

2. М.С. Болдин, Н.В. Сахаров, С.В. Шотин и др. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания, для трибологических применений. // Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2012. - № 6 (1). – С. 32-37.
3. L. Zych, R. Lach, K. Haberko, P. Rutkowski, B. Trybalska, J. Piekarczyk. The effect of nanometric zirconia particle additives on microstructure and mechanical properties of dense alumina. // Processing and Application of Ceramics. – 2009. - 3 [3]. - P. 131–135.
4. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Машиностроительная керамика. – СПб: Изд-во СПбТУ, 1997. – 726 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПРОНИЦАЕМЫМИ ТОНКИМИ ПОРАМИ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ДОБАВКИ

К.С. КАМЫШНАЯ¹, Т.А. ХАБАС¹

¹ Томский политехнический университет

E-mail: ksenia@tpu.ru

DEVELOPING OF POROUS CERAMICS ON THE BASE OF ZIRCONIA OXIDE WITH THIN AND PERMEABLE PORES BY CRYSTALLISATION OF ORGANIC ADDITIVE METHOD

K.S. KAMYSHNAYA, T.A. KHABAS

¹Tomsk Polytechnic University

E-mail: ksenia@tpu.ru

Annotation. In this paper porous ceramics on the base of ZrO₂ nanopowders and micropowders has been developed by freeze-casting method. An zirconia/urea slurry was frozen in mold and dehydrated in CaCl₂ at room temperature. This simple process enabled the formation of porous ceramics with highly aligned pores as a replica of the urea crystals. The samples showed higher porosity of 47,9%. In addition these materials could be used as membrane for air cleaning.

Введение. Пористая керамика широко используется с 1950-х годов и в настоящее время имеет широкий спектр применения в различных областях [1,2]. Наибольший спрос имеет керамика на основе тугоплавких оксидов и в частности керамика на основе ZrO₂. Керамика на основе данного оксида имеет высокие физико-химические свойства (прочность, химическая стойкость, трещиностойкость и т.д.). Керамика из диоксида циркония может использоваться, в частности, в качестве мембран для очистки воздуха от опасных для организма частиц (менее 5 мкм). Существует большое разнообразие способов получения пористой керамики, но все они имеют существенный недостаток – невозможность регулирования морфологии пор. Решить данную проблему возможно применением метода кристаллизации органической добавки в суспензии за счет изменения температуры [3,4]. Данный способ позволяет не только регулировать морфологию пор в образце, но и не загрязняет образец примесями от выгорающей добавки. Цель данной работы заключалась в разработке метода получения пористой керамики на основе

порошков ZrO_2 различной размерности с применением органического порообразователя.

Материалы и методы. Для получения пористой керамики использовался порошок оксида циркония двух видов: микронный порошок (средний размер частиц 0,23 мкм, производство «Чепецкий механический завод», Россия), нанопорошок (средний размер частиц 30 нм, производство «Северский химический комбинат», Россия). Удельная поверхность порошков определялась на анализаторе удельной площади поверхности и размеров пор Quantachrome Nova-2200-е. Порошки смешивались в массовом соотношении 50:50 в шаровой мельнице с циркониевым барабаном и шарами. Для сравнения готовились образцы из 100% микронного и нанопорошков. Морфология и состав нанопорошков исследовались при помощи растрового электронного микроскопа JEOLJSM-7500FA. Для получения пористой керамики использовалась суспензия карбамида, приготовленная растворением гранул карбамида в горячей воде ($t=80^\circ\text{C}$) в массовом соотношении 2:1 (карбамид и вода, соответственно). Перспективность использования карбамида заключалась в возможности получения тонких кристаллов (в виде игл) карбамида при кристаллизации. Поведение кристаллов карбамида при нагревании изучалось методом синхронного термического анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH. Образцы формовались методом литья в условиях резкого изменения температуры. Схема процесса представлена на рис.1. Для осуществления процесса кристаллизации и мгновенного изменения температуры на дне формы (для образования вытянутых кристаллов в одном направлении) была разработана сложная форма. Дно формы было выполнено из металла (теплопроводность $197 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$), стенки формы были выполнены из полиуретана (теплопроводность $0,315 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$). В данной форме мгновенное изменение температуры шликера достигалось только на дне формы за счет сочетания материалов с различной теплопроводностью. Для достижения постепенного охлаждения шликера от дна формы к поверхности, стенки и верхняя часть формы изолировалась от внешней среды при помощи тонкой пленки. Сушка образцов производилась в эксикаторах над гранулами хлорида кальция для удаления лишней влаги. Полученные образцы спекались при температуре 1580°C со скоростью нагрева 2°C/мин и выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов.

