

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

А.И. ХРИСТОФОРОВ, Э.П. СЫСОЕВ,
И.А. ХРИСТОФОРОВА

НАНОКЕРАМИКА

Учебное пособие

В трех частях

Часть 3

Владимир 2007

УДК 666
ББК 35.42
Н25

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор
кафедры химической технологии керамики и огнеупоров
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева
А.В. Беляков

Кандидат технических наук, профессор
зав. кафедрой химической технологии
тугоплавких неметаллических и силикатных материалов
Ивановского государственного химико-технологического университета
Е.М. Александров

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Владимирского государственного университета

Христофоров, А. И.

Н25 Нанокерамика : учеб. пособие. В 3 ч. Ч. 3 / А. И. Христофоров,
Э. П. Сысоев, И. А. Христофорова ; Владим. гос. ун-т. – Владимир :
Изд-во Владим. гос. ун-та, 2007. – 116 с.
ISBN 5-89368-704-3

Является составной частью теоретического курса по дисциплинам специализации 240304 (250802) «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». Подготовлено с целью изучения студентами новейших технологий керамического производства. Представлен обзор синтеза нанодисперсных частиц на основе оксидов циркония, иттрия, титана.

Предназначено для студентов специальности 240304 – химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов всех направлений и специализаций, а также аспирантов и инженеров, работающих в области производства тугоплавких неметаллических материалов.

Ил. 132. Табл. 17. Библиогр.: 47 назв.

ISBN 5-89368-704-3

УДК 666
ББК 35.42

© Владимирский государственный
университет, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. НАНОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ	7
2. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ. ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	14
2.1. Получение наночастиц ZrO_2 горением аэрозоля	14
2.2. Сферические формы ZrO_2 , полученные в микроэмульсионной основе	19
2.3. Производство наноразмерных порошков ZrO_2 осаждением и быстрым экстрагированием	19
2.4. Методы распылительного пиролиза	21
2.5. Метод реверсивного мицеллообразования для получения циркона из нанопорошков.....	26
2.6. Получение ZrO_2 при низкой температуре	28
2.7. Свойства наночастиц на основе ZrO_2 полученных различными способами.....	31
2.8. Композитные материалы на основе оксида циркония	34
2.9. Модификация порошков ZrO_2 оксидом иттрия	62
2.10. Применение оксида циркония для получения новых материалов	72
Контрольные вопросы	73

3. НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИТТРИЯ	74
3.1. Получение и свойства нанопорошка иттрий-железистого граната	74
3.2. Синтез нанокристаллического порошка Y_2O_3 и получение керамики из иттрий-алюминиевого граната	77
Контрольные вопросы	84
4. НАНОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА.....	84
4.1. Получение порошков TiO_2 различными методами	84
4.2. Композитные материалы на основе $BaTiO_3$	91
4.3. Композиты из $PbTiO_3$	109
Контрольные вопросы	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	113

ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии «Нанокерамика» (ч. 1 и ч. 2) были изложены методики и специфические вопросы получения различных наноматериалов, их свойства и применение. Проблемы нанотехнологии в современном материаловедении подробно были рассмотрены в работе Исследовательского центра Фонда развития новых медицинских технологий «Айрэс» (г. Санкт-Петербург, Россия) [1], где говорится, что развитие микроэлектроники привело к необходимости осваивать субмикронный диапазон размеров элементов и двигаться дальше по избранному пути микроминиатюризации. Это означает освоение элементной базы, в которой доминирующим размером будет уже не микро-, а нанометр, что дает определенное право говорить о переходе от микротехнологии к нанотехнологии (от греческого слова «нанос» – карлик), сферой действия которой являются частицы размером порядка нанометра ($\sim 10^{-9}$ м). В связи с этим неизбежным переходом возникает ряд проблем, требующих своего разрешения. Во-первых, это проблема создания элемента с нанометровыми размерами, во-вторых, проблема коммутации его с другими элементами и, в-третьих, проблема создания групповых методов обработки, позволяющих получать требуемую структуру сразу на всей поверхности подложки или достаточно большой ее области.

Теоретически (в некоторых прогнозах) считается, что нанотехнология позволит создавать практически любые изделия – от вычислительных машин сверхвысокой производительности до искусственных органов человека, причем чем дальше автор от практической деятельности в области нанотехнологии, тем смелее и масштабнее генерируемые им прогнозы. Особенно это касается вторжения в область биологии, биофизики и биотехнологии. Современная биотехнология рассматривается как первый этап становления и развития нанотехнологии, но пока ей доступен лишь осмысленный синтез известных биологически активных веществ и их весьма ограниченные вариации. Успехи современного материаловедения и метрологии после изобретения туннельного электронного микроскопа и развития методов туннельно-зондового массопереноса продвинули исследования в области микротехнологии в нанометровый диапазон размеров исследуемых объектов. Если бы темпы микроминиатюризации сохранились неизменными до 2010 г., то транзистор уменьшился бы до размеров вируса, его рабочая частота сравнялась бы с частотой колебаний атомов в решетке кристалла, число

транзисторов в одной схеме достигло бы триллиона, а рекордные размеры литографического рисунка – величины, в 10 раз меньшей размеров атома.

Весь этот комплекс причин вместе с прогнозируемыми тенденциями развития техники приводит к осознанию того, что на смену микроэлектронике в ближайшем будущем придет наноэлектроника, в области которой исследования ведутся во всем мире. Естественно, что если бы она появилась, то возникла бы и стала интенсивно развиваться нанотехнология, т. е. технология, имеющая дело с объектами нанометровых размеров и способами их получения и реализации. Поскольку аналогичные тенденции наблюдались в области химических, биологических, фармацевтических и других наук, а коллоидная химия изначально имела дело с мелкодисперсными частицами, то возникли некоторые разногласия по поводу того, а что же, собственно, понимать под нанотехнологиями.

Предлагается рассматривать нанотехнологию как обширную область человеческих знаний о природе объектов соответствующих размеров, причем в зависимости от того, сколько измерений искомого объекта имеет нанометровый размер, подразделять ее на *одномерную* (тонкие пленки, в которых нанометровый размер имеет только толщину), *двумерную* (структуры, полученные на тонких пленках и имеющие хотя бы один нанометровый размер в латеральной плоскости, углеродные нанотрубки, элементы вакуумной микроэлектроники и т. д.) и *трехмерную* (объекты, все три измерения которых находятся в нанометровом диапазоне, т. е. нанодисперсные частицы). К последней ветви можно также отнести трехмерные структуры, имеющие в целом макроскопические размеры, но состоящие из наноразмерных частиц, например пористые структуры, получаемые методами золь-гель технологии, или пористые стекла и кварцоиды. Вполне возможно, что в последующем придется иметь дело и с объектами, имеющими время жизни порядка наносекунд, или с аналогичными технологическими процессами.

Совершенно очевидно, что все три ветви нанотехнологии не будут представлять собой что-то абсолютно независимое одно от другого, а будут взаимодействовать и пересекаться друг с другом, тем не менее в каждой ветви имеются свои специфические особенности, позволяющие рассматривать их как нечто в определенном смысле самостоятельное. В данном учебном пособии рассматриваются нанодисперсные частицы, являющиеся предметом многолетнего изучения коллоидной химии.

1. НАНОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ

В обычных макротелах, с которыми все привыкли иметь дело в обычной жизни, площадь поверхности тела невелика по сравнению с его объемом. Все физические свойства тела определяются физическими свойствами объемного образца, хотя многочисленные исследования показали, что свойства поверхности твердого тела существенно отличаются от свойств объемного образца.

Особенность тонких пленок состоит в том, что объем, занимаемый поверхностными атомными или молекулярными слоями, вполне сопоставим с объемом самой пленки. Ситуация с пленками нанометровых толщин усугубляется тем, что такую пленку можно рассматривать как особую двумерную систему, свойства которой определяются исключительно свойствами поверхностного слоя, так как слоев, соответствующих объемному образцу, практически не существует. Однако поскольку в объемном образце атомы, расположенные в объеме, находятся в уравновешенном состоянии и экранированы от внешней среды поверхностным слоем, то существует альтернативная точка зрения, заключающаяся в том, что в наноразмерной структуре доминируют и проявляют себя именно ранее демпфированные объемные свойства материала.

Точно такая же ситуация складывается с частицами нанометрового размера. При диаметре порядка $10 - 15 \text{ \AA}$ практически вся частица представляет собой поверхность, и свойства ее совершенно уникальны. По мере диспергирования возрастает активность вещества в твердом состоянии и скорость взаимодействия с окружающей средой. Скорость такого взаимодействия всегда пропорциональна величине поверхности. Чем тоньше структура вещества, тем быстрее оно кристаллизуется или тем быстрее протекают твердотельные реакции, например при взрывах.

Получать тонкодисперсные вещества можно двумя путями: либо тщательным измельчением имеющихся объемных образцов, либо получением новой дисперсной фазы путем объединения молекул или ионов в кластеры или капли нанометрового размера за счет действия молекулярных сил.

Диспергирование требует затраты некоторой работы, которая приблизительно пропорциональна поверхностной энергии диспергируемого тела на границе раздела с окружающей средой. Работа, приходящаяся на единицу вновь образовавшейся поверхности, выше величины поверхностной энергии для твердых тел вплоть до его разрушения, на что также затрачивается значительная работа, а для жидкостей – вследствие затраты работы на преодоление вязкого сопротивления.

Следует отметить, что диспергирование не является чисто механическим процессом и его физико-химическая сторона приобретает тем большее значение, чем меньше размер отщепляемых частиц. Диспергирование твердых тел производится в мельницах различных конструкций (шаровые, вибрационные, виброкавитационные, коллоидные, струйные), которые позволяют измельчать вещество до размера частиц вплоть до 1 мкм. Интенсивное диспергирование может осуществляться с помощью звуковых и ультразвуковых колебаний, причем частота этих колебаний должна быть тем выше, чем меньше размер получаемых частиц.

Перспективным методом диспергирования является применение ударной волны, которая служит не только для синтеза целевых продуктов (таких как синтетические алмазы), но и для их диспергирования. Алмазы, например, получают ударно-волновой обработки смесей графита с металлами при 20 – 40 ГПа и длительности действия ударной волны 10 – 20 мкс, при этом средний размер алмазов составлял 4 нм.

Для эффективного диспергирования жидкостей при получении эмульсий необходимо введение различных добавок: 1) эмульгаторов, поверхностно-активных веществ (ПАВ), понижающих поверхностное натяжение и этим облегчающих процесс диспергирования; 2) стабилизаторов (например мылоподобных композиций), которые, адсорбируясь на поверхности образующихся капелек, дают структурированные слои с повышенной вязкостью и упругостью, что препятствует коалесценции.

При измельчении твердых тел добавки ПАВ способствуют диспергированию, облегчая отщепление мелких частиц. Молекулы ПАВ проникают в мельчайшие трещины и поры в процессе их развития при механическом воздействии и адсорбируются на вновь возникающих поверхностях, понижая поверхностную энергию, а следовательно, и работу, необходимую для процесса диспергирования. Такие добавки могут служить и стабилизаторами образующихся частиц, препятствуя их коагуляции в агрегаты, т. е. удерживая их в состоянии тонкой достаточно однородной взвеси.

При понижении поверхностной энергии на границе данного тела с окружающей средой, т.е. при переходе к достаточно лиофильным двухфазным системам, диспергирование становится самопроизвольным процессом и происходит без затраты внешней работы под влиянием теплового движения отделяющихся частиц.

В условиях коагуляции между частицами, разделенными тонкими прослойками жидкой дисперсионной среды, действуют слабые Ван-дер-Ваальсовы силы, энергия которых не превышает энергию теплового движения частиц. Образующиеся в этих условиях дисперсные структуры обладают сравнительно малыми прочностью, пластичностью и эластичностью. После предельного разрушения они со временем вновь восстанавливаются (явление тиксотропии). Для этого необходимо наличие достаточно большой концентрации высокодисперсных (коллоидных) частиц, совершающих интенсивное броуновское движение, которое содействует сближению частиц коагуляционными (лиофобными) участками их поверхности и соответственно сцеплению частиц. Необходимо также наличие фазовой мозаичности поверхности частиц. Этому, а также образованию пространственной структуры уже при малом объемном содержании дисперсной фазы благоприятствует анизометрия частиц, которые могут иметь форму палочек, нитей или пластинок.

В системах с анизометрическими частицами достаточно прочные пространственные сетки, соответствующие тиксотропному переходу в гель, образуются уже при нескольких процентах объемного заполнения и

даже при десятых и сотых долях процента. Для коагуляционных структур с анизометрическими частицами характерна эластичность, проявляющаяся в упругом последствии при деформациях сдвига. Она связана с уменьшением энтропии системы при ориентации частиц по направлению действующего напряжения сдвига. После снятия напряжения упругая деформация сдвига постепенно спадает до нуля, и энтропия вследствие дезориентации частиц увеличивается.

Вопрос о том, что именно следует понимать под твердым телом, давно дискутируется. Существуют разные мнения, в том числе и такое, что только кристаллическая структура, имеющая ярко выраженный дальний порядок, может называться твердым телом. По-видимому, более разумной является оценка, исходящая из наличия достаточно высокого потенциального барьера, который бы препятствовал спонтанному переходу из одного равновесного состояния в другое. При достаточной величине потенциального барьера система может быть весьма устойчивой, и вероятность фазового перехода становится меньше, чем вероятность разрушения структуры под воздействием случайных причин.

С этой точки зрения, например, янтарь, который ни при каких условиях не может перейти в кристаллическую фазу, и множество органических соединений являются полноправными твердыми телами. По всей видимости, кристаллизация вообще не является основным видом отвердевания вещества. Как ни удивительно, но физике твердотельных конденсированных сред присущи свои законы, резко отличающиеся поведением неупорядоченных аморфных твердых веществ от свойств идеальных кристаллов, причем оказалось, что дефекты структуры вещества ведут себя совершенно по-разному в идеальной кристаллической решетке и в аморфной структуре с большим количеством других дефектов. Поскольку у аморфных веществ внутреннее строение существенно менее упорядочено, чем у кристаллических, то для аморфных тел характерны более высокие значения энтропии и внутренней энергии. Неустойчивость приводит не просто к потере равновесия системы, но и к появлению качественно новых физических эффектов, таких как самопроизвольное зарождение порядка в неупо-

рядоченной системе. Изучением таких явлений занимается новая область науки – синергетика.

Высказано предположение, что наиболее общей характеристикой вещества является не кристаллическая решетка, а его остов – непрерывная система (цепь, сеть или каркас) межатомных связей. Такая система объединяет атомы вещества независимо от того, кристаллическое оно или аморфное, в островки, цепи, сетки или каркасы, представляющие собой ноль, одно-, двух- и трехмерные остовы вещества соответственно. Существование островных, цепочечных, слоистых и каркасных, в том числе и координационных, структур в кристаллическом и аморфном состояниях обусловлено существованием в них соответствующего остова.

Носителем свойств вещества в твердом состоянии является не молекула, а реальное твердое химическое соединение, выступающее в реакции как единая квантово-механическая система. Отличие твердого химического соединения от молекулы заключается в том, что в твердом веществе действует эффект кристаллической решетки, благодаря которому и происходит резкое изменение энергии связей, так как энергия связи в молекуле и кристалле отличается не сильно.

В качестве связующего звена между молекулярной химией и химией твердого тела предлагается ввести химию кластеров, полагая, что через кластеры происходит переход от дискретного электронного энергетического спектра (атомы и молекулы) к зонному спектру (твердое тело).

Нижняя граница ультрадисперсной частицы – кластера – очевидна, так как минимальное число частиц равно двум. Верхняя граница размыта, лежит где-то в области 10^3 частиц. Существуют стабилизированные кластеры, имеющие более сложный состав и структуру, в которой выделяется тело кластера (собственно взаимодействующие частицы рассматриваемого типа) и стабилизирующие элементы. Если для кристаллических веществ существует дальний порядок в расположении атомов, простирающийся на расстояние, большее 100 постоянных решетки, а для аморфных – ближний порядок на несколько межатомных расстояний, то для ультрадисперсной частицы область ближнего порядка простирается на несколько десятков межатомных расстояний.

Путь получения ультрадисперсных частиц – это их синтез на основе процессов испарения и конденсации. Самый простой способ – испарение металлов и конденсация их паров, применение метода термического вакуумного испарения, но с особым характером рабочей среды и особыми методами организации процесса конденсации и сбора получаемого ультрадисперсного порошка. При этом процессы испарения и конденсации могут происходить в вакууме, неподвижном инертном газе или в потоке газа.

Процесс конденсации является определяющим при получении ультрадисперсных порошков. Разработаны физические основы конденсации металлов и предложены методы расчета распределения по размерам частиц аэрозоля металлов. Теоретически возможно получение порошка вольфрама со средним размером частиц 3 – 5 нм без учета процессов коагуляции. Длина зоны коагуляции (90 нм) меньше длины зоны нуклеации (4 мкм), что позволяет предотвращать процесс коагуляции путем удаления порошка из зоны конденсации.

Процесс конденсации может осуществляться путем подачи нагретой до 5000 – 10000 К парогазовой смеси в камеру, заполненную охлажденным инертным газом, в результате чего при перемешивании температура паров металла резко понижается, происходит пересыщение смеси и быстрая конденсация, приводящая к выпадению мелкодисперсных структур. Подача парогазовой смеси и инертного газа может осуществляться самыми разными способами: в виде коаксиальных потоков, встречных потоков и прочими. В зависимости от способа перемешивания можно менять режимы процесса и его результат. Средний размер получаемых частиц составляет от 7 до 20 нм.

Технологически более сложным является способ получения наночастиц химическими методами, такими как осаждение, восстановление металлов из оксидов и других соединений, термическое разложение веществ. При этом основными условиями являются протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы в сочетании с малой скоростью их роста. Это обеспечивается подбором температуры, при которой химическая реакция идет достаточно интенсивно, а перенос через газовую фазу еще заторможен. Процесс осаждения проводят в растворе, газовом потоке или плазме. При восстановлении оксидов и галогенидов обычно используют водород или оксид углерода. При 750 – 1600 К

этим способом получают порошки железа, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена и вольфрама со средним размером частиц 0,1 мкм.

К сожалению, при низкотемпературных процессах образуются сравнительно крупные частицы (0,03 – 10 мкм) с большим распределением их числа по размерам, содержащие много примесей. Поэтому для улучшения качества получаемых порошков целесообразно повышать температуру и проводить процесс, к примеру, в плазме дугового или индукционного разряда. Методом водородного восстановления хлоридов в потоке азотной плазмы при 1380 К получают порошок нитрида кремния с размерами частиц менее 0,5 мкм. В плазме дугового разряда с использованием в качестве исходных веществ хлоридов металлов и углеводородов получены карбиды титана, циркония, гафния, ванадия и других металлов со средним размером частиц 0,01 – 0,1 мкм. Метод является очень эффективным, но характеризуется невысокой селективностью, при этом продукт реакции является смесью целевого продукта и других соединений.

Возможно применять метод взрыва проводников под действием мощных импульсов электрического тока, впервые исследованный еще Фарадеем. Материал проводника (обычно проволока) под действием тока разрушается, часть его испаряется, а часть разлетается в виде жидких капель. В потоке быстро кристаллизующегося пара образуются частицы очень малого размера, а отвердевшие капли дают более крупные частицы. Характер разрушения проводника и процесс введения в него энергии определяет соотношение мелкодисперсной и крупнодисперсной фаз.

Метод сушки вымораживанием заключается в приготовлении раствора необходимого состава, содержащего исходные материалы (к примеру соли металлов), и быстром замораживании раствора путем его распыления в камере с криогенной средой. Затем давление газовой среды над замороженными гранулами уменьшают настолько, чтобы оно стало ниже равновесного для образовавшейся при охлаждении многокомпонентной системы, и материал нагревают при непрерывной откачке для возгонки растворителя. Полученный продукт состоит из тончайших пористых гранул одинакового состава [1].

Поскольку развитие технологии продолжается, то, несомненно, скоро появятся и другие, выходящие за рамки лабораторного применения методы получения нанодисперсных частиц.

2. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ. ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

2.1. Получение наночастиц ZrO_2 горением аэрозоля

Методы синтеза наночастиц, основанные на горении в пламени, являются перспективными, поскольку процесс получения порошков является в этом случае непрерывным, получаемый продукт свободен от загрязнений, а также отсутствует необходимость в дальнейшей обработке полученных порошков [2]. Поскольку частицы, получаемые горением в пламени, имеют очень мелкие размеры (5 – 10 нм), то они обычно агломерированы или имеют вид фракталов, а так как такие структуры часто неудобно использовать, то предпринимаются попытки контролирования агломерации в этих частицах. В работе [3] показано, что неагломерированные сферические частицы можно получать методами, основанными на горении в пламени, используя методы горения капель. В дальнейшем установили, что процессы получения частиц сферической формы зависят от изменения температуры пламени.

Температура не является единственным параметром, влияющим на морфологию частиц, получаемых методами на основе использования пламени. В основном в процессах получения высокотемпературных керамических частиц тип прекурсора играет важную роль в получении окончательных характеристик частиц, таких как морфология. Например, газообразные, жидкие и твердые прекурсоры используются при получении керамических зерен оксидов, используя пламя или печи. При испарении указанных прекурсоров, окончательная морфология керамических частиц представляет собой фракталоподобные образования, обусловленные агломерированием частиц за счет конденсации паров. В том случае, когда прекурсоры не испарялись, но оставались в жидком состоянии, образование частиц происходило в жидкой фазе без агломерирования. Размер сферических неагломерированных частиц, образующихся при высокотемпературном синтезе, лимитируется размером капель прекурсора и концентрацией прекурсора в растворе [4]. При использовании больших капель для получения прекурсора при распылительном пиролизе происходит образование кайно-

сферических или скорлупоподобных полых частиц, благодаря тому, что скорости диффузии прекурсора и продукта в каплях в основном меньше по сравнению со скоростью испарения растворителя.

Концентрация прекурсора в растворе также играет важную роль в определении конечного размера частиц и морфологии. Раствор с низкой концентрацией способствует получению мелких твердых частиц сферической формы. В работе [11] рассмотрено влияние размера капель различных прекурсоров и растворителей на окончательный размер и форму наночастиц, полученных при высоких скоростях нагрева в процессе синтеза при горении. При распылительном пиролизе каждая капля раствора прекурсора образует одну керамическую частицу, что требует низкой концентрации прекурсора для получения твердых частиц. И, наоборот, горение капель в пламени способствует получению большого количества частиц из одной капли при высоких концентрациях прекурсора [3].

«Соревнование» между испарением капли и диффузией внутри капли прекурсора сильно влияет на окончательные характеристики частиц при распылительном пиролизе. Обычная скорость нагрева при распылительном пиролизе, равная $10^3 - 10^4$ К/с, является меньше, чем в случае горения капли в пламени ($10^4 - 10^5$ К/с), что и подтверждает, что в случае горения капли в пламени испарение капли доминирует над диффузией внутри капли, способствующей получению большого количества частиц из одной капли прекурсора.

В работе [2] разработана специальная система для обеспечения контролируемого температурного режима при синтезе керамических наночастиц. Система включает горелку с пористой насадкой, обеспечивающей получение ровного пламени, камеру предварительного смешивания метана, кислорода и азота, а также распылитель образующегося раствора и кварцевый реактор для образования наночастиц.

Керамические прекурсоры вводили в пламя через сопло, расположенное по центру горелки. В работе использовались растворители: 99,8 %-ный водный бутанол и деионизированную ультрафильтрованную воду. В качестве растворенных прекурсоров применяли две соли Zr: *n*-бутоксид циркония (ZrBu) и водный оксид динитрата циркония (ZrNt). ZrBu водочувствителен и быстро гидролизуеться с последующей конденсацией. Экс-

перименты проводили с растворами ZrNt в воде или в бутаноле, и ZrBu в бутаноле. Поскольку ZrNt полностью растворялся в воде, 10 %-ный чистый этанол использовали для стабилизации его в бутаноле. В экспериментах с ZrBu прекурсор вводили в бутанол при умеренном перемешивании в герметически закрытом сосуде с азотом для избежания реакции с парами воды на воздухе.

Распыление проводили при давлении 34,5 – 345 кПа. В отдельных опытах распыление модифицировали путем включения или точечного импактора диаметром 2,3 мкм, или гравитационной камеры осаждения, расположенных между распылителем и горелкой. Импактор и камера осаждения служили для устранения больших капель и контроля размера распыляемых капель. В экспериментах с немодифицированным распылением давление составляло 41,5 кПа, а с использованием импактора – 172 кПа.

С каждым растворителем использовали три различные молярные концентрации прекурсоров – 0,016М, 0,047М и 0,141М. Составы полученных растворов приведены в табл. 1. Каждый из экспериментов проводили при трех условиях: немодифицированное распыление, распыление, модифицированное камерой осаждения, и распыление, модифицированное импактором.

Таблица 1

Составы различных растворов, использованные для синтеза частиц

Растворитель	0,141М	0,047М	0,016М	0,141М	0,047М	0,016М
	ZrBu	ZrBu	ZrBu	ZrNt	ZrNt	ZrNt
Бутанол	A	B	C	D	E	F
Вода	–	–	–	G	H	I

При введении раствора прекурсора в пламя испарение растворителя и образование частиц происходило непосредственно в реакторе. Характер распределения капель по размерам, полученных распылением, приведен на рис. 1, где капли обозначены сплошными линиями. Когда распыление модифицировали, используя камеру осаждения, относительно большие капли удаляли, собирая капли со средним диаметром 3,2 мкм (обозначены на рис. 1 штриховыми линиями).

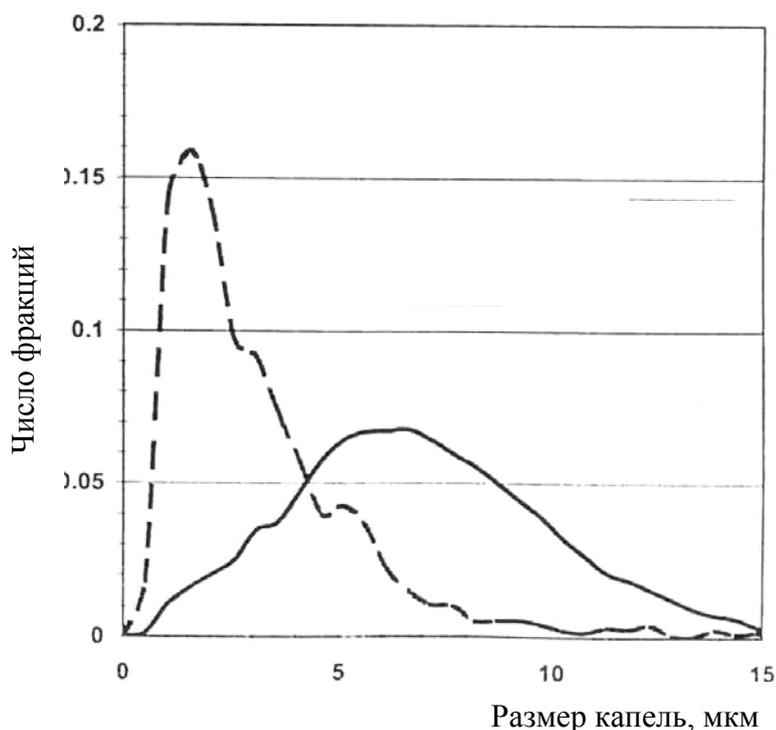


Рис. 1. Распределение по размерам капель бутанола без и с камерой осаждения: — — немодифицированные капли; --- — капли, модифицированные камерой осаждения

При использовании немодифицированного распыления агломерированные или фрактально-подобные керамические частицы были доминантными морфологиями у полученных частиц (рис. 2), что обусловлено различным способом их получения — из паровой или из жидкой фаз.

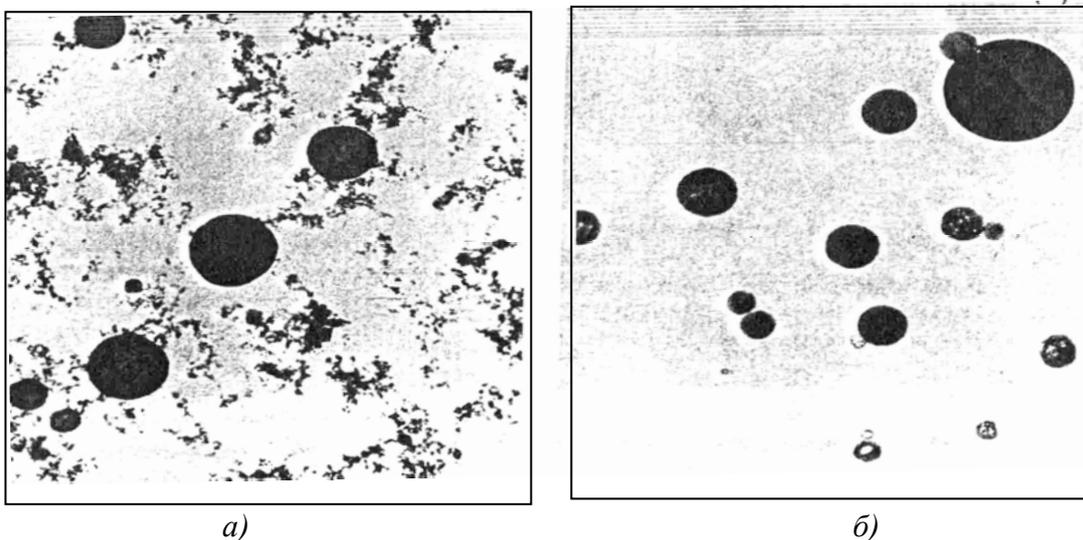


Рис. 2. Результаты просвечивающей электронной микроскопии: а — фракталоподобных и сферических частиц, когда большие немодифицированные капли ZrВu в бутаноле использовали при синтезе частиц (размер масштабной линии 240 нм); б — отсутствие фракталоподобных агломератов при использовании камеры осаждения (размер масштабной линии 140 нм)

В табл. 2 суммированы сведения о размере частиц, полученных с использованием различных условий эксперимента. Из нее следует, что средний размер частиц увеличивался в 1,6 раза, когда концентрация прекурсора возрастала на порядок величины в экспериментах с применением камеры осаждения.

Таблица 2

Средний размер частиц и фракции частиц ZrO_2 , полученных при различных условиях эксперимента

Условия эксперимента	Камера осаждения		Смеситель внутренний	
	Средний размер частиц, нм	Процент частиц > 160 нм	Средний размер частиц, нм	Процент частиц > 160 нм
В	90	11	63	0,2
С	86	8	63	0,6
Д	103	14	86	5,0
Е	94	10,5	77	1,5
F	71	5	56	0,2
G	114	19	75	3,5
Н	100	15	61	0,4
I	82	9,5	20	0,1

Исследовали свойства наночастиц ZrO_2 , синтезированных в пламени в режиме горения капель различных растворов прекурсора. Характеристики подаваемого в пламя материала зависели от состава и концентрации прекурсора, типа растворителя и среднего размера частиц капель. При использовании капель крупного размера агломерация частиц происходила в случае использования органометаллического прекурсора, а большие кайносферические частицы получали при использовании неорганического растворителя. Уменьшение размера капель до $\sim 3,2$ мкм приводило к полу-

чению твердых сферических частиц независимо от типа прекурсора. При использовании промежуточной молотковой дробилки для устранения капель размером $>2,3$ мкм получили однородные по размеру мелкодисперсные частицы порошка ZrO_2 . Размер окончательно полученных частиц не зависел от концентрации прекурсора, показывая тем самым, что многочисленные керамические частицы образуются из каждой прекурсорсодержащей капли.

2.2. Сферические формы ZrO_2 , полученные в микроэмульсионной основе

В университете Tsinghua (Китай) [5] установили, что капли воды в микроэмульсионной системе циклогексан-вода-Triton X110-гексиловый спирт могут действовать в качестве нанореакторов, разделяющих растворимые оксихлорид циркония и аммоний. Реакции осаждения имели место в ограниченном пространстве, определяемом размерами капель. Оригинальные прецизионные реакторы помогли получить нанопорошок ZrO_2 сферической формы с однородным распределением по диаметру и слабой агрегативностью. Анализ ζ -потенциалов и реологических характеристик водных суспензий показал, что полученный порошок обладает совершенной диспергируемостью.

2.3. Производство наноразмерных порошков ZrO_2 осаждением и быстрым экстрагированием

В китайском университете Tsinghua [6] для получения ультрадисперсных керамических порошков разработали новый способ, при котором высокогидрофильные осадки гидроксида эффективно и быстро экстрагировали из водного раствора. Этим способом получили наноразмерные порошки ZrO_2 , стабилизированного 8 мол.% Y_2O_3 (8YSZ). В полученных порошках средний размер частиц кубической модификации составил 20 – 30 нм. Результаты испытаний показали, что разработанный способ является перспективным для синтеза ультрадисперсных керамических порошков. На рис. 3 –

5 приведены схема процесса, результаты ИК-спектроскопии комбинационного рассеяния света, микрофотографии порошков.

