

УДК 538.97.546.831

МОДЕЛЬ ФРАКТАЛЬНОЙ ЧАСТИЦЫ ГИДРАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

© 2019 г. Л. А. Азарова^{1,2, *}, Г. П. Копица¹, Е. Г. Яшина^{1,2},
В. М. Гарамус³, С. В. Григорьев^{1,2}

¹Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ КИ,
188300 Гатчина, Ленинградская область, Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия

³Helmholtz Zentrum Geesthacht, D-21502 Geesthacht, Germany

*E-mail: loveazarova@gmail.com

Поступила в редакцию 12.12.2018 г.

После доработки 14.01.2019 г.

Принята к публикации 16.02.2019 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов определены параметры мезоструктуры образцов аморфного диоксида циркония и их эволюция на разных стадиях термической обработки. Установлено, что частицы аморфного диоксида циркония, формирующие структуру объемного фрактала с размерностью $D_v = 2.21$, в процессе отжига при температурах, равной или большей 400°C преобразуются в систему “поверхностный фрактал”, имеющую размерность поверхности $D_s = 2.52$, в которой на плотном ядре (кластер из наночастиц диоксида циркония с постоянной плотностью) образуется оболочка со структурой фрактала. Обнаруженная трансформация фрактальной системы из объемного фрактала в поверхностный характеризуется появлением ядра, а его рост обусловлен кристаллизацией частиц гидратированного диоксида циркония при высоких температурах отжига. Предложена модель формирования фрактальной частицы, подразумевающая существование поверхностного фрактала как системы из фрактальной оболочки на плотном ядре. Показано, что характерный радиус наночастиц ZrO_2 возрастает от 14 до 200 \AA с повышением температуры отжига в диапазоне $400\text{--}600^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: диоксид циркония, объемный фрактал, поверхностный фрактал, малоугловое рассеяние нейтронов.

DOI: 10.1134/S0207352819100044

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид циркония ZrO_2 имеет множество промышленных применений благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Этот материал является одним из ключевых для компонентов датчиков, катализаторов и носителей катализаторов, мембран, твердых электролитов в твердотельных окисных топливных элементах и т.д. [1–8]. Поэтому для решения различных задач важно уметь синтезировать структуры с заданными параметрами, такими, как фрактальная размерность, удельная поверхность и размер частиц. Изменяя pH среды синтеза или температуру разложения можно получать материалы с необходимыми структурными параметрами [9–11]. Однако систематические зависимости получаемой структуры диоксида циркония от температуры и pH на сегодняшний день не полностью изучены, особенно это касается фрактальной размерности.

Таким образом, особый интерес в изучении фрактальных свойств представляет анализ влияния внешних воздействий на величину фрактальной размерности, а также исследование различных типов фрактальной организации и переходов между ними.

Можно предположить, что любое воздействие на материал, приводящее к изменению его структуры, должно отражаться и на его фрактальных свойствах. Величина фрактальной размерности как в случае объемного фрактала $2 < D < 3$, так и в случае поверхностного фрактала в трехмерном пространстве $3 < D < 4$ (или $D = 6 - D_s$, D_s – фрактальная размерность поверхности) может увеличиваться или уменьшаться. В предельном случае D может принимать целочисленное значение, равное 2 или 4, соответствующее исчезновению фрактальных свойств и переходу к плоской частице или к плотному гладкому трехмерному объ-

екту соответственно. Уменьшение значения фрактальной размерности поверхности D_s в общем случае должно происходить за счет сглаживания поверхности. Увеличение фрактальной размерности часто реализуется при эрозии поверхности материала, например, при его частичном растворении. Следует отметить, что в обоих случаях положение верхней и нижней границ диапазона самоподобия может изменяться. Наконец, исчезновение фрактальных свойств поверхности будет наблюдаться при переходе к полностью хаотическому или упорядоченному распределению элементов структуры по размерам. Перечисленные варианты изменения фрактальных свойств поверхности были обнаружены экспериментально в работах [1–8], в то же время систематические исследования в этом направлении до сих пор не проводились, а анализ влияния внешних воздействий на величину фрактальной размерности присутствует лишь в некоторых публикациях.

