

УДК 514.182+541.053

Низкотемпературный способ синтеза нанопорошка для производства плотной керамики состава $ZrO_2 - 8 \text{ мол. \% } Y_2O_3$

Г. Р. КАРАГЕДОВ, Е. Г. АВБАКУМОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: garik@solid.nsc.ru*

(Поступила 27.01.11; после доработки 16.02.11)

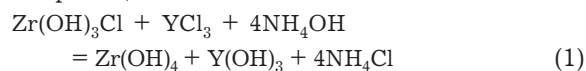
Аннотация

Исследована возможность низкотемпературного синтеза стабилизированного иттрием (8 мол. %) нанопорошка диоксида циркония из смеси гидратированных оксинитрата циркония и карбоната иттрия, механически активированной в мельнице непрерывного типа. Показано, что образующийся уже при 600 °С порошок после последующей дезагрегации легко формуется сухим прессованием, а плотность после спекания близка к теоретической.

Ключевые слова: диоксид циркония, синтез, спекание

ВВЕДЕНИЕ

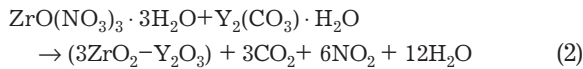
Диоксид циркония относится к огнеупорным, химически стойким материалам и находит широкое применение в производстве технической керамики. Для устранения растрескивания обожженных изделий, возникающего вследствие фазового перехода тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную при охлаждении, проводят стабилизацию его оксидами металлов (Y^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} и т. д.). Внедрение стабилизирующих катионов в решетку оксида циркония происходит за счет диффузионных процессов при достаточно высоких температурах. Однако гомогенизацию системы можно осуществлять и в более мягких условиях, применяя метод соосаждения из растворов. Для получения широко используемого на практике диоксида циркония, стабилизированного иттрием, цирконий и иттрий соосаждают в виде гидроксидов, которые образуются при гидролизе смеси солей аммиаком по реакции



Получаемый осадок после его старения отфильтровывают, высушивают и прокаливают при температурах ниже 1000 °С [1]. Однако данный метод осложняется использованием больших объемов растворов, необходимостью их фильтрации и связанными с этим неизбежными потерями реагентов, а также использованием в процессе аммиачных растворов, работа с которыми требует специальных мер защиты.

Механохимический метод рассматривается сегодня как серьезная альтернатива широко используемому термическому синтезу, так как позволяет существенно снизить энергетические затраты на получение материалов. С его помощью можно ускорить процессы химического взаимодействия, а также активировать материалы для спекания – конечной стадии в производственном процессе изготовления керамических изделий самого разного назначения. Для получения диоксида циркония перспективен мягкий механохимический синтез, который основан на использовании в качестве исходных соединений смесей твердых гидроксидов и кислот, гидратированных оксидов, основных и кислых солей, кристаллогидратов, загружаемых в механо-

химический активатор. Это позволяет значительно снизить уровень механических нагрузок и использовать менее мощные измельчители-активаторы, чем, например, при работе с оксидами металлов. Показано, что после механохимической обработки смеси реагентов в результате реакции



можно получить аморфный продукт, нагревание которого при температуре от 450 °С приводит к образованию кристаллического твердого раствора $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ [2]. Тем не менее, практическое применение данных результатов возможно, по-видимому, лишь с использованием производительных проточных мельниц-активаторов. Данный аспект можно изучить с помощью разработанной недавно конструкции центробежной мельницы непрерывного действия в вертикальном исполнении, обеспечивающей подвод необходимого количества механической энергии на единицу массы обрабатываемого вещества в непрерывном режиме [3].

Цель данной работы – исследование применения центробежной планетарной мельницы непрерывного действия для активации солевой смеси и получения при ее последующем нагревании твердого раствора состава $\text{ZrO}_2 - 8 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$, а также изучение возможности использования полученного при низких температурах нанопорошка для спекания плотной высококачественной керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 схематично представлен продольный разрез центробежной мельницы непрерывного действия. Корпус мельницы 1 состоит из коаксиально соединенных цилиндров, через ось которых проходит вал 2. На валу 2 закреплены секции, содержащие верхнюю и нижнюю прижимные пластины 3 и 4, а также валы для кольцеобразных мелющих тел, закрепленные на прижимных пластинах на равном расстоянии от центрального вала. На валах расположены мелющие тела в виде круглых дисков с отверстиями в центре и мелющие тела с отверстиями, смещенными относительно центра. Размер отверстий