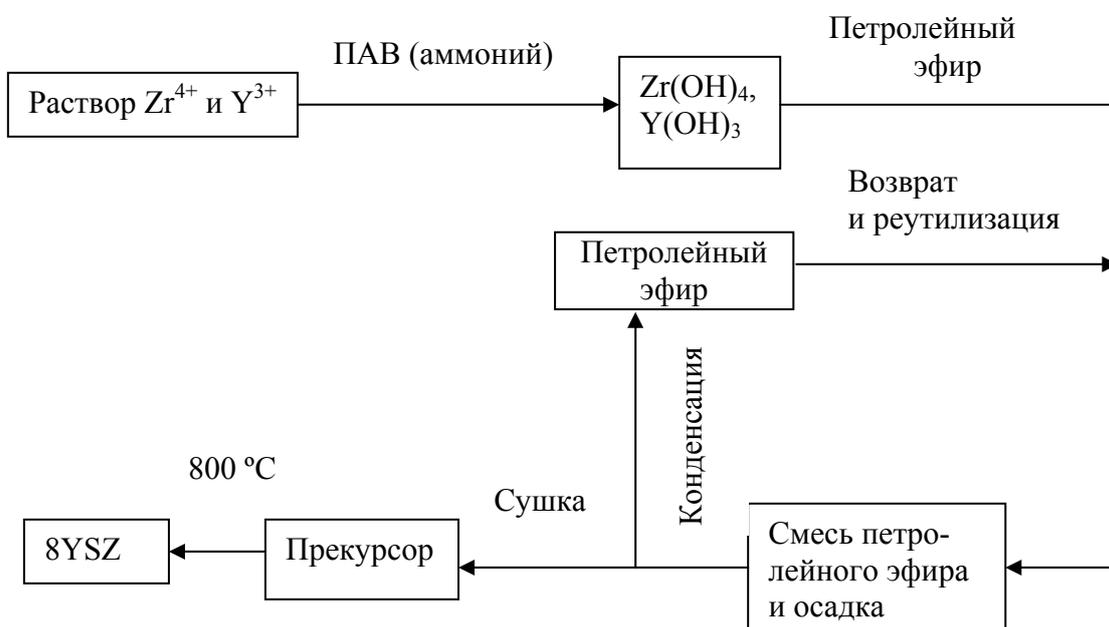


Рис. 3. Схема процесса получения наноразмерных порошков

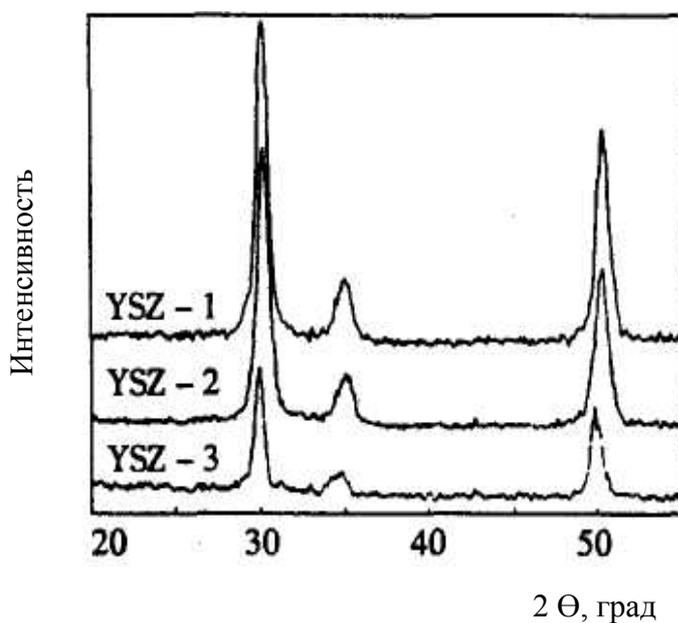


Рис. 4. ИК-спектроскопия YSZ, полученного с помощью LAS(YSZ-1), SPAN80 (YSZ-2) и без введения ПАВ (YSZ-3)

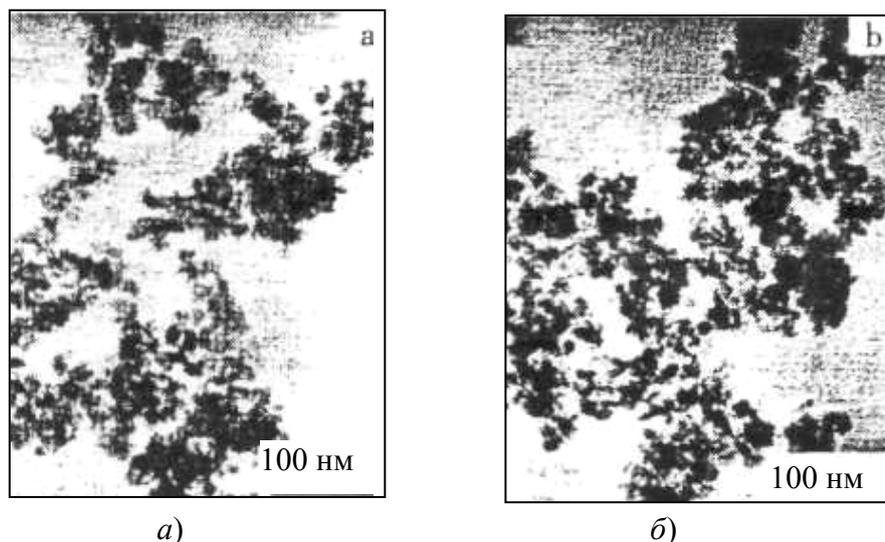


Рис. 5. Микрография порошков 8YSZ, полученных с использованием ПАВ: а – LAS; б – SPAN80

2.4. Методы распылительного пиролиза

В центральной исследовательской лаборатории Toyota (Япония) [7] из пропионата циркония распылительным пиролизом в пламени получили наночастицы ZrO_2 . Для получения растворов прекурсора пропионат циркония растворяли в 2-пропаноле, 2-пропанол-2,2,4-триметилпентане или в пропионовой кислоте. В табл. 3 приведены шифры образцов, источники циркония и растворители.

Таблица 3

Шифры образцов, источник циркония и растворитель

Шифр образца	Источник циркония	Растворитель
ZN-1	Оксинитрат циркония	Метанол
ZB-1	Бутоксид циркония	1-бутанол
ZP-1	Пропионат циркония	2-пропанол
ZP-2	Пропионат циркония	2-пропанол-2,2,4-триметилпентан
ZP-3	Пропионат циркония	Пропионовая кислота

Растворы 2-пропанола и 2-пропанол-2,2,4-триметилпентана способствовали получению наночастиц с низкой удельной поверхностью, под-

тверждая тем самым наличие ограниченного испарения прекурсора. Использование пропионовой кислоты в качестве растворителя способствовало получению смеси наночастиц с удельной поверхностью $60 \text{ м}^2/\text{г}$. На рис. 6 приведены результаты сканирующей электронной микроскопии и данные удельной поверхности образцов ZrO_2 , а на рис. 7 – результаты просвечивающей электронной микроскопии частиц ZrO_2 .

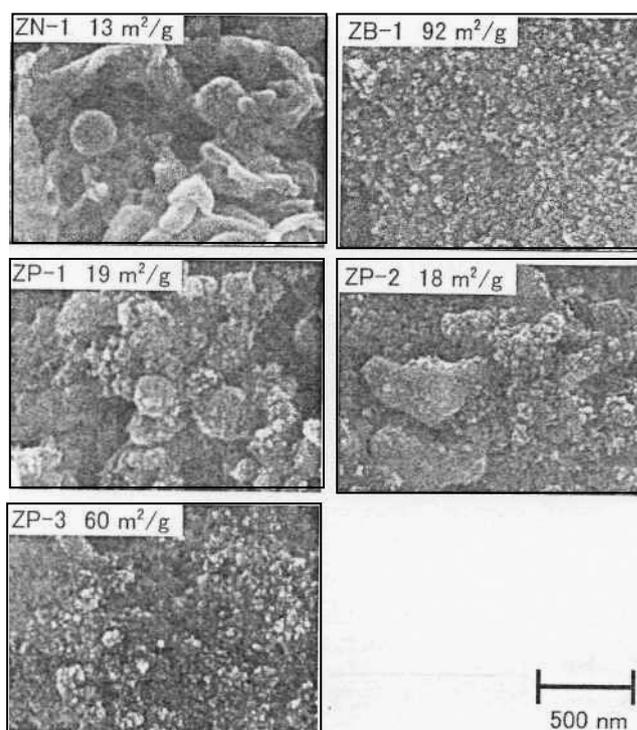
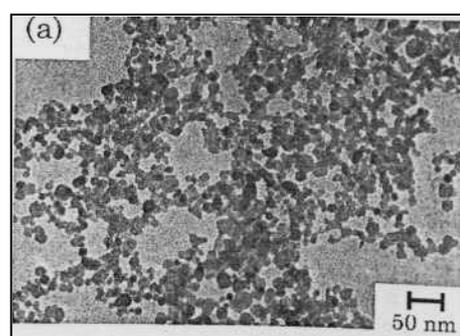
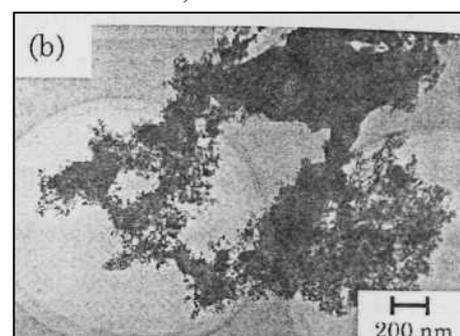


Рис. 6. Результаты сканирующей электронной микроскопии и удельной поверхности частиц ZrO_2



a)



б)

Рис. 7. Результаты трансмиссионной электронной микроскопии частиц ZrO_2 : а – ZB-1; б – ZP-3

Результаты экспериментов показали, что новый способ получения раствора прекурсора из пропионата циркония и пропионовой кислоты способствовал увеличению скорости газофазовой реакции в процессе распылительного пиролиза в пламени и получению наночастиц ZrO_2 с высокой удельной поверхностью.

В институте прикладного материаловедения г. Тайпей (Тайвань) [8] исследовали особенности ультразвукового распылительного пиролиза капель прекурсора гидроксиацетата циркония для синтеза наноразмерных

сферических частиц ZrO_2 , размер которых измеряли лазерной дифракцией света. На рис. 8 приведена схема распылительного пиролиза.

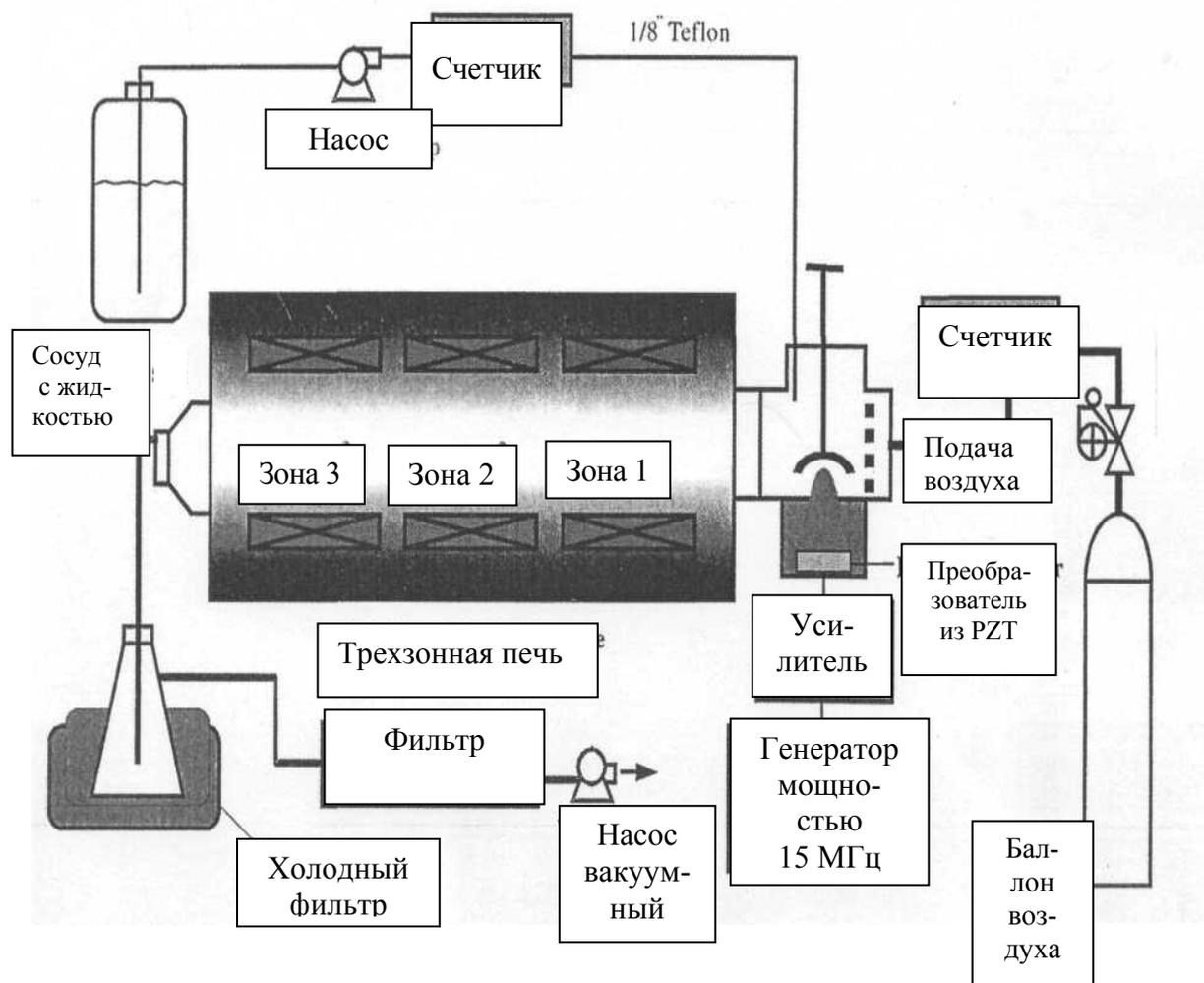


Рис. 8. Схема установки распылительного пиролиза

Установка распылительного пиролиза включает три основные части: трехзонную печь (модель Lindberg Blue M) длиной 130 см с максимальной температурой нагрева 1100 °С; трубчатый кварцевый реактор длиной 170 см, расположенной в печи; форсунку с распылителем для получения капель прекурсора и точные расходомеры (модель MKS 1179). На рис. 9 и 10 приведены температурный профиль трубчатого реактора, ре-

зультаты термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии прекурсора полученных наночастиц.

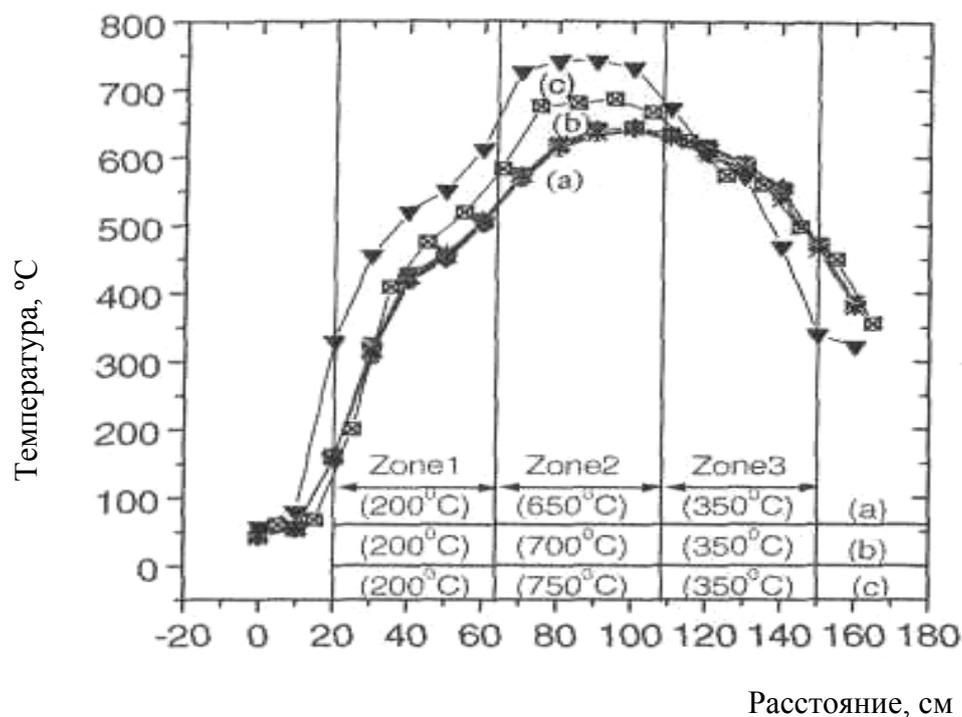


Рис. 9. Температурный профиль трехзонного трубчатого реактора (диаметр 7,6 см) для распылительного пиролиза при максимальной температуре реактора:
a – 650 °C; *b* – 700 °C; *c* – 750 °C

При прохождении капле прекурсора через реактор происходило три основных процесса: испарение капле, превращение прекурсора в оксиды и образование наночастиц. Размер получаемых наночастиц определялся прежде всего концентрацией прекурсора. При концентрации прекурсора 0,01 масс.% и использовании распыляемых капле прекурсора диаметром 5 – 8 мкм распылительный пиролиз приводил к образованию однородных сферических частиц диаметром 73 нм, внешний вид которых представлен на рис. 11.

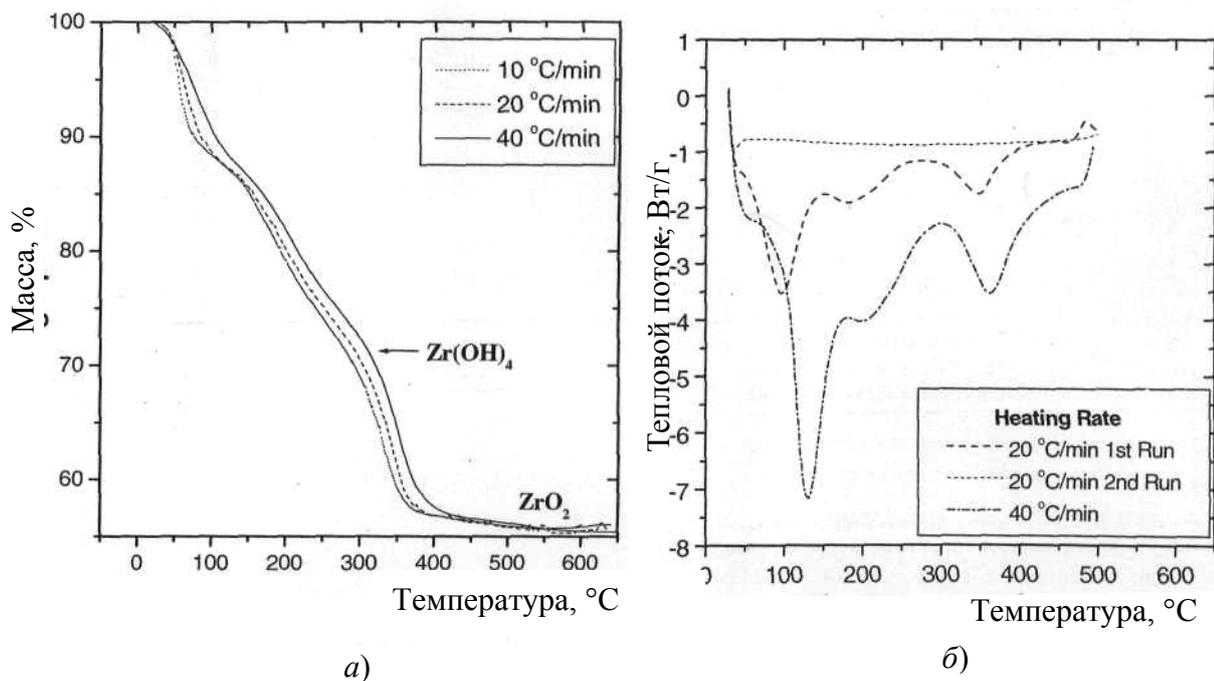


Рис. 10. Термогравиметрический анализ (а) и дифференциально-сканирующая калориметрия (б) прекурсора гидроксиацетата циркония

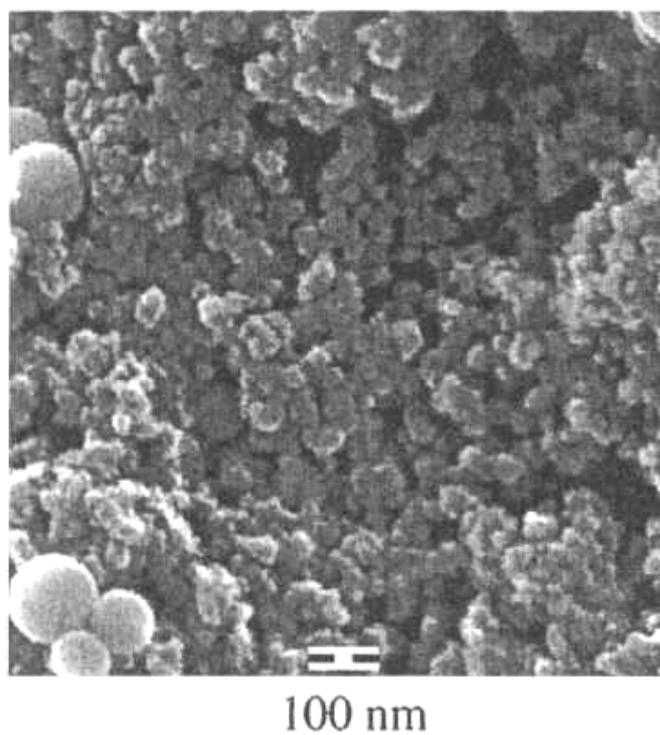


Рис. 11. Результат сканирующей электронной микроскопии частиц, полученных при 650 °С и скорости воздушного потока 31 л/мин в реакторе с диаметром 2,5 см для 0,01 масс.%, подаваемых в реактор капель прекурсора диаметром 6 – 9 мкм

2.5. Метод реверсивного мицеллообразования для получения циркона из нанопорошков

В Мадридском институте материаловедения (Испания) [9] высоко-гомогенные нанопорошки циркона ($ZrO_2 \cdot SiO_2$) диаметром 20 нм получили при использовании реверсивных мицелл в качестве ПАВ, а циклогексана – в качестве непрерывной масляной фазы. Реверсивные мицеллы получали

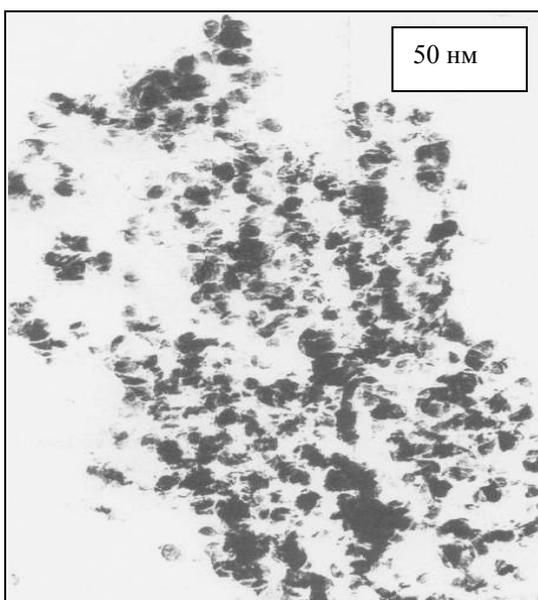


Рис. 12. Микрография ТЕМ нанопорошка циркона, полученного при обычной температуре гидролизом нанопустот реверсивных мицелл

при обычной температуре введением водного раствора 2,5М $Zr(OCl)_2$ в раствор, содержащий тетраэтилортосиликат (TEOS) при мольном отношении $Zr/Si = 1,0$, а также ПАВ и циклогексан. Для получения реверсивных мицелл раствор встряхивали 5 мин с последующим четырехчасовым перемешиванием. Контролируемый гидролиз $Zr(OCl)_2$ и TEOS проводили путем добавления в смесь, содержащей реверсивные мицеллы, равного объема водного раствора аммиака. После 2 ч перемешивания в систему для дестабилизации суспензии и ускорения центрифугирования вводили 10 об. % EtOH. После промывания порошок сушили 6 ч при 50 °С. На рис. 12, 13 и 14 приведены результаты исследования порошка методом трансмиссионной электронной микроскопии (ТЕМ), ИК-спектры и кривые ДТА/TG порошков и микрография компакта порошка.

Полученные порошки включали мягкие агломераты, составленные из наночастиц со средним размером 20 нм. Микроанализ, выполненный методом

ТЕМ, в некоторых местах обнаружил области размером ~25 нм с химическим составом, подобным среднему составу порошков.

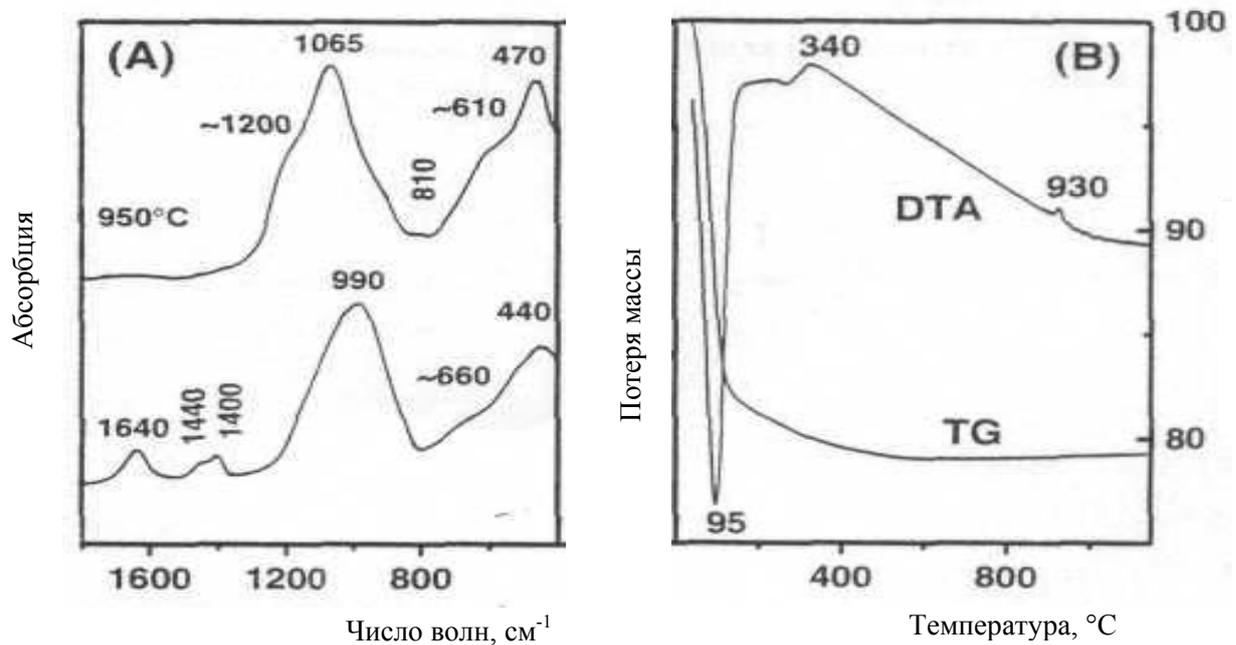


Рис. 13. ИК-спектры исходного наноразмерного порошка и порошка, нагретого в течение 5 мин при 950 °С и скорости нагрева 10 °С/мин (А); кривые DTA/TG исходных наноразмерных порошков при скорости нагрева 10 °С/мин (В)

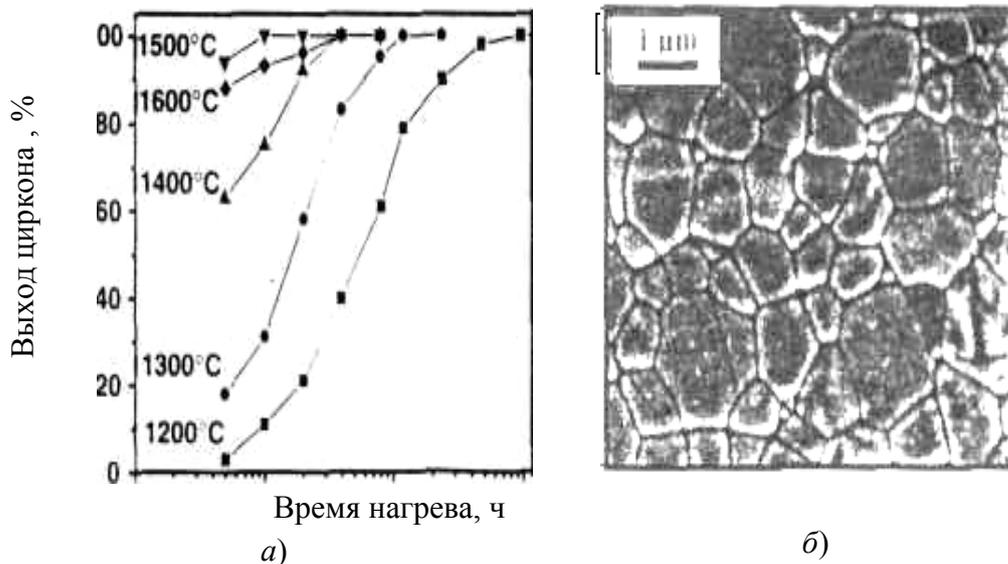


Рис. 14. Зависимость выхода циркона от времени нагрева для исходных наноразмерных порошков (а); микрография SEM компакта порошка, нагреваемого в течение 4 ч при 1500 °С со скоростью нагрева 10 °С с последующим полированием и термическим травлением при 1400 °С в течение 1 ч (б)

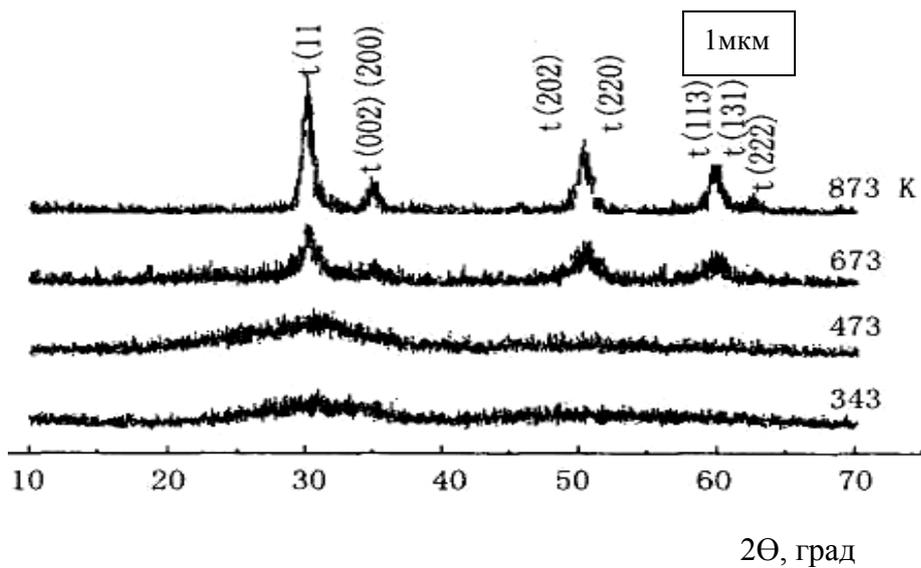
Полученные ИК-спектры обусловлены образованием связей Si-O и Zn-O, а сдвиг Si-O к пониженным частотам (990 см⁻¹) по сравнению с

аморфным SiO_2 ($1200 - 1065 \text{ см}^{-1}$) и отсутствие сетки симметричных связей Si-O-Si при 800 см^{-1} подтверждают внедрение катионов Zr^{4+} в сетку SiO_2 , образуя кластеры Si-O-Zr.

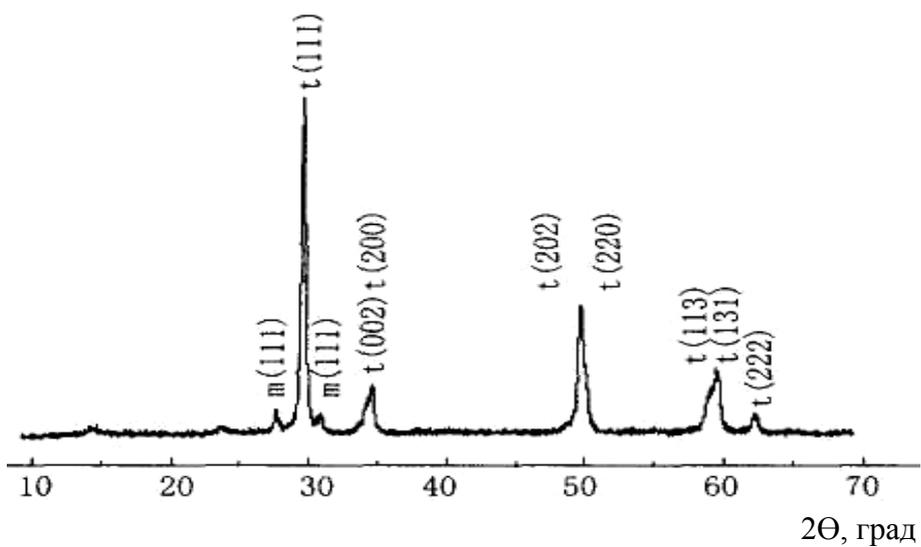
В зависимости от времени нагрева полное завершение процесса образования циркона происходило в течение 1 – 96 ч. Структура материала после спекания состояла из однородных равноосных зерен со средним размером $\sim 0,9$ мкм. Высокая температура была необходима для нуклеации фазы ZrSiO_4 , являющейся основным фактором, ответственным за увеличение размера зерен.

2.6. Получение ZrO_2 при низкой температуре

В университете Tsinghua (Китай) [10] при обычных условиях в сильно щелочной среде с органическими добавками получили наноразмерный порошок поликристаллического ZrO_2 . После прокаливания при температуре до 873 К основная фаза порошка была представлена тетрагональной и кубической структурами при размере частиц до ~ 9 нм. После 3 ч прокаливания при 1123 К средний размер частиц соответствовал 0,46 мкм при хорошей диспергируемости порошка и узком интервале распределения зерен по размерам. Полученные порошки характеризовались высокой чистотой и, благодаря введению полимера, пониженным содержанием хлора. На рис. 15 приведены данные XRD порошка ZrO_2 до (а) и после (б) прокаливания при различных температурах, а на рис. 16 показаны результаты ТЕМ порошков после прокаливания и распределение частиц порошка по размерам. По сравнению с другими влажными химическими методами разработанный способ с введением органики обладает преимуществом за счет экономии материалов и меньшего загрязнения.