Так в работе [9] с помощью малоуглового и ультрамалоуглового рассеяния нейтронов было установлено, что аморфные ксерогели диоксида циркония и диоксида гафния обладают свойствами частиц с фрактальной поверхностью в широком диапазоне масштабов, и фрактальная размерность этих материалов может быть изменена во время синтеза посредством изменения pH. Было обнаружено, что изменения фрактальной размерности D_s и удельной площади $S_{уд}$ поверхности ксерогелей диоксида циркония регулируются изменением адсорбции анионов и катионов на их поверхности. Было показано, что размер частиц и удельная площадь поверхности нанопорошков ZrO_2 , полученных путем термического разложения ксерогелей диоксида циркония существенным образом зависят от мезоструктуры и условий синтеза исходных ксерогелей.

В работе [10] была изучена мезоструктура аморфных ксерогелей диоксида циркония и ее зависимость от термообработки. С помощью порошковой дифракции рентгеновских лучей было показано, что с ростом температуры отжига, начиная с $T_{отж} = 380^\circ C$, происходит рост кристаллической фазы ZrO_2 . Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) показал, что образцы, полученные при температурах отжига ниже температуры кристаллизации, практически не меняют фрактальной размерности. Таким образом, отжиг ксерогелей диоксида циркония при высоких температурах может быть использован для изготовления материалов с заданной фрактальной размерностью поверхности. В данной работе также было подтверждено, что синтез образцов при различных значениях pH приводит к различиям в размерности фрактальной поверхности частиц.

В работе [11] представлено экспериментальное доказательство полного наследования фрактальных свойств в процессе фазового перехода первого рода из аморфной в моноклинную или тетрагональную фазу диоксида циркония в гидротермальных условиях. Это явление происходит при нагревании в микроволновой печи, независимо от фрактальной размерности исходных образцов. Сходство локальных структур аморфных и кристаллических оксидов циркония в совокупности со сравнительно мягкими условиями кристаллизации может быть причиной сохранения мезоструктуры в процессе фазового перехода.

Несмотря на подробные исследования фрактальной мезоструктуры аморфных ксерогелей ZrO_2 [9–11], в данных работах не было предложено модели формирования фрактальной частицы, которая соответствовала бы характерной для поверхностного фрактала зависимости интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов от переданного импульса q . Предполагалось, что существует небольшая по размеру плотная (нефрактальная) наночастица, на основе которой, возможно, формируется гораздо большая по размеру частица — поверхностный фрактал. Тем не менее, каково отношение размеров одной частицы к другой, является ли малая частица частью большей или существует независимо, осталось невыясненным.

Настоящая работа (с одной стороны) является прямым продолжением работ [9–11], а с другой предлагает модель формирования частиц конечного размера, обладающими структурой поверхностного фрактала. В данной работе был использован метод МУРН для определения параметров мезоструктуры ксерогелей гидратированного диоксида циркония, а также их эволюции на разных стадиях термической обработки. В отличие от предыдущих работ, здесь исходный образец имел объемно-фрактальную структуру, а затем в ходе термообработки была сформирована поверхностно-фрактальная структура. В обоих случаях результаты, получаемые из экспериментов, интерпретировались как рассеяние на одном из двух типов фрактальных объектов: либо как на объекте с объемными фрактальными характеристиками, либо как на объекте, обладающем плотным ядром и фрактальной поверхностью.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез

Гидратированный диоксид циркония синтезировали путем осаждения концентрированного раствора гидроксида аммония из 0.2-М раствора оксихлорида циркония. После осаждения образцы шестикратно промывали большими объемами воды посредством декантации, затем шестикратно промывали с центрифугированием. Далее оса-

док выдерживали в чашках Петри в морозильной камере при температуре -12°C , после размораживания вновь промывали большим количеством воды, центрифугировали и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2-х суток [14]. Полученные в работе образцы отжигали в печи при различных температурах $T_{\text{отж}} = 100, 400, 500, 600$ и 900°C .

Используемый способ получения образцов отличался от технологии, разработанной в работах [9–11]. Как показано ниже, полученные образцы были сформированы в виде частиц со структурой объемного фрактала, в то время как в работах [9–11] мезоструктуру аморфных ксерогелей диоксида циркония описывали как поверхностный фрактал.