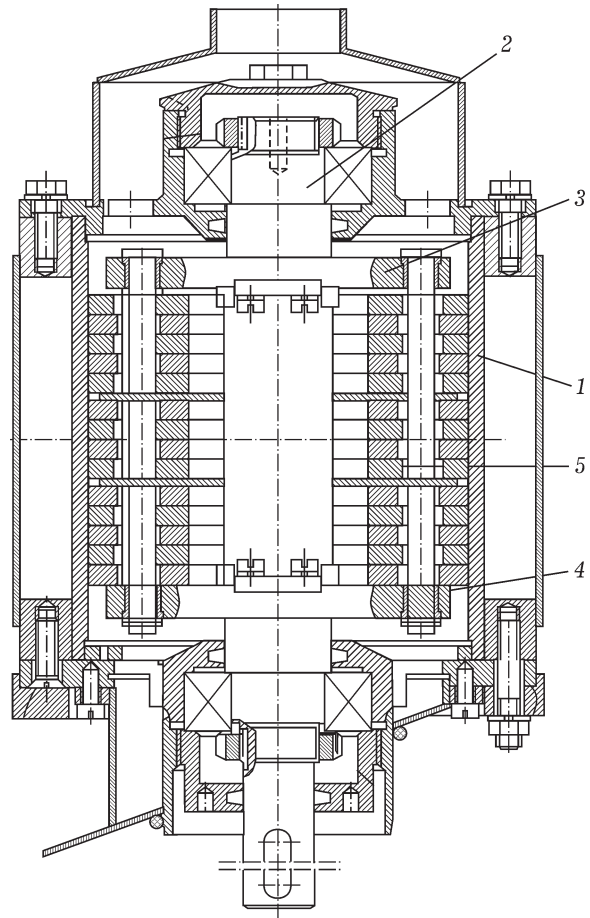


Рис. 1. Центробежная дисковая мельница непрерывного типа: 1 – внутренний цилиндр, 2 – основной вал, 3, 4 – прижимные пластины, 5 – мелющие тела в виде дисков.

дисков значительно (в 2–3 раза) превосходит диаметр вала. Мелющие тела (диски) объединены в пакеты, разделенные перегородками, где мелющие тела с отверстиями в центре чередуются с мелющими телами с отверстиями, смещенными относительно центра. Прижимные пластины имеют отверстия для центрального вала и пазы для жесткой связи с валом, на котором имеется выступ. Секции съемные, что обеспечивает возможность замены мелющих тел путем их разборки. Корпус с патрубками для загрузки исходного материала и выгрузки измельчаемого материала помещен в кожух с возможностью подачи жидкости для охлаждения корпуса.

Мельница работает следующим образом. Измельчаемый материал через патрубок в верхней части поступает во внутренний цилиндр мельницы. Вал 2 вовлекает во вращение секции и пакеты с мелющими телами на

валах. При попадании на верхнюю прижимную пластину каждой секции материал под действием центробежных сил перемещается на стенку внутреннего цилиндра и подвергается воздействию мелющих тел, которые либо катаются (мелющие тела с отверстием в центре), либо ударяют (мелющие тела со смещенным центром) по стенке. При вращении центрального вала диски с центральным отверстием взаимодействуют с валами только в момент разгона. Напротив, диски со смещенными отверстиями все время взаимодействуют с валами, обеспечивая при этом удар и волочение диска по стенке корпуса. Регулировка частоты вращения основного вала позволяет изменять производительность аппарата. В настоящее время изготовлены мельницы, позволяющие обрабатывать до 35 кг материала в час. В данной работе совместная обработка смеси оксинитрата циркония и карбоната иттрия проводилась на лабораторном варианте центробежной мельницы с производительностью 600 г/ч. Для предотвращения возможного за-грязнения смеси материалом износа диски и внутренний цилиндр лабораторной мельницы изготовлены из металлического циркония.

После пропускания через мельницу солевой смеси, соответствующей составу 92 % ZrO_2 и 8 % Y_2O_3 , порошки подвергались термической обработке в течение 3 ч при температурах 600, 800 и 1000 °С. Рентгенофазовый анализ порошков и спеченных из них материалов проводился с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-4 (CuK_{α} -излучение, графитовый монохроматор) и Bruker D8 Advance. Определение размеров кристаллитов в порошках выполнялось при помощи программы PowderCell 2.4 с обязательным введением параметров стандартных образцов, полученных в идентичных условиях съемки.