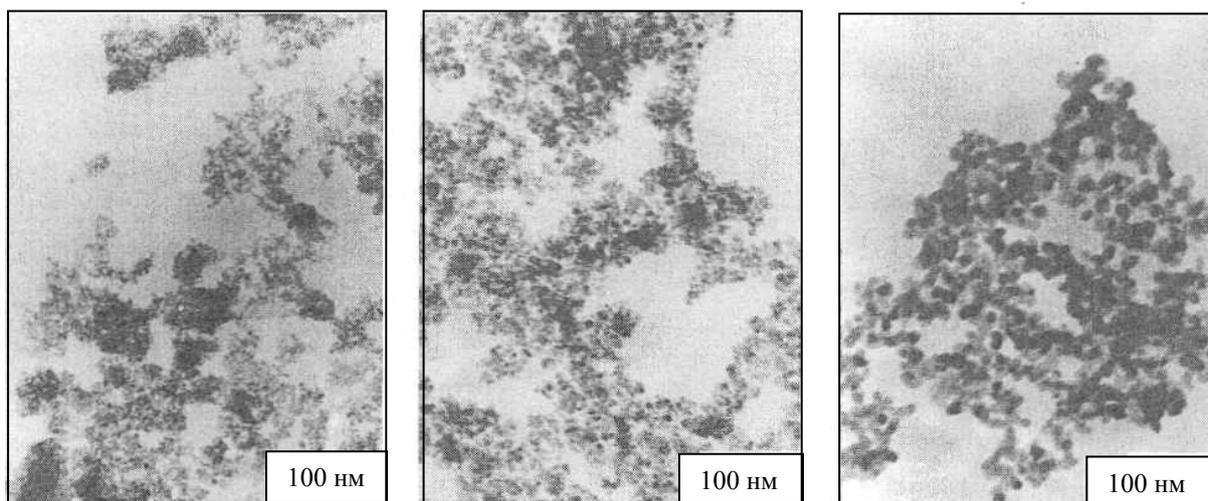


a)



б)

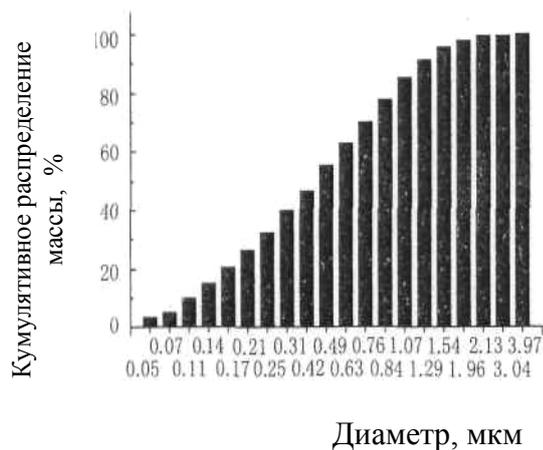
Рис. 15. Результаты XRD порошков нанометрического ZrO_2 до (а) и после (б) прокаливания при различных температурах



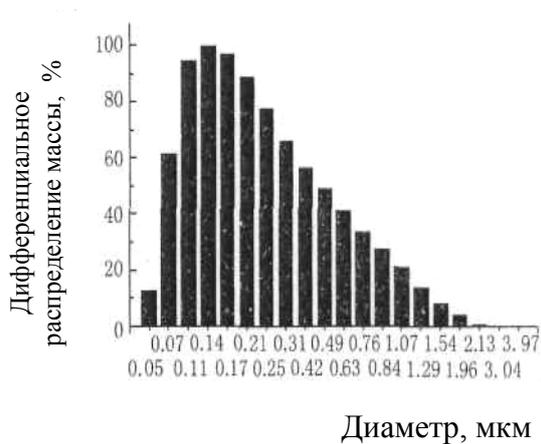
а)

б)

в)



г)



д)

Рис. 16. Результаты ТЕМ наноразмерного ZrO_2 после прокаливания при различных температурах: а – 673 К; б – 873 К; в – 1123 К, и распределение частиц по размерам порошка, прокаленного при 1123 К: г – кумулятивное рассеивание; д – дифференциальное рассеивание

2.7. Свойства наночастиц на основе ZrO_2 , полученных различными способами

В университете Tsinghua (Китай) [11] исследовали влияние различных диспергаторов и водного выщелачивания на диспергируемость в воде нанопорошка ZrO_2 . Приведена оценка характеристик ζ -потенциала водных растворов, содержащих наноразмерный порошок ZrO_2 , различных диспергаторов, таких как полиакриловая кислота аммония и тетраэтиловый гидроксид аммония, а также влияние водного выщелачивания. Лучшую дисперсию наноразмерного порошка ZrO_2 в водных растворах получили при введении диспергаторов и водного выщелачивания.

В Токийском технологическом институте (Япония) [12] исследовали влияние нанокристаллического MZP на деформационные характеристики материалов. На рис. 17 – 20 представлены графические зависимости деформации от напряжения, скорости деформации от напряжения, скорости деформации от напряжения при различных размерах нанозерен и деформации от размера зерен при 1323 К.

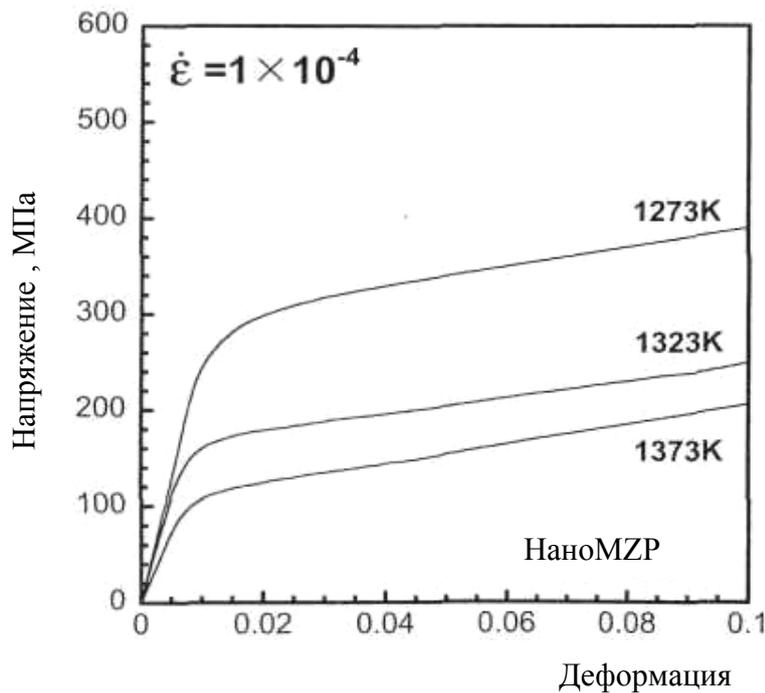


Рис. 17. Кривые деформации – напряжение при сжатии нанокристаллического MZP при различных температурах

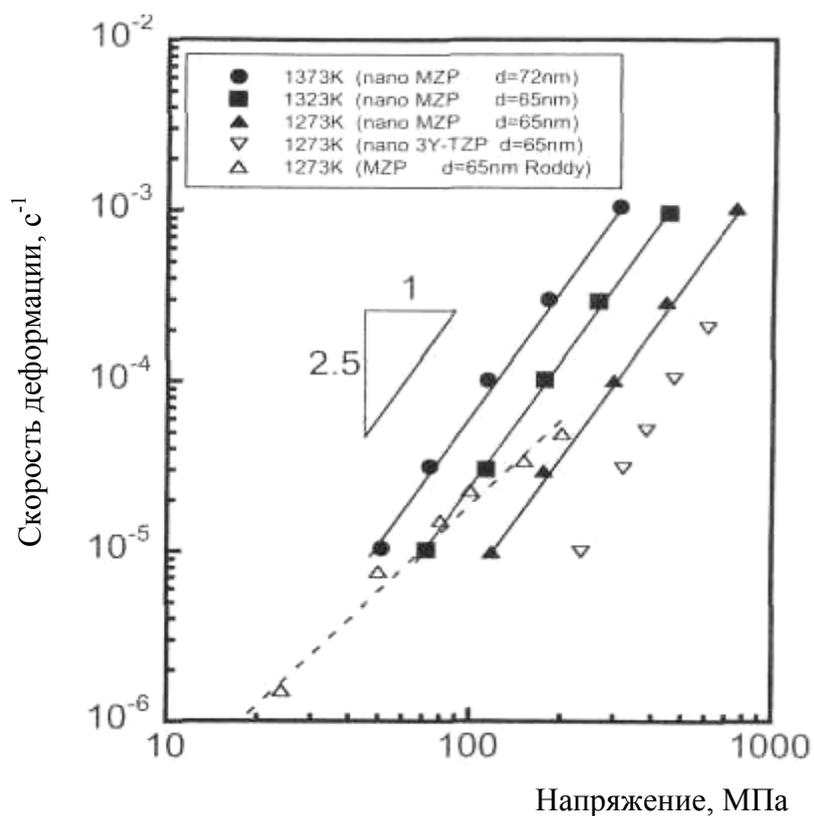


Рис. 18. Логарифмическая зависимость скорости деформации от напряжения при сжатии при 1273 – 1373К

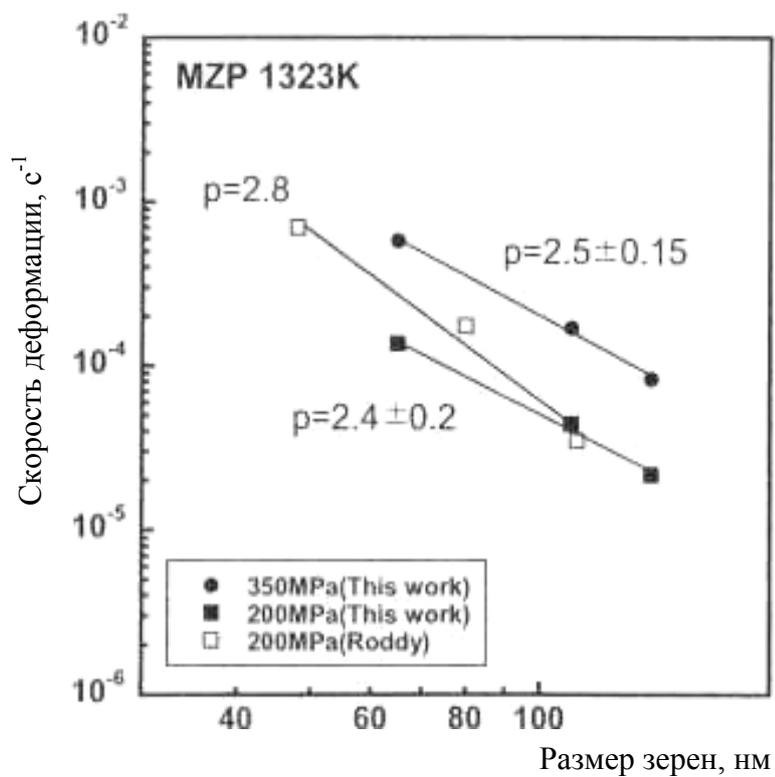


Рис. 19. Зависимость скорости деформации от размера зерен для MZP при 1323 К

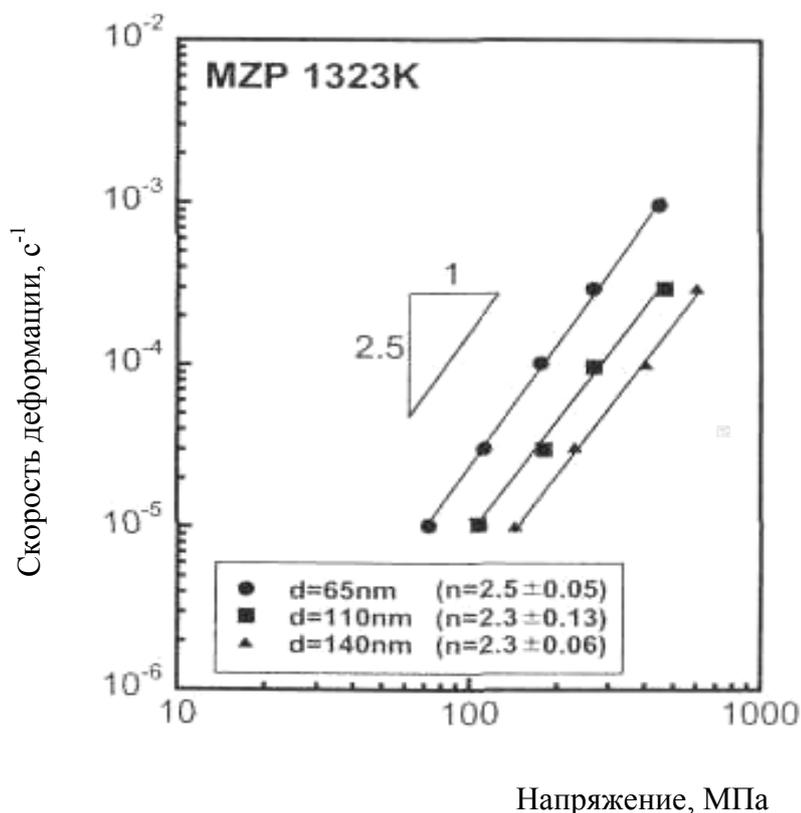


Рис. 20. Зависимость скорости деформации от напряжения для керамики с различными нанозернами

При 1273 – 1373 К при сжатии исследовали деформацию нанокристаллического MZP с размером зерен ~ 65 нм. Величина кажущейся энергии активации процесса деформации составила 350 кДж/моль при величине экспоненты напряжения $n = 2,5$ и экспоненты размера зерен $p = 2,5$. Величины n и p были подобны величинам сверхпластичности высокочистого сплава цинка 22 %-ному сплаву алюминия. Скорость деформации нанокристаллического MZP была выше, чем у тетрагонального ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 (Y-TZP) при температурах ниже, чем температура перехода моноклинной модификации в тетрагональную. Скорость деформации MZP постепенно приближалась к скорости деформации Y-TZP по мере возрастания температуры до температуры модификационного перехода. Сопоставление полученных результатов с данными из литературы показало, что даже следы примесей оказывают влияние на характеристики де-

формации MZP, при этом размер нанокристаллических частиц материала оказывает решающее влияние на получение сверхпластической деформации керамики.

2.8. Композитные материалы на основе оксида циркония

ZrN является огнеупорным материалом с очень высокими характеристиками, такими как высокая твердость, абразивоустойчивость и хорошая электропроводность. Благодаря этим свойствам ZrN применяют в качестве покрытия металлообрабатывающих резцов и диффузионных барьеров в интегральных схемах. Традиционные способы получения ZrN (нагрев Zr или $ZrCl_2$ в азоте или длительный помол в шаровых мельницах, а также бензол-термический способ) не позволяют получить стехиометрический состав ZrN без загрязнения различными примесями. Кроме того, существующие способы дороги и не эффективны.

В Шанхайском институте керамики [13] разработали метод восстановления-азотирования, который заключается в синтезе нанокристаллического порошка ZrN с использованием наноразмерного порошка ZrO_2 в качестве исходного материала и элементарного Mg в качестве восстановителя. Мгновенная реакция между ZrO_2 в качестве исходного материала и Mg сопровождается выделением большого количества тепла, способствующего прохождению процесса в короткое время при пониженной температуре нагрева.

Исходный $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяли в дистиллированной воде и медленно при перемешивании добавляли в раствор аммония. После титрования и 12 ч осаждения раствор фильтровали и промывали в дистиллированной воде и этаноле. После сушки осадка при 120 °С и прокаливания в течение одного часа при 450 °С получили порошок ZrO_2 со средним размером частиц 20 нм, который 2 ч мололи с порошком Mg при различном мольном отношении Mg: ZrO_2 с последующим шестичасовым азотированием потоком NH_3 при скорости его подачи 1л/мин и температуре 800 – 1000 °С. Полученный после азотирования продукт промывали 1,5 М HNO_3 и этанолом и 12 ч сушили при 85 °С до получения наноразмерного ZrN.

На рис. 21 представлены данные XRD порошков, азотированных в течение 6 ч при 800 – 1000 °С, а на рис. 22 – азотированных при 1000 °С при различном времени выдержки.

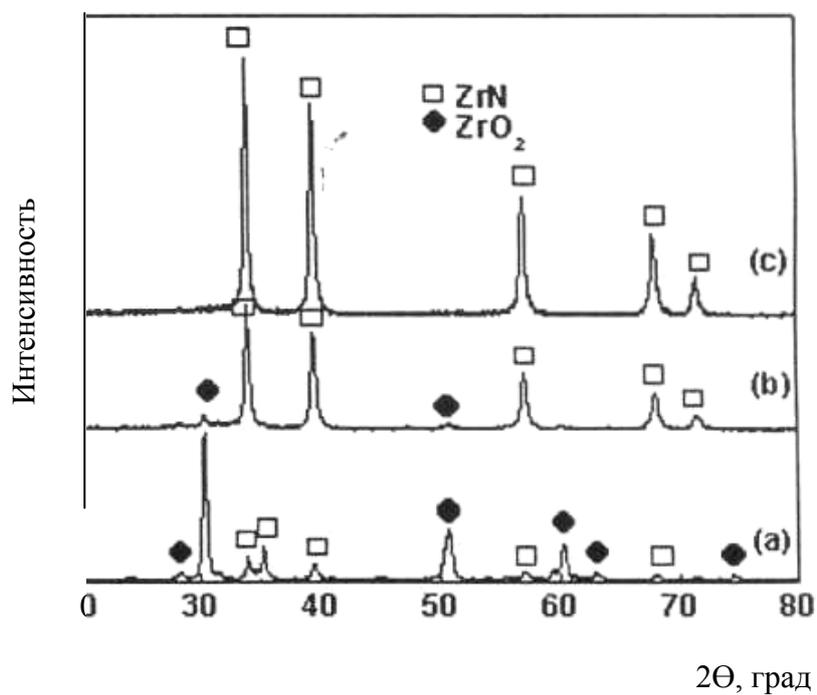


Рис. 21. Результаты XRD нанопорошков, азотированных при различных температурах в NH₃ в течение 6 ч: при a – 800 °С; b – 900 °С; c – 1000 °С

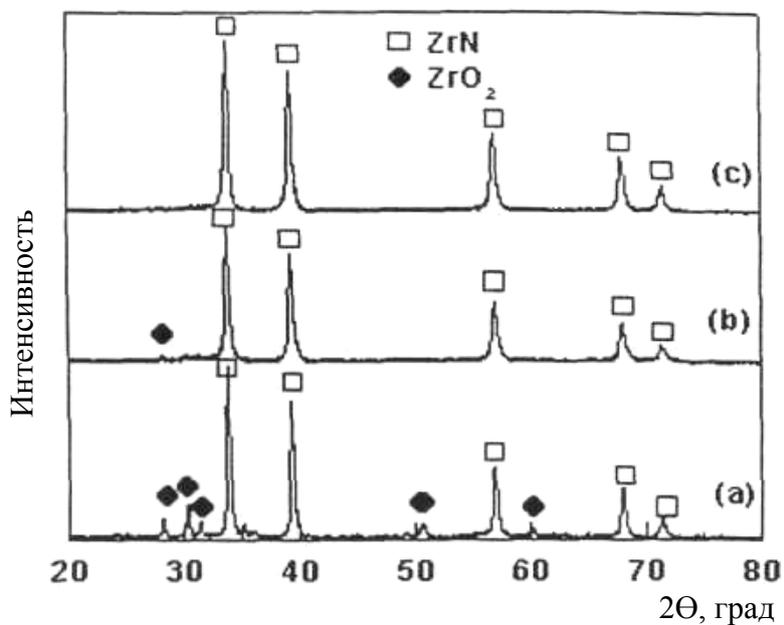


Рис. 22. Результаты XRD нанопорошков, азотированных при 1000 °С в NH₃ при времени выдержки: a – 2 ч; b – 4 ч; c – 6 ч

Слабые, но легко различимые пики, соответствующие ZrN, появлялись в образцах при 800 °С вместе с очень большими пиками ZrO₂. Это указывает, что при этой температуре начиналось образование ZrN. С увеличением температуры азотирования интенсивность пиков ZrN возрастала, а пиков ZrO₂ – снижалась. В образцах, азотированных при 1000 °С, были обнаружены только пики ZrN, что указывает на полное превращение ZrO₂ в ZrN при этой температуре. Время выдержки является другим важным фактором, влияющим на состав конечного продукта. На рис. 22 показаны рентгеновские дифракционные пики порошков, полученных при 1000 °С, которые подтверждают четкие пики ЧКВ ZrO₂.

С увеличением времени выдержки содержание ZrO₂ непрерывно снижалось. По достижении 6 ч пики ZrO₂ полностью исчезали и оставались только пики ZrN.

Кроме температуры азотирования и времени выдержки на реакции восстановления-азотирования влияло и мольное отношение Mg и ZrO₂. Теоретически отношение Mg:ZrO₂ = 2:1 является достаточно высоким для полного восстановления ZrN магнием. Однако более высокая величина отношения предпочтительна. На рис. 23 представлены результаты XRD порошков после 2 ч выдержки при 1000 °С при соотношении Mg:ZrO₂ от 3:1 до 10:10.

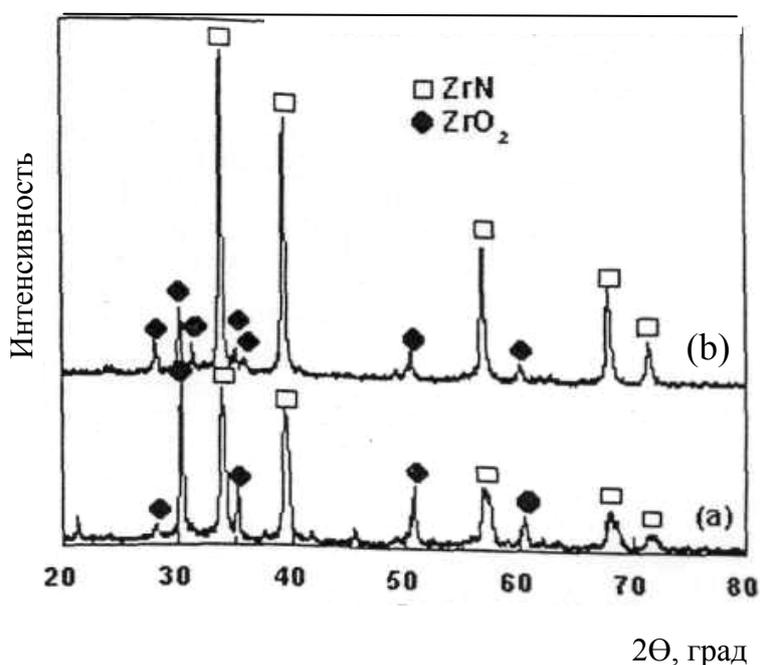


Рис. 23. Результаты XRD нанопорошков, азотированных при 1000 °С в NH₃ при соотношении Mg:ZrO₂:
a – 3:1; b – 10:1

В образцах при соотношении 10:1 содержание ZrN было выше, чем при соотношении 3:1, что подтверждается относительно более высокими пиками интенсивности.

По результатам испытаний установили, что нанокристаллический порошок ZrN можно синтезировать восстановлением-азотированием наноразмерного порошка ZrO₂. Кубическая фаза порошка ZrN с размером частиц 30 – 100 нм можно синтезировать в течение 6 ч при 1000 °С при мольном отношении Mg:ZrO₂, равном 10:1.

Цирконат-титанат свинца (PZT) является одним из широко известных пьезокерамических материалов с прекрасными свойствами и широко используется в качестве ультразвуковых передатчиков, гидрофонов, сенсоров, электрических резонаторов и волновых фильтров. В Вашингтонском университете США [14] разработали новый способ получения нанокристаллических мезопористых порошков PZT перовскитового типа из водных растворов ионов металлов Pb, Zr и Ti, используя сахарозу (тростниковый сахар) в качестве темплаты. В процессе прохождения сложных процессов образования материала сахароза (C₁₂H₂₂O₁₁) сохраняла в растворе ионы металлов. В данной работе сахароза являлась полимерной матрицей для ионов металла. Дегидратация и термическое разложение массы металл/сахароза приводило к образованию большого количества газообразных продуктов, способствующих получению пористости и высокой удельной поверхности конечного продукта. Размер частиц синтезированного порошка составил 50 – 60 нм при средней удельной поверхности 20 – 25 м²/г. На рис. 24 и 25 приведены кривые термогравиметрического анализа (TG) и данные дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), а также данные рентгеновской дифракции (XRD) по образованию перовскитовой фазы.

Из рис. 24 следует, что в интервале 200 – 485 °С потеря массы составила 85 % за счет удаления углерода, а кривые DSC в этом же интервале показывают большой экзотермический пик, обусловленный удалением углерода. Прокаливание сухих масс при повышенных

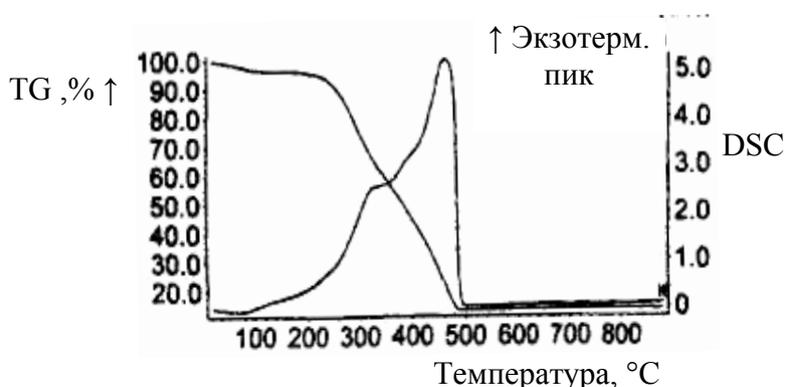
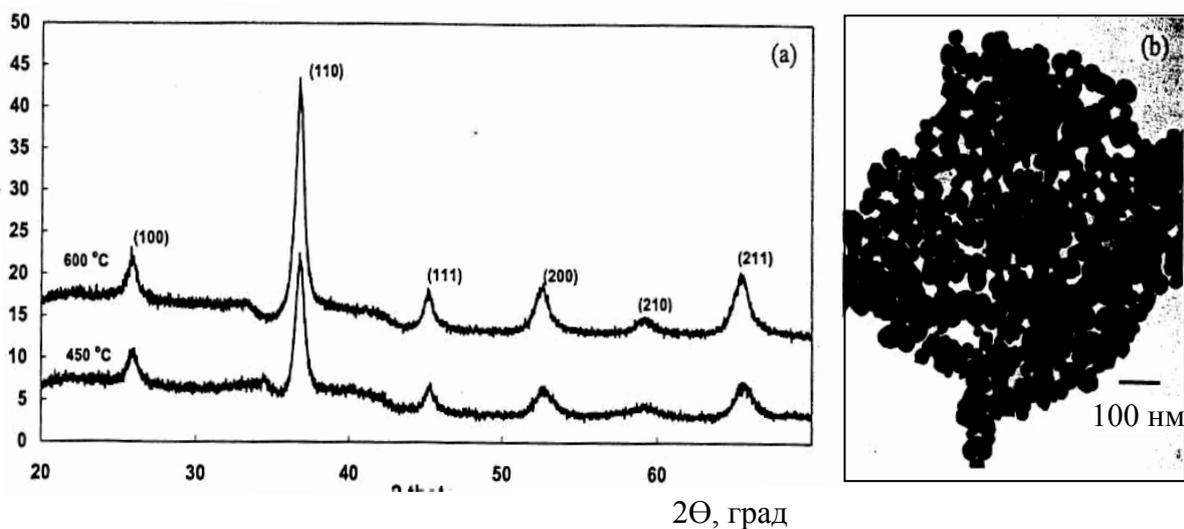


Рис. 24. Кривые TG и DSC прекурсора PZT при отношении PZT:сахароза = 1:30

температурах приводила к образованию нанокристаллического порошка PZT. Результаты XRD порошков PZT, прокаленных при 450 °С, приведены на рис. 25, а, который подтверждает образование чистой фазы перовскита PZT. Рис. 25, б показывает синтезированный порошок PZT со средним размером частиц 50 – 60 нм с мезопористой морфологией. Отношение

длины частиц к их диаметру составляют практически единицу, что позволяет достичь высокой плотности при спекании.



a)

б)

Рис. 25. Результаты рентгеновской дифракции (XRD), показывающие образование перовскитовой фазы порошков, нагретых на пластине при 450 °C и прокаленных при 600 °C (а); данные просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) синтезированных порошков PZT с отношением PZT:сукроза 1:40, нагретых на горячей пластине в течение 20 мин с последующим 15-минутным прокаливанием при 500 °C. Средний размер полученных частиц составляет 50 – 60 нм (б)

На рис. 26 показано влияние отношения PZT:сукроза на удельную площадь поверхности, а на рис. 27 – влияние температуры прокаливания на площадь удельной поверхности нанопорошков.

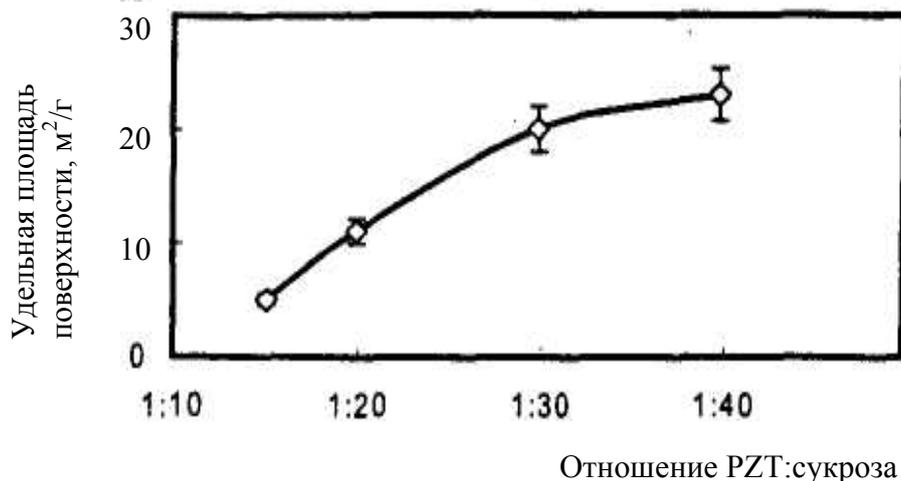


Рис. 26. Влияние отношения PZT:сукроза на удельную площадь поверхности нанопорошка PZT. Образцы 20 мин нагревали на горячей пластине с последующим прокаливанием при 500 °C в течение 15 мин

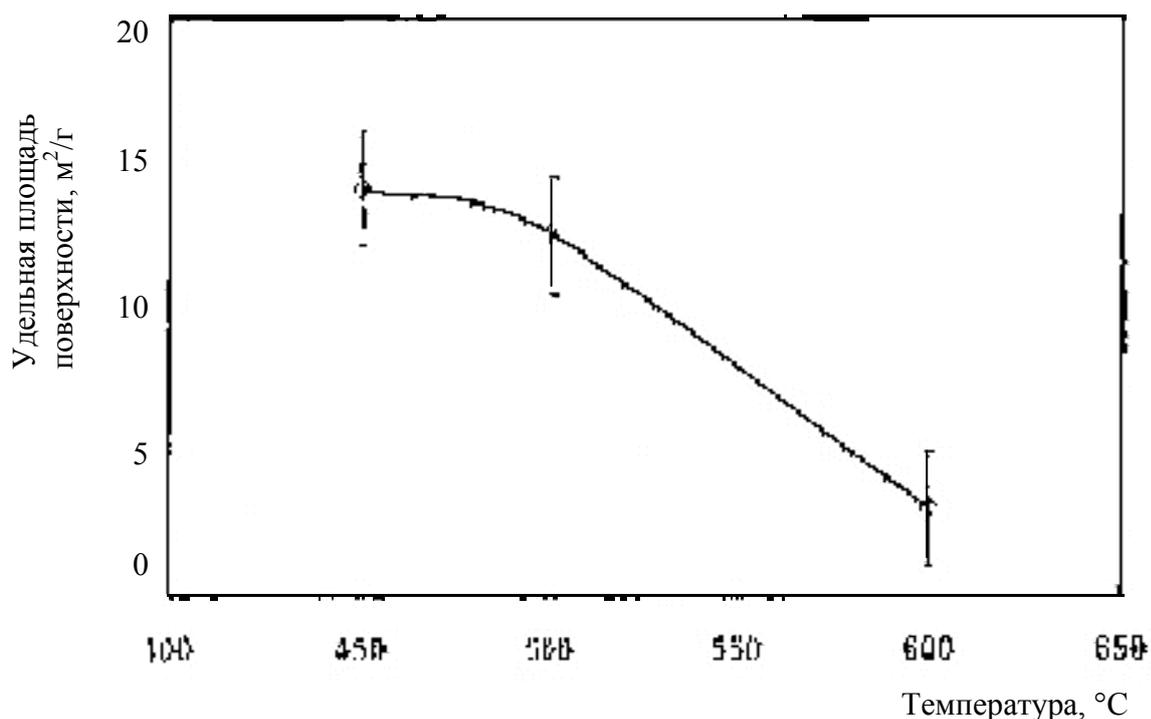


Рис. 27. Влияние температуры прокаливания на удельную площадь поверхности нанопорошка PZT при отношении PZT: сахара = 1:30. Образцы 20 мин нагревали на горячей пластине с последующим 30-минутным прокаливанием при 450, 500 и 600 °С

В национальном институте материаловедения Tsukuba (Япония) [15] исследовали возможность получения нанокomпозиционных материалов Pt-3Y-TZP (тетрагональный поликристаллический ZrO_2) и Pd-3Y-TZP. Синтезированные химическим способом с помощью ультразвука нанопорошки Pt(Pd) с размером частиц ~ 2 нм импрегнировали в наночастицы ZrO_2 размером 20 – 45 нм. Используя коллоидную технологию и низкотемпературное спекание (1150 °С), получили нанокomпозиционные материалы Pt(Pd)- ZrO_2 (0,5 – 1,5 масс. % Pt) со средним размером зерен 2Y-TZP порядка 120 нм и с размером зерен Pt(Pd) в пределах 20 – 60 нм.

В Тулонском университете (Франция) [16] из алкоксидов (R-O-M) получили смешанные оксиды $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$. Новый способ синтеза осно-

ван на использовании Pb,Zr,Ti и акрилового полимера, который координативно связан с атомами металла через связи COOM. Эти прочные связи участвовали в стабилизации прекурсора и влияли на структуру материала PZT. Нанокристаллический (32 нм) порошок PZT получили прокаливанием гибридного акрил-металлического алкоксидного прекурсора. На рис. 28 представлена схема синтеза прекурсора PZT, а на рис. 29 приведена структура органо-неорганического гибрида. Результаты ИК-спектроскопии с комбинационным рассеянием света гибридных порошков и результаты рентгеновской дифракции порошков PZT после обжига даны на рис. 30 и 31, а на рис. 32 приведены результаты рентгеновской дифракции порошков PZT, отожженных при 600 °С различным образом.