Установка

Измерения МУРН были проведены на установке малоуглового рассеяния нейтронов SANS-1 (реактор FRG1, GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany), работающей в геометрии, близкой к точечной. Длину волны нейтронов установили, равной $\lambda = 8.19 \text{ \AA}$, $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$. Измерения проводили при четырех различных расстояниях образец–детектор: $S_D = 0.7, 1.8, 4.5$ и 9 м . Это позволяло измерять интенсивность рассеяния нейтронов в диапазоне переданных импульсов $4.3 \times 10^{-3} < q < 2.5 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ (здесь $q = 4\pi\lambda^{-1}\sin(\theta/2)$). Рассеянные нейтроны регистрировали двумерным позиционно-чувствительным ^3He -детектором. Образцы гидратированного ZrO_2 помещали в кварцевую кювету толщиной 1 мм . Исходные спектры для каждого интервала переданных импульсов корректировали с применением стандартной процедуры [15] с учетом рассеяния арматурой установки и кюветой, а также фона зала. Полученные двумерные изотропные спектры были азимутально усреднены и приведены к абсолютным значениям путем нормировки на сечение некогерентного рассеяния 1 мм воды H_2O с учетом эффективности детектора и насыпной плотности ρ_n для каждого из образцов. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Функция разрешения установки аппроксимировалась функцией Гаусса и рассчитывалась отдельно для каждого расстояния образец–детектор с использованием стандартной [16] процедуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах по малоугловому рассеянию нейтронов в материалах с фрактальной структурой наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса вида $I(q) \sim q^{-n}$ ($n \leq 4$). Для объемных или массовых

фракталов n совпадает с фрактальной размерностью D_v , причем $1 < D_v < 3$. Для рассеяния от трехмерных объектов с фрактальной поверхностью $3 < n = 6 - D_s < 4$, D_s – фрактальная размерность поверхности $2 < D_s < 3$.

Результаты измерений малоуглового рассеяния нейтронов образцами диоксида циркония, полученные при различных температурах отжига $T_{\text{отж}}$, представлены на рис. 1 в двойном логарифмическом масштабе с учетом фона некогерентного рассеяния нейтронов на атомах водорода. Из рис. 1 следует, что с повышением температуры происходит рост сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ практически во всем исследуемом диапазоне переданных импульсов, что связано с увеличением количества рассеивателей в облучаемом элементе объема. Важно отметить, что профиль зависимости сечения рассеяния от переданного импульса заметно меняется с ростом $T_{\text{отж}}$. Как будет показано далее, при температуре $T_{\text{отж}} = 100^{\circ}\text{C}$ кривая рассеяния описывается функцией, соответствующей рассеянию на объемном фрактале. Отличительной особенностью кривых рассеяния при температурах отжига $400 \leq T \leq 600^{\circ}\text{C}$ является наличие двух структурных уровней, соответствующих рассеянию на частицах, формирующих ядро (под ядром подразумевается кластер с постоянной плотностью, состоящий из наночастиц диоксида циркония, обладающих ближним порядком внутри этого кластера) и на неоднородностях, обладающих сильно развитой фрактальной поверхностью. При температуре отжига 900°C наблюдается рассеяние только на частицах, формирующих ядро.

Для анализа кривых рассеяния во всем исследуемом диапазоне переданных импульсов q использовалось экспоненциальное степенное приближение, позволяющее описывать картину рассеяния для двухуровневых систем (модель Бикейджа) [17]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=0} \left(G_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right) \left[\frac{(\text{erf}(q R_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q} \right]^{n_i} \right) + I_0, \quad (1)$$

где $q = \frac{\tilde{q}}{\left[\text{erf}\left(\frac{q R_g}{6^{0.5}}\right) \right]^3}$, или отдельными ее частями (в зависимости от кривой рассеяния).

