

УДК 661.862-83

Т.М. Ульянова, Н.П. Крутько, Л.В. Титова, Е.С. Паэмурд,
С.В. Медиченко, О.Ю. Калмычкова

НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОРОШКИ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
ул. Сурганова, 9, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: ulya@igic.bas-net.by

Исследован процесс получения наноструктурных волокнистых порошков тугоплавких оксидов алюминия и циркония. Установлен механизм формирования структуры волокнистых оксидов, обладающих сложной архитектурой, включающей наночастицы оксидов металлов, нанопоры и микрокапилляры. На основании выполненного расчета размеров кристаллитов оксидов металлов установлено, что кристаллографические трансформации оксидов вызывают диспергирование вещества. Структурные превращения волокнистых оксидов сопровождаются изменением характера пористости и размера пор. Установлена корреляция между структурой, размером частиц и физико-химическими свойствами порошков. Полученные закономерности позволяют предсказывать свойства и регулировать технологию синтеза наноструктурных волокнистых оксидных материалов, которые могут использоваться для получения плотной керамики с применением техники высоких давлений.

Введение

Наноразмерные порошки и наноструктурные материалы обладают особыми свойствами, в настоящее время их начинают активно осваивать в новой технике. Нанокристаллические порошки могут использоваться в комбинации с керамическими, полимерными, металлическими матрицами при получении новых композиционных материалов, а также для создания плотных материалов с применением техники высоких давлений.

Для синтеза нанопорошков чаще всего используют методы осаждения гидроксидов металлов или гидролиза металлоорганических соединений с последующей термообработкой полученных осадков [1], а также плазменные методы испарения и распыления вещества [2]. В первом случае получается полидисперсное вещество, во втором – приходится использовать редкие дорогостоящие реактивы. Применение плазменных источников также не позволяет достигнуть монодисперсности порошков.

Синтез наноматериалов возможен способом, основанным на явлении биомиметрии или шаблонов, когда архитектура неорганического вещества, состоящего из наноразмерных частиц, повторяет сложную макроструктуру природного, синтетического или биологического объекта.

Целью нашей работы было исследовать процесс и механизм формирования нанозерен тугоплавких оксидов (алюминия, магния, иттрия, циркония и др.) в волокнистых и порошковых материалах, изучить изменения размеров кристаллитов и установить корреляцию между наноструктурой и физико-химическими свойствами оксидов металлов.

На первом этапе исследования в качестве изучаемых объектов были выбраны тугоплавкие оксиды алюминия и циркония, тетрагональная структура последнего была частично стабилизирована оксидом иттрия. Эти соединения широко используются в различных областях техники. Оксид алюминия применяют в электротехнике, медицине, в качестве сорбента, носителя катализаторов, из него изготавливают огнеупорную оснастку, теплоизоляцию. Диоксид циркония с редкоземельными добавками используют в качестве огнеупоров [3], твердых электролитов [4], теплоизолирующего покрытия лопаток турбин [5], а также как компонент в современных стоматологических материалах [6]. В связи с вышесказанным применение техники высоких давлений для формования изделия из высокодисперсных порошков открывает перспективу получения высокоплотной керамики и материалов с новыми свойствами.

Экспериментальная часть

Волокнистые оксиды алюминия и циркония изготавливали путем введения в исходную гидратцеллюлозную матрицу водных растворов хлоридов металлов с их последующей термообработкой [6]. Порошки получали измельчением оксидных волокон и просеиванием через калиброванные сита. Процесс образования наноразмерных частиц оксидов в волокнах при нагревании изучали с помощью дифференциального термического анализа, используя термограф Paulic-Paulic-Erdei. Структуру порошков исследовали с помощью рентгеновских методов, ИК-спектроскопии и электронной микроскопии. Удельную поверхность и адсорбционную способность оксидов оценивали по поглощению азота и паров бензола методом БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера). Рентгеноструктурный анализ выполняли с помощью дифрактометра ДРОН-3 (излучение $\text{Cu } K_{\alpha}$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) с никелевым фильтром. Средний размер частиц оксидов металлов рассчитывали из данных удельной поверхности порошков по физическому уширению рефлексов, обусловленному размерным фактором [8], а также с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Обсуждение результатов

Результаты термического и рентгеноструктурного исследований гидратцеллюлозных образцов, пропитанных раствором соли алюминия, показали, что процесс формирования нанокристаллической структуры оксида алюми-