Рис. 28. Диаграмма синтеза прекурсора PZT

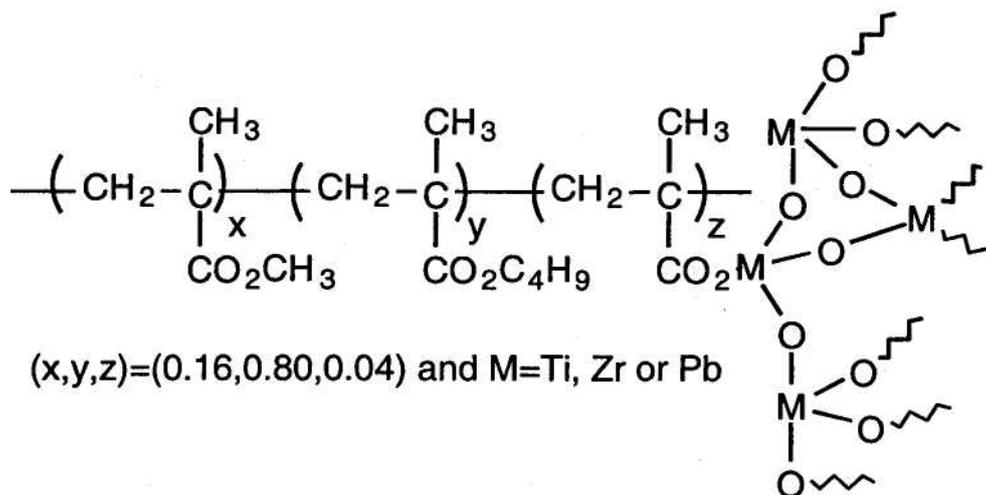


Рис. 29. Структура органо-неорганического гибрида

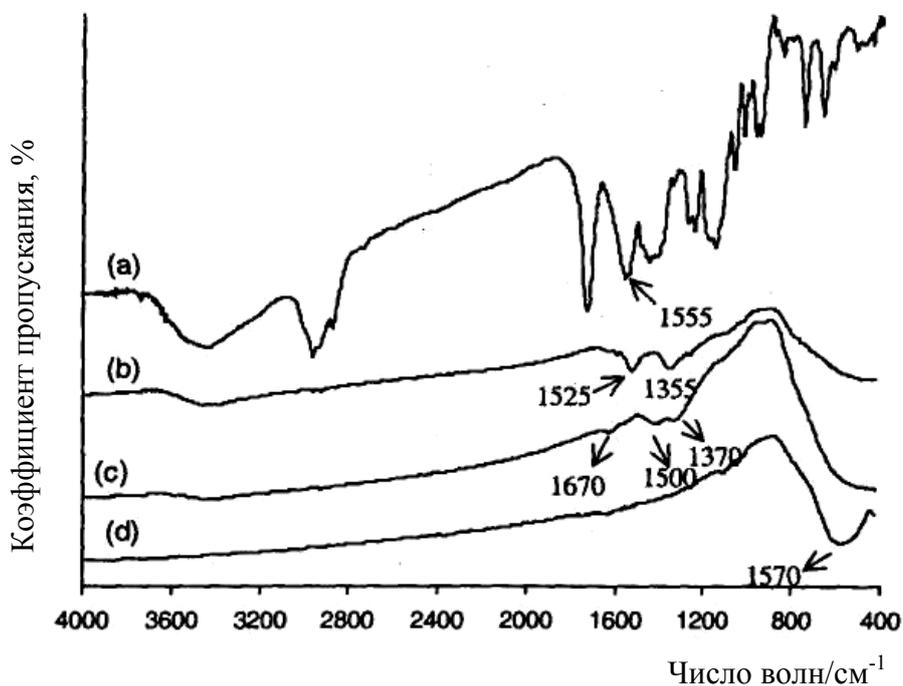
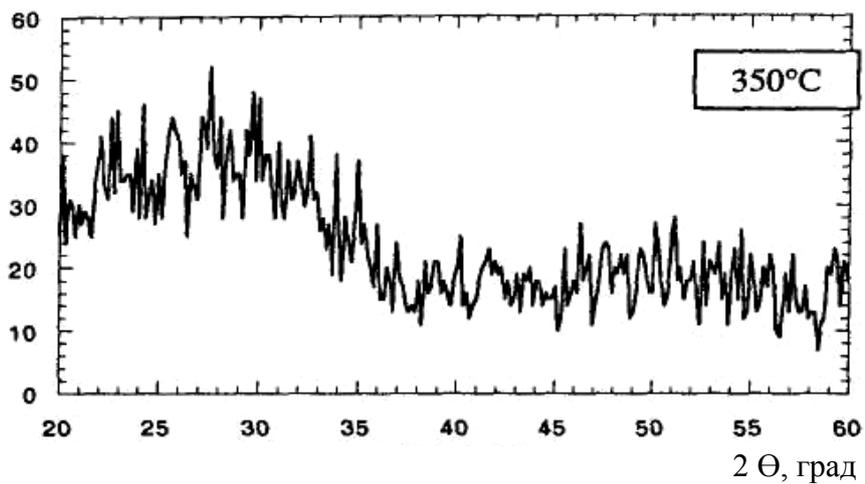
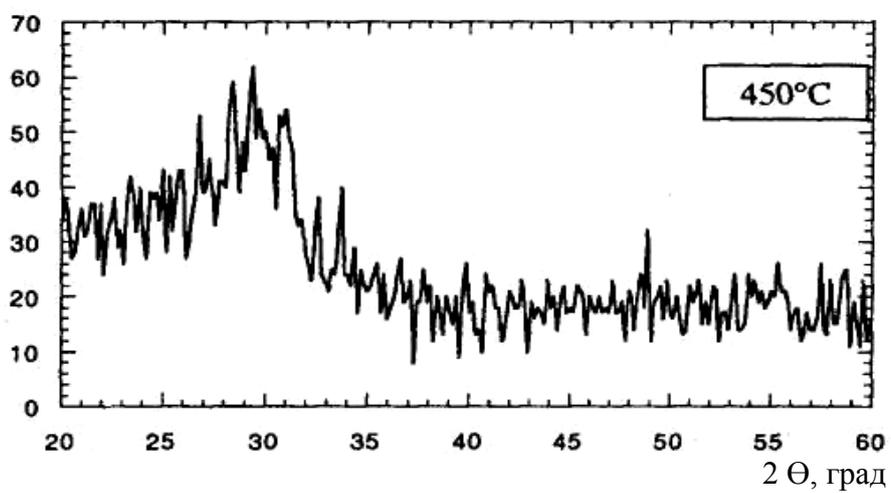


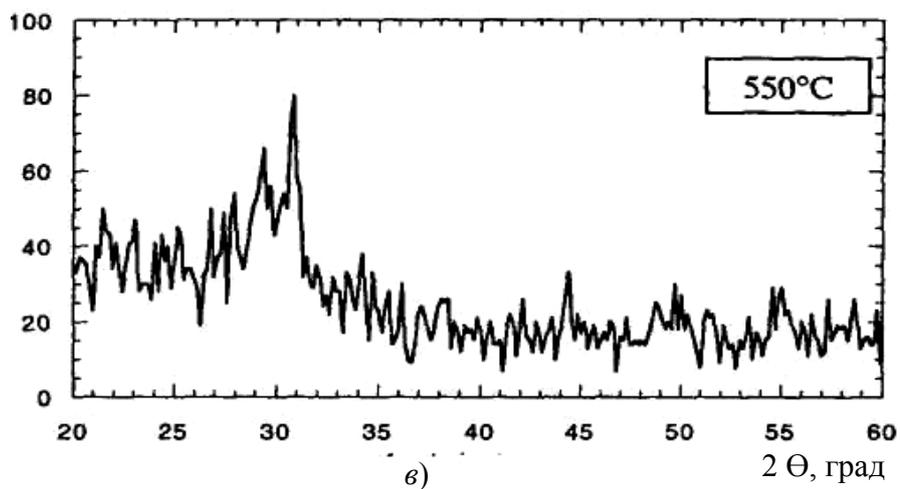
Рис. 30. Результаты ИК-спектроскопии гибридных порошков PZT, высушенных в течение 15 мин: a – при 100 °C; b – 350 °C; c – 450 °C; d – 550 °C



a)

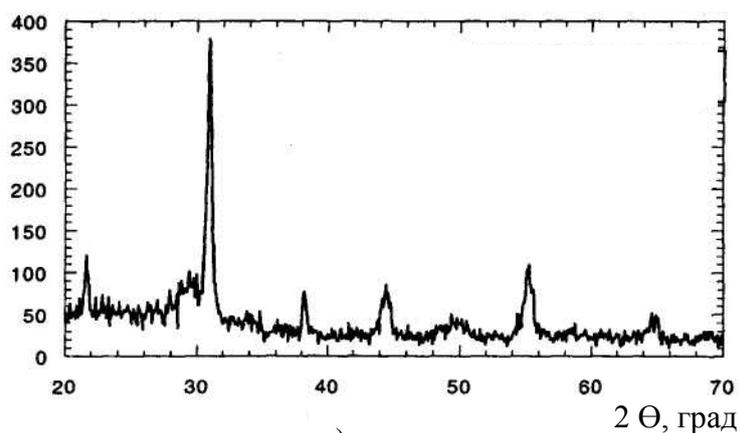


б)

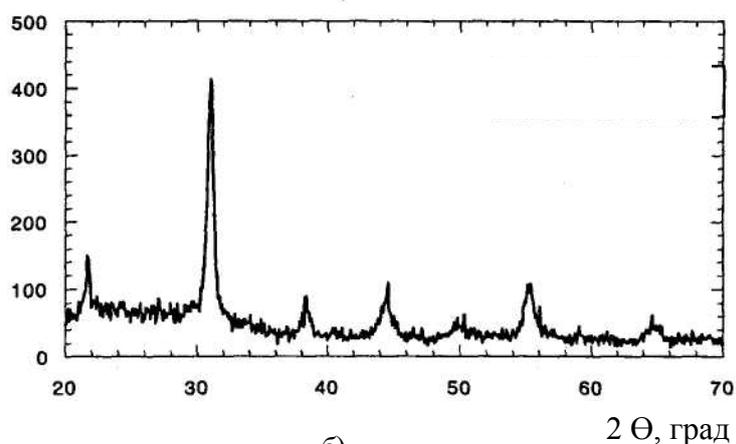


в)

Рис. 31. Результаты рентгеновской дифракции порошков PZT, обожженных в течение 15 мин при различных температурах: а – при 350 °С; б – 450 °С; в – 550 °С



a)



б)

*Рис. 32. Результаты рентгеновской дифракции порошков PZT, обожженных при 600 °С, с использованием способов:
а – стандартного (без полимера);
б – гибридного (с полимером)*

В Харбинском технологическом институте (Китай) [17] установили, что синтез композиционных порошков с высокими характеристиками является ключевым вопросом при получении нанокomпозиционной керамики. Порошок $Al_2O_3 \cdot ZrO_2$ с очень высокой гомогенностью синтезировали методом комбинированного соосаждения нагретых этанол-водных растворов солей. Исследовали влияние осадителя на агломерацию получаемых порошков, свойства которых определили электронной микроскопией, рентгеновской дифракцией, термогравиметрией (TG) и дифференциально-

термическим анализом (ДТА). На рис. 33 – 35 приведены микроструктура, результаты ДТА, TG и рентгеновской дифракции.

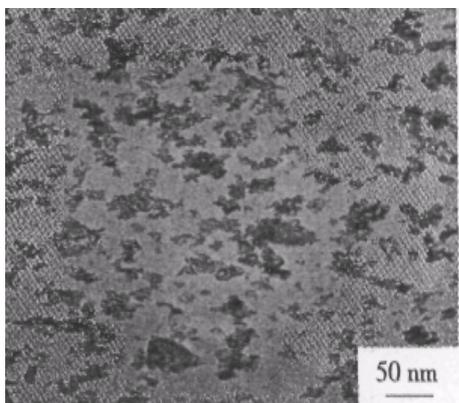


Рис. 33. Микроструктура образца после обжига на 1100 °С

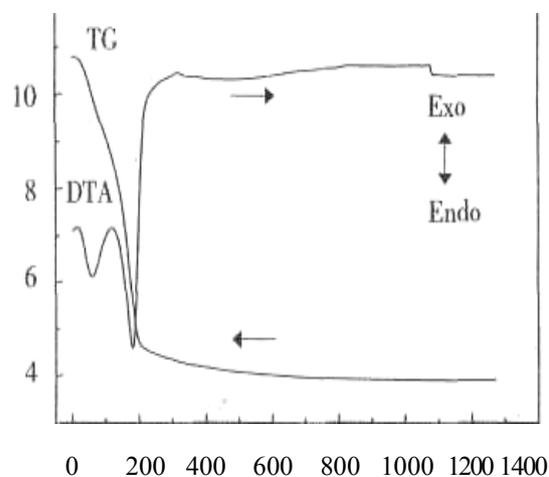


Рис. 34. Результаты ДТА и TG

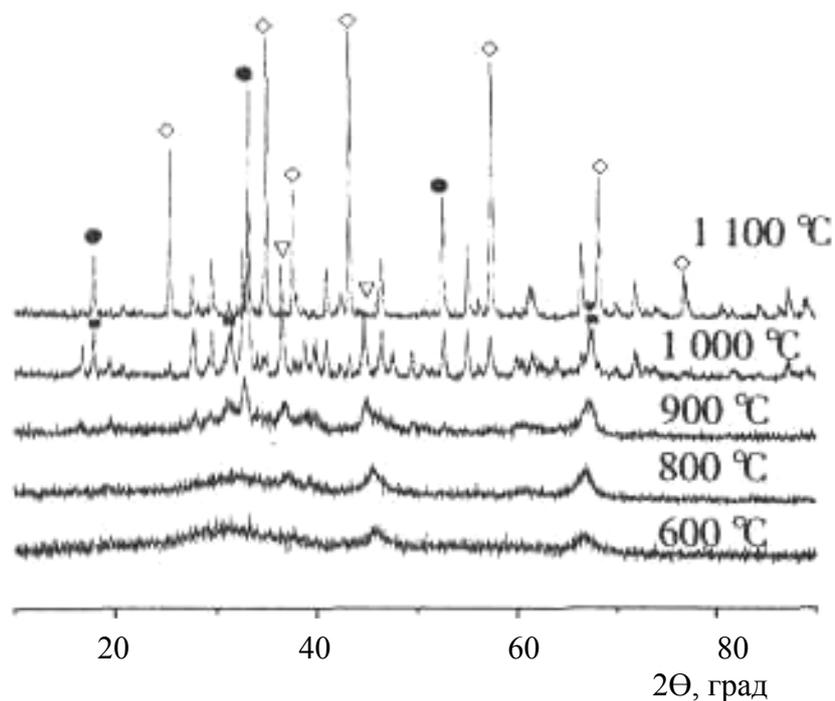


Рис. 35. Результаты рентгеновской дифракции порошков:
 • – $t\text{-ZrO}_2$; \blacklozenge – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; \blacktriangledown – $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$

При использовании аммоний-водородного карбоната получили неагломерированный осноёвной карбонатный прекурсор. Полученные из него

порошки обладали хорошей диспергируемостью и прекрасной спекаемостью, в результате чего температура образования кристаллов тетрагонального ZrO_2 резко возрастала, а температура модификационного перехода фазы $\alpha-Al_2O_3$ резко снижалась. При температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ полностью заканчивался переход порошков в фазу $t-ZrO_2$ и α -фазу Al_2O_3 . Порошки обладали хорошей дисперсностью, однородным размером зерен и отсутствием агломерации. В работе получили наноразмерные порошки с размером частиц $15 - 20\text{ нм}$ при удельной поверхности $69,5\text{ м}^2/\text{г}$.

В технологическом институте Yancheng (Китай) [18] путем исследования процесса помола системы $PbO-ZrO_2-TiO_2$ определили условия синтеза нанометрического порошка PZT. Из смеси оксидов 6-часовым помолом при скорости вращения мельницы 65 об/мин получили порошок PZT с размером частиц $10 - 30\text{ нм}$. Смеси порошков с различным временем помола анализировали рентгеновской дифракцией, дифференциально-термическим анализом, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией. На рис. 36 – 38 приведены данные рентгеновской дифракции, дифференциально-термического анализа и исследованные микроstructures.

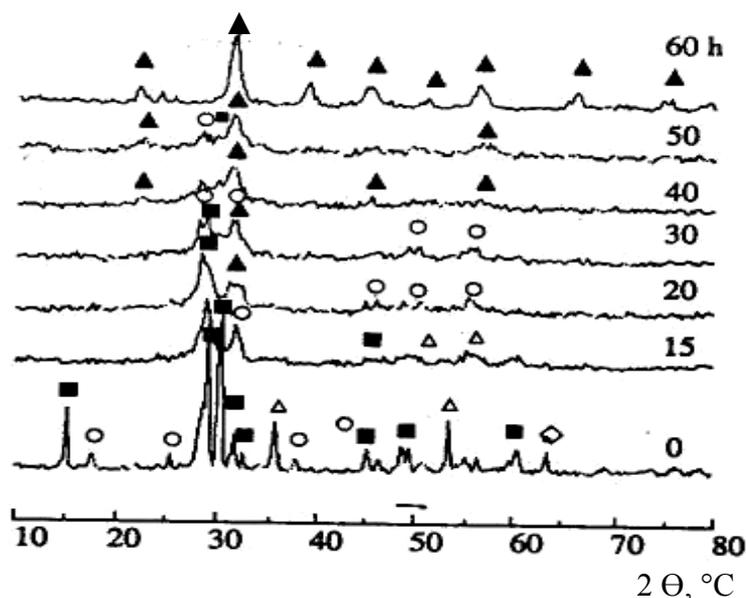


Рис. 36. Результаты рентгеновской дифракции смеси порошков PbO , TiO_2 и ZrO_2 , молотых в течение различного времени: ▲ – PZT; Δ – ZrO_2 ; ■ – PbO (massicot); ○ – PbO (Litharge); ◇ – TiO_2

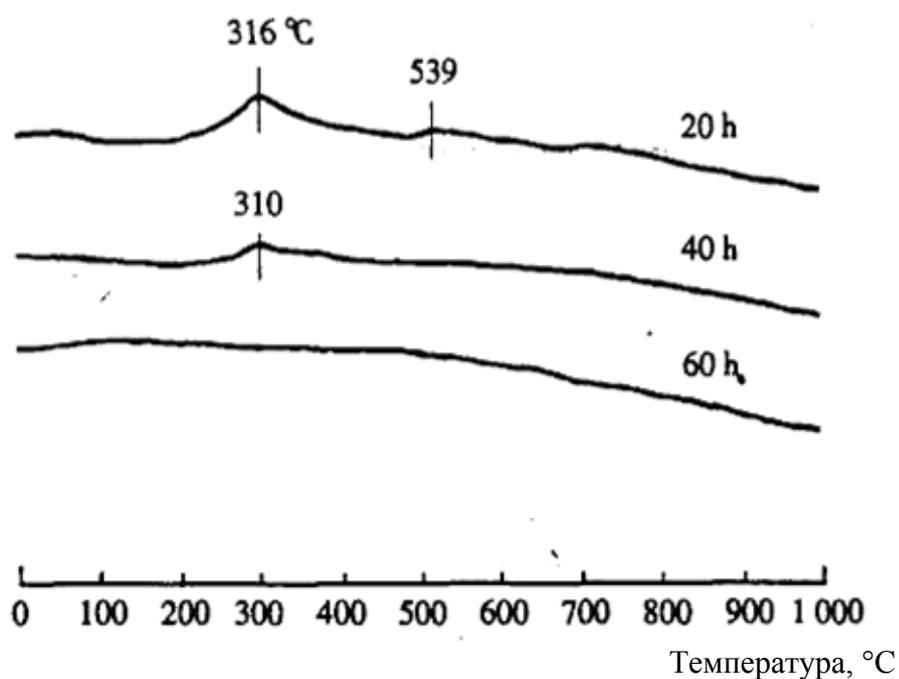


Рис. 37. Результаты дифференциально-термического анализа смеси порошков PbO , TiO_2 и ZrO_2 , молотых в течение различного времени

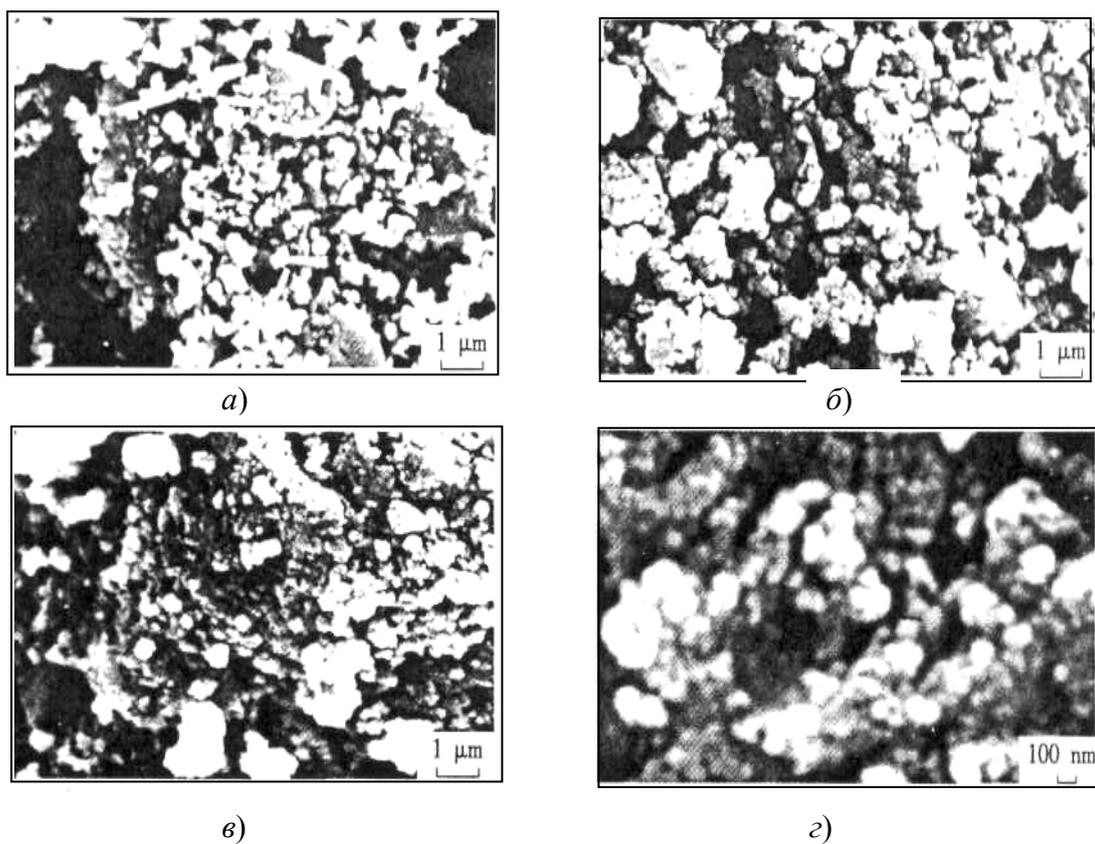


Рис. 38. Результаты сканирующей электронной микроскопии смеси порошков PbO , TiO_2 и ZrO_2 , молотых в течение различного времени: а – немолотый; б – 5 ч; в – 20 ч; г – 60 ч

В институте химии угля (Китай) [19] синтез нанопорошка ZrO_2 , стабилизированного CaO с использованием в качестве исходных материалов дешевых неорганических солей проводили технологией соосаждения при сверхкритической сушке жидкости. Исследование характеристик этих порошков показало, что сверхкритическая сушка жидкости эффективно устраняла агломерацию зерен в процессе сушки геля, способствуя сохранению морфологии текстуры сетки исходного геля. Полученные частицы обладали малым (5 – 20 нм) размером, монодисперсностью и высокой удельной поверхностью, что способствовало их высокой активности и спекаемости. Полученные нанопорошки легко компактировались. Их уплотнение происходило за короткое время при пониженных температурах. Например, наноразмерный порошок ZrO_2 , прокаленный в течение 2 ч при 600 °С, легко компактировался в полуфабрикат и в течение 0,5 ч спекался при 1100 °С до объемной плотности 5,9718 г/см³ при удельном критическом объеме пор 0,0008 см³/г. В табл. 4 и на рис. 39 – 41 приведены для порошка $CaO-ZrO_2$ данные удельной поверхности, результаты рентгеновской дифракции (XRD), просвечивающей микроскопии (ТЕМ) и распределение частиц по размерам.

Таблица 4

Удельная поверхность порошка $CaO-ZrO_2$, прокаленного на воздухе при различных температурах

Порошок	Удельная поверхность, м ² /г
После синтеза	344,9
400 °С, 2 ч	288,9
600 °С, 2 ч	177,9
800 °С, 2 ч	88,3

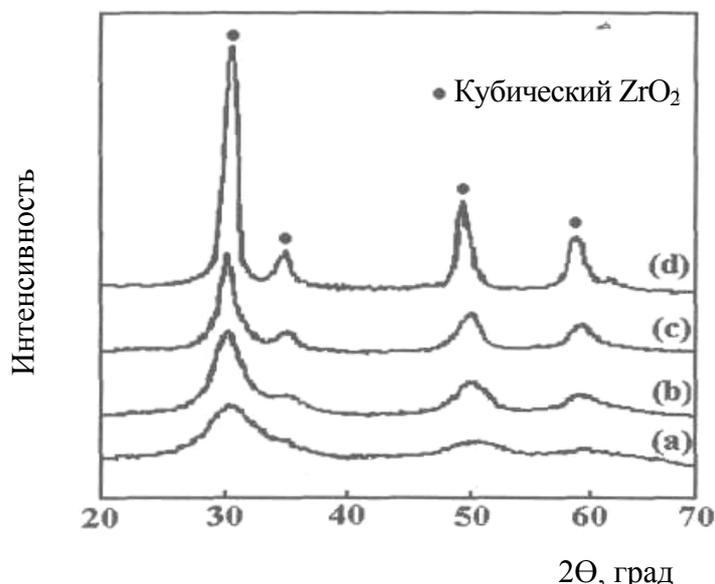


Рис. 39. Рентгеновский анализ 15,2 моль фракции порошков $CaO-ZrO_2$, прокаленных на воздухе: а – после синтеза; б – при 400 °С; с – 600 °С; д – 800 °С

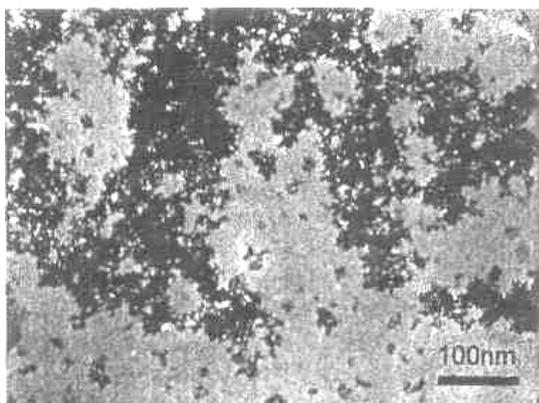


Рис. 40. Результат просвечивающей микроскопии 15,2 моль фракции порошка CaO-ZrO₂, прокаленного 2 ч при 600 °С

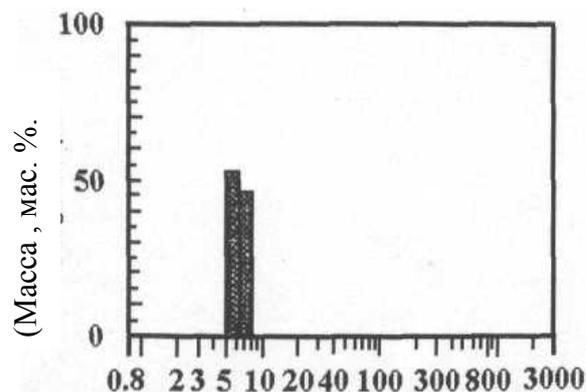


Рис. 41. Распределение частиц по размерам 15,2 моль фракции порошка CaO-ZrO₂, прокаленного 2 ч при 600 °С

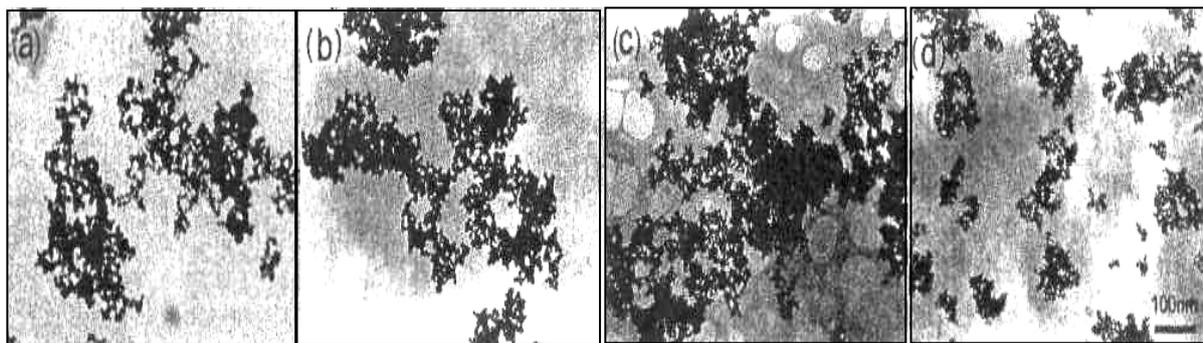
В табл. 5 и на рис. 42 – 44 приведены свойства порошков при различных величинах рН, микрофотографии этих порошков, а также результаты рентгеновской дифракции и характер распределения пор по размерам этих же порошков.

Таблица 5

Свойства порошков CaO-ZrO₂, полученных при различных значениях рН и прокаленных при 600 °С

Величина рН	Химический состав, %*	Средний диаметр, нм	Фаза
5,5	1,3	14,6	Моноклинная + тетрагональная
7,5	1,9	11,5	Моноклинная + тетрагональная
8,5	4,9	11,1	Тетрагональная
9,5	14,5	7,0	Тетрагональная
10,0	15,0	6,9	Кубическая
10,5	15,2	6,7	Кубическая

* – $n(\text{CaO})/n(\text{CaO}+\text{ZrO}_2)$.



а) б) в) г)

Рис. 42. Микрография порошков CaO-ZrO_2 , полученных прокаливанием в течение 2 ч при 600°C при различных значениях pH: а – 5,5; б – 7,5; в – 8,5; д – 10,0

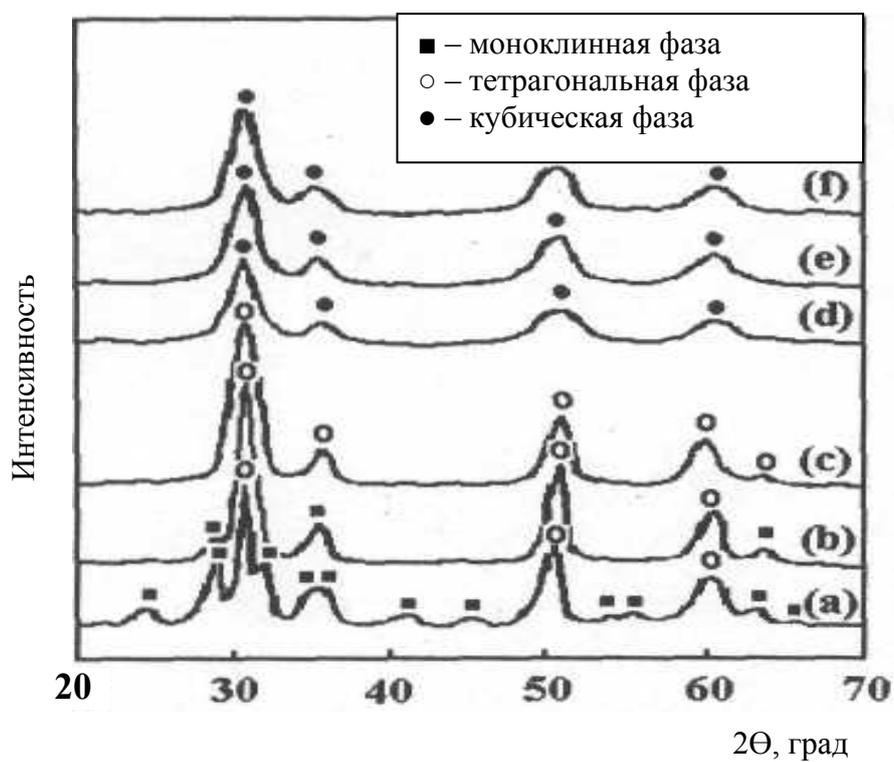
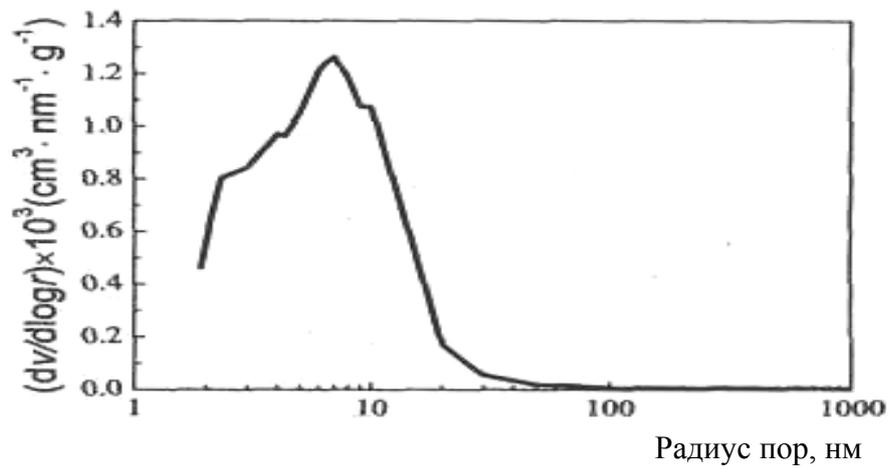
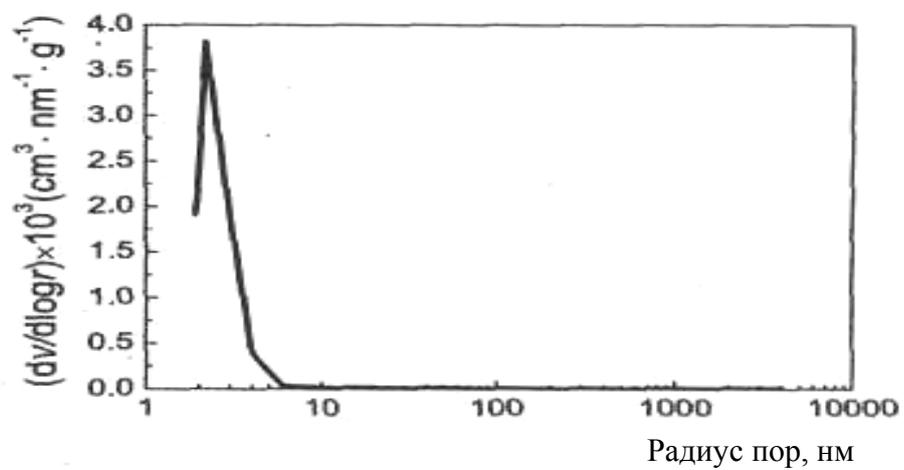


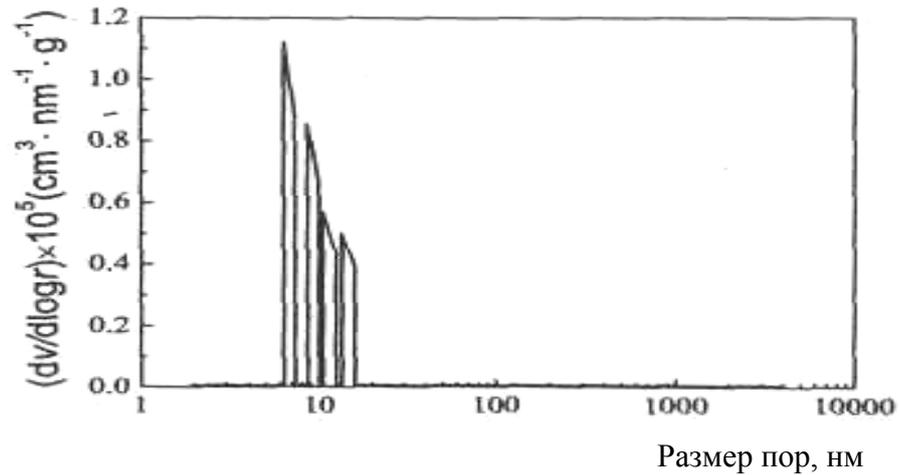
Рис. 43. Рентгеновская дифракция порошков CaO-ZrO_2 , полученных при прокаливании в течение 2 ч при 600°C при различных значениях pH: а – 5,5; б – 7,5; в – 8,5; д – 9,5; е – 10,0; ф – 10,5



a)



б)



в)

Рис. 44. Распределение пор по размерам 15,2 моль фракции CaO-ZrO_2 : а – порошка; б – полуфабриката; в – спеченной керамики

В Гамбургском техническом университете (Германия) [20] плотные нанокпозиционные материалы Al_2O_3 -5 об. % SiC получили золь-гель способом, используя наноразмерные (180 нм) порошки SiC с нанесенным на них покрытием и промышленный золь бемита. На порошок SiC предварительно наносили слой бемита путем контролируемого гетерогенного осаждения из раствора нитрата алюминия. Полученный с покрывным слоем порошок SiC диспергировали в золе бемита, проводили гелирование, прокаливали и уплотняли газовым спеканием в среде аргона при давлении 7 – 8 МПа. На рис. 45 и 46 представлена схема получения золь-гель способом нанокпозиционного материала Al_2O_3 -SiC и кривая спекания этого материала.