Суммирование в (1) производится по числу структурных уровней. В наиболее общем случае, выражение (1) обуславливает наличие четырех свободных параметров для каждого структурного

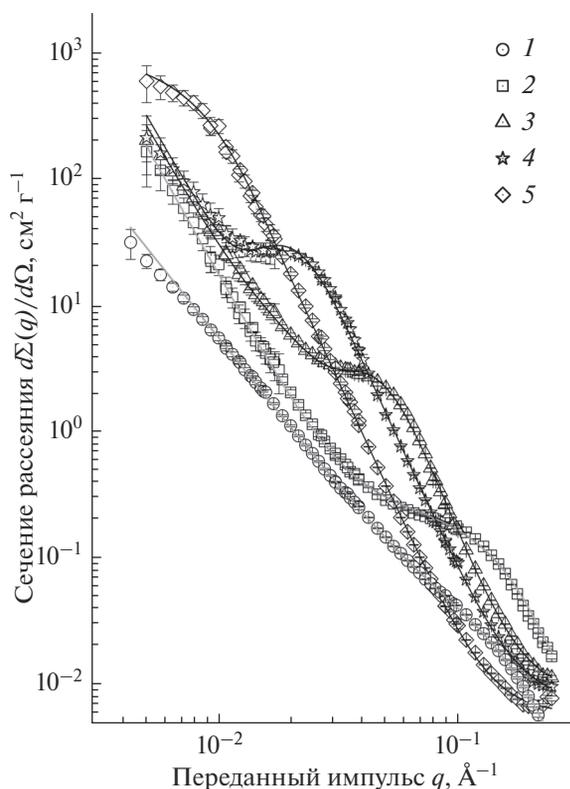


Рис. 1. Сечения рассеяния ксерогелей диоксида циркония в зависимости от величины переданного импульса при различных температурах отжига. Кривые под номерами 1–5 отвечают $T_{\text{отж}} = 100, 400, 500, 600, 900^\circ\text{C}$ соответственно. Сплошная линия – аппроксимационная кривая.

уровня, таких как: G_i – Гинье префактор, Rg_i – радиус гирации, B_i – степенной префактор и n_i – показатель степени, связанный с фрактальной размерностью как $n = D_v = 6 - D_s$, где $1 < D_v < 3$ и $2 < D_s < 3$. Параметр I_0 – фоновая константа, не зависящая от q .

В формуле (1) первый член отвечает за режим Гинье. Второй член описывает режим Порода, умноженный на экспоненту Гинье для обеспечения сшивки между структурными уровнями i . Здесь q является нормированным переданным импульсом, который обеспечивает сшивку между режимом Гинье и режимом Порода одного структурного уровня. Последний же член описывает фон рассеяния, независящий от переданного импульса.

Обычно степенная зависимость сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ наблюдается при больших переданных импульсах q , а выход в режим Гинье, из которого можно получить верхнюю оценку масштаба рассеивающих неоднородностей, – в области малых q . При температурах отжига 400, 500 и 600°C область Гинье на кривых рассеяния при

малых q отсутствует, это может означать, что рассеяние на неоднородностях с радиусом гирации Rg не может быть зарегистрировано в эксперименте с данным разрешением прибора (в случае фрактальных систем верхняя граница самоподобия), так как Rg превышает максимальный размер неоднородностей R_{max} , который можно зарегистрировать в данном эксперименте.

Аппроксимации кривой при 100°C проводилась по формуле (1) при $i = 1$, так как на рис. 1 виден только один структурный уровень (степенная и экспоненциальная зависимости сечения рассеяния). Кривые в диапазоне температур $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ аппроксимировались так же по формуле (1) при $i = 2$ (два структурных уровня), не включая первый член, так как из рис. 1 следует, что присутствуют три диапазона переданных импульсов, не включая режим Гинье для второго структурного уровня. Для кривой при температуре отжига 900°C использовалась формула (1) при $i = 1$, что соответствует режимам Гинье и Порода одного структурного уровня.

Из аппроксимации экспериментальных данных получены значения фрактальной размерности, точнее показателя степени n_i , связанного с фрактальной размерностью как $n = D_v = 6 - D_s$, где $1 < D_v < 3$ и $2 < D_s < 3$, агрегатов диоксида циркония n и самих частиц n_s , из которых составлены агрегаты, а также радиус гирации частиц Rg . Зависимость этих параметров от температуры отжига представлена в табл. 1 и на рис. 2 и рис. 3. На рис. 2 представлены значения показателя степени n для частиц второго структурного уровня ZrO_2 , найденные из наклона прямолинейного участка экспериментальных кривых (режим Порода) $d\Sigma(q)/d\Omega$, построенных в двойном логарифмическом масштабе (рис. 1). Оказалось, что показатель n равен 2.21 (что соответствует объемному фракталу) для образца, отожженного при $T = 100^\circ\text{C}$, а для остальных образцов значения показателя лежат в интервале от 3.19 до 3.48, что соответствует поверхностному фракталу (рис. 3, табл. 1).