Удельная поверхность порошков определялась при помощи сорбтометра «Катакон» методом тепловой десорбции азота, а микрофотографии спеченной керамики получены с помощью микроскопа Hitachi TM-1000.

Деагрегация синтезированных порошков проводилась на лабораторной планетарной мельнице АГО-2М, материал барабанов и шаров – износостойкая керамика на основе ZrO_2 . Деагрегация проводилась при уско-

рени 10g в течение 15 мин керамическими шарами с диаметром 5 мм в ацетоне. Кривая распределения по размерам получена на анализаторе частиц Nisomp 380 DLS, в слабокислой (pH 3.5) водной суспензии. Порошки прессовались одноосным сухим прессованием в цилиндрические таблетки диаметром 6.5 и 10 мм и высотой 2.5–3 мм под давлением 2 т/см². Спекание таблеток проводилось на воздухе в печи VP04/17 со скоростью нагрева 300 °С/ч и выдержкой в течение 1.5 ч или дилатометрах ДЛ-1 и Netzsch DIL402С. Сырая плотность определялась геометрическим способом, а плотность спеченных таблеток – гидростатическим взвешиванием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены рентгенограммы продуктов, полученных после механической активации и термической обработки солевой смеси.

Самый интенсивный пик на рис. 2, а ($2\theta = 10$ град) соответствует 100 % пику $ZrO(NO_3) \cdot 2H_2O$. Рентгенограмма смеси, прошедшей механическую обработку, представ-

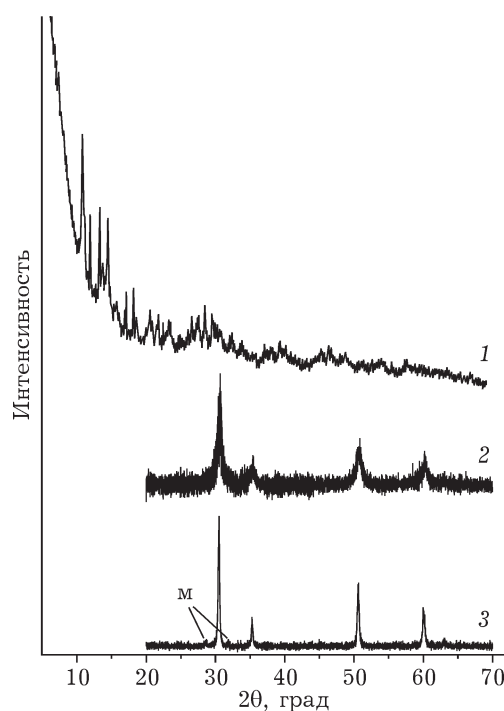


Рис. 2. Рентгенограммы солевой смеси: 1 – после однократного пропускания через проточную центробежную мельницу, 2, 3 – после термической обработки активированной смеси при 600 и 1000 °С соответственно; стрелками указаны рефлексы, приписываемые моноклинной модификации ZrO_2 .

ТАБЛИЦА 1

Характеристики термически обработанной механически активированной солевой смеси

Температура отжига, °С	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	Размер кристаллитов, нм	Прессование, г/см ³	Спекание, г/см ³ при температуре, °С	
					1300	1550
600	100 % куб.	9.6	16.5	2.87	3.49	4.49
800	100 % куб.	6.3	14.5	2.87	3.43	4.20
1000	92 % куб. – 8 % мон.	2.6	75	2.94	3.44	4.24
1300	100 % куб.	–	80	–	–	5.4
600 + дезагрегация	100 % куб.	–	–	–	–	5.91

Примечание. Прочерк – нет данных.

ляет собой набор рефлексов, отвечающих исходным реагентам и промежуточным продуктам их взаимодействия (см. рис. 2, а). После термического отжига при 600 °С единственным идентифицируемым продуктом становится кубическая модификация оксида циркония (см. рис. 2, б) с размерами кристаллитов 15–17 нм (см. табл. 1) и параметром решетки, равным 5.135 Å. Данные рентгенофазового анализа не позволяют судить о полноте протекания реакции (2) в принятых условиях, поскольку при таких размерах кристаллитов, даже в отсутствии стабилизирующих катионов, термодинамически равновесные модификации оксида циркония – тетрагональная или кубическая [4, 5]. Отжиг продукта механической активации при более высоких температурах приводит к появлению рефлексов моноклинной модификации одновременно с ростом размера кристаллитов при 1000 °С (см. рис. 2, в) и возвращению к монофазному твердому раствору при 1300 °С.

