes / G.D. Yadav, J.J. Nair // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 1999. — Vol. 33. — P. 1-48.

### Список литературы на английском языке / References in English

1. Maletsky A.V. Structure formation and properties of corundum ceramics based on metastable aluminium oxide doped with stabilized zirconium dioxide / A.V. Maletsky // *Ceramics International*. — 2021. — Vol. 47. — P. 19489-19495. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.03.286.
2. Sonal S.A. Comprehensive review on the synthesis and performance of different zirconium-based adsorbents for the removal of various water contaminants / S.A. Sonal, B.K. Mishra // *Chemical Engineering Journal*. — 2021. — Vol. 424. — P. 130509. — DOI: 10.1016/j.cej.2021.130509.
3. Wang J.A. Comparative study of nanocrystalline zirconia prepared by precipitation and sol—gel methods / J.A. Wang // *Catalysis Today*. — 2001. — Vol. 68. — P. 21-30.
4. Mohammadi M. Robocasting of dense zirconia parts using commercial yttria-stabilized zirconia granules and ultrafine particles. Paste preparation, printing, mechanical properties / M. Mohammadi, G. Becker, S. Diener [et al] // *Ceramics International*. — 2021. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.09.278.
5. Olhero S.M. Conventional versus additive manufacturing in the structural performance of dense alumina-zirconia ceramics: 20 years of research, challenges and future perspectives / S.M. Olhero // *Journal of Manufacturing Processes*. — 2022. — Vol. 77. — P. 838-879. — DOI: 10.1016/j.jmapro.2022.02.041.

6. Bourikas K. Potentiometric mass titrations: experimental and theoretical establishment of a new technique for determining the point of zero charge (PZC) of metal (hydr)oxides / K. Bourikas, J. Vakros, Ch. Kordulis et al. // *Journal of Physical Chemistry B*. — 2003. — Vol. 107. — P. 9441-9451. — DOI: 10.1021/jp035123v.
7. Suzuki Sh. Tosoh zirconia specification and typical properties grades: TZ-3Y-E, 3YS-E, 3YB-E, 3YSB-C / Sh. Suzuki. — Tokio : Tosoh Corporation, 2004. — 2 p.
8. GOST 56805-2015. Композиты полимерные. Методы определения механических характеристик при изгибе [Polymer composites. Methods for determining mechanical characteristics during bending]. — Introduced. 2015-11-27. — Standartinform, 2019. — 15 p. [in Russian]
9. Buinachev S. Synthesis of YSZ powders with controlled properties by the CDJP method // S. Buinachev, M. Mashkovtsev, A. Dankova [et al] // *Powder Technology*. — 2022. — Vol. 399. — P. 117201. — DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117201.
10. Kosmulski M. The pH-dependent surface charging and the points of zero charge / M. Kosmulski // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2002. — Vol. 253. — P. 77-87. — DOI: 10.1006/jcis.2002.8490.
11. Yadav G.D. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes / G.D. Yadav, J.J. Nair // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 1999. — Vol. 33. — P. 1-48.