Таким образом, наблюдается переход от объемного фрактала к поверхностному при увеличении температуры отжига от 100 до 400°C что, вообще говоря, не характерно для данного соединения [9–13]. Учитывая тот факт, что при температуре отжига 400°C начинается кристаллизация образцов [9–13], можно предположить, что при температурах отжига $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ частицы объединяются в плотные кластеры с ближним порядком (ядро) и кристаллизуются. При этом мы интерпретируем возникновение и рост “плеча” в рассеянии с последующим его смещением в область больших q (рис. 1), как объединение частиц в ядро и их последующий рост за счет кри-

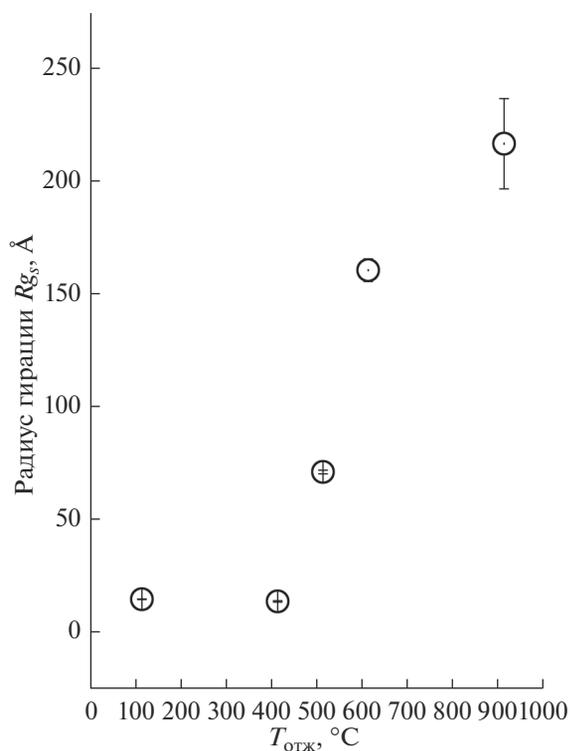


Рис. 2. Зависимость радиуса гирации частиц первого структурного уровня от температуры отжига.

сталлизации соответственно, а характерную для фрактала степенную зависимость при малых q , как фрактальную “шубу” на этом “ядре”. Изменение фрактальной размерности с температурой при $T > 400^\circ\text{C}$ может обуславливаться перекристаллизацией в образце из метастабильной тетрагональной фазы в стабильную моноклинную фазу [14]. Следует отметить, что рост температуры отжига сопровождается ростом размера частиц ядра Rg , представленного на рис. 3. При этом наблюдается рост степени в q -зависимости в области больших q от 4 до 4.6 (рис. 2, табл. 1), что означает, что происходит переход от гладкой поверхности к поверхности с неоднородностями, плотность которой меняется по степенному закону [18].

Таким образом, в частицах гидратированного диоксида циркония в зависимости от температуры отжига происходит структурный переход от объемного фрактала к поверхностному, который, вероятно, связан с уплотнением вещества в процессе отжига (в том числе за счет выпаривания из образца связанной воды) в той области частицы, которая имеет максимальную плотность. Нанокристаллы радиусом гирации Rg в единицы и десятки нанометров, агрегируя, образуют ядро и фрактальную структуру на поверхности ядра. При этом частицы с ростом температуры приобретают диффузную поверхность.