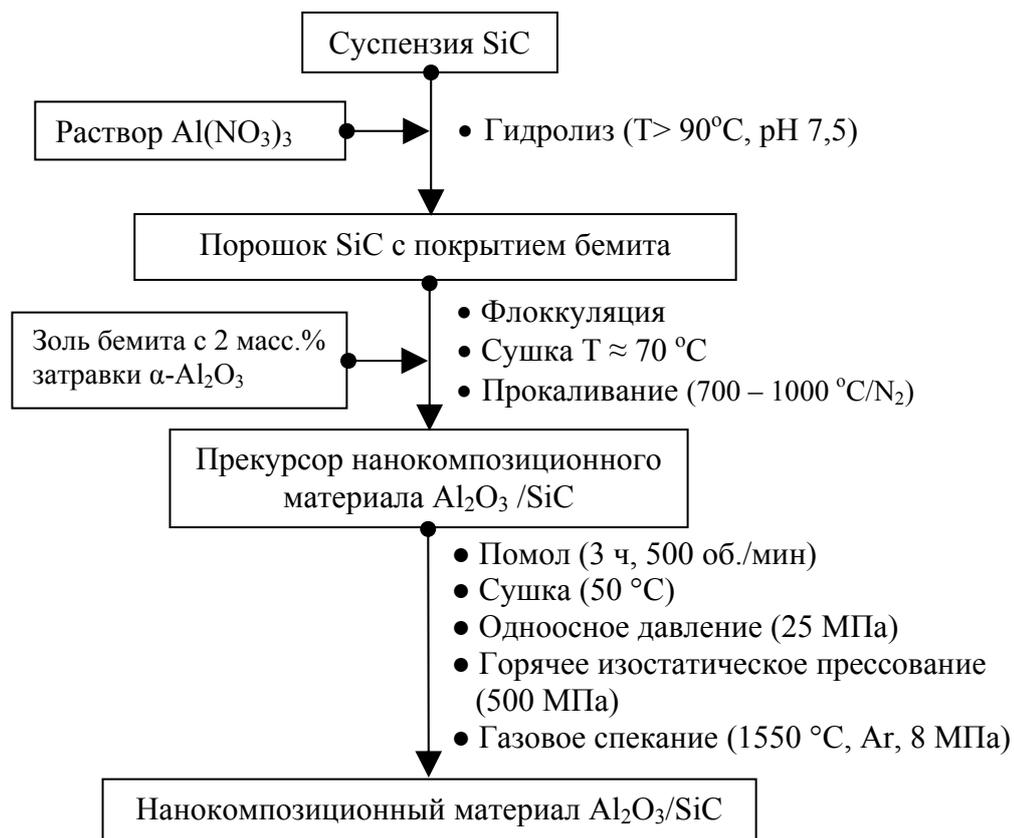


Рис. 45. Схема получения золь-гель способом нанокпозиционного материала Al_2O_3 /SiC

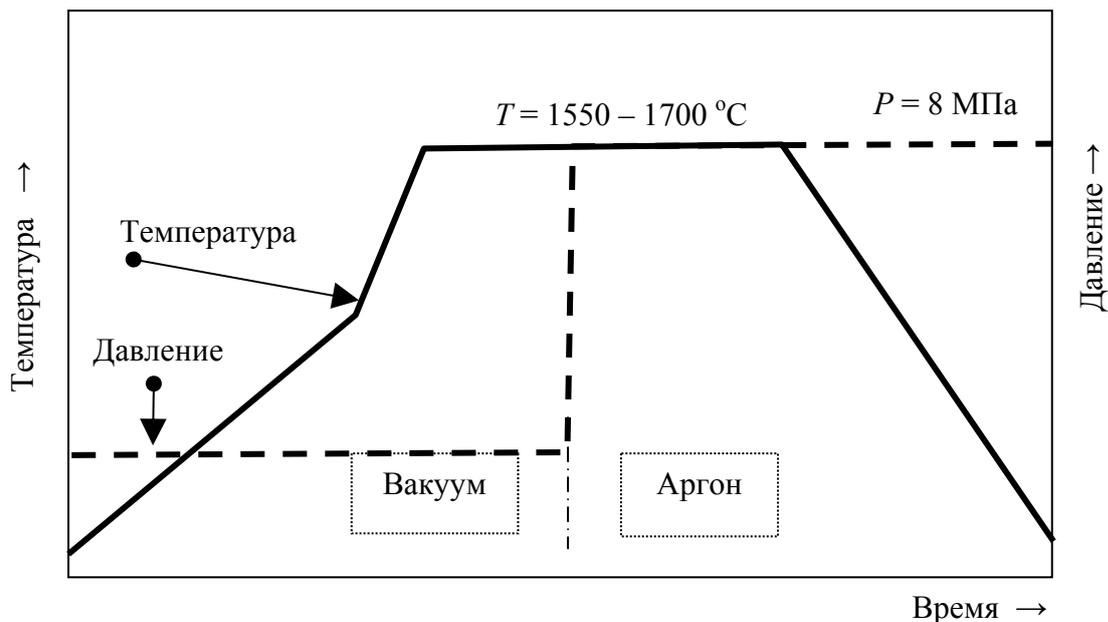


Рис. 46. График спекания нанокomпозиционного материала Al_2O_3/SiC

На рис. 47 и 48 приведены микрография предварительно покрытых частиц SiC и величины ζ -потенциала.

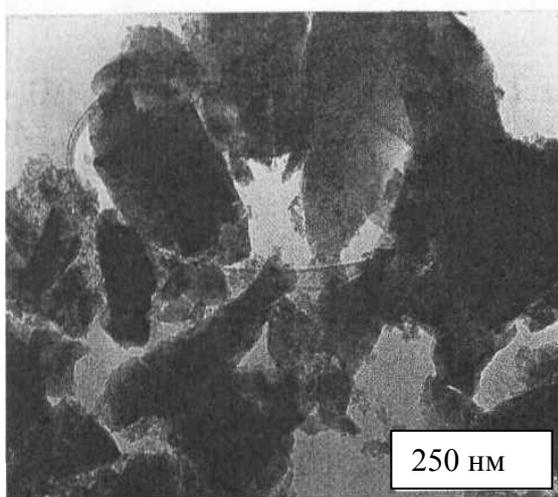


Рис. 47. Микрография предварительно покрытых частиц SiC

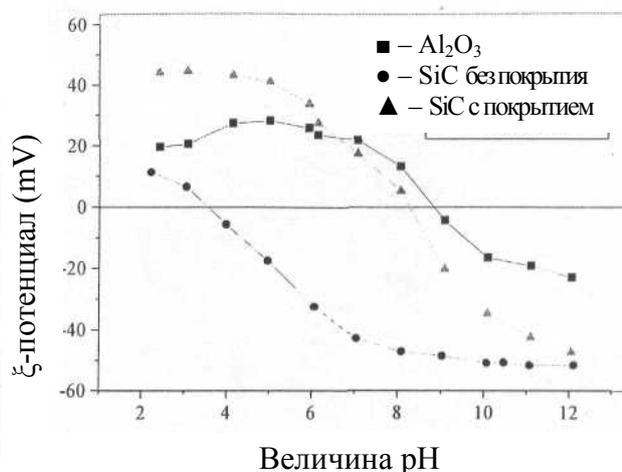


Рис. 48. Величина ζ -потенциала как функция pH для Al_2O_3 , SiC и SiC с покрытием

Из рис. 47 видно, что толщина покрывающего слоя неоднородна, но поверхность частиц SiC полностью покрыта осажденным Al_2O_3 . Этот эффект подтверждается результатами замеров ζ -потенциала (см. рис. 48). На

рисунке ясно виден сдвиг изоэлектрической точки порошка SiC с покрытием с pH от 4 до 8, указывающий на изменение характеристик поверхности от SiC к Al₂O₃. В связи с этим частицы SiC с покрытием являются эффективными дисперсоидами в процессе получения нанокomпозиционных материалов Al₂O₃/SiC. В работе приведены результаты испытаний и рассмотрено влияние условий прокаливания на уплотнение и роль введения затравки на развитие микроструктуры. Приведены результаты определения механических характеристик спеченных образцов. На рис. 49 приведены данные рентгеновской дифракции нанокomпозиционных прекурсоров Al₂O₃/SiC, а в табл. 6 – результаты фазообразования и характеристики уплотнения.

При температуре прокаливания 1000 °C структура материала была представлена смесью α-, δ- и θ-фаз оксида алюминия.

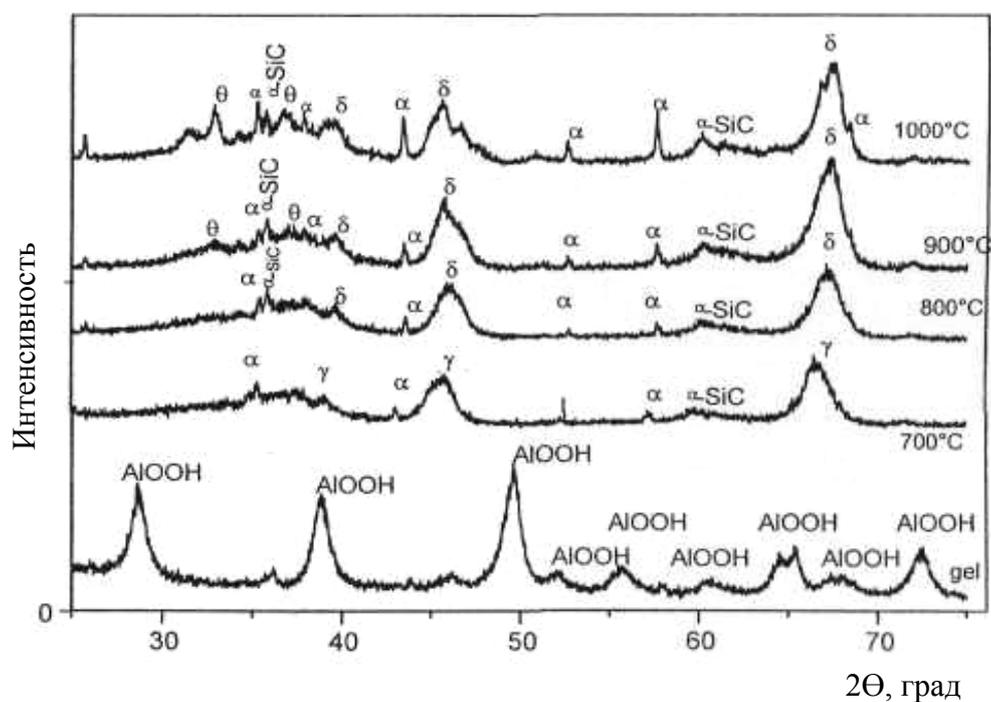


Рис. 49. Рентгеновская дифракция прекурсоров нанокomпозитов Al₂O₃/SiC, полученных золь-гель способом и прокаленных при различных температурах

Таблица 6

Фазообразование и характеристики уплотнения нанокomпозиционных прекурсоров с затравкой, прокаленных при различных температурах и спеченных в течение 90 мин при 1700 °С

Температура прокаливания, °С	Фазы Al ₂ O ₃	Плотность полуфабриката, %	Плотность спеченного материала, %	Потеря массы при спекании, %
700	γ-Al ₂ O ₃ + α-Al ₂ O ₃	46,25	Трещины	7,31
800	Переходные фазы+следы γ-Al ₂ O ₃	48,37	97,6	6,55
900	Переходные фазы Al ₂ O ₃	49,77	97,7	6,18
1000	Переходные фазы Al ₂ O ₃ + α-Al ₂ O ₃	48,23	99,2	5,15

На рис. 50 и 51 приведены кривые усадки и характеристики уплотнения нанокomпозиционных прекурсоров.

По данным дилатометрии (см. рис. 50) кривые усадки имеют двухстадийный характер с общей скоростью линейной усадки 22 %. Первая стадия соответствует трансформации переходных фаз Al₂O₃ в α-Al₂O₃, что соответствует ~9 % линейной усадки. Усадка, соответствующая процессам уплотнения, начиналась при температуре > 1300 °С и заканчивалась при температуре >1700 °С.

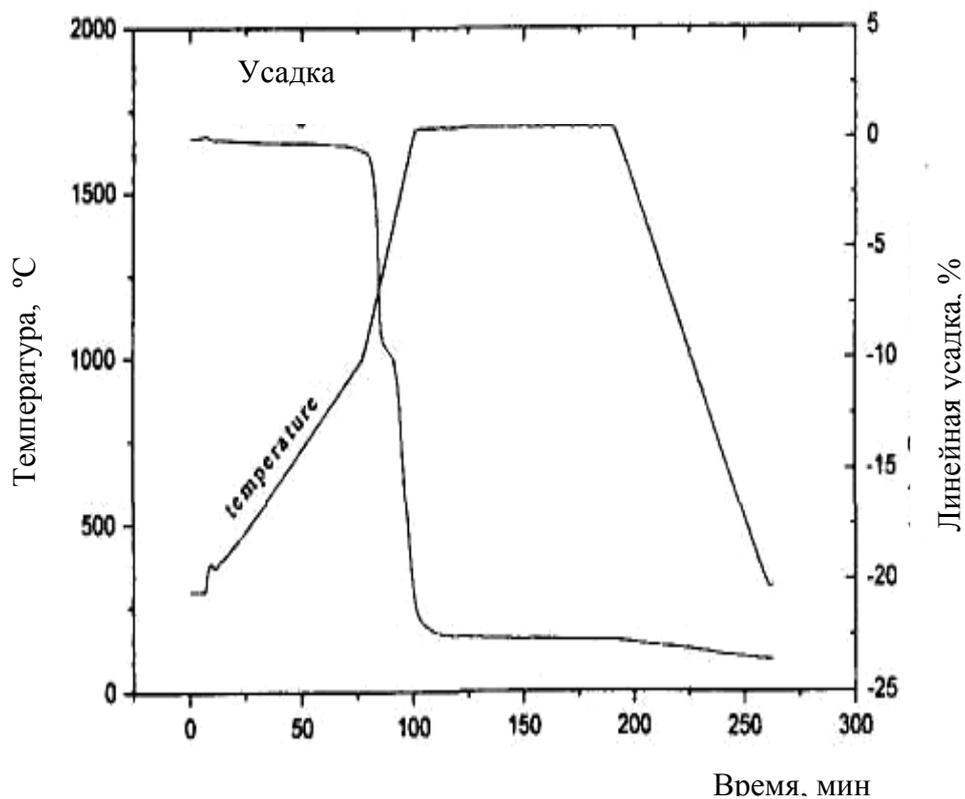


Рис. 50. Кривые усадки нанокomпозиционного прекурсора, полученного золь-гель способом и прокаленных при 1000 °C

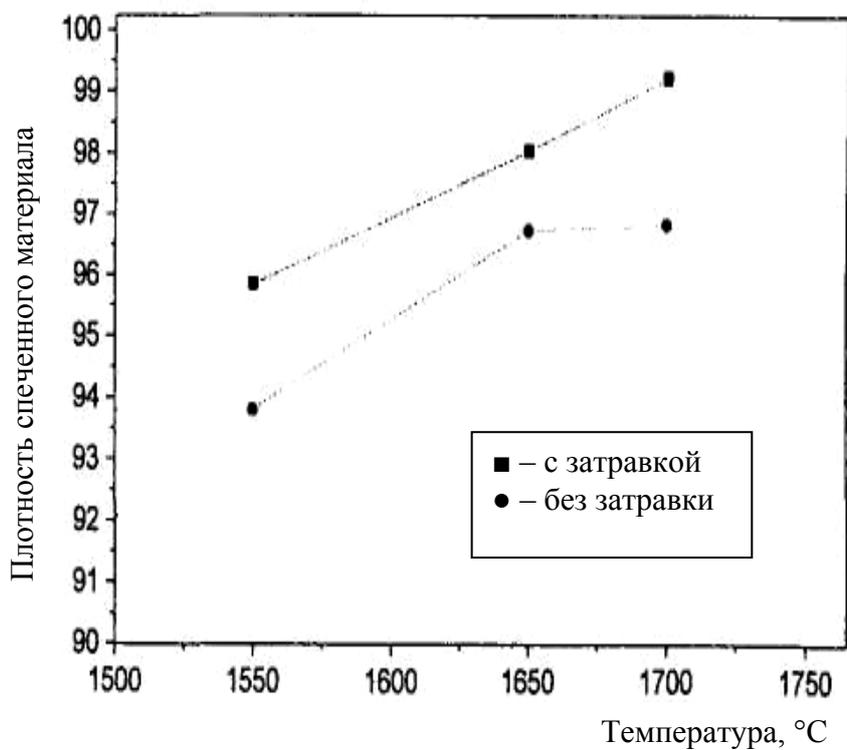


Рис. 51. Характеристики уплотнения, полученных золь-гель способом, нанокomпозиционных прекурсоров с затравкой и без затравки как функции температуры спекания

На рис. 52, 53 и в табл. 7 приведены микрографии нанокomпозиционных материалов с затравкой и без затравок, значения прочности при изгибе материалов с затравкой и результаты сравнительных испытаний на механическую прочность образцов Al_2O_3 и композиционного материала.

Рис. 52 демонстрирует значительное различие в дисперсии частиц SiC между образцами с затравкой и без затравки. В случае образцов без затравки частицы SiC аккумулировались в местах стыка трех зерен, показывая неоднородную дисперсию. В этом случае частицы SiC не были обнаружены внутри матричных зерен Al_2O_3 . Максимальная величина прочности при изгибе (630 МПа) была достигнута у образцов, спеченных при 1700 °С. Увеличение прочности композиционных материалов с затравкой с увеличением температуры спекания обусловлено повышением плотности.

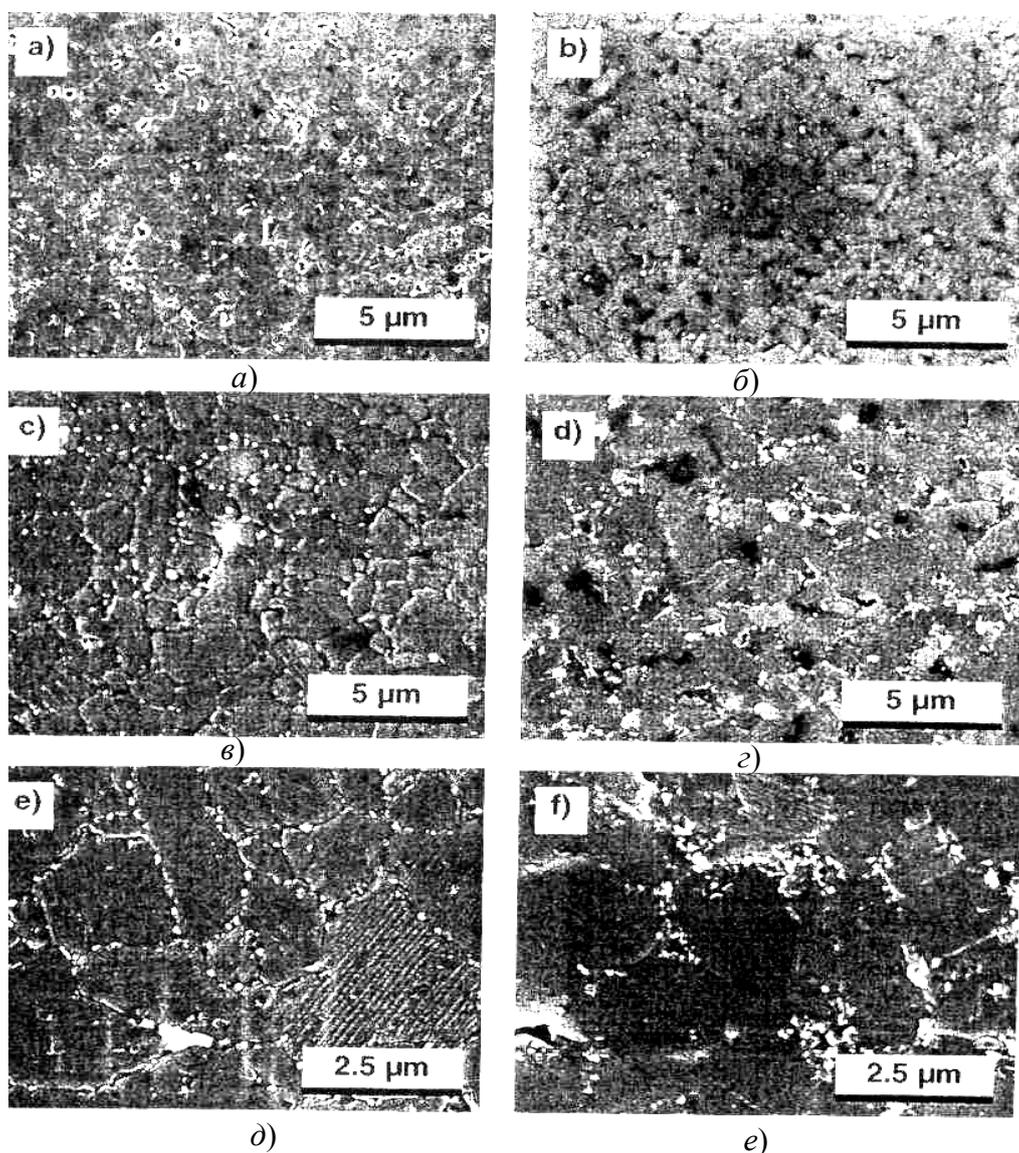


Рис. 52. Микрография нанокomпозиционного материала с затравкой, спеченного при разных температурах : а – 1550 °С; б – 1650 °С; в – 1700 °С, и соответственно материала без затравки, спеченного: г – при 1550 °С; д – 1650 °С; е – 1700 °С

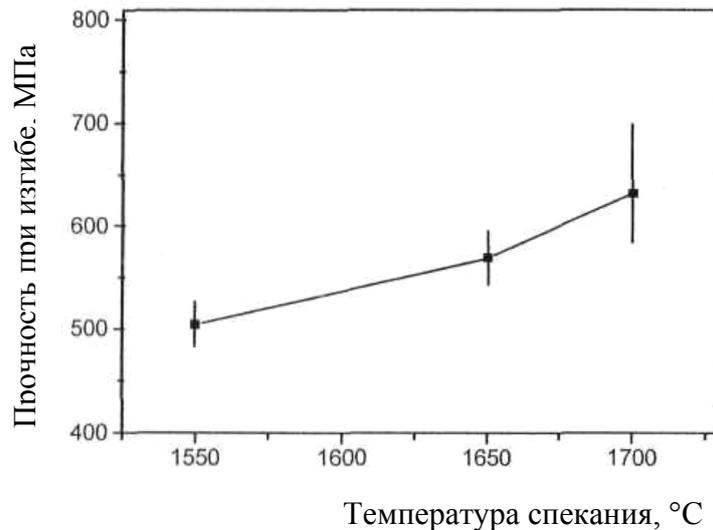


Рис. 53. Величины прочности при четырехточечном изгибе композиционных материалов с затравкой (5 об.% SiC) как функция температуры

Таблица 7

Сравнительная оценка механических свойств Al_2O_3 , спеченного при 1550 °С и нанокomпозиционного материала, спеченного при 1700°С

Свойства	Al_2O_3	Нанокomпозиционный материал
Прочность при четырехточечном изгибе, МПа	504	630
Трещиностойкость, МПа·м ^{0,5}	4,32	4,06
Твердость, ГПа	17,2	19,3

По сравнению с монолитным Al_2O_3 прочность нанокomпозиционного материала возросла на 25 %, а трещиностойкость снижалась на 6 %. Применение золь-гель технологии для получения нанокomпозиционных материалов Al_2O_3/SiC позволило избежать двух дорогих составляющих, а именно использования ультразернистого и чистого порошка Al_2O_3 и горячего прессования.

В Токийской центральной исследовательской лаборатории [21] изучали развитие морфологии чистых и смешанных частиц ZnO/SiO_2 , полученных распылительным пиролизом в пламени ацетата Zn и гексаметилди-

силоксана или золя SiO_2 , диспергированного в метаноле или в водомасляной эмульсии. На рис. 54 приведена схема реактора для синтеза частиц.

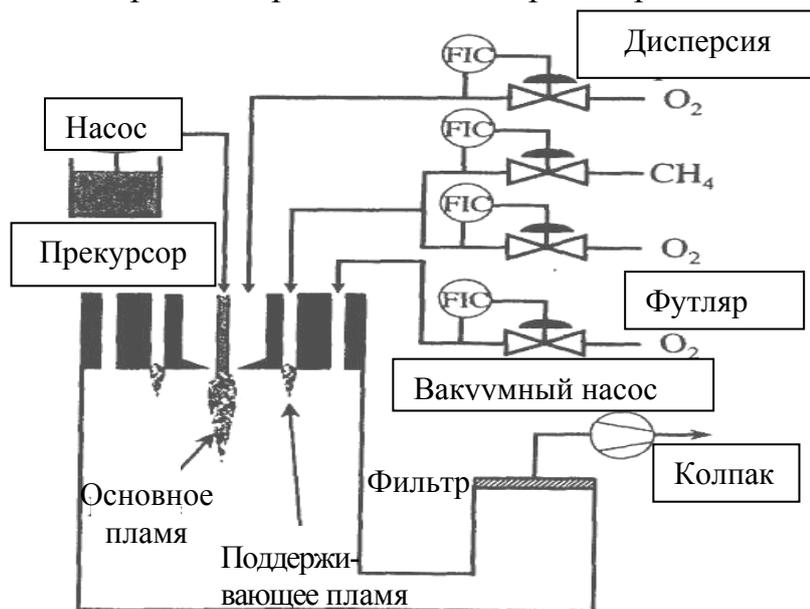


Рис. 54. Схема реактора для синтеза частиц распылением в пламени

Частицы получаемого продукта исследовали адсорбцией азота, ИК-адсорбцией и рентгеновской дифракцией, а развитие процесса образования твердых или пустотелых частиц вдоль оси пламени горелки исследовали просвечивающей электронной микроскопией после сбора термофоретически полученного материала. На рис. 55 представлена морфология частиц $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$, полученных различными способами.

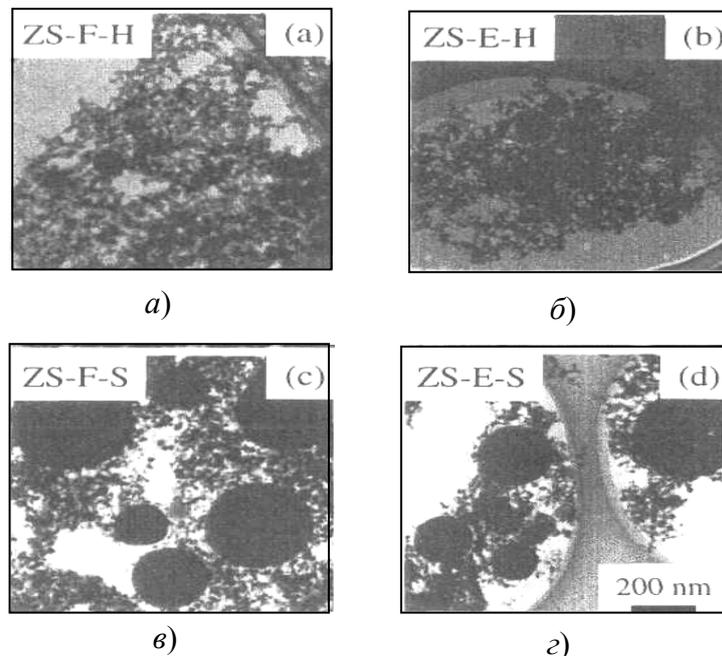


Рис. 55. Морфология частиц $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$, полученных различными способами (пояснения в тексте)

Порошки с использованием HMDSO в качестве прекурсора Si состояли из наночастиц с включением нескольких больших частиц размером до 100 нм (рис. 55, а, б). Порошки ZnO/SiO₂, полученные из золя SiO₂ в качестве прекурсора Si (рис. 55, в, г), представляли собой смесь наночастиц и больших частиц размером 100 – 300 нм.

На рис. 56 – 58 приведены спектры энерго-дисперсивной рентгеновской спектроскопии наночастиц, полученных из различных прекурсоров, результаты рентгеновской дифракции порошков и ИК-спектры полученных порошков.

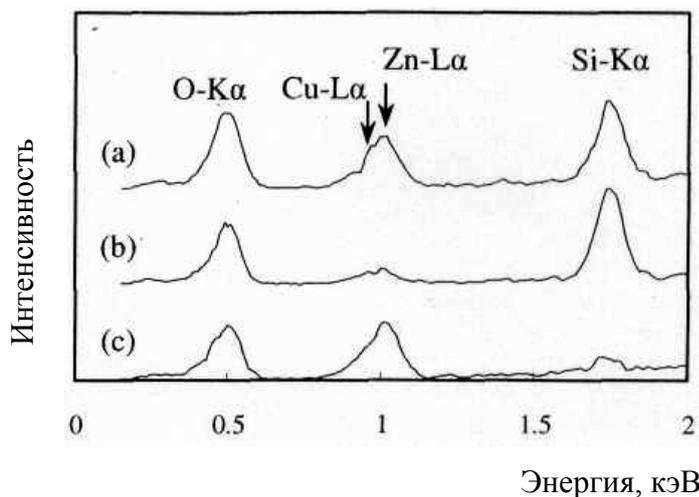


Рис. 56. Спектры энерго-дисперсивной рентгеновской спектроскопии: а – 2ZnO/SiO₂, полученного из HMDSO (ZS-F-H), б – большие частицы в 2ZnO/SiO₂, полученных из золя SiO₂ (ZS-F-S); с – наночастицы в ZS-F-S, полученные FSP

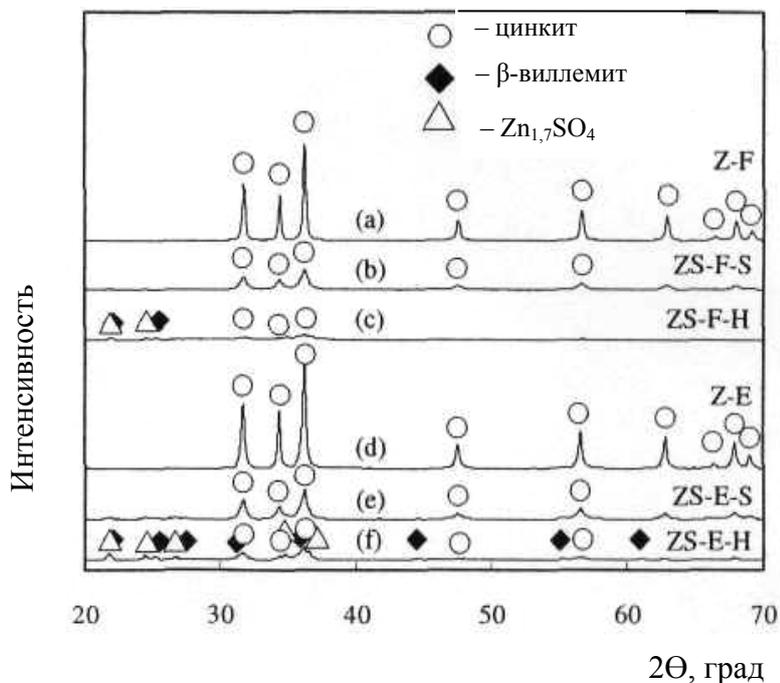


Рис. 57. Результаты рентгеновской дифракции порошков

В ZnO (рис. 57, a, d) и в 2ZnO/SiO₂, полученного из золя SiO₂ (рис. 57, b, e) был обнаружен только цинкит, а в 2ZnO/SiO₂, полученного из HMDSO, установили наличие цинкита и силиката цинка (рис. 57, c, f).

ИК-абсорбция Si-O была сдвинута от ~1100 до ~900 см⁻¹ для 2ZnO/SiO₂, полученного из HMDSO, подтверждая тем самым, что большинство связей Si-O обусловлены (или зависят) от Zn, тогда как связи Si-O без или с влиянием Zn сосуществовали в 2ZnO/SiO₂, полученных из золь SiO₂.

В табл. 8 и на рис. 59 приведены результаты определения удельной поверхности и размера полученных частиц при различных условиях распыления.

