

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА  
НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ ИТТРИЯ И ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ  
НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ**

Е.С. Алюков, И.Ю. Новоселов

Научный руководитель: ассистент каф. ТФ ФТИ, И.Ю. Новоселов  
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [john.judo@mail.ru](mailto:john.judo@mail.ru)

**COMPARATIVE ANALYSIS OF PLASMACHEMICAL SYNTHESIS OF YTTRIA AND ZIRCONIA  
NANOSIZED POWDERS FROM WATER NITRIC SOLUTIONS AND WATER-ORGANIC NITRIC  
SOLUTIONS**

E. S. Alyukov, I. Yu. Novoselov

Scientific Supervisor: lecturer Ivan Yu. Novoselov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: [john.judo@mail.ru](mailto:john.judo@mail.ru)

***Abstract.** Article represents results on plasmachemical synthesis of yttria and zirconia nanosized powders from water-organic nitric solutions. Obtained data is compared with data on such process from water nitric solutions. It is shown that powders obtained from water-organic nitric solutions and water nitric solutions have basically similar parameters (particle size, specific surface area, size of coherent scattering region). The major difference is a phase composition. It is proved that addition of organic component (alcohols, ketones) highly increases yield of a powder and decreases specific energy consumption what makes the process energy efficient. All results were confirmed experimentally.*

**Введение.** Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются технологии на основе наноразмерных порошков, что обусловлено стремлением к миниатюризации изделий, уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии и т.д.

Оксиды иттрия ( $Y_2O_3$ ) и циркония ( $ZrO_2$ ) широко применяются в различных отраслях промышленности. Например, высокотемпературная керамика из оксида иттрия используется в агрессивных средах (поршни двигателей, детали турбин) благодаря своей химической стойкости. Прозрачная керамика на основе  $Y_2O_3$  обладает высоким светопропусканием, высокой температурой плавления, термостойкостью, высокими механическими и электрофизическими свойствами.  $ZrO_2$  используется для производства высокоогнеупорных изделий, жаростойких эмалей, тугоплавких стекол, различных видов керамики, пигментов и пр.

Наиболее распространенными технологиями получения таких наноразмерных оксидов являются лазерная сублимация, химическое осаждение из растворов, гидротермальный метод и золь-гель технология. Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки, при этом выбор технологии определяется назначением получаемого порошка, состоянием его микроструктуры, производительностью метода, сложностью и стоимостью используемого оборудования. К недостаткам

применяемых методов получения наноразмерных порошков следует отнести: многостадийность, продолжительность процессов, низкую производительность, необходимость использования большого количества химических реагентов, неоднородное распределение фаз в порошках, высокую себестоимость.

На основании этого, для получения наноразмерных металл-оксидных порошков перспективным является применение низкотемпературной плазмы. К преимуществам технологии плазмохимического синтеза таких порошков из водных нитратных растворов (ВНР) следует отнести: одностадийность, высокую скорость процесса, гомогенное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, компактность технологического оборудования. Однако плазменная обработка только ВНР из-за высоких энергозатрат (до 4,0 кВт·ч/кг) [1] не находит широкого применения, а существенно снизить энергозатраты и повысить производительность возможно путем введения органического компонента в состав исходных ВНР.

**Расчетно-теоретическая часть.** На первом этапе был произведен расчет оптимальных составов водно-органических нитратных растворов (ВОНР) на основе ацетона и ВНР иттрия  $Y(NO_3)_3$ , а также ацетона и ВНР циркониила  $ZrO(NO_3)_2$ . Для этого были определены значения нижней теплотворной способности при различной массовой доле ацетона в ВОНР. Учитывая, что жидкими горючими композициями считают композиции с нижней теплотворной способностью свыше 8,4 МДж/кг [2], в качестве оптимальных приняты следующие составы ВОНР-1 (на основе  $Y(NO_3)_3$ ) и ВОНР-2 (на основе  $ZrO(NO_3)_2$ ):

- состав ВОНР-1: [31 % масс.  $C_3H_6O$  : 35 % масс.  $H_2O$  : 34 % масс.  $Y(NO_3)_3$ ];
- состав ВОНР-2: [32 % масс.  $C_3H_6O$  : 43 % масс.  $H_2O$  : 25 % масс.  $ZrO(NO_3)_2$ ].