ния в волокнах имеет ряд особенностей. Образование наночастиц оксида происходило в процессе нагревания соледержащих материалов при температуре 400–450°C, причем образующийся оксид алюминия был рентгеноаморфен. На ИК-спектрах зафиксированы колебания, характерные для аморфной структуры оксида алюминия, а при температуре 700°C появлялись полосы поглощения, которые были отнесены к γ - Al_2O_3 . Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что формирование кристаллического оксида алюминия начиналось при температурах 700–750°C в кубической структуре с параметром кристаллической решетки 7.93 Å. С повышением температуры нагревания до 800°C на дифрактограммах появлялись дополнительные рефлексы θ -фазы, а при 1100°C происходило превращение γ и θ -фаз в α -корунд. После отжига образцов при 1200°C параметры кристаллической решетки Al_2O_3 тригональной структуры a , b и c равнялись соответственно 4.75; 4.75; 12.98 Å.

Результаты измерений размеров кристаллитов оксида алюминия, выполненные методом определения физического уширения рефлексов, показали, что в диапазоне температур 700–1500°C они изменялись немонотонно. Размер наночастиц γ -фазы с увеличением температуры от 700 до 900°C возрастал от 5–6 до 15–16 nm, затем в области фазового перехода в θ -модификацию величина кристаллитов вновь уменьшалась до 7–8 nm. Аналогичное явление наблюдалось при переходе θ -фазы в α -корунд, размеры частиц которого после термообработки при 1100°C находились в пределах 50–55 nm и резко увеличивались при температуре выше 1400°C, что обусловлено процессами рекристаллизации оксида алюминия (рис. 1).

При термообработке гидратцеллюлозного материала, пропитанного солью циркония, выделялись газообразные и легколетучие продукты, в результате в волокнах формировались поры и каналы. Нагрев образцов до 100–200°C не изменял характера дифрактограмм, продукты оставались рентгеноаморфными. После изотермического нагревания образцов при 350°C на рентгенограммах

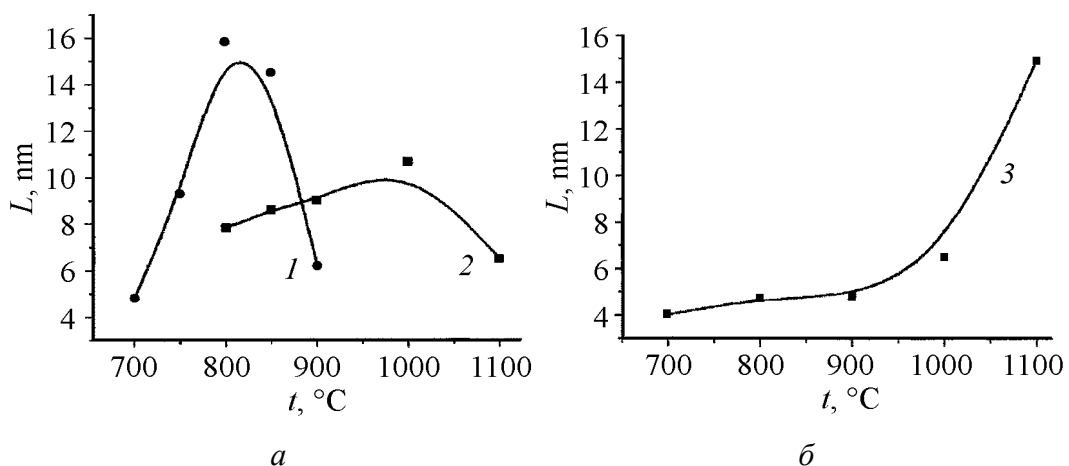


Рис. 1. Изменение размеров кристаллитов L фаз оксида алюминия γ (1), θ (2), α (3), рассчитанных по методу физического уширения рефлексов, в зависимости от температуры термообработки образцов

появлялись рефлексы тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 . В интервале температур 400–450°C образовывался диоксид циркония тетрагональной модификации. С повышением температуры до 600°C тетрагональная модификация частично переходила в моноклинную, которая сохранялась до 1100°C. Введение на стадии пропитки добавки соли иттрия способствовало частичной стабилизации тетрагональной структуры диоксида циркония, в результате соотношение фаз в твердом продукте составляло Т : М = 80 : 20 wt%.