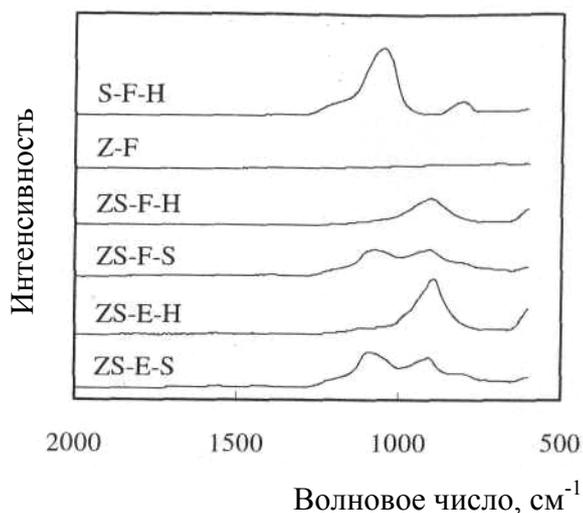


Рис. 58. ИК-спектры порошков

Таблица 8

Удельная поверхность (SSA), размер частиц (BET) и размер частиц ZnO по данным XRD

Образцы	SSA, м ² /г	d_{BET} , нм	d_{XRD} , нм
Z-F	23	47	127
ZS-F-H	71	19	—
ZS-F-S	32	41	26
S-F-H	227	12	—
S-F-S	81	34	—
Z-E	31	34	53
ZS-E-H	56	24	—
ZS-E-S	39	34	27
S-E-H	338	8	—
S-E-S	115	24	—

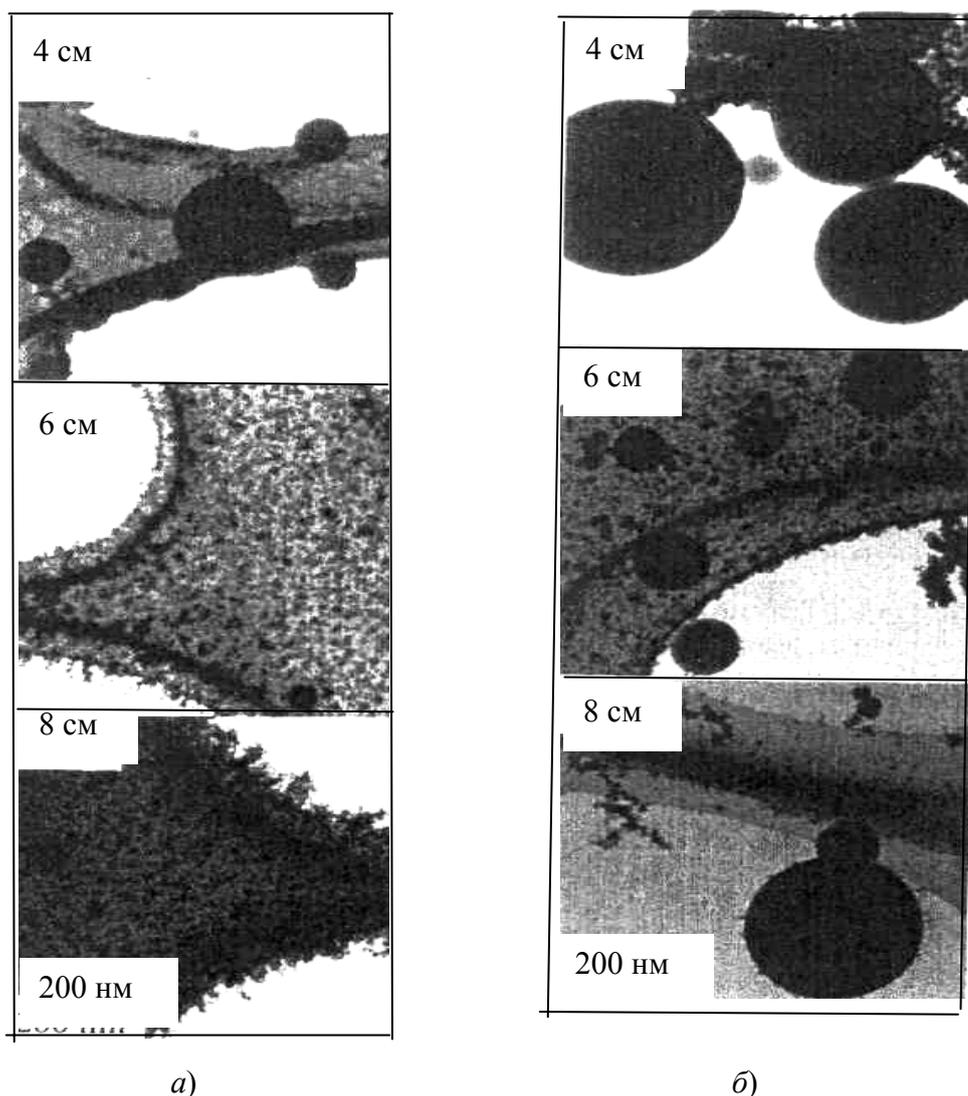


Рис. 59. Морфология порошков, полученных методом FSP из золя SiO_2 (ZS-F-S): а – $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ (ZS-F-H) и б – ZnO/SiO_2 при высоте пламени 4, 6 и 8 см

Как видно из рис. 59, Zn и Si полностью испарялись при высоте пламени 6 см для ZS-F-H, в то время как частицы ZnO нуклеировались в газовой фазе и смешивались с частицами SiO_2 из золя для ZS-F-S. Разработанная технология позволила контролировать реакцию в пламени и получать частицы оптимизированного размера для специальных оксидных систем, используемых в оптике и в качестве катализаторов.

В университете Tuskegee (США) [22] рентгеновской дифракцией (XRD), атомно-силовой микроскопией (AFM) и низкотемпературной адсорбцией азота исследовали структуру и морфологию наночастиц ZrO_2 , модифицированного барием, синтезированных соосаждением хлоридов

циркония и бария, с последующей сверхкритической сушкой в этаноле. В процессе термообработки размер кристаллитов с пересекающимися границами составил $\sim 10 - 50$ нм. Образование и стабилизация однородных кристаллитов наночастиц происходила, когда содержание бария способствовало при повышенных температурах росту наночастиц в большие микрзерна со "смазанными" и нечетко выраженными границами.

2.9. Модификация порошков ZrO_2 оксидом иттрия

В Китайском университете горнодобывающей промышленности и технологии [23] исследовали процесс получения из нанопорошков ZrO_2 , стабилизированного 8 мол.% Y_2O_3 (YSZ), включая стадии формования и спекания. На рис. 60, 61 и в табл. 9 представлены микроструктура порошков, распределение частиц порошка по размерам после помола и средний размер агрегатов порошка, полученных соосаждением после помола.

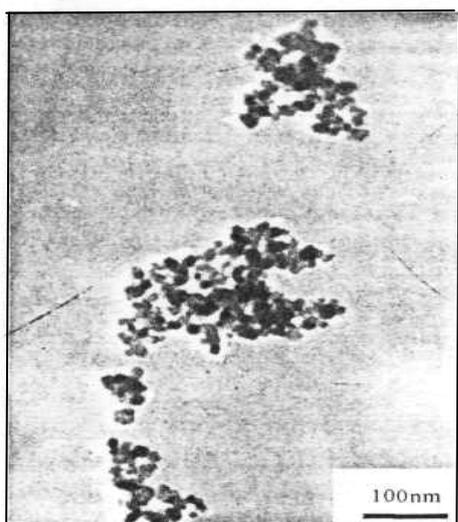


Рис. 60. Микроструктура и размер порошков после 54-часового помола

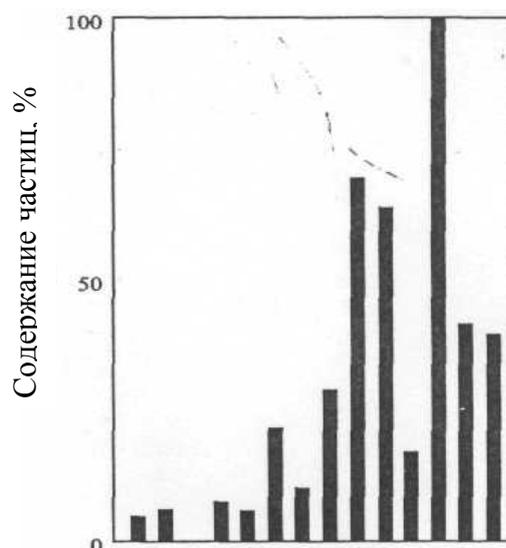


Рис. 61. Распределение частиц порошка (мкм) после 54-часового помола

Таблица 9

Размер агрегатов ультрапорошка YSZ, полученного соосаждением после помола

Время помола, ч	24	48	54
Диаметр частиц, мкм	0,91	0,72	0,56

В процессе формирования порошков YSZ относительная плотность линейно возрастала с увеличением давления прессования, а линейная усадка спекания YSZ носила параболический характер.

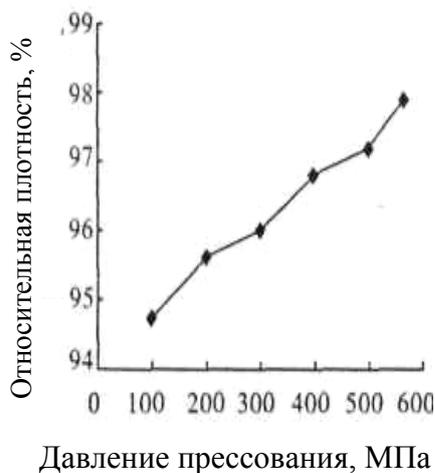


Рис. 62. Влияние давления прессования на относительную плотность YSZ при разных давлениях

При давлении формования > 500 МПа получили образцы с низкой усадкой и высокой плотностью. Температура спекания YSZ была значительно снижена, ввиду малого размера частиц порошка и его высокой активной поверхности. В результате эксперимента температура начала спекания YSZ была снижена до 825 °С, а конечная температура спекания составила 1300 – 1350 °С. Относительная плотность керамики YSZ, полученной твердофазовым спеканием при 1300 – 1350 °С, составила > 97 %. На рис. 62 – 64 представлены зависимости относительной плотности от давления и кривые спекания при разных условиях.

зависимости относительной плотности от давления и кривые спекания при разных условиях.

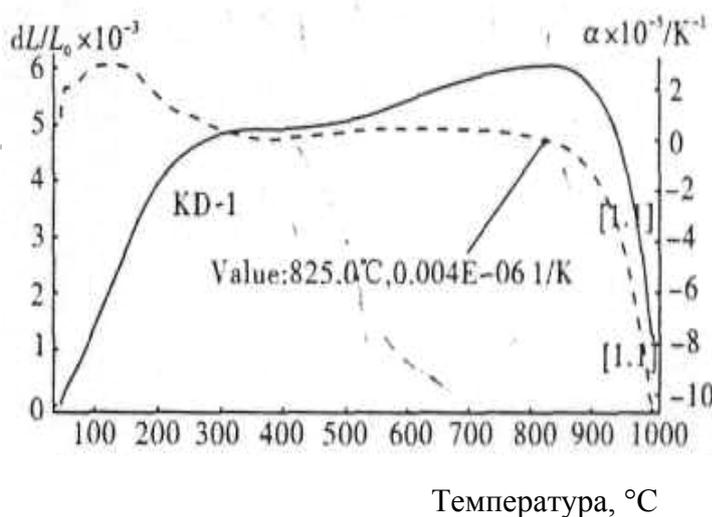


Рис. 63. Кривые спекания нанопорошка YSZ

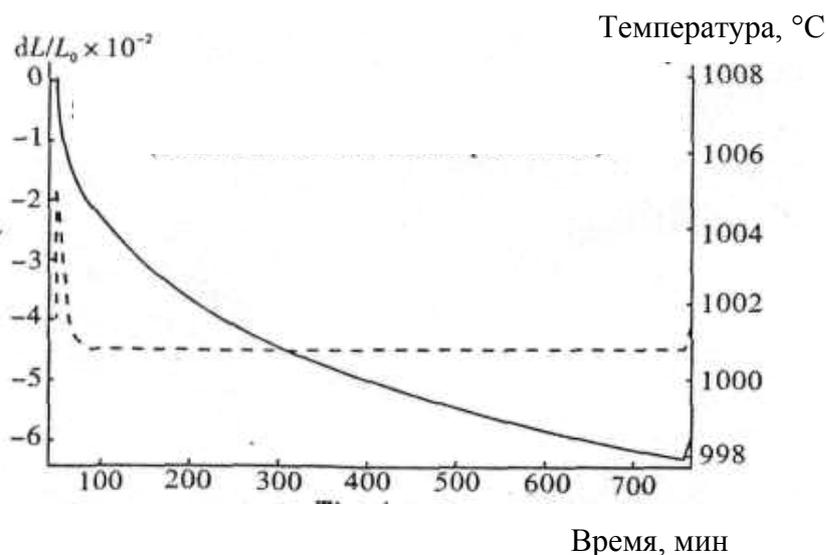
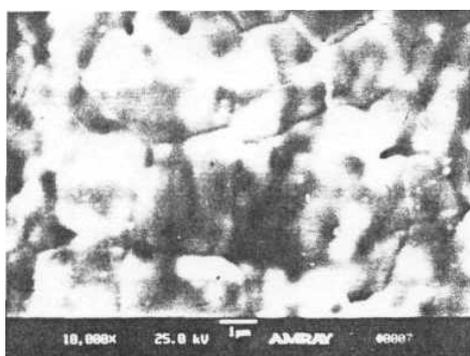
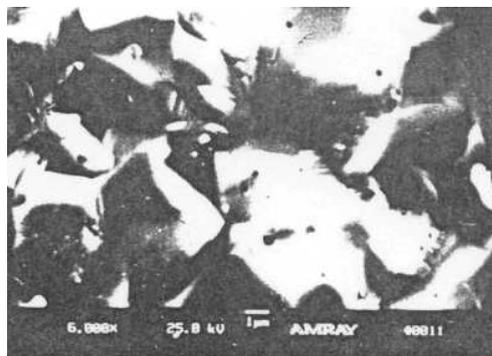


Рис. 64. Кривые спекания нанопорошка YSZ при 1000 °C в течение 780 мин

Микроструктура полученной керамики была однородной с небольшим количеством мелких пор. Микроструктура керамики до и после разрушения приведена на рис. 65.



а)



б)

Рис. 65. Микроструктура керамики YSZ: а – до и б – после разрушения

В Пенсильванском государственном университете (США) [24] исследовали возможность получения в водных суспензиях хорошо диспергированного наноразмерного порошка ZrO_2 , стабилизированного тетрагональным Y_2O_3 (Y-TZP), порошок которого получали осаждением из гомогенных растворов при 200 °C при гидротермальных условиях с использованием комплекснообразующих реагентов, химическая структура которых

приведена на рис. 66, где Citric acid – лимонная кислота, EDTA – этилендиаминтетрауксусная кислота, bicine – бицин (N, N – диэтаноламиноуксусная кислота) и DL-lactic acid – молочная кислота.

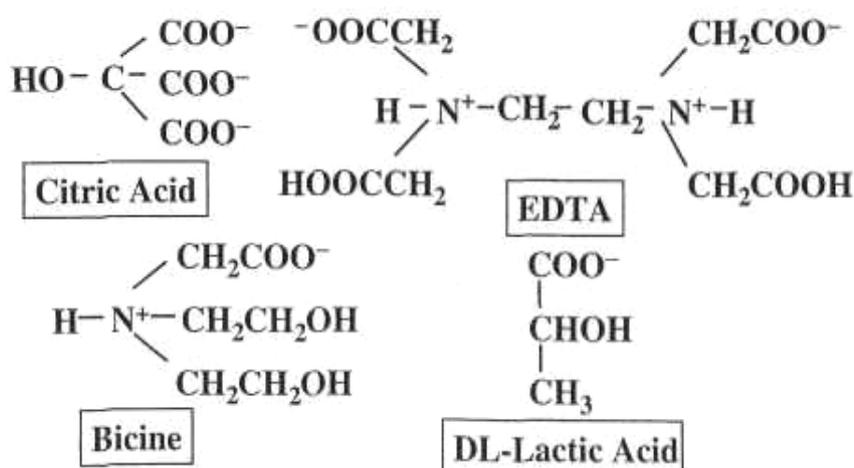


Рис. 66. Химическая структура четырех комплексообразующих реагентов, используемых в данной работе

На рис. 67 представлена микрофотография синтезированного порошка Y-TZP, а на рис. 68 и 69 показаны результаты фазового анализа полученного порошка методом XRD и ИК-спектроскопией с комбинационным рассеянием света. Микрофотография синтезированного 1,7Y-TZP, получена высокоразрешающей электронной микроскопией в результате 8-часовой гидротермальной обработки при 200 °С с рН раствора, равным 13,0. Рентгеновская дифракция подтвердила кристаллический характер полученных нанокристаллитов. ИК-спектроскопия показала, что промышленный порошок, содержащий до 19 ат. % моноклинной фазы, показал три значительных моноклинных пика при сдвигах частоты, равных 180, 380 и 560. В образце 1,7Y-TZP, полученном в лаборатории, данные пики отсутствуют.

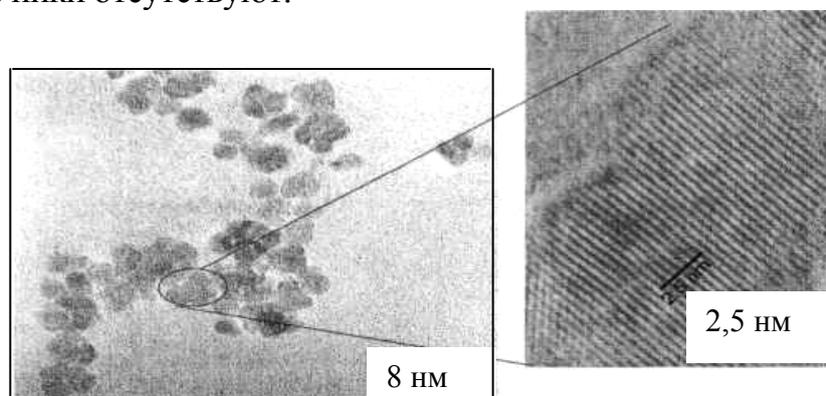


Рис. 67. Микрография высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии синтезированного 1,7Y-TZP

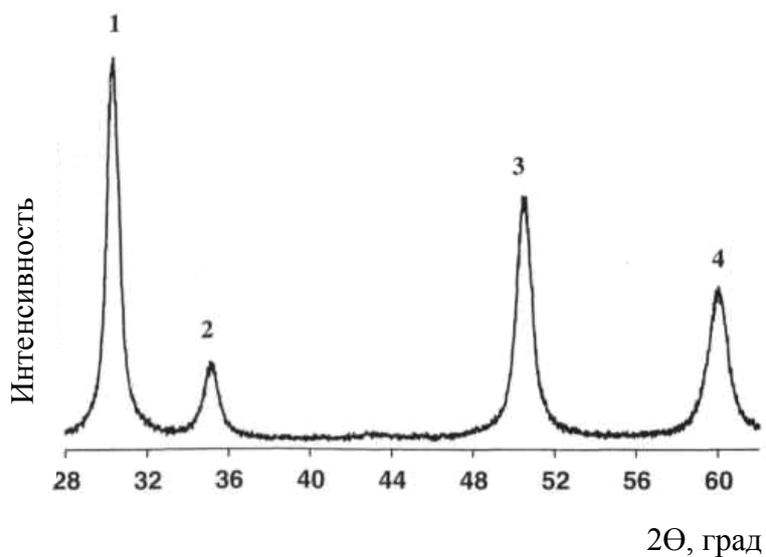


Рис. 68. Спектры рентгеновской дифракции 1,7Y-TZP. (Пики 2, 3 и 4 вероятно представляют собой сочетание нескольких пиков ввиду расширения пиков наночастиц)

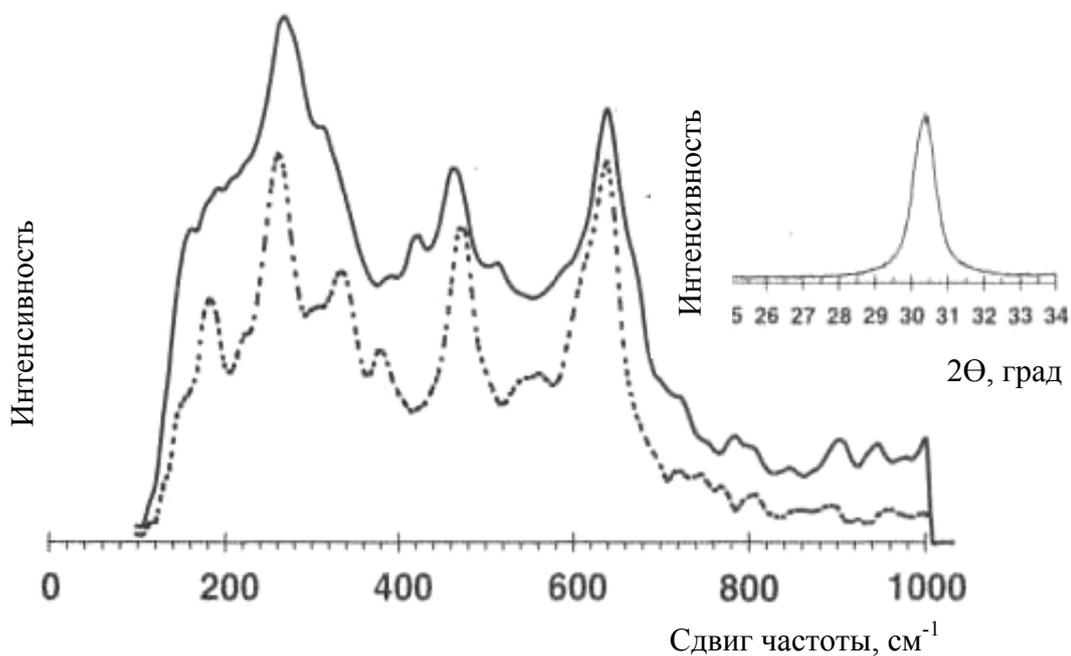


Рис. 69. ИК-спектроскопия порошков: - – синтезированного 1,7Y-TZP; -- – промышленного TZ-3Y

В центральном южном университете (Китай) [25] наноразмерные порошки ZrO_2 стабилизированного 8 мол. % Y_2O_3 (8YSZ) получили нели-

нейным нагревом прекурсора оксалата иттрия ионов Zr. Исследовали влияние мольного отношения ионов металла к $H_2C_2O_4$ и термического разложения прекурсора на структуру кристалла, удельную поверхность, размер зерен и морфологию порошка 8YSZ. Процесс термического разложения прекурсора оксалата оптимизировали, варьируя скорость нагрева при различных температурах. На рис. 70, 71 и в табл. 10 представлены кривые TG-DTA, результаты XRD и влияние условий прокаливания на размер частиц 8YSZ.

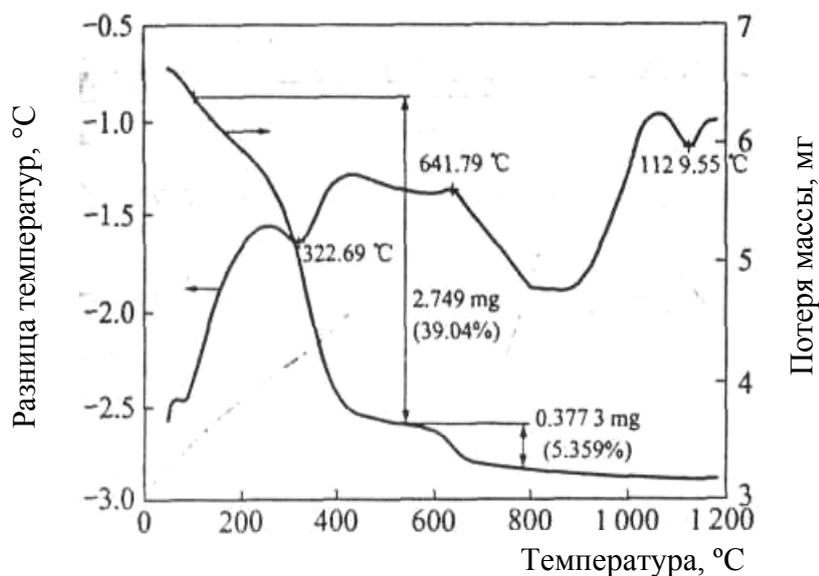


Рис. 70. Кривые TG-DTA прекурсора

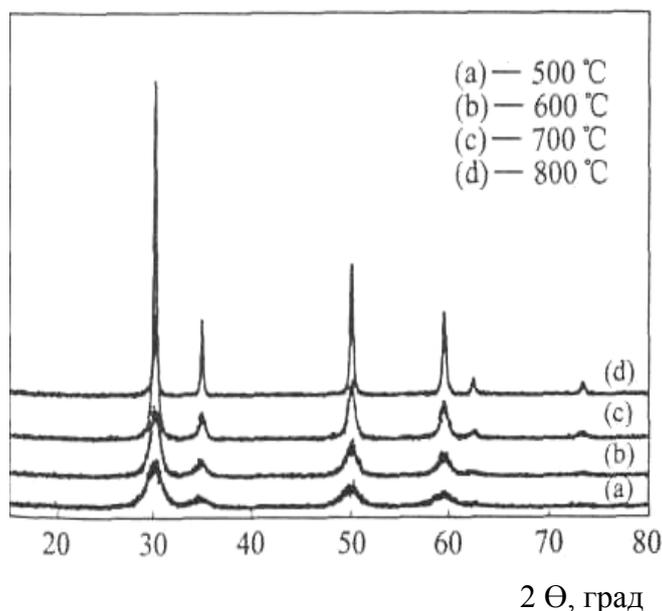


Рис. 71. Результаты XRD порошков 8YSZ, прокаленных при различных температурах

Таблица 10

Влияние условий прокаливания на размер частиц 8YSZ

Скорость нагрева, °С/ч	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Размер вторичных частиц, нм
100	8 – 12	36	150 – 270
250	10 – 12	62	100 – 200
600	9 – 11	45	100 – 220
Нелинейный нагрев	12 – 14	76	90 – 100

На рис. 72 и 73 приведены результаты ТЕМ порошков и схема роста зерен в процессе прокаливания.

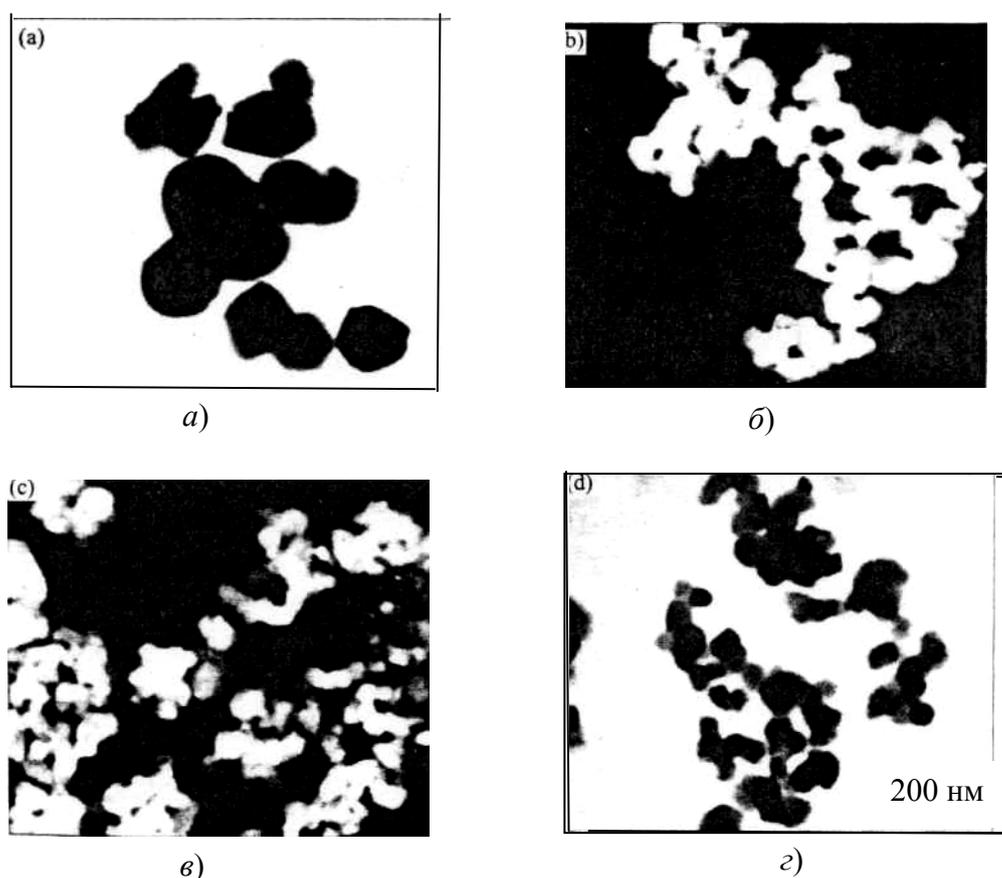


Рис. 72. Результаты ТЕМ порошков 8YSZ, прокаленных при различных скоростях нагрева: а – 100 °С/ч; б – 600 °С/ч; в – 250 °С/ч; г – нелинейный нагрев

Порошки, полученные оптимизированным термическим разложением (нелинейный нагрев при 600 – 700 °С), были слабо агрегированы и рав-

носны с узким распределением зерен по размерам (90 – 120 нм). Рост зерен контролировался границами зерен или диффузией решетки с повышенной энергией активации (192,92 кДж/моль), когда температура была $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, или контролировался поверхностной диффузией с пониженной энергией активации (87,38 кДж/моль) при температуре $< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

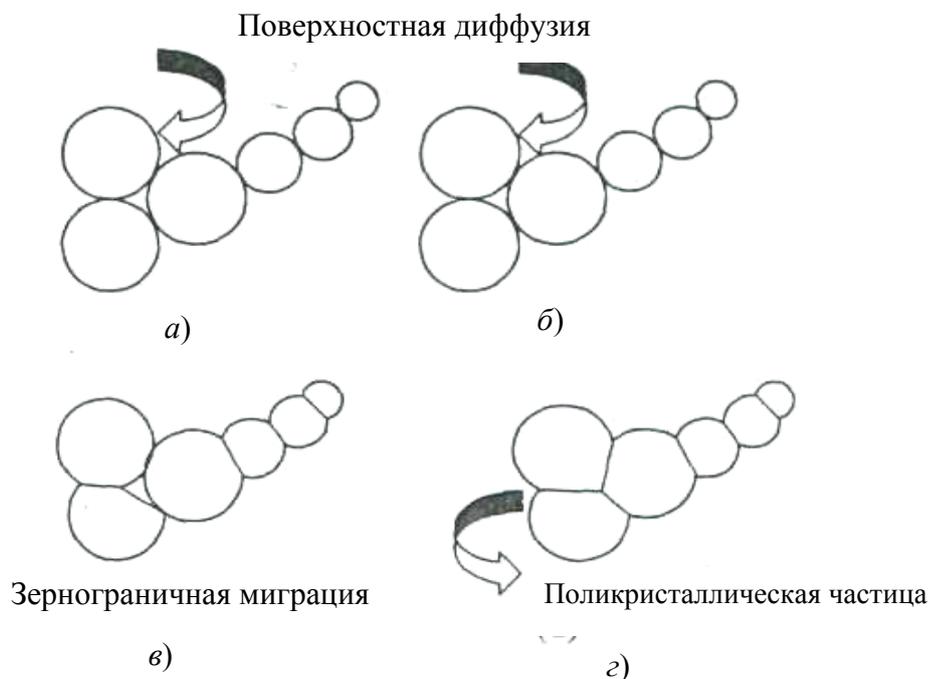


Рис. 73. Схема роста зерен порошков 8YSZ, прокаленных при различных скоростях нагрева: а – $100\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$; б – $600\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$; в – $250\text{ }^{\circ}\text{C/ч}$; г – нелинейный нагрев

Сообщается об интересных и новых результатах, установленных в Индийском технологическом институте (Индия) [26] при получении нанокристаллической керамики ZrO_2 спеканием в плазме искрового разряда (SPS). В качестве исходного материала служит соосажденный ZrO_2 с 3 мол. % Y_2O_3 . Средний размер кристаллов исходного порошка составлял 27 нм. Порошки помещали в графитовый цилиндр и устанавливали в камере для спекания в плазме искрового разряда между двумя графитовыми электродами. Спекание проводили в вакууме при $1100 - 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении 30 МПа. В процессе спекания через электроды подавали ток силой 1 – 1,2 кА. Нагрев до требуемой температуры спекания проводили в течение 2 мин при скорости нагрева $600\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$. Ток выключали и давление снимали после 5 мин выдержки при температуре спекания. В табл. 11 при-

ведены свойства полученной керамики при различных условиях испытаний, на рис. 74 – спектры XRD полученной керамики, а на рис. 75 – результаты ТЕМ.

Таблица 11

Механические свойства монокристаллической керамики Y-TZP, спеченной при различных условиях

Условия спекания	Плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	E (GPa)	H _{v10} (GPa)
1100	5,59	91,6	–	–
1150	5,95	97,5	–	–
1200	6,08	99,7	223	14,3
1250	6,07	99,5	214	14,4
1300	6,10	100,0	217	14,4

По сравнению с обычным горячим прессованием SPS-процесс не только понижает температуру спекания, но и резко снижает время спекания до 5 мин благодаря ускоренному механизму уплотнения.

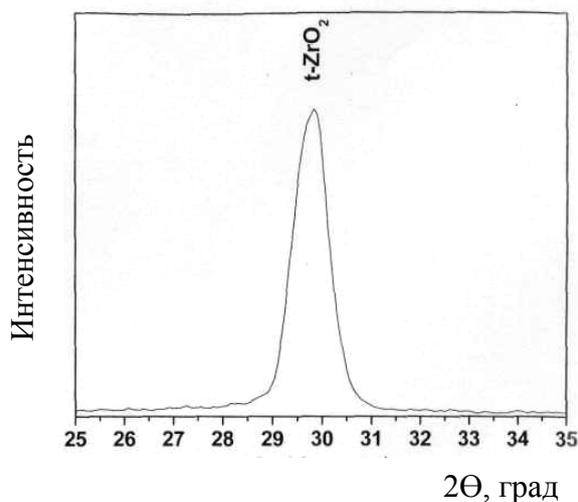


Рис. 74. Спектры XRD, полученные на полированных 3Y-TZP, спеченных методом SPS в течение 5 мин при 1200 °C

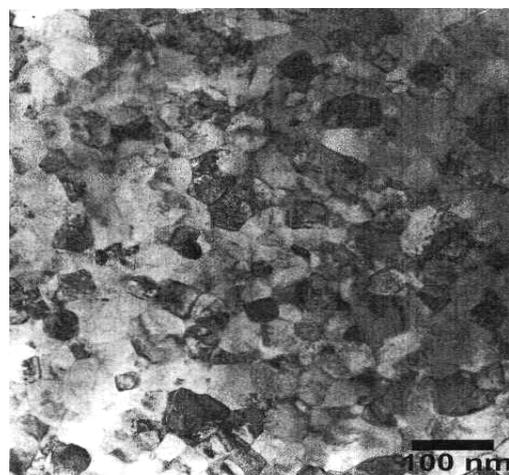


Рис. 75. Результаты ТЕМ керамики 3Y-TZP, полученной спеканием методом SPS в течение 5 мин при 1200 °C

Из данных XRD и ТЕМ следует, что во всех образцах, синтезированных методом SPS, основной фазой был тетрагональный ZrO₂ со средним

размером зерен 70 – 80 нм без заметного роста зерен, что и обусловило высокие свойства керамики, представленной в табл. 11.

На рис. 76 и 77 приведены результаты и картина износа синтезированной нанокерамики.