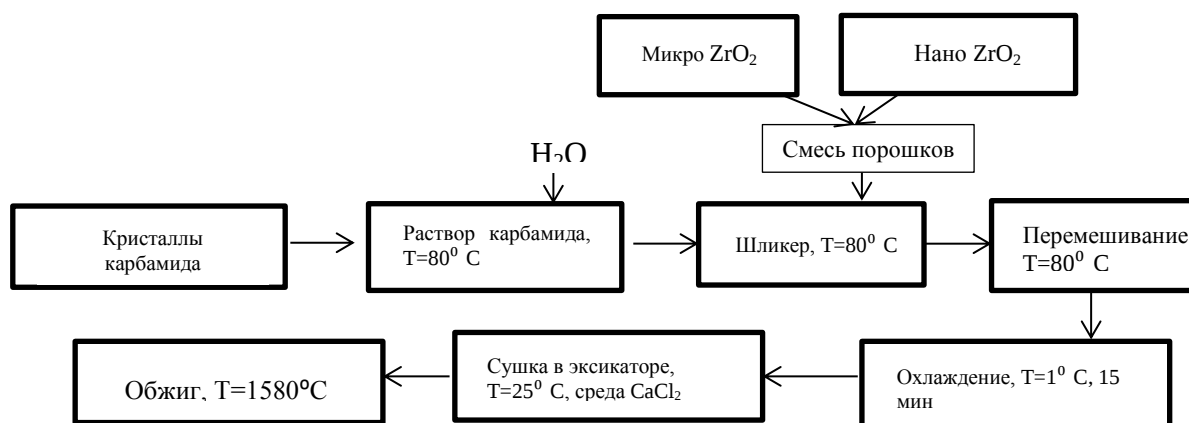


Рисунок 1 - Схема получения пористой керамики методом кристаллизации выгорающей добавки

Результаты и обсуждения. Для исследования процессов, протекающих в образцах при нагревании кристаллов карбамида, была проведена дифференциально-сканирующая калориметрия игольчатых кристаллов карбамида, образующихся в результате эксперимента (рис.2). Вид кривой ДСК свидетельствует о том, что при нагревании протекает сложная эндотермическая реакция. На кривой потери массы фиксируется две ступени. Первая ступень характеризуется большей потерей массы (49,06%), чем вторая (44,58%). Первая потеря массы происходит в диапазоне температур от 130 до 256⁰С за счет того, что при нагревании от 130 ⁰С до 150⁰С происходит плавление карбамида, а от 232⁰С до 256⁰С образуется биурет (C₂H₅N₃O₂ или (H₂NCO)₂NH) с одновременным выделением аммиака.

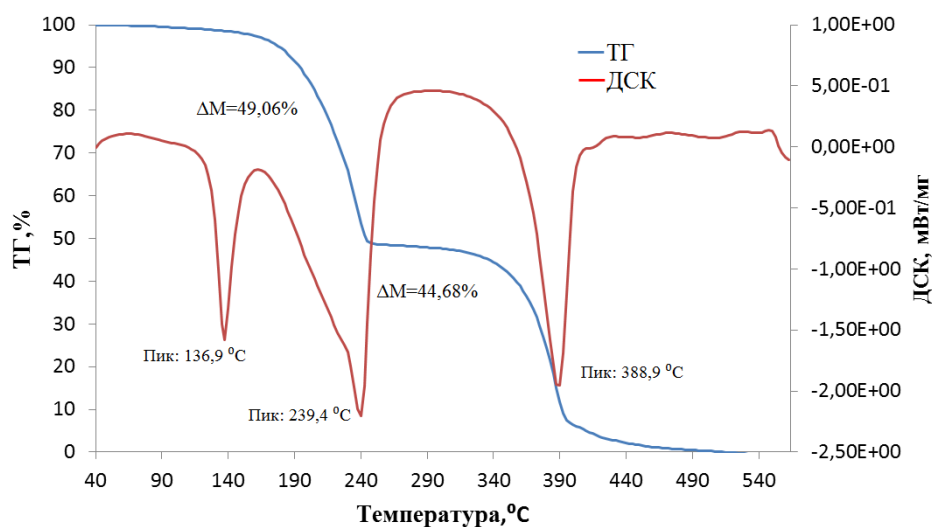
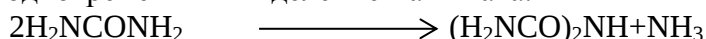


Рисунок 2 - Кривые ДСК и ТГ игольчатых кристаллов карбамида, полученных в условиях эксперимента

Вторая потеря массы при полном разложении карбамида связана с выделением изоциановой кислоты (HNCO) в интервале температур от 365 до 405 ⁰С [5].