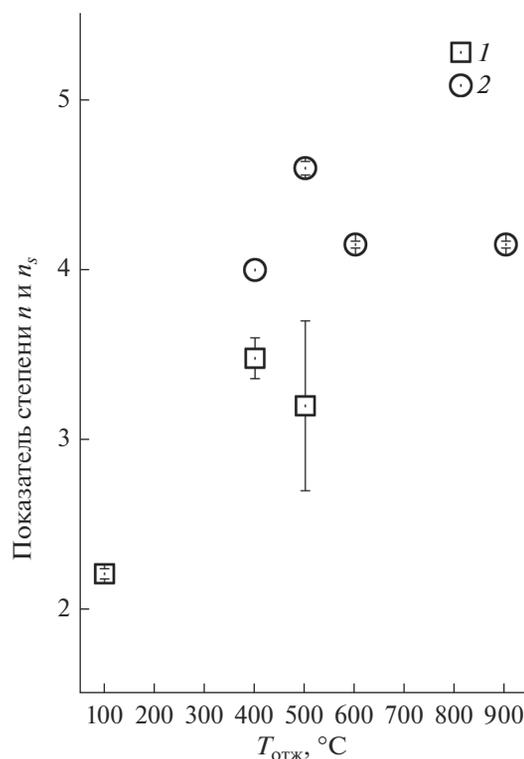


Рис. 3. Зависимость показателя степени в законе Породы n (1), который связан с фрактальной размерностью D второго структурного уровня, от температуры отжига. Зависимость показателя степени n_s первого структурного уровня — ядра (2) от температуры отжига.

На рис. 4 приведена предлагаемая модель формирования фрактальной структуры диоксида циркония. В результате, в диапазоне температур $400 \leq T \leq 600^\circ\text{C}$ можно наблюдать систему, состоящую из двух структурных уровней, где первый структурный уровень — это растущие частицы, образующие ядро, а вторым структурным уровнем является фрактал, сформировавшийся на ядре. При температуре 900°C из-за ограниченного диапазона измеряемых переданных импульсов на картине рассеяния наблюдается только один структурный уровень — частицы.

Таблица 1. Параметры аппроксимации данных

$T_{отж}, ^\circ\text{C}$	n	$Rg_s, \text{Å}$	n_s
100	2.21 ± 0.03	14.46 ± 0.13	—
400	3.48 ± 0.12	13.5 ± 0.3	4 ± 0
500	3.2 ± 0.5	70.8 ± 0.8	4.6 ± 0.04
600	—	160 ± 5	4.15 ± 0.02
900	—	216 ± 20	4.15 ± 0.02

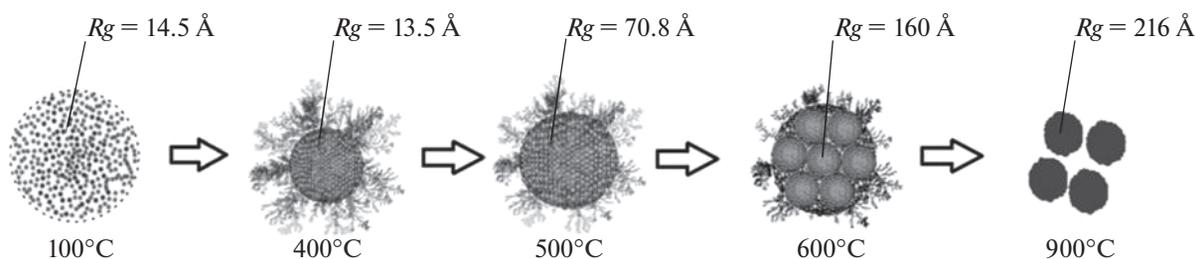


Рис. 4. Предлагаемая модель формирования частиц диоксида циркония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из всего вышесказанного, можно предложить модель формирования частиц с фрактальной структурой. Образцы гидратированного диоксида циркония, подвергнутые термической обработке при относительно малых температурах (100°C), состоят из аморфных частиц, образующих объемный фрактал. Поскольку диапазон наблюдения ограничен диапазоном переданных импульсов установки, на картине рассеяния наблюдаются частицы с верхней границей самоподобия фрактала более 500 Å и нижней границей самоподобия около 14 Å. Следует отметить, что в работах [9–11], абсолютное большинство синтезированных золь-гель методом образцов имело структуру поверхностного фрактала, из чего можно сделать предположение, что структура объемного фрактала является метастабильной для данного соединения. При повышении температуры отжига до 400°C начинается процесс кристаллизации, и частицы с радиусом гирации 14 Å, формировавшие объемный фрактал кристаллизуются и из-за ограниченности числа первоначальных частиц. Часть из них объединяются в плотное “ядро” с ближним порядком, а другая часть формирует фрактал с нижней границей самоподобия: размером частиц и верхней границей более 500 Å. Именно такую систему: “ядро + + фрактал” мы и назовем поверхностным фракталом. Формирование плотного ядра внутри фрактальной структуры приводит к тому, что фрактал становится поверхностным, что и наблюдается в эксперименте. При этом размер самого ядра остается неизвестным, однако, исходя из того факта, что на картине рассеяния верхней границы самоподобия поверхностного фрактала не наблюдается, можно заключить, что размер его более 500 Å. При дальнейшем повышении температуры до 600°C частицы укрупняются до 160 Å из-за продолжающейся кристаллизации и приобретают диффузную поверхность. При температуре отжига 900°C наблюдаются только частицы с диффузной поверхностью и размером 220 Å.