Таким образом, при механической и последующей термической обработке смеси реагентов до 1000 °С происходит внедрение катионов иттрия в решетку диоксида циркония, однако степень осуществления этого процесса не достигает 100 %. Часть зерен ZrO_2 не имеет достаточного для стабилизации кубической модификации количества катионов иттрия. В случае, если растущее зерно по размеру превышает критическое значение, оно переходит в моноклинную модификацию. При более высоких температурах возросшая эффективность диффузионного массопереноса доводит процесс внедрения стабилизирующих катионов до конца. Переход в моноклинную

модификацию сопровождается значительным увеличением объема диоксида циркония, что приводит к нарушению упаковки частиц в сформованном прессованием образце, которое отчетливо проявляется на dilatометрической кривой спекания (рис. 3, а). Нанокристаллический порошок (~15 нм), из которого состоит спрессованный образец, демонстрирует высокую активность к спеканию. Интенсивная усадка образца начинается при экстремально низкой для оксида циркония тем-

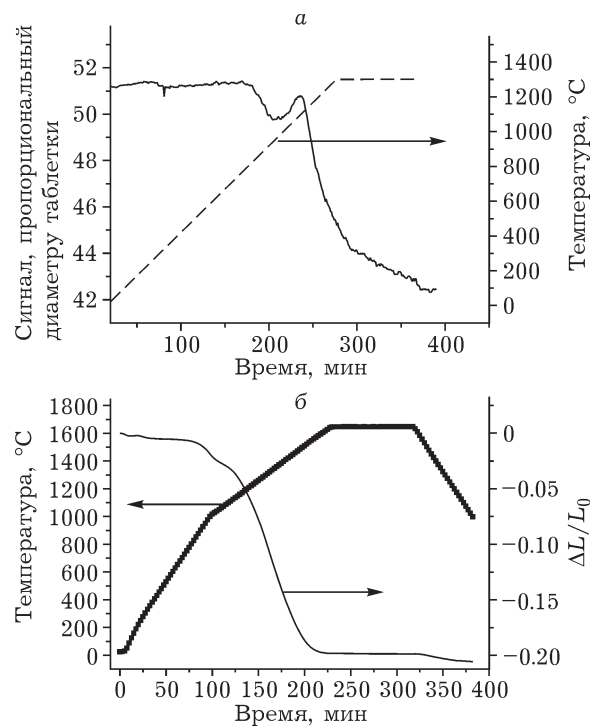


Рис. 3. Дилатометрическая кривая спекания таблетки, спрессованной из механически активированной и отожженной при 800 °С смеси (а), спрессованной из отожженной при 600 °С и дезагрегированной смеси (б). L_0 – исходная высота образца.

пературе, равной 820 °С. Однако далее, за счет перехода зерен в моноклинную фазу происходит распухание образца. Спекание возобновляется лишь после того, как все частицы порошка переходят в кубическую фазу.

Очевидно, что нарушение упаковки частиц в процессе спекания отрицательно сказывается на конечной плотности спеченных образцов, которая не превышает 75 % от теоретически возможной даже при 1550 °С (см. табл. 1).

Другой неблагоприятный для получения высокой плотности фактор – агрегированность нанопорошка, вызванная термическим отжигом при температурах 600–800 °С [6, 7]. Об этом свидетельствует, например, несоответствие данных о среднем размере кристаллитов, полученных из рентгеновских данных и вычисленных на основании значений удельной поверхности по формуле $D = 6/(Sp)$, где ρ – плотность оксида циркония; S – его удельная поверхность. Даже для температуры отжига 600 °С размер частиц (в нашем случае – плотных агрегатов) оказывается в 6.5 раз больше размера частиц, полученных из рентгеновских данных.

Для разрушения наиболее крупных агрегатов, создающих значительные неоднородности в распределении плотности в прессованном образце и ответственных за возникновение макродефектов при спекании, в мягком режиме проведена дезагрегация отожженного при 600 °С порошка. Кривая распределения по размерам (рис. 4) однозначно указывает на наличие только субмикронных частиц в дезагрегированном порошке. В результате дилатометрическая кривая спекания

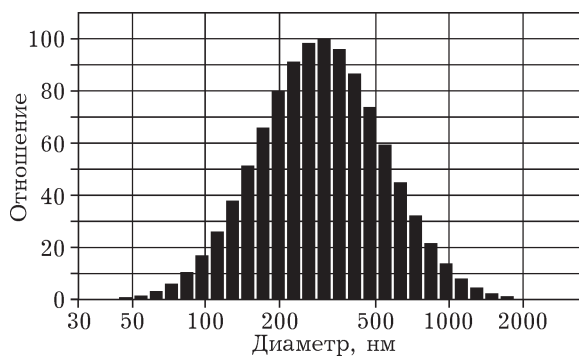


Рис. 4. Распределение по размерам частиц дезагрегированного порошка.

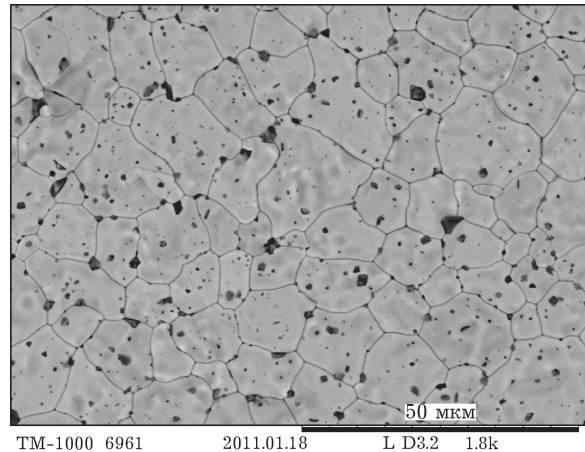


Рис. 5. Микроструктура спеченного при 1600 °С образца. Плотность 5.91 г/см³.

спрессованного из данного порошка образца (см. рис. 3, б) кардинально изменяет свой вид. Интенсивная усадка начинается при той же температуре, но участок расширения образца отсутствует. По-видимому, разрушение агрегатов привело к дальнейшей гомогенизации порошка. Размер областей с высоким и низким содержанием иттрия не превышает размера кристаллитов, равномерно распределенных по объему. При нагревании спрессованного образца выравнивание концентрации стабилизирующего катиона между нанокристаллитами происходит еще до начала роста зерен, благодаря чему удается избежать участка расширения на дилатометрической кривой. Как следствие, значения плотности спеченного материала оказываются значительно выше и достигают 90 % от теоретической уже при 1300 °С, 97 % – при 1450 °С и >99 % – при 1600 °С. На рис. 5 представлена микроструктура плотного образца, состоящая из зерен размером 10–20 мкм и демонстрирующая практически полное отсутствие пор.

Согласно EDS, хорошо ограненные кристаллы черного цвета, распределенные по всей поверхности изображения, – оксид алюминия, причем природа их возникновения до конца не ясна. Кристаллы наблюдаются по всей глубине образца и, по-видимому, образовались вследствие растворения алюминия из керамической подложки дилатометра при температурах спекания >1500 °С [8, 9], который в дальнейшем при охлаждении сегрегируется преимущественно по границам зерен [10].

Некоторые характеристики механически активированной порошковой смеси после отжига при различных температурах и плотности спеченных из нее таблеток приведены в табл. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием механической активации смесей гидратированных солей циркония и иттрия в проточной центробежной мельнице непрерывного типа осуществлен низкотемпературный синтез нанопорошка состава ZrO_2 -8 мол. % Y_2O_3 . Порошок легко формуется методом сухого прессования и спекается на воздухе, при этом плотность порошка превышает 99 % от теоретической плотности диоксида циркония. Высокая производительность использованной мельницы открывает

возможность практической реализации данного метода в промышленном масштабе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Стрелов К. К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Metallurgia, 1985. 480 с.
- 2 Каракчиев Л. Г., Аввакумов Е. Г., Винокурова О. Б., Гусев А. А., Ляхов Н. З. // ЖНХ. 2004. Т. 49, № 5. С. 820-824.
- 3 Пат. 44265 РФ, 2005.
- 4 Wu N.-L., Wu T.-F., Rusakova I. A. // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16. P. 666-669.
- 5 Mayo M. J., Suresh A., Porter W. D. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. Vol. 5. P. 100-110.
- 6 Rhodes W. H. // J. Am. Ceram. Soc. 1981. Vol. 64. P. 19-22.
- 7 Lange F. F. // J. Am. Ceram. Soc. 1984. Vol. 67. P. 83-89.
- 8 Navarro L. M., Recio P., Jurado J. R., Duran P. // J. Mater. Sci. 1995. Vol. 30. P. 1949-1960.
- 9 Feighery A. J., Irvine J. T. S. // Solid State Ionics. 1999. Vol. 121. P. 209-216.
- 10 Ross I. M., Reinforth W. M., McComb D. W., Scott A. J., Brydson R. // Scripta Mater. 2001. Vol. 45. P. 653-660.