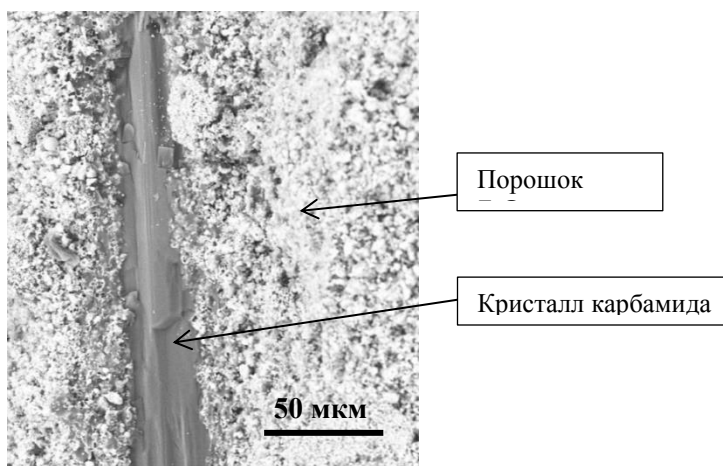


Рисунок 2 - Фото необожжённого образца состава 50 мас.% нанопорошка ZrO₂ и 50 мас.% микронного порошка ZrO₂

Для исследования образовавшихся кристаллов карбамида в образцах, были сделаны срезы необожженных образцов.

Поры, образовавшиеся после удаления кристаллов карбамида, имеют вытянутую форму (рис.3а). Длина каналов достигает 5 мм, ширина пор колеблется от 0,2 до 200 мкм (рис.3б).

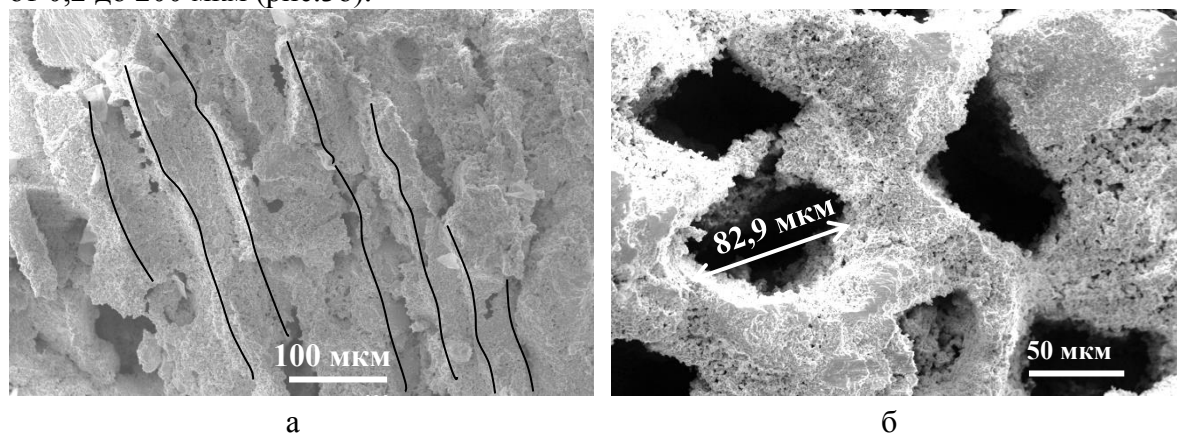


Рисунок 3 - Фото обожженного образца состава 50 мас.% нанопорошка ZrO_2 и 50 мас.% микронного порошка ZrO_2 (а-вид сбоку, б- вид сверху)

Каналы распределяются равномерно по всему объему керамики, при этом образовавшиеся поры имеют плотно спеченные перегородки. Общая пористость образца, состоящего из смеси порошков составляет 47,90 – 48,5%.

Заключение. Использование метода кристаллизации органической добавки в шликере позволяет получать керамику с тонкими проницаемыми порами и общей пористостью около 48%. Варьированием состава порошка, температуры суспензии, количества карбамида в растворе и формы для литься можно получать керамику с заданным уровнем пор и их морфологией. Полученные в ходе эксперимента образцы имеют размер пор от 0,2-200 мкм, что позволяет использовать керамику данного вида для очистки газов от крупных и мелких частиц (до 0,5 мкм).

Список литературы

1. Nettleship I. Applications of porous ceramics//Key Eng Mat. – 1996. –V 122–1. – P. 305–324.
2. Zhu X.L., Su X.J. Porous ceramics materials//China Ceram. – 2000. -V 36(4). P. 36–39.
3. Sujith Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran. A urea crystal templating method for the preparation of porous alumina ceramics with the aligned pores// Journal of the European Ceramic Society. – 2013.-V 33-10. – P. 1929-1934.
4. Lei Qian, Haifei Zhang. Controlled freezing and freeze drying: a versatile route for porous and micro-/nano-structured materials// Journal of Chemical Technology and Biotechnology. – 2011. –V 86-2. P.172-184.
5. Кулиш О.Н., Кужеватов С.А., Бородина Е.В., Куценко Е.В. Перспективы развития технологии некаталитической очистки дымовых газов от очистки азота//Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2005. - №3 С.49-54.