Таким образом, предложена модель эволюции частиц с фрактальной структурой: формирование

плотного ядра внутри объемно-фрактальной структуры, при этом частицы, образывавшие объемный фрактал с появлением ядра трансформируются в поверхностный фрактал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beurroies I., Duffours L., Delord P. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 38. P. 241.*
2. *Xie H., Wang J., Qan P. // Phys. Lett. 1996. P. 218.*
3. *Emmerling A., Lenhard W., Fricke J. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997. V. 8. P. 837.*
4. *Huang W.L., Cui S.H., Liang K.M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2002. V. 63. P. 645.*
5. *Huang W.L., Cui S.H., Liang K.M. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2001. V. 62. P. 1205.*
6. *Huang W.L., Liang K.M., Cui S.H. et al. // Mater. Lett. 2000. V. 46. P. 136.*
7. *Sen D., Parta A.K., Mazumder S. et al. // J. Alloys Comp. 2002. V. 340. P. 236.*
8. *Glass H.J., de With G. // Mater. Charact. 2001. V. 47. P. 27.*
9. *Ivanov V.K., Kopitsa G.P., Baranchikov A.Ye. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 14. P. 2091.*
10. *Ivanov V.K., Kopitsa G.P., Baranchikov A.Ye. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 2. P. 155.*
11. *Ivanov V.K., Kopitsa G.P., Baranchikov A.Ye. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2014. V. 75. P. 296.*
12. *Копица Г.П., Иванов В.К., Григорьев С.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. С. 132.*
13. *Иванов В.К., Копица Г.П., Григорьев С.В. и др. // ФТТ. Т. 52. С. 898.*
14. *Стенина И.А., Воронаева Е.Ю., Бруева Т.Р. и др. // Журн. неорг. хим. 2008. Т. 53. № 6. С. 912.*
15. *Wignall G.D., Bates F.S. // J. Appl. Cryst. 1987. V. 20. P. 28.*
16. *Schmatz W., Springer T., Schelten J. et al. // J. Appl. Cryst. 1974. V. 7. P. 96.*
17. *Beaucage G. // Polymer Science: A Comprehensive Reference / Eds. Matyjaszewski K., Möller M. Amsterdam: Elsevier BV. 2012. V. 2. P. 399*
18. *Paul W., Schmidt S., Avnir D. et al. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 1474.*

The Model of Fractal Particles of Hydrated Zirconium Dioxide Based on Small-Angle Neutron Scattering Data

L. A. Azarova, G. P. Kopitsa, E. G. Iashina, V. M. Garamus, S. V. Grigoriev

Parameters of the mesostructure of hydrated zirconium dioxide and their evolution at different stages of the heat treatment are determined using small-angle neutron scattering. It is shown that zirconia particles could form a mass fractal structure with fractal dimension $D_v = 2.21$ at small annealing temperatures $T = 100^\circ\text{C}$. The annealing of the sample at temperatures equal to or higher than 400°C leads to the formation of a “surface fractal” structure with the surface dimension $D_s = 2.52$. The concept of a surface fractal implies the existence of a dense nonfractal core—a cluster of zirconium dioxide nanoparticles with a constant density, and a shell with a fractal structure. A model for the evolution of the zirconium dioxide fractal structure with an increasing annealing temperature is proposed, which implies the formation of a surface fractal as a system consisting of a fractal shell on a dense core.

Keywords: fractal structure, small-angle neutron scattering, zirconium dioxide, surface fractal, mass fractal.