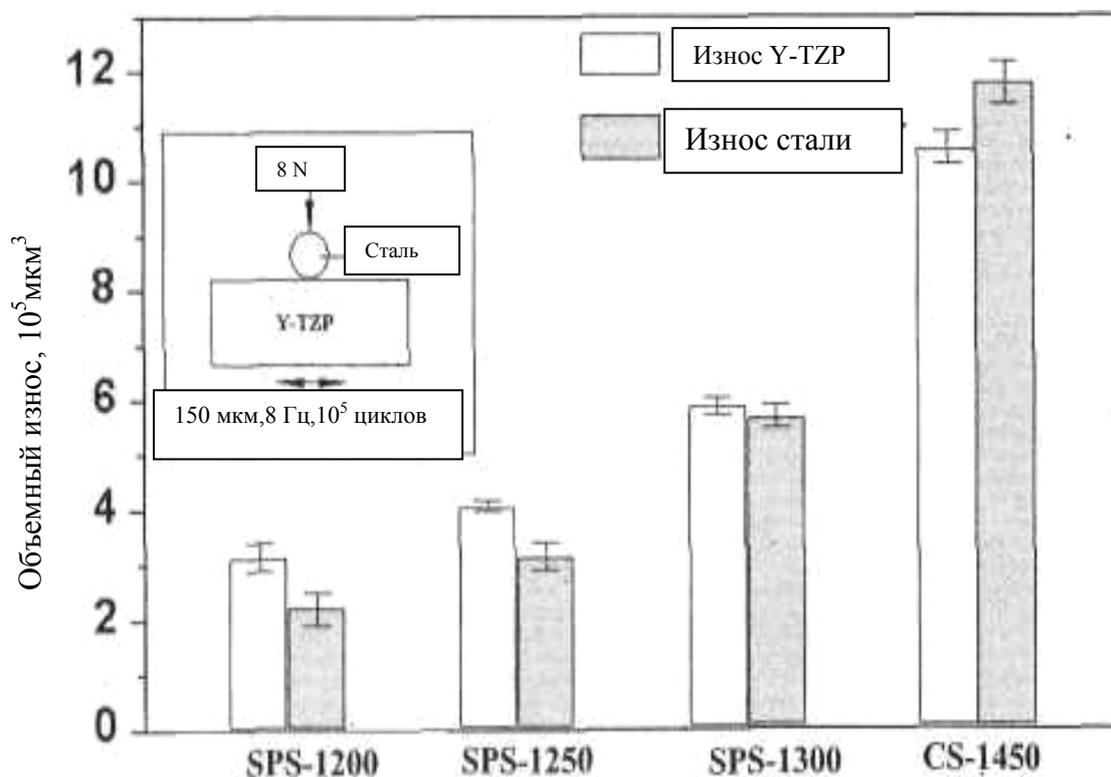


Рис. 76. Результаты износа при скольжении без смазки. (CS-ZrO₂ – материал, спеченный обычным образом)

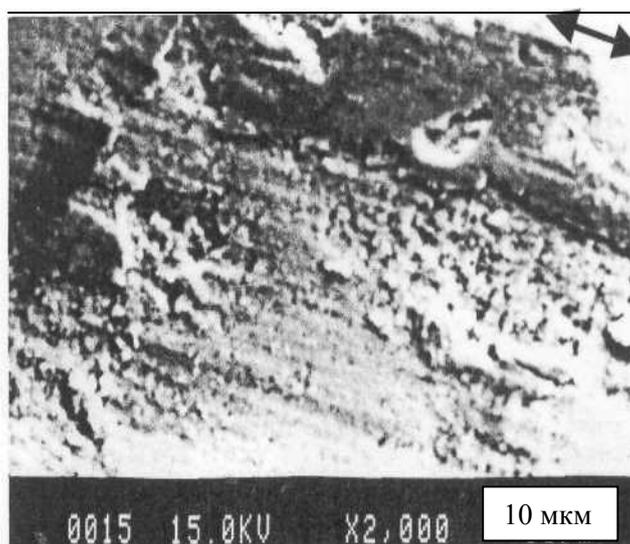


Рис. 77. Микрография результатов SEM наноциркониевой керамики SPS-1200 (двойные стрелки указывают направление скольжения)

Из представленных данных следует, что среди всех образцов керамика SPS-1200 показала самую лучшую износостойкость. Межзеренное разрушение и вытягивание зерен являются основными механизмами износа полученной нанокерамики.

2.10. Применение оксида циркония для получения новых материалов

В Дармштадском технологическом университете (Германия) [27] два нанодисперсных порошка ZrO_2 без добавок со средними исходными размерами частиц 8,0 и 25,0 нм соответственно использовали при получении керамических суспензий для термопластической экструзии. В качестве органических растворителей применяли промышленные полиэтиленвинилацетат или полиэтилен, а также каприновую кислоту ($C_9H_{19}COOH$) в качестве диспергатора. Объемное содержание твердой фазы у обоих порошков составило соответственно 44 и 52 %. Количество диспергатора определяли по новой модели, основанной на хемосорбции поверхности порошков. Смешивание и экструзию проводили с использованием обычного оборудования для пластического формования. Удаление связки из полуфабрикатов проводили при температурах до 450 °С в инертной среде и спекали до получения полной плотности на воздухе, соответственно при 1060 и 1100 °С. На рис. 78 и 79 приведены электронные микрографии порошков с размерами частиц 25 и 8,0 нм.

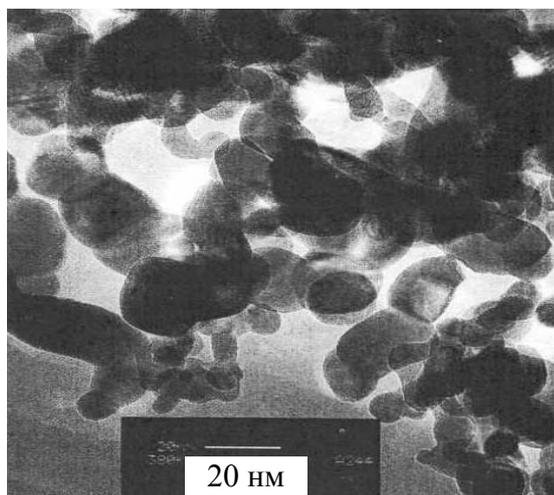


Рис. 78. Электронная микрография нанопорошка ZrO_2 с размером частиц 25 нм

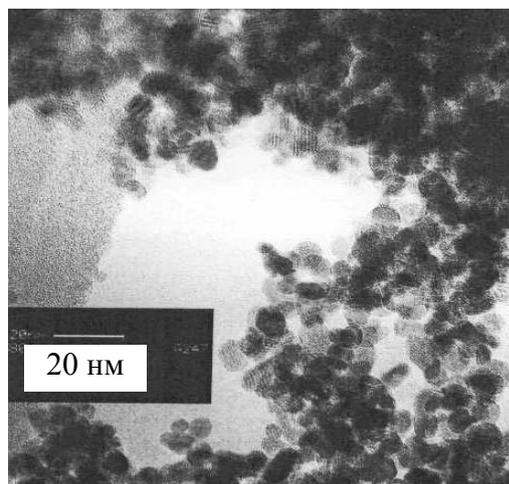


Рис. 79. Электронная микрография нанопорошка ZrO_2 с размером частиц 8,0 нм

На рис. 80 представлены кривые распределения частиц обоих размеров.

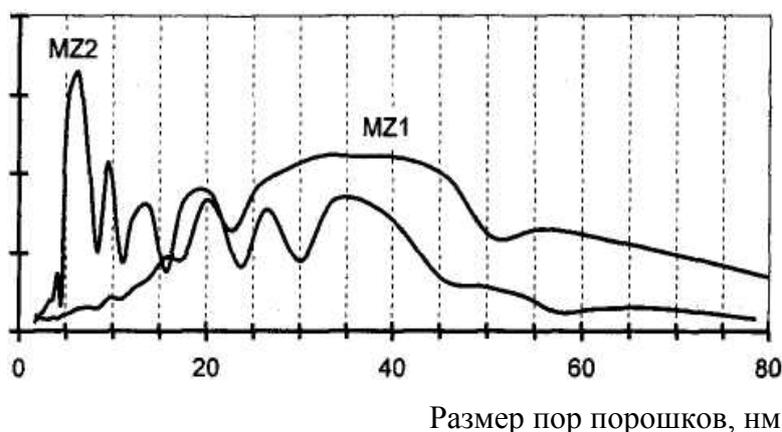


Рис. 80. Кривые распределения пор порошков по размерам

Контрольные вопросы

1. Методы синтеза наночастиц, основанные на горении в пламени.
2. Свойства наночастиц, полученных методами горения в пламени.
3. Получение сферических форм ZrO_2 в микроэмульсионной основе.
4. Схема производства наноразмерных порошков ZrO_2 осаждением и быстрым экстрагированием.
5. Метод и схема распылительного пиролиза.
6. Метод реверсивного мицеллообразования для получения циркона из нанопорошков. Свойства нанопорошков.
7. Получение ZrO_2 при низкой температуре. Свойства порошков.
8. Композитные материалы на основе оксида циркония. Схемы производства. Свойства наночастиц.
9. Модификация порошков ZrO_2 оксидом иттрия. Получение. Свойства.
10. Применение оксида циркония для получения новых материалов.

3. НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИТТРИЯ

3.1. Получение и свойства нанопорошка иттрий-железистого граната

В Юго-Западном университете Jiaotong (Китай) [28] методом соосаждения получили нанометрический порошок YIG с добавкой Се. В табл. 12 показаны результаты осаждения при различных величинах рН.

Таблица 12

Параметры соосаждения при различных величинах рН

Величины рН	Скорость осаждения	Остаточные ионы в водном растворе Na ₂ S
7 – 8	Медленная	Незначительное количество
8 – 9	Средняя	Достаточное количество
9 – 10	Очень медленная	Достаточное количество

Установили, что элементы Y, Се и Fe были однородно распределены в порошке. Была отмечена незначительная агломерация полученных порошков (рис. 81).

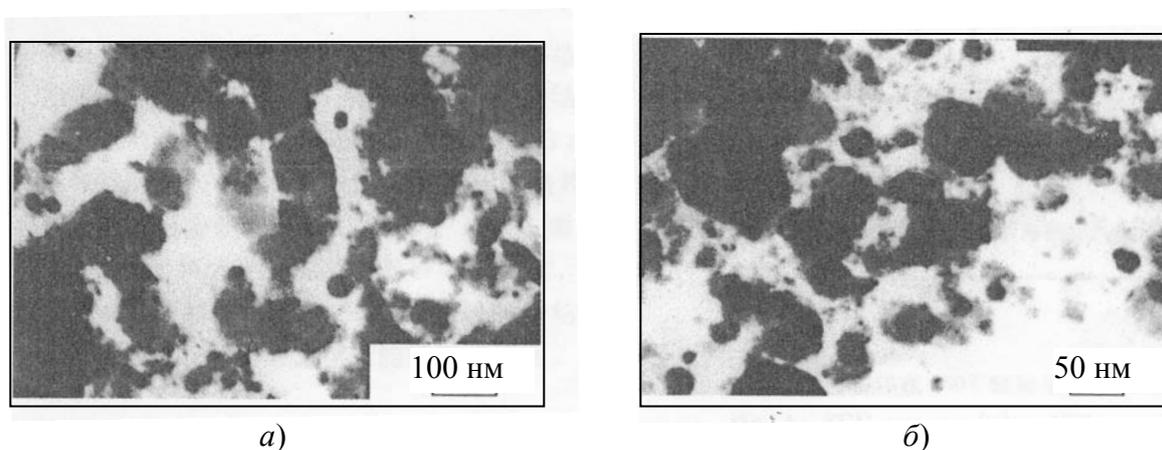


Рис. 81. Результаты просвечивающей электронной микроскопии порошков Се:YIG, полученных при различных условиях: а – обычные процессы соосаждения без контроля рН; б – введение осадителя по каплям в раствор смеси при рН = 8,5

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (TG) анализы показали, что температура фазового перехода от оксида в кристаллическую кубическую форму Се:YIG начинается при 752 °С и заканчивается при 846 °С (рис. 82).

После 1 ч прокаливания при 950 °С получили фазу Ce:YIG. Никаких других фаз в процессе спекания не было обнаружено, однако на кривых рентгеновской дифракции были отмечены пики, характерные для непрореагировавшего CeO₂. На рис. 83 и 84 приведены данные рентгеновской дифракции порошков соответственно при различных температурах прокаливания и при прокаливании при температуре 950 °С.

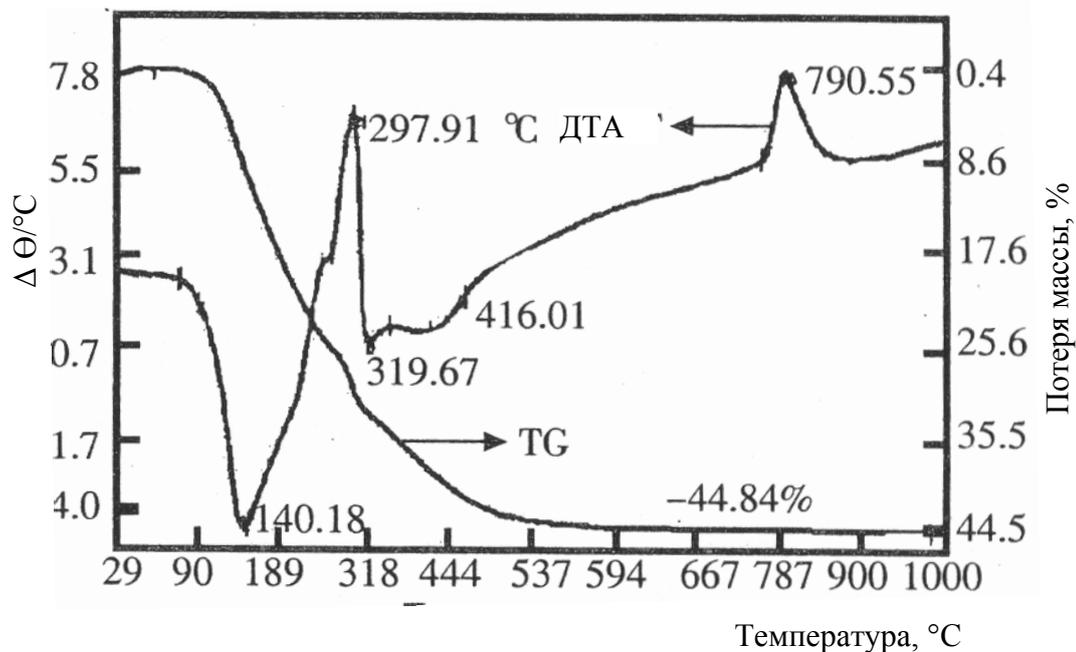


Рис. 82. Кривые TG-ДТА порошков Ce:YIG

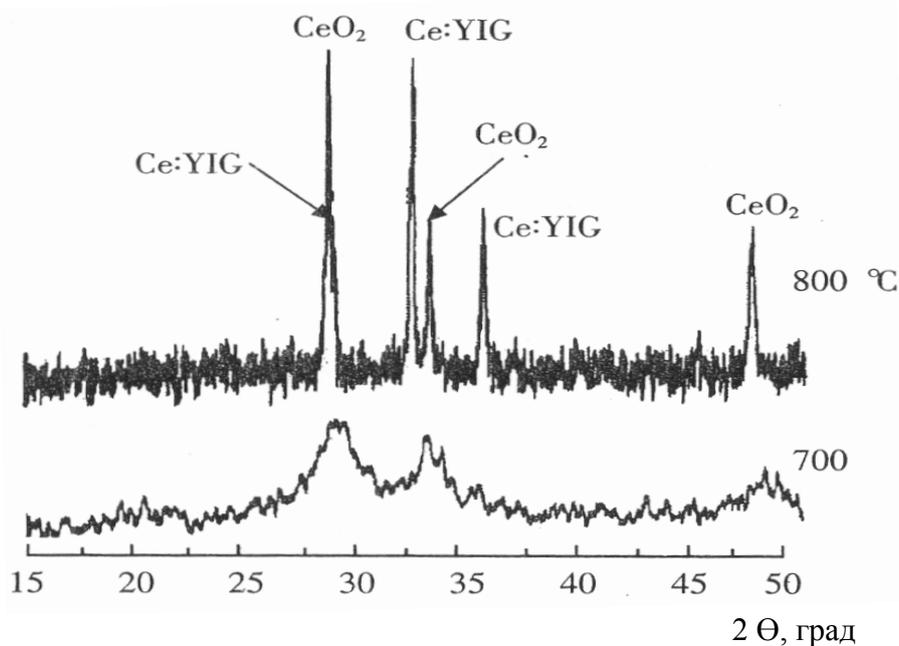


Рис. 83. Результаты рентгеновской дифракции порошков Ce:YIG при различных температурах прокаливания

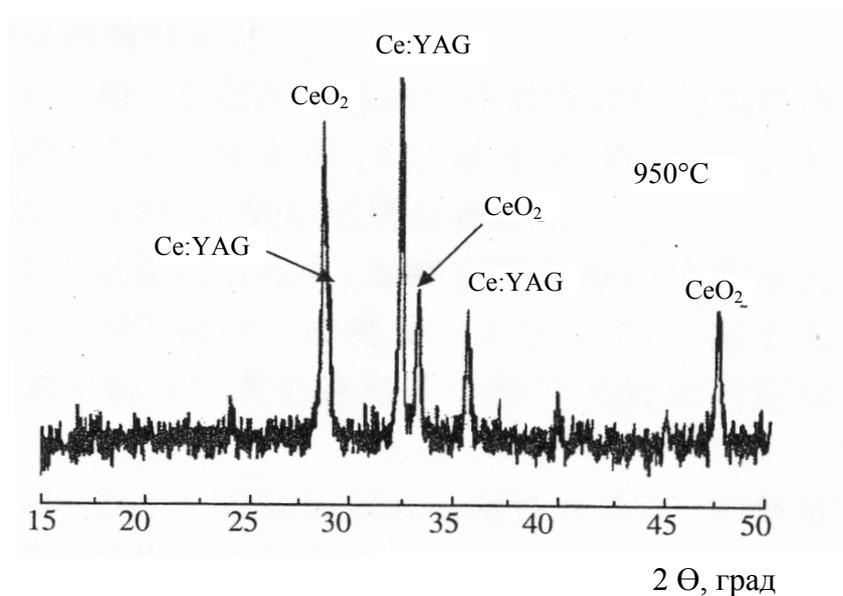


Рис. 84. Результаты рентгеновской дифракции порошков Ce:YIG, прокаленных при 950 °С

Величина магнитного насыщения порошка изменялась в процессе спекания, достигая значения 17,01 (А·м²)/кг при 1000 °С (рис. 85 и табл. 13).

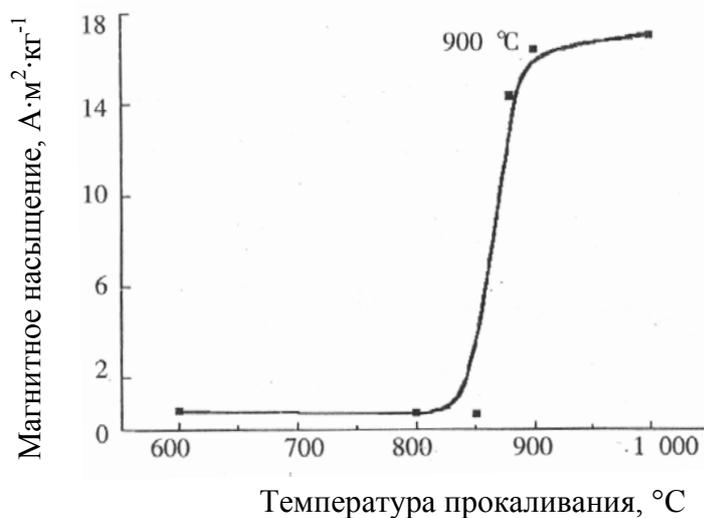


Рис. 85. Зависимость магнитного насыщения от температуры отжига

Таблица 13

Магнитное насыщение частиц Ce:YIG при различных температурах спекания

Температура, °С	600	800	850	880	900	1000
Магнитное насыщение, (А·м ²)/кг	0,54	0,37	0,38	14,36	16,43	17,01

3.2. Синтез нанокристаллического порошка Y_2O_3 и получение керамики из иттрий-алюминиевого граната

Иттрий-алюминиевый гранат (YAG) является видом сложных оксидов и получается в результате реакции Y_2O_3 с Al_2O_3 . Его химическая формула соответствует $Y_3Al_5O_{12}$. Обычным способом прозрачный поликристаллический YAG получают при высоких температурах спекания (>1700 °C) и времени спекания >10 ч твердо-фазовым реакционным способом, в связи с чем стоимость такой керамики очень высока. В Юинанском университета (Китай) [29] разработали новый способ получения высокоспекаемого порошка Y_2O_3 с использованием смеси порошка с порошком Al_2O_3 для получения прозрачной керамики (~ 4600 °C). Порошки Y_2O_3 получали при различных условиях: по методам YNA и YNAS, где YNA означает, что порошок Y_2O_3 получали, используя нитрат иттрия в качестве маточной соли, а водный аммоний осаждающего раствора. YNAS означает, что порошок Y_2O_3 получали из маточной соли нитрата иттрия водного аммония в качестве осаждающего раствора с добавлением 0,5 % сульфата аммония. На рис. 86 приведена электронная микрофотография прекурсоров, полученных различными способами. На рис. 87 показаны результаты дифференциально-термического анализа прекурсора, а на рис. 88 – микрофотографии порошков Y_2O_3 , полученных различными способами. На рис. 89 показаны кривые рентгеновской дифракции прекурсоров и результаты их прокаливания.

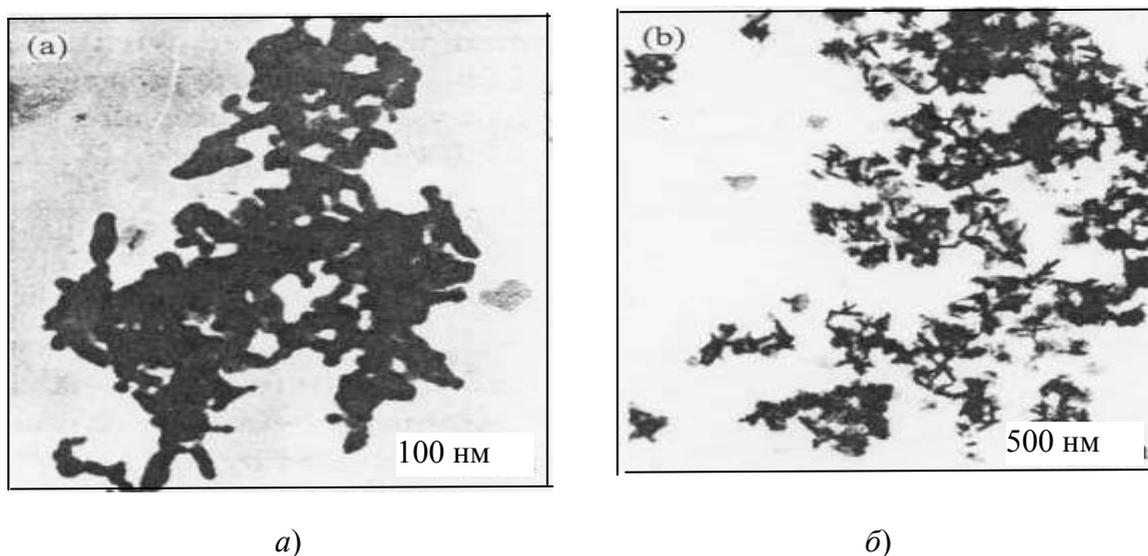


Рис. 86. Электронная микрофотография прекурсоров, полученных различными способами: а – YNA; б – YNAS

Полученную смесь порошков Y_2O_3 и Al_2O_3 прокаливали, синтезированные компакты прессовали и спекали в вакууме при 1700 °C до получе-

ния прозрачной керамики. Спеченный прозрачный YAG показал однородную микроструктуру с величиной светопропускания 45 % в видимой области спектра и 70 % в области ИК-спектра. На рис. 90 – 91 показаны зависимости относительной плотности YAG от температуры спекания, микрофотографии полированных и протравленных поверхностей YAG и спектры оптического светопропускания монокристаллов YAG и поликристаллической керамики YAG.

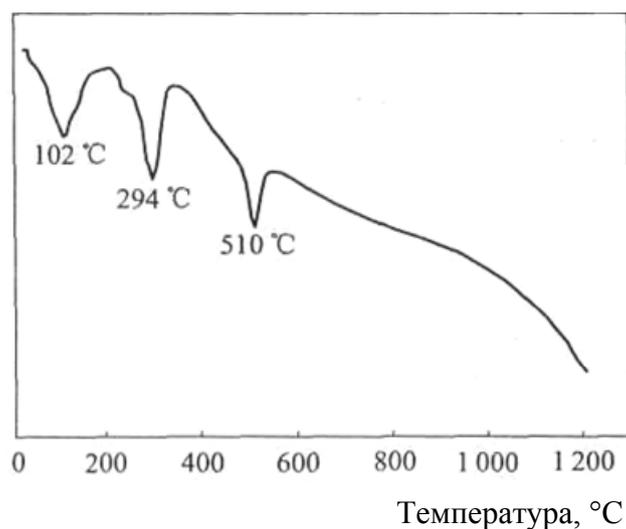


Рис. 87. Кривые DTA прекурсоров при скорости нагрева 10 °C/мин

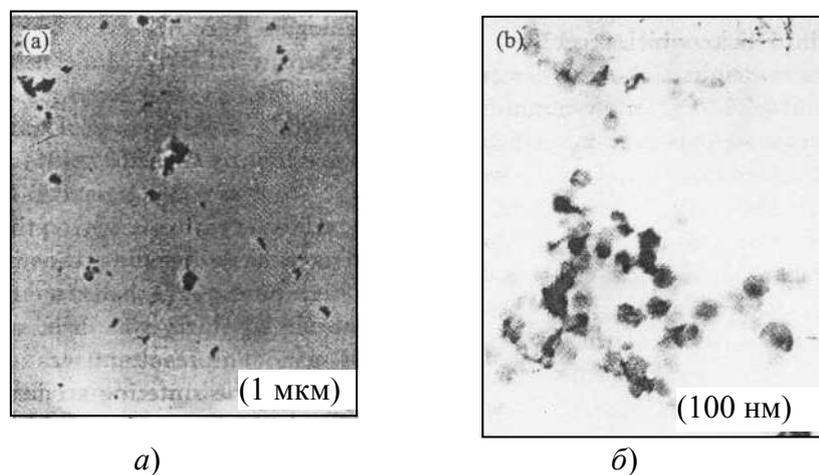


Рис. 88. Микрофотографии порошка Y_2O_3 , полученного различными способами: а – YNA; б – YNAS

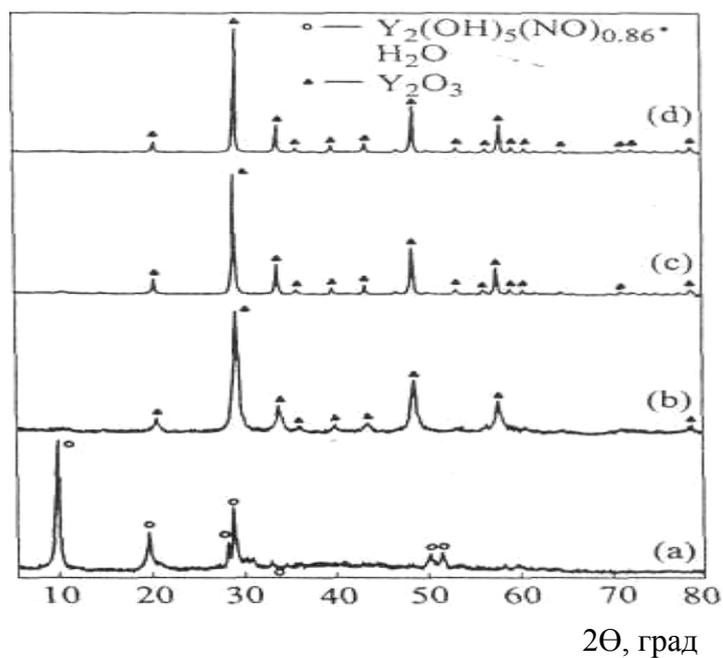


Рис. 89. Кривые рентгеновской дифракции прекурсоров
 результаты их прокаливания: а – прекурсор;
 б – прекурсор, прокаленный 1 ч при 600 °С;
 с – прекурсор, прокаленный 2 ч при 800 °С;
 д – прекурсор, прокаленный 3 ч при 1100 °С

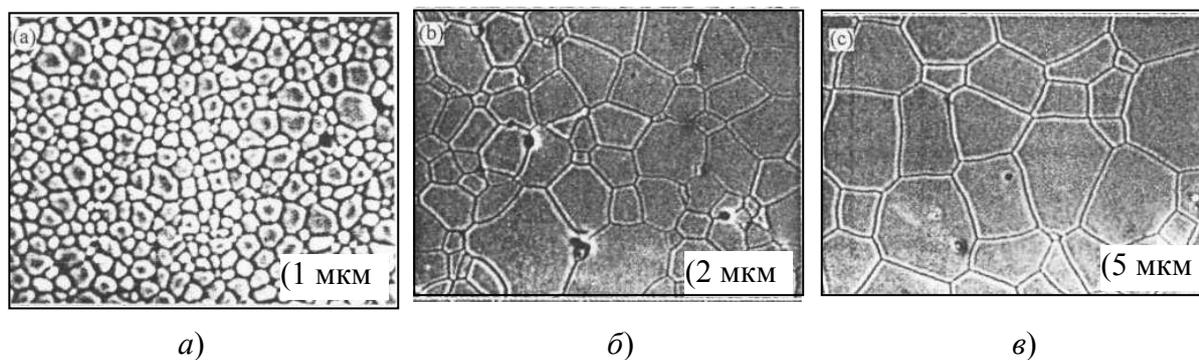


Рис. 90. Микрофотографии поверхности YAG: а – спеченного в течение 2,5 ч
 при 1500 °С; б) спеченного в течение 3 ч при 1600 °С; в – спеченного
 в течение 4 ч при 1700 °С

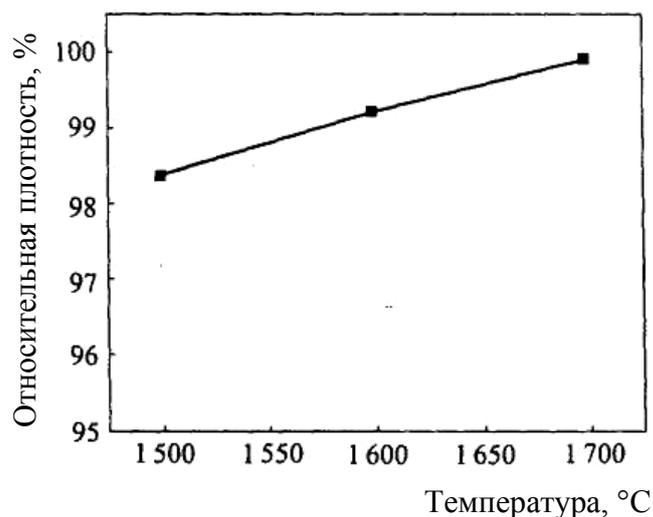


Рис. 91. Зависимость относительной плотности YAG от температуры спекания

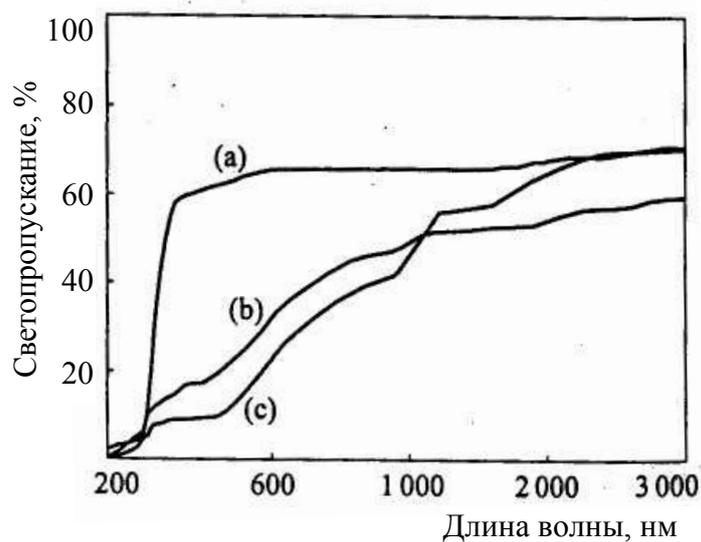


Рис. 92. Спектры светопропускания монокристаллов YAG и поликристаллов YAG: а – толщина монокристалла 0,25 мм; б – поликристаллический YAG толщиной 1 мм, спеченный с мелкозернистым Al_2O_3 и YNAS; с – поликристаллический YAG толщиной 1 мм, спеченный с грубозернистым Al_2O_3 и YNAS

В Американском центре исследования материалов [30] сообщили о синтезе наночастиц Nd/YAG методом соосаждения и разработке оптимальных условий получения прозрачной керамики. Изготовленные соосаждением порошки обладали значительно меньшей агломерацией кристаллитов и более высокой спекаемостью. Полученные зависимости размеров кристаллитов от температу-

ры спекания показали, что 1100 °С является оптимальной температурой обжига, при которой было возможно получить чистый нанопорошок YAG с наивысшей спекаемостью. Экспериментально доказали, что для образцов, изготовленных одноосным прессованием, при получении прозрачной керамики с однородными размерами частиц ~5 – 7 мкм, оптимальной температурой спекания в вакууме является 1785 °С. Выше этой температуры происходил рост очень больших зерен, являющихся причиной ускорения образования больших пор между зернами, что делало керамику хрупкой по границам зерен.

В северо-западном университете Shenyang (Китай) [31] исследовали синтез нанокристаллического порошка Y₂O₃ из раствора Y(NO₃)₃ и аммиачной воды. Осадок прекурсора представлял собой соединение Y₂(OH)₅(NO₃)·H₂O. Введение незначительного количества сульфата аммония в раствор нитрата иттрия снижало агломерацию и размер частиц порошка Y₂O₃. Нанокристаллический (средний диаметр частиц 60 нм) порошок Y₂O₃ получили четырехчасовым прокаливанием прекурсора при 1100 °С. Используя этот порошок и промышленный ультразернистый порошок Al₂O₃, четырехчасовым спеканием в вакууме при 1700 °С твердофазовой реакцией изготовили полностью прозрачную керамику YAG. Введение 0,5 масс.% тетраэтилортосиликата (TEOS) является оптимальным способом выработки прозрачной керамики YAG. Если количество TEOS составляло < 0,05 масс. %, то происходил аномальный рост зерен с порами, включенными в зерна. При количестве TEOS 3 масс. % происходило образование большого количества жидкой фазы с незначительными включениями на границах зерен, что снижало прозрачность керамики YAG.

В университете Shandong (Китай) [32] в течение 1,5 ч при низкой (290 °С) температуре из неорганических прекурсоров сольвотермическим способом получили наноразмерные частицы YAG. Исходные растворы гидрата нитрата алюминия, гексагидрата нитрата иттрия и карбоната аммония изготавливали растворением этих нитратов металлов в дистиллированной воде, при этом концентрация нитратов алюминия и иттрия составила соответственно 0,05М и 0,03М. У полученного раствора нитрата молярное катионное соотношение Y:Al = 3:5. Смесь при перемешивании добавляли в 2М раствор карбоната аммония при обычной температуре со скоростью 2л/мин, в результате чего образовался осадок прекурсора, который помещали в автоклав с добавкой этанола. Данную смесь нагревали до требуемой температуры со скоростью 2 °С/мин и выдерживали в течение 1,5 – 3 ч. В процессе реакции давление в автоклаве постепенно возрастало до 10 МПа. После охлаждения суспензию фильтровали, промывали не-

сколько раз дистиллированной водой и сушили под ИК-светом при обычной температуре. На рис. 93 – 96 представлены результаты XRD продуктов, полученных при различных температурах, кривые TG-DTA, ИК-спектры прекурсора и данные ТЕМ.

