

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОПОРОШКОВ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ИЗ СУСПЕНЗИЙ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ

И.С. Нечкасов, А.Э. Илела

Научный руководитель: доцент, к. х. н. Г.В. Лямина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: vip.nis@mail.ru

Нанопорошки, получаемые в растворах, как правило, имеют высокую степень агрегации и широкий диапазон размеров. Устраняют этот недостаток двумя способами, либо вводят стабилизатор в раствор на стадии синтеза, либо используют специальное оборудование, позволяющее быстро извлекать частицы из раствора. В нашей работе мы применяем оба этих подхода.

Цель работы – оценить влияние лимонной кислоты на фазовый состав и кинетику спекания композиционного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, получаемого из суспензии методом распылительной сушки Nano Spray Dryer B-90.

В работе использовали суспензию на основе нитрата алюминия и оксихлорида циркония с добавлением лимонной кислоты: $[\text{Al}^{3+}] : [\text{Zr}^{2+}] : [\text{H}_3\text{Cit}] = 0,5 : 0,5 : 0,25$. Часть полученного продукта фильтровали и сушили при комнатной температуре, часть – выпаривали при температуре 200 °С в сушильном шкафу и выделяли из суспензии методом распылительной сушки (Nano Spray Dryer B-90) [1]. Полученные порошки отжигали при температуре 500 и 1000 °С в атмосферной печи (LAC VP20/17). Фазовый состав порошков исследовали с использованием дифрактометра (Shimadzu Maxima-X XRD-7000). Для анализа морфологии исследуемых порошков применяли метод сканирующей электронной микроскопии (JSM 7500F). Изучение кинетики спекания проводили при помощи дилатометра (NETZSCH DIL 402 E/7/G-РyC).

Таблица 1. Фазовый состав порошков

Метод	T, °С	Фазовый состав
Фильтрация	500	m-ZrO ₂ – 8,3% t-ZrO ₂ – 91,7%
	1000	m-ZrO ₂ – 48,6% t-ZrO ₂ – 3,3% γ-Al ₂ O ₃ – 48,1%
Nano Spray	500	t-ZrO ₂ – 54,8% c-ZrO ₂ – 45,2%
	1000	m-ZrO ₂ – 55,6% t-ZrO ₂ – 11,9% γ-Al ₂ O ₃ – 32,5%

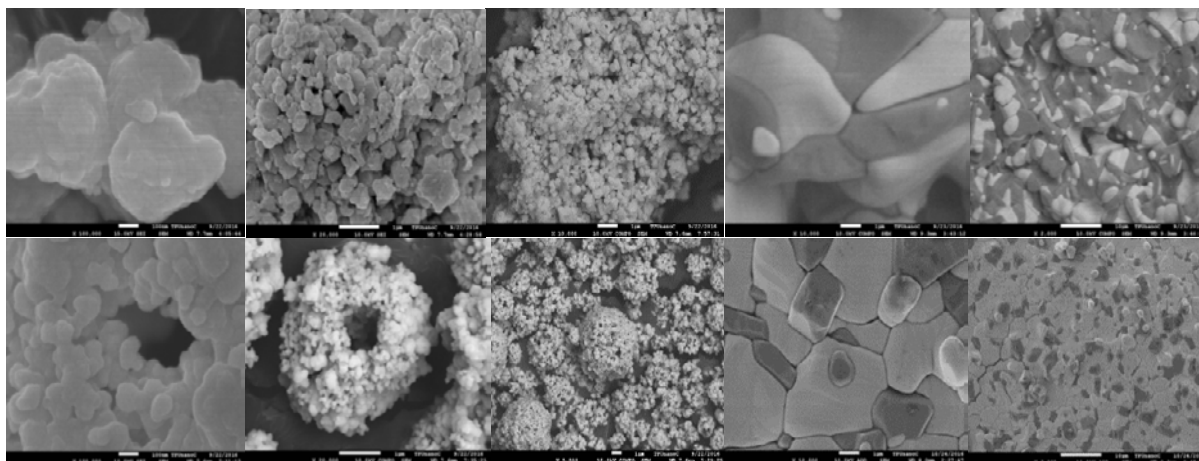


Рис. 1. СЭМ изображения порошков и компактов, полученных методом фильтрации (а, б, в, г, д) и методом распылительной сушки (е, ж, з, и, к). Отжиг 1000 °С