Согласно данным рентгеноструктурного исследования параметры кристаллических решеток моноклинной и тетрагональной фаз частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ) с повышением температуры отжига изменялись немонотонно. В области температур 300–600°C параметры решетки тетрагональной фазы ZrO_2 $a = 5.085 \text{ \AA}$ и $c = 5.177 \text{ \AA}$. При температуре выше 800°C наблюдалось увеличение параметра a до 5.098 \AA и уменьшение величины c до 5.135 \AA , что говорит о совершенствовании кристаллов тетрагональной фазы. Как и в случае оксида алюминия, плавный рост размеров кристаллитов диоксида циркония при нагревании нарушался в области структурных превращений, которые сопровождалась разрушением наночастиц исходной фазы и образованием новой с меньшими размерами частиц. Рентгеновские данные подтверждаются электронно-микроскопическими исследованиями. При использовании сканирующего электронного микроскопа на микрофотографиях образцов материалов после их термообработки при 1200–1600°C хорошо видны частицы диоксида циркония. Размеры кристаллитов составляли 80–120 nm (рис. 2). Следует отметить хорошую сходимость результатов определения величин наночастиц, полученных различными методами.

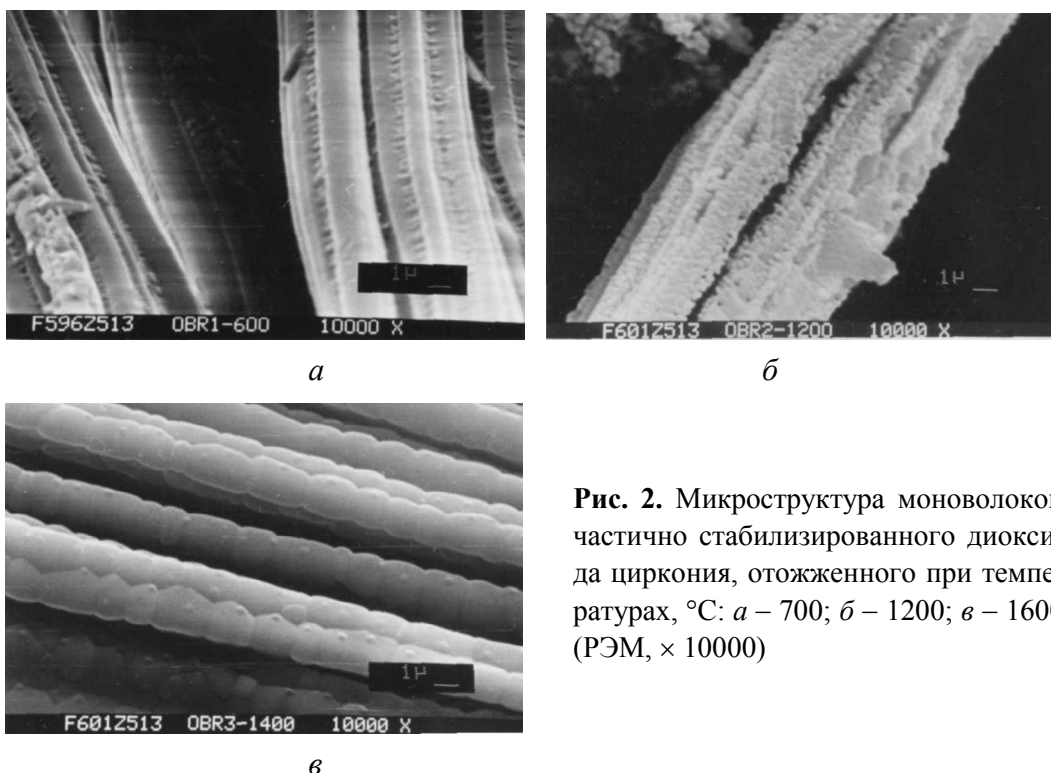


Рис. 2. Микроструктура моноволокон частично стабилизированного диоксида циркония, отожженного при температурах, °С: *a* – 700; *б* – 1200; *в* – 1600 (РЭМ, × 10000)

Таблица

Физико-химические свойства порошков оксидов алюминия и циркония

Показатели	Оксид алюминия			Диоксид циркония + + 3 mol% оксида иттрия	
	750	900	1100	450	900
Температура обработки, °С	750	900	1100	450	900
Фазовый состав, %	γ	θ	α	90 тетраг. + + 10 монокл.	80 тетраг. + + 20 монокл.
Насыпная плотность, g/cm ³	0.42	0.48	0.54	0.47	0.49
Пикнометрическая плотность, g/cm ³	2.94	3.23	3.75	5.6	5.9
Удельная поверхность, m ² /g	119	97	28	76	48
Средний размер кристаллитов, nm	5–6	7–9	45–50	4.5 – тетраг., 15 – монокл.	8.5 – тетраг., 21 – монокл.