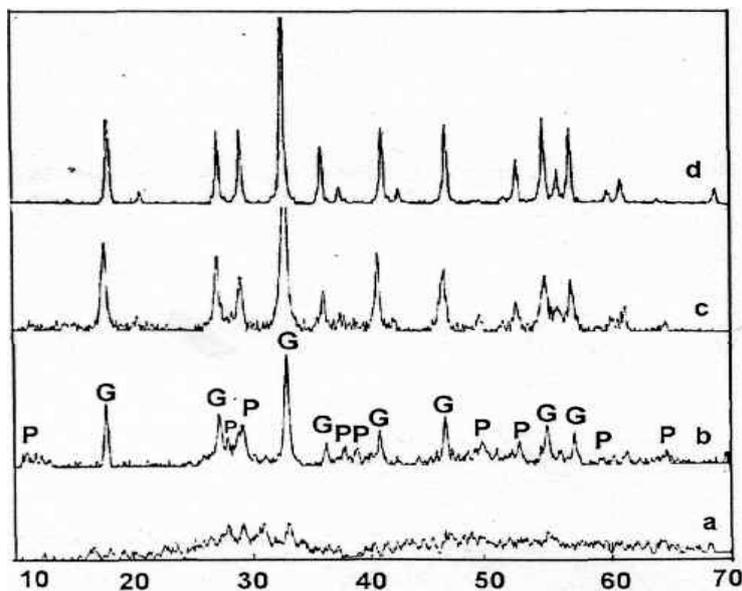


Рис. 93. Результаты XRD продуктов $[G, YAG(Y_3Al_5O_{12})$; $P, YAP(YAlO_3)]$ при различных температурах: $a - 260\text{ }^\circ\text{C}$; $b - 270\text{ }^\circ\text{C}$; $c - 280\text{ }^\circ\text{C}$; $d - 290\text{ }^\circ\text{C}$

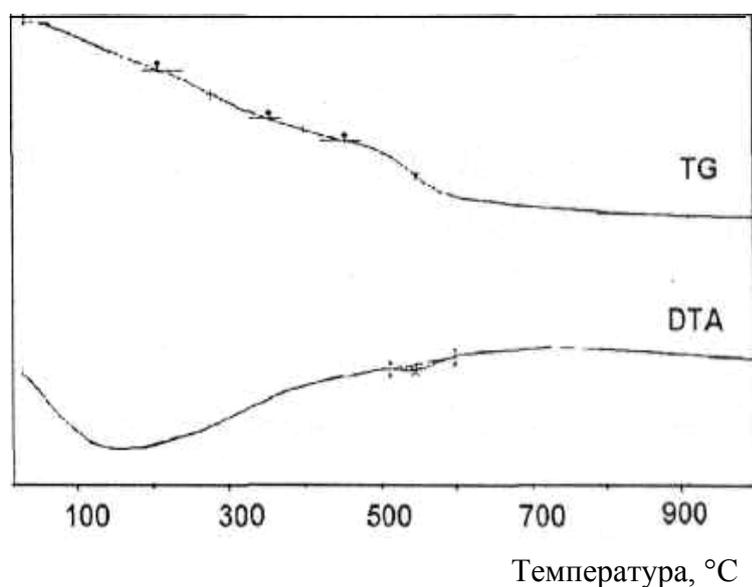


Рис. 94. Кривые TG-DTA порошка YAG при скорости нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

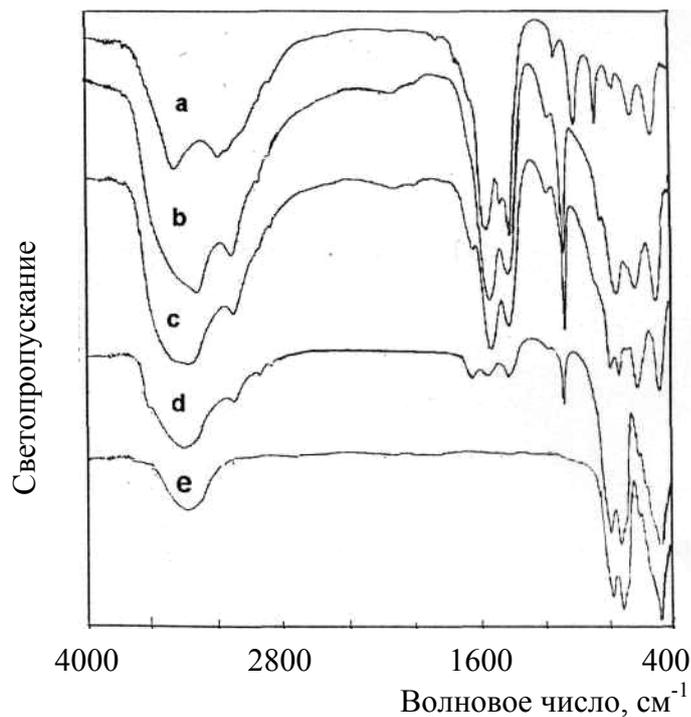


Рис. 95. ИК-спектры прекурсора, промежуточного и конечного продуктов: *a* – прекурсор; *b* – 180 °С; *c* – 250 °С; *d* – 270 °С; *e* – 290 °С

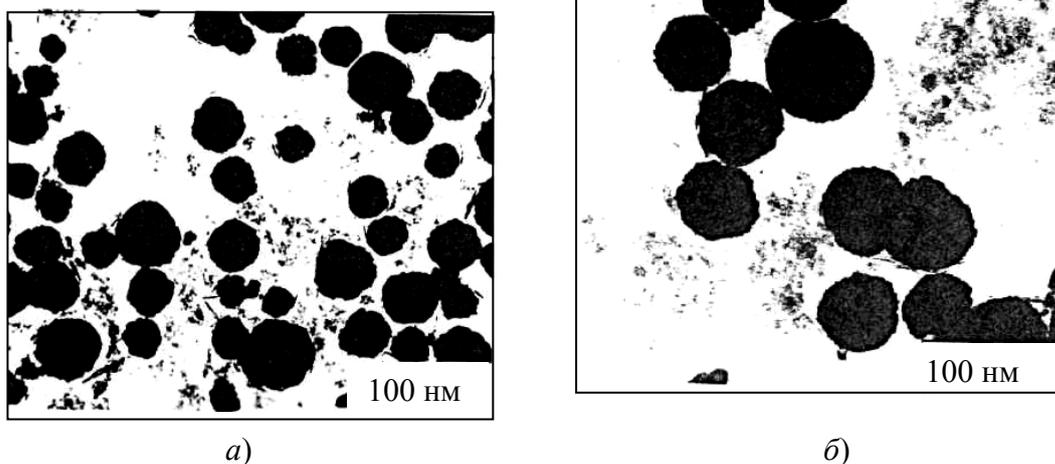


Рис. 96. Результаты TEM наночастиц YAG при различной выдержке: *a* – 1,5ч; *b* – 3ч

Кристаллизация и процент выхода порошка YAG возрастали с увеличением температуры реакции. Результаты XRD показали, что термическая сольватация способствовала образованию порошка YAG, а данные TEM позволили установить, что частицы порошка имели сферическую форму, были монодисперсны при среднем размере ~60 нм.

Контрольные вопросы

1. Получение и свойства нанопорошков иттрий-железистого граната.
2. Синтез нанокристаллического порошка Y_2O_3 и получение керамики из иттрий-алюминиевого граната.
3. Какими методами нанотехнологии возможно получение прозрачной керамики из нанопорошков?
4. Получение сольватермическим способом наноразмерных неагломерированных порошков YAG с сферической морфологией.
5. Какие научные школы существуют в мире по разработке нанодисперсных частиц на основе оксида иттрия? Какие технологии они применяют?

4. НАНОДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА

4.1. Получение порошков TiO_2 различными методами

В Хунанском университете (Китай) [33] методом гидролиза-осаждения солей титана успешно синтезировали нанопорошок TiO_2 с узким распределением зерен по размерам. В качестве прекурсора использовали раствор сульфата титана, раствор аммония применили в качестве осадителя и додецилсульфонат бензола в качестве поверхностно-активного вещества. На рис. 97 представлена схема получения нанопорошка TiO_2 .



Рис. 97. Схема получения nano- TiO_2 (DBS-додецилсульфоната бензола)

Микроструктуру и тип кристаллов нанопорошков определяли ТЕМ и XRD. Исследовали влияние условий эксперимента, таких как pH раствора,

массовой доли DBS и температуры прокаливания на размеры кристаллов нанопорошка. На рис. 98 – 100 приведены зависимости между размерами нанокристаллов TiO_2 и массовой долей DBS и величиной pH, а также влияние pH на величину ζ -потенциала нанопорошка TiO_2 . На рис. 101 и 102 представлены результаты TEM частиц TiO_2 , полученных при различных значениях pH и после термообработки при различных температурах.

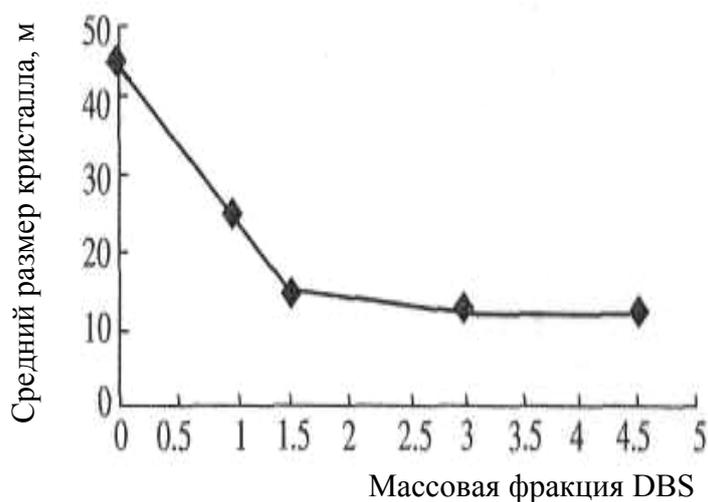


Рис. 98. Зависимость между размерами нанокристаллов TiO_2 и массовой фракцией DBS

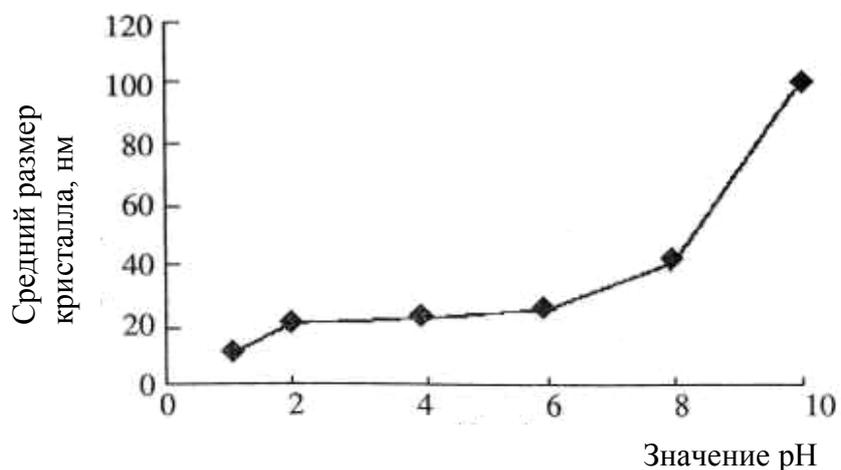


Рис. 99. Зависимость между размерами нанокристаллов TiO_2 и величиной pH

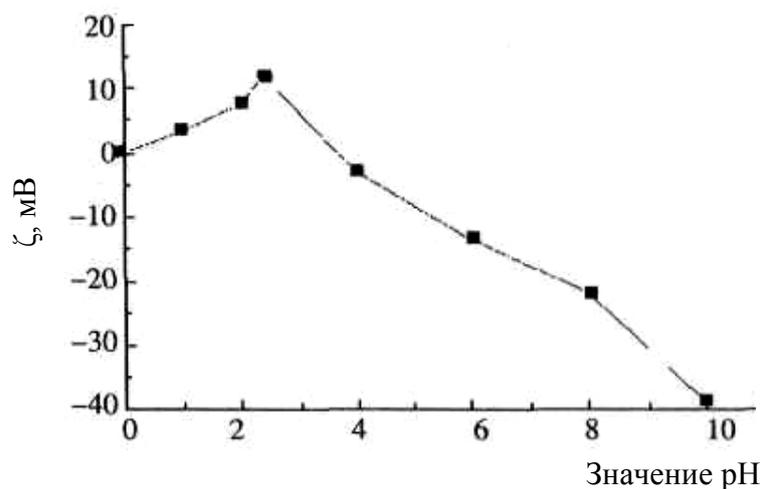


Рис. 100. Влияние pH на ζ-потенциалы нанопорошка TiO

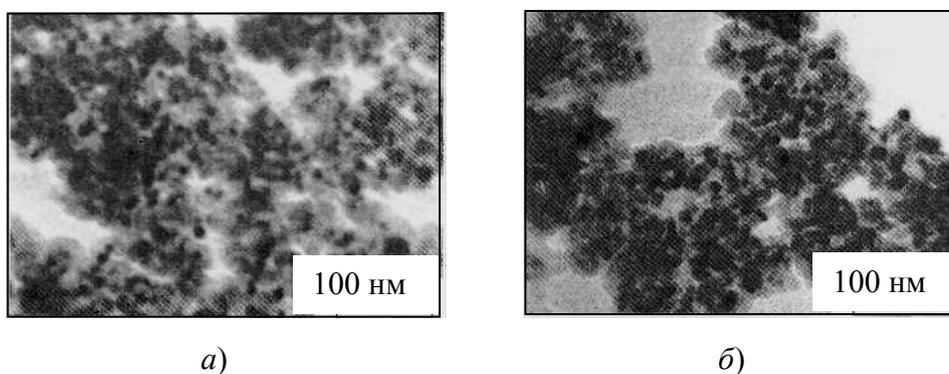


Рис. 101. Микротографии частиц TiO₂, полученных:
а – при pH = 2,5; б – при pH = 9

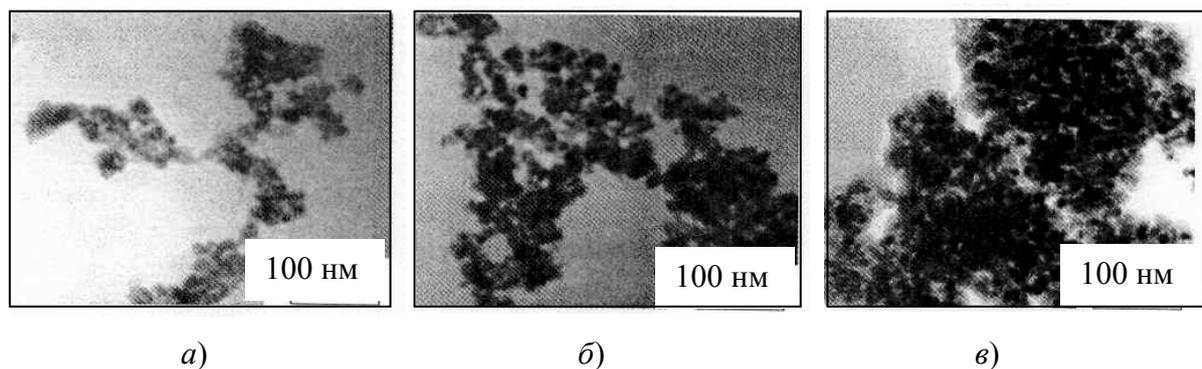


Рис. 102. Микротографии ТЕМ нанопорошка TiO₂ после термообработки в течение 2 ч при различных температурах: а – 100 °С; б – 40 °С; в – 700 °С

В Сеульском национальном университете (Корея) [34] просвечивающей электронной микроскопией исследовали рост и превращение нанометрических порошков TiO₂, полученных осаждением TiCl₄ при различ-

ных значениях рН. Составы буферных растворов (табл. 14) выбирали таким образом, чтобы получить значения рН, равные 3, 7 и 9.

Таблица 14

Составы буферных растворов

рН	Буферные растворы
3	0,1М CH ₃ COOH
7	0,1М NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃ +0,1М HCl
9	0,1М NH ₄ Cl+0,1М NH ₄ OH

Одинаковые количества (2н) TiCl₄ и NH₄OH добавляли по каплям в буферные растворы. После завершения осаждения гидроксида титана осадки промывали до тех пор, пока не будет обнаружен ион хлора, после чего порошки один день сушили при 70 °С. Полученные порошки Р3, Р7 и Р9 прокаливали при различных температурах при разном времени. Основные свойства полученных порошков приведены в табл. 15.

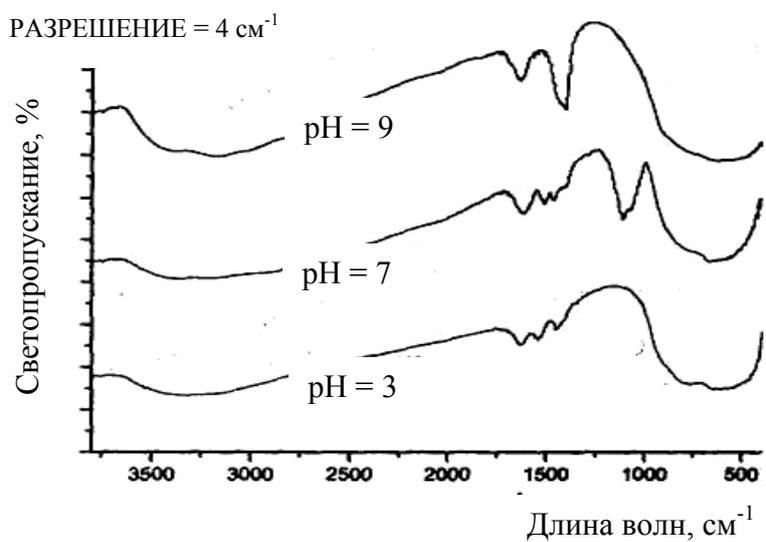
Таблица 15

Основные характеристики полученных порошков

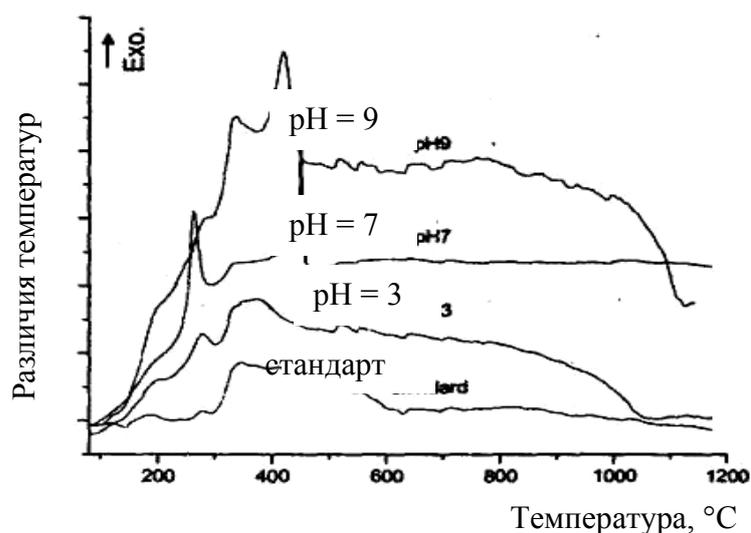
рН	Фаза	Удельная поверхность, м ² /г	Размер частиц, нм
3	Анализ + брукит	362,6	4,14
7	Аморфная	428,2	3,50
9	Аморфная	312,4	4,80

На рис. 103 приведены результаты исследования буферных растворов ИК-спектроскопией с фурье-преобразованием. На рис. 104 приведены результаты, полученные при исследовании порошков рентгеновской дифракцией: а) для размера частиц; б) процента трансформированного рутила; в) интенсивности пиков рутила (100), а также анатаза (101) в порошке TiO₂, нагретых в течение 4 ч при различных температурах. Из рис. 104, а следует, что при прокаливании при 400 °С порошок, синтезированный при повышенных величинах рН, обладал большими размерами частиц, чем при низких рН. Большое различие в средних размерах частиц анатаза и рутила показывает на быстрый рост рутила. Из рис. 104, в следует, что порошок, полученный при низкой величине рН, имел низкую температуру перехода. Модификационные превращения заканчивались для всех величин рН в интервале 600 – 800 °С. График на рис. 104, в показывает, что интенсивность пиков была пропорциональна объему фаз. На рис. 105 приведены результаты роста частиц рутила. После нуклеации рутил быстро рос за счет абсорбирования соседних частиц анатаза. Абсорбция сопровождалась и исчезновением анатаза, и ростом частиц рутила, который необычен при использовании наночастиц. Рутил рос до тех пор, пока около его частиц не

оставалось частиц анатаза. После охлаждения частицы рутила обладали двойниковой структурой, которая проявлялась в виде коалесценции частиц рутила, которая показана на рис. 106.



a)

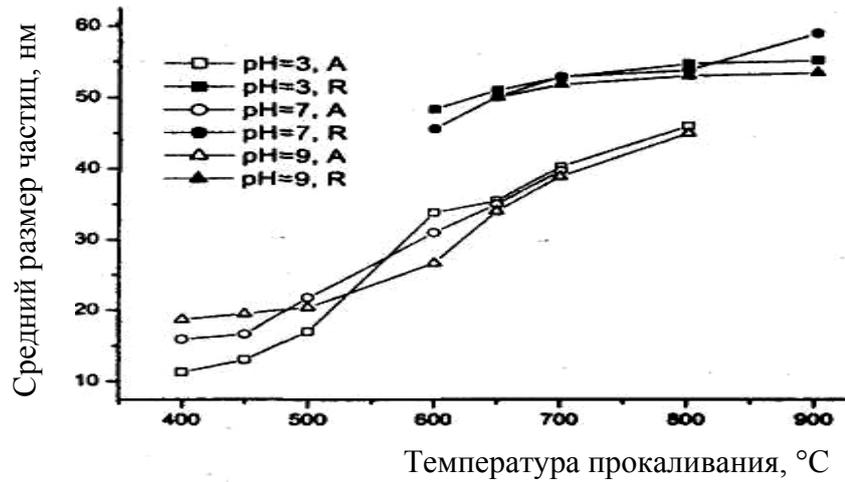


б)

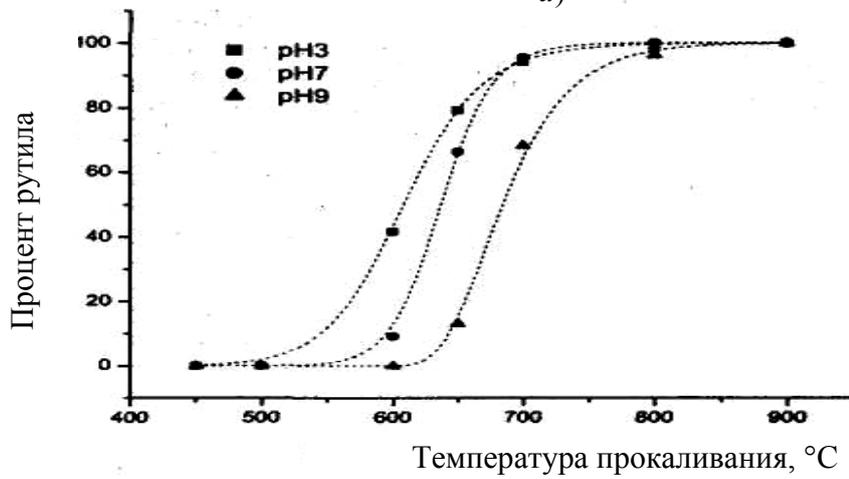
Рис. 103. ИК-спектроскопия с фурье-преобразованием (а) и дифференциальный анализ температуры при различных значениях рН(б). (Стандартные данные приведены по промышленным порошкам, полученным физическим осаждением пара)

Две частицы (индекс "R") начинают коалесцировать, при этом не все частицы рутила, как показано на рис. 104 (индекс "A") коалесцируют, что подтверждает, что поверхностная энергия и относительная ориентация частиц играет очень важную роль при коалесценции в случае использования наночастиц TiO₂.

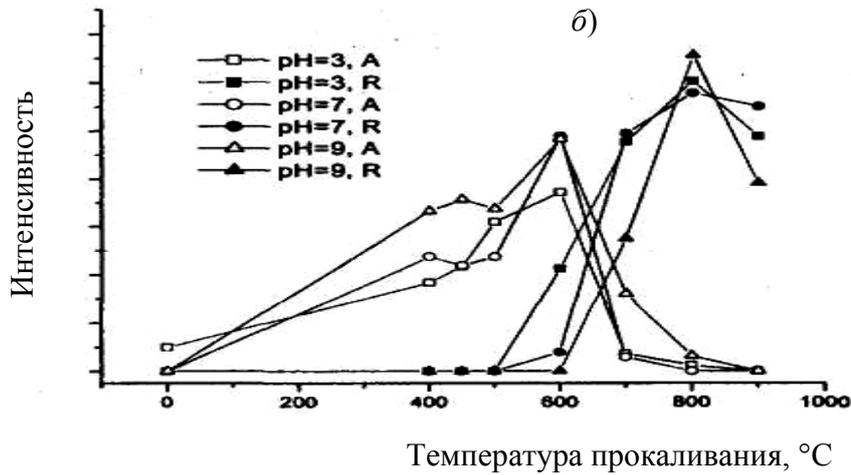
На рис. 107 показана схема образования анатаза из раствора.



a)



b)



v)

Рис. 104. Результаты рентгеновской дифракции:
 а – для размера частиц; б – процента трансформированного рутила;
 в – интенсивности пиков рутила (110) и анатаза (101) в порошке TiO_2 , нагретых в течение 4 ч при различных температурах

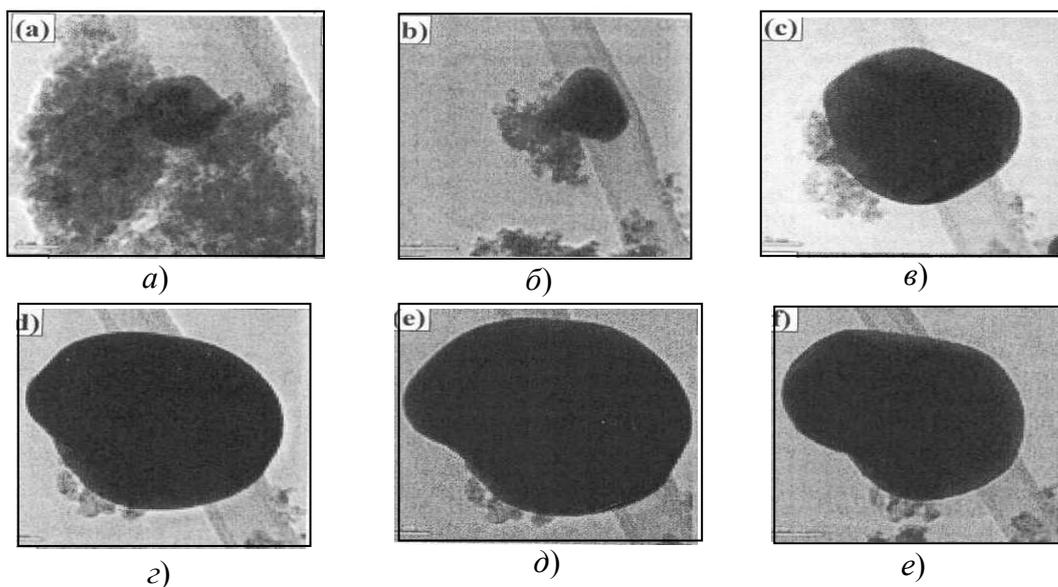


Рис. 105. Микрография абсорбции частиц анатаза в частицы рутила, нагретых при разных температурах: а – 710 °С; б – 800 °С (0 мин); в – 800 °С (31 мин); г – 800 °С (160 мин); д – 800 °С (211 мин); е – после охлаждения

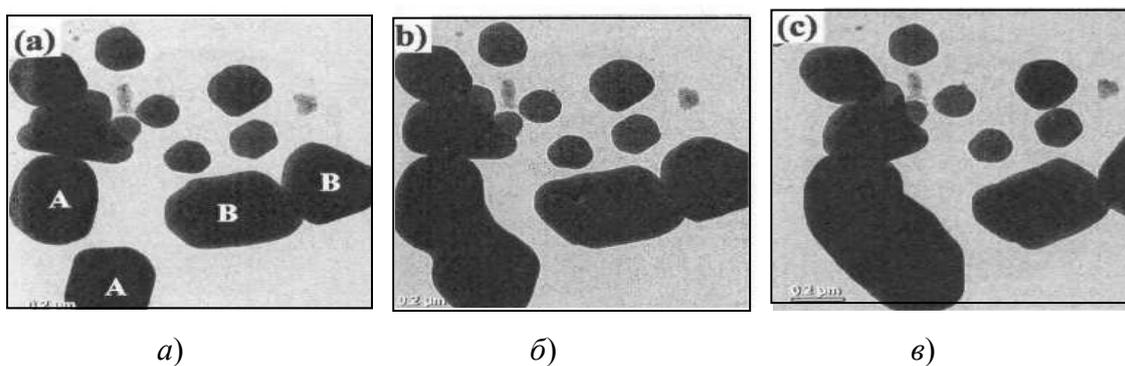


Рис. 106. Микрофотография коалесценции частиц рутила, нагретых: а – 163 мин при 800 °С; б – 209 мин при 800 °С; в – после охлаждения

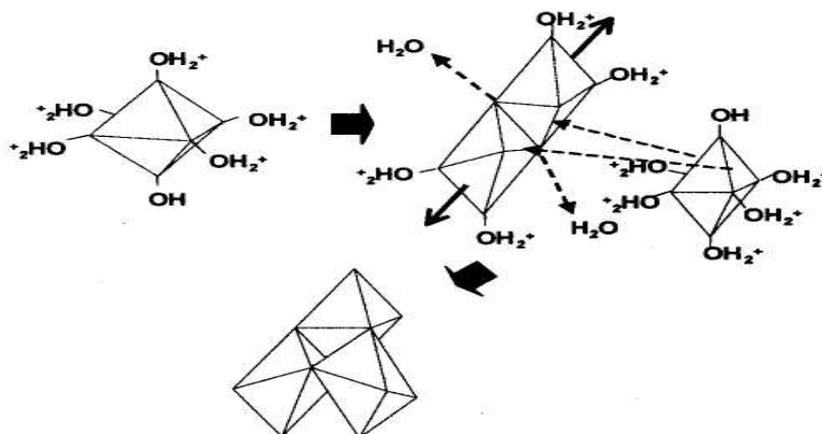
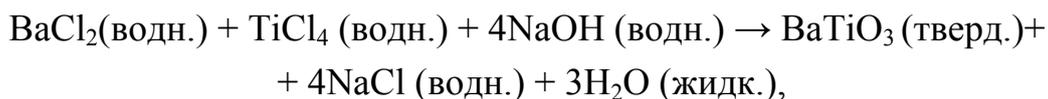


Рис. 107. Схема образования анатаза из раствора.
(Октаэдры соединяются только по углам, соединение обусловлено притяжением диполей)

4.2. Композитные материалы на основе BaTiO_3

В университете г. Генуи (Италия) [35] исследовали особенности синтеза наночастиц BaTiO_3 методом осаждения из водных растворов. Титанат бария является хорошо известной сегнетоэлектрической и пьезоэлектрической керамикой, которая благодаря высокой диэлектрической проницаемости (1000 – 5000 в зависимости от размера зерен) в основном используется в качестве диэлектрика в многослойных керамических конденсаторах (MLLC). Последние достижения в микроэлектронике способствовали миниатюризации MLLC. Повышенная емкость при малых габаритах требует уменьшения толщины керамических слоев до 2 – 3 мкм и увеличению их активных слоев до 200 – 400 штук, а это достигается только в случае получения однородных зерен размером 200 – 300 нм.

За последнее время повысился интерес к получению титаната бария методом его прямого осаждения в водных или в смесях растворов H_2O /органика при температурах ниже 100 °С и при обычном давлении, используя растворы органометаллических [36] или неорганических соединений [37]. Достоинство способа заключается в том, что в данном случае избегают предварительного получения прекурсоров твердых, аморфных или кристаллических материалов, или прекурсоров геля в качестве источника титана, а также необходимости последующих операций. Реализация прямого непрерывного способа получения ускоряется при использовании растворов [38], при этом размер осаждающихся из раствора частиц зависел от относительной скорости образования зародышей кристаллитов и их роста. Оба эти факторы очень чувствительны к температуре, концентрации и условиям смешивания. На скорость роста наночастиц оказывала влияние и агломерация кристаллитов. Тщательный контроль кинетических параметров позволяет синтезировать частицы с требуемой формой и размерами от микро- до нанометрических [39]. Основные термодинамические расчеты гидротермального синтеза BaTiO_3 и других перовскитов приведены в работе [40]. Расчеты показали, что титанат бария может быть получен при температуре менее 100 °С даже без применения внешнего давления. Величины рН и парциального давления CO_2 являются основными термодинамическими параметрами, при этом растворимость титаната бария сильно зависела от рН, а понижение температуры сдвигало кривые растворимости в сторону более высоких значений рН, поэтому осаждение кристаллов титаната бария можно проводить в сильно щелочном растворе, содержащем гидроксид натрия по реакции:



где (жидк.) обозначает соль, растворенную в водном растворе.

Когда TiCl_4 растворялся в H_2O , то в процессе реакций гидролиза и конденсации в зависимости от pH и концентрации раствора происходило образование комплексов гидроксититана (IV) или полианионов титана (IV). В работе [5] установили, что данная реакция значительно ускорялась при температуре ≥ 80 °C и концентрации катиона $> 0,1$ моль/л, что приводило к быстрому выпадению белых кристаллов BaTiO_3 . Эксперименты по осаждению проводили в сосудах вместимостью 500 мл, используя ~ 250 мл водных растворов TiCl_4 и $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эксперименты проводили при 82 и 92 °C, при этом концентрации (C) растворов бария и хлора изменяли в интервале 0,046 – 0,73 моль/л. Верхний предел концентрации определялся растворимостью BaCl_2 . В работе всегда использовали избыток бария по сравнению со стехиометрическим количеством. В основном отношение $R = \text{BaCl}_2/\text{TiCl}_4$ составило 1,11 при постоянной концентрации титана, равной 0,078 моль/л. Сразу после приготовления раствор катиона 20 с тщательно смешивали с таким же объемом раствора NaOH до получения вязкой суспензии геля, обогащенной титаном. После перемешивания сосудов закрывали, помещали в термостат с последующей выдержкой при температуре реакций. При смешивании в термостате наблюдали четкое образование белых кристаллов порошка BaTiO_3 