В таблице 1 представлен фазовый состав порошков. Видно, что использование распылительной сушки обеспечивает большее содержание тетрагональной и кубической модификации в порошке после отжига при 500 °С. Оксид алюминия находится в аморфном состоянии, так как сигналов его фаз не обнаружено. После отжига 1000 °С тетрагональная фаза оксида циркония переходит в моноклинную и появляются сигналы γ-фазы оксида алюминия при использовании обоих способов выделения частиц. При использовании Nano Spray большая часть

оксида алюминия находится в аморфном состоянии по сравнению с порошками, выделенными фильтрацией. Содержание тетрагональной фазы и в этом случае выше.

На рисунке 1 (а–в, е–з) представлены СЭМ – изображения порошков после отжига 1000 °С при различном увеличении. Видно, что порошки, полученные фильтрацией, имеют более агрегированную структуру, в отличие от порошка, полученного с использованием установки наноспрей, который имеет рыхлую структуру и представлен сферическими частицами. Наличие лимонной кислоты приводит к тому, что все порошки состоят из мелких кристаллитов, которые сцеплены друг с другом менее прочно, чем частицы, получаемые без стабилизатора, как в работе [2], что более удобно для получения керамики технологиями компактирования.

В таблице 2 представлены температура начала спекания компактов, полученных прессованием, степень их усадки и КЛТР образцов спеченных в dilatометре в атмосфере аргона. Добавление лимонной кислоты позволяет снизить температуру начала спекания. Для порошков, отожженных при температуре 500 °С температура спекания закономерно ниже, так как эти образцы содержат остатки лимонной кислоты. Видно, что способ извлечения порошков, отожженных при 1000 °С, незначительно сказывается на температуре начала спекания, степени усадки и значениях КЛТР. Выделяющийся по всем значениям образец, полученный методом распылительной сушки и отожженный при 500 °С имеет более рыхлую начальную структуру, при этом кристаллиты связаны в частице сильнее за счет сцепления в сферические агрегаты. Соответственно, лимонная кислота испаряется из компакта медленнее, способствуя образованию более пористой структуры и, как следствие, наблюдается более высокое значение КЛТР, более высокая степень усадки и самая низкая температура начала спекания.

Таблица 2. Некоторые характеристики компактов, полученных из порошков

Метод	Начало спекания, °С	Степень усадки, %	КЛТР · 10 ⁻⁶ , 1/К (280-780 °С)
Фильтрация 500 °С	528	22	41,7973
Фильтрация 1000 °С	922,6	14	42,9639
Nano Spray 500 °С	302,2	38	56,1004
Nano Spray 1000 °С	929,4	12	42,7277

Преимущества использования распылительной сушки хорошо видны на изображениях микроструктуры компактов (рис. 1, г, д, и, к). Зерна в компактах после спекания в образцах, полученных из порошков, синтезированных методом распылительной сушки значительно меньше.

В результате работы была разработана методика получения композиционных порошков Al₂O₃-ZrO₂ с лимонной кислотой методом распылительной сушки. Предложенный подход обеспечивает получение частиц с более деагломерированными кристаллитами, соответственно, имеет перспективы в технологиях компактирования. Полученные порошки при введении стабилизатора, например, оксида иттрия, могут быть использованы при создании керамических изделий медицинского назначения.

Список литературы

1. Лямина Г.В., Илеа А.Э., Качаев А.А. и др. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013 – Т. 33, № 2. – С. 120–125.
2. Lyamina G., Ilea A., Khasanov O. et al. Synthesis of Al₂O₃-ZrO₂ powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique // AIP Conference Proceedings. – 2016. – 1772, 020011 ; doi: 10.1063/1.4964533