На втором этапе для определения оптимальных режимов исследуемого процесса определялось влияние массовой доли воздушного плазменного теплоносителя на адиабатическую температуру горения ВОНР. Считается, что полное сгорание таких растворов в камерах с небольшими потерями тепла в окружающую среду наблюдается у композиций, имеющих адиабатическую температуру горения не менее 1200 °С [1], важно, что данная температура исключает образование в конденсированной фазе углерода (сажи), обеспечивая чистоту порошков. В качестве оптимальных приняты следующие соотношения воздушный плазменный теплоноситель–ВОНР:

- 69 % масс. воздух : 31 % масс. ВОНР-1;
- 72 % масс. воздух : 28 % масс. ВОНР-2.

Были проведены расчеты составов газообразных и конденсированных продуктов плазмохимического синтеза порошков оксидов иттрия и циркониила из ВОНР-1 и ВОНР-2 соответственно, для расчётов использовалась программа «TERRA». Расчёты проведены для атмосферного давления (0,1 МПа), широкого диапазона рабочих температур 300–4000 К и различных массовых долей воздушного плазменного теплоносителя 10–90 %. Основными газообразными продуктами процесса синтеза являются  $N_2$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$ , в конденсированной фазе образуется только  $Y_2O_3$  (либо  $ZrO_2$ ).

**Экспериментальная часть.** Исследования проводились с использованием плазменного стенда «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01». Для плазменной обработки подготавливались ВОНР-1 и ВОНР-2 согласно определенным для них оптимальным составам, при этом концентрация солей  $Y(NO_3)_3$  и  $ZrO(NO_3)_2$  составляла 97 г/100 мл воды и 57 г/100 мл воды

соответственно. Подготовленные растворы поочередно обрабатывались в плазме высокочастотного факельного разряда. В процессе плазменной обработки, после испарения жидкости раствора и кристаллизации соли, в результате термолитиза образовывались оксиды иттрия и циркония, которые подвергались закалке в центробежно-барботажных аппаратах. Полученные оксидные порошки отправлялись на анализ.

**Анализ порошков оксидов иттрия и циркония.** Для исследования основных параметров полученных порошков проводились сканирующая электронная микроскопия, БЭТ анализ, рентгенофазовый анализ. Полученные результаты сравнивались с данными [3] по параметрам порошков оксидов иттрия и циркония, полученными плазмохимическим синтезом из ВНР (т.е. без добавления органического компонента). Сравнительный анализ представлен в таблице 1.

Таблица 1

*Результаты сравнительного анализа процессов плазмохимического синтеза наноразмерных порошков оксидов иттрия и циркония из ВОНР и ВНР*

Параметр	Плазмохимический синтез из ВОНР		Плазмохимический синтез из ВНР	
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Размер ОКР, нм	41	66	40	68
Фазовый состав	куб.	тетр., куб.	куб.	монокл.
Площадь удельной поверхности, м <sup>2</sup> /г	30	13	27	17
Производительность по порошку, кг/ч	до 85	до 50	до 20	до 20
Удельные энергозатраты, кВт·ч/кг	0,5	0,8	до 4	до 4
Закалка	есть	есть	нет	нет

Из анализа представленных данных следует, что порошки, полученные плазмохимическим синтезом из растворов ВОНР-1 и ВОНР-2 сравнимы по ряду параметров (размер ОКР, площадь удельной поверхности) с порошками, полученными плазмохимическим синтезом из растворов ВНР. Однако порошки диоксида циркония, полученные плазмохимическим синтезом из раствора ВОНР-2, находятся в тетрагональной и кубической фазах, а полученные из ВНР – в моноклинной, что объясняется применением закалки в первом случае. При этом включение органической компоненты в состав растворов ВНР приводит к увеличению производительности по порошкам в 2,5–4 раза и снижению энергозатрат на получение 1 кг наноразмерных порошков в 5–8 раз.

**Заключение.** Учитывая полученные результаты, можно утверждать, что плазмохимический синтез оксидов иттрия и циркония является энергоэффективным способом получения наноразмерных порошков, который может быть использован для получения оксидных наноразмерных порошков других металлов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Новоселов И.Ю., Подгорная (Шахматова) О.Д., Шлотгауэр Е.Э., Каренгин А.Г., Кокарев Г.Г. Плазменная утилизация и магнитная сепарация модельных отходов переработки отработавшего ядерного топлива // Известия вузов. Физика. – 2014 – Т. 57 – № 2/2. – С. 26–30.
- Бернадинер М.Н., Шурыгин А.П. Огневая переработка и обезвреживание промышленных отходов. – М.: Химия, 1990. – 304 с.
- Обходская Е.В. Исследование процессов плазмохимического получения дисперсных оксидов церия и иттрия: Диссертация на соискание ученой степени к. т. н. – Томск, 2013. – 120 с.