С ростом кристаллитов изменялись физико-химические свойства материалов. Порошки оксида алюминия, отожженные при 600°C, обладали большим количеством мезопор 65–70% (радиусом 1.5–10 nm) и микропор 10–15% (радиусом менее 1.5 nm), высокой удельной поверхностью (более 150 m²/g) и реакционной активностью. Повышение температуры отжига порошков приводило к исчезновению микро- и мезопор, преобладающими в материале становились замкнутые и открытые макропоры. В результате удельная поверхность порошка уменьшалась в 8–10 раз.

Физико-химические свойства порошков ЧСЦ в значительной степени определялись их структурой. Изучение свойств порошков ZrO₂ показало, что образцы, отожженные при температурах 400–600°C, обладали мезопористой структурой (радиусом 2–2.5 nm), высокими значениями удельной поверхности (70–90 m²/g), средним размером кристаллитов (6–7 nm) и высокой сорбционной способностью. С ростом температуры термообработки до 1100°C величина удельной поверхности порошка снижалась, средний радиус пор увеличивался до 100–200 nm, а размер частиц возрастал до 65–70 nm. Свойства порошков оксидов алюминия и циркония приведены в таблице.

Выводы

Проведенное исследование позволило установить механизм формирования наноструктурных волокон и порошков оксидов, обладающих сложной архитектурой, включающей наночастицы оксидов металлов, нанопоры и микрокапилляры.

Предлагаемый метод позволяет синтезировать наноструктурные волокна и порошки тугоплавких оксидов с заданным составом, регулируемой структурой и свойствами. Порошки могут использоваться для получения высокоплотной керамики с применением техники высоких давлений.

1. *Е.П. Туревская, М.И. Яновская, Н.Я. Турова*, Неорганические материалы **36**, 330 (2000).
2. *А.В. Галахов, Е.В. Цибайло*, Огнеупоры и техническая керамика № 6, 5 (1997).
3. *И.В. Страхов, С.И. Гершкович, Е.А. Павлова*, Журнал прикладной химии **69**, 2071 (1996).
4. *А.Ф. Ильющенко, И.С. Ивашко, В.А. Оковитый, С.В. Соболевский*, Теплозащитные покрытия на основе ZrO_2 , Ведомственное научное издание НИИ ПМ с ОП, Минск (1998).
5. *Т.Е. Konstantinova, I.A. Danilenko, N.P. Pilipenko, G.K. Volkova*, The Eighth International Symposium of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-8), Paris, France, April 27–May 2, 2003.
6. *У.С. Лукин, С.В. Тарасова, Н.А. Попова, Н.А. Макаров*, Стекло и керамика № 1, 29 (2003).
7. *Т.М. Ульянова, Н.П. Крутько, П.А. Витязь, Л.В. Титова, С.В. Медиченко*, Доклады НАНБ **48**, № 2, 103 (2004).
8. *Я.С. Уманский*, Рентгенография металлов и полупроводников, Металлургия, Москва (1969).

Т.М. Ulyanova, N.P. Krut'ko, L.V. Titova, E.S. Paemurd, S.V. Medichenko, O.Yu. Kalmychikova

NANOSTRUCTURED REFRACTORY OXIDE POWDERS FOR CERAMICS PRODUCTION

Processes for fabricating the nanostructured fibrous powders from alumina and zirconia are studied. The mechanism of formation of the structure of fibrous oxides with a complex architecture involving metal oxide nanoparticles, nanopores and microcapillaries was established. Relying on the calculations of metal oxide crystallite sizes it was found that crystallographic transformations of oxides cause them to disperse. Structural transformations in fibrous oxides are accompanied by changes in the character of porosity and pore sizes. The correlation between structure of substances, particle sizes and physical-chemical properties of powders was found. The obtained regularities allow one to predict the properties and to control the production technology of nanostructured fibrous oxide materials. These powders may be used for fabricating the dense ceramics by high-pressure techniques.

Fig. 1. Changes of crystallite sizes L of alumina phases γ (1), θ (2), α (3) versus the calcination temperature

Fig. 2. SEM micrographs of partially stabilized zirconia fibers upon heat treatment at temperatures, °C: *a* – 700; *b* – 1200; *c* – 1600 ($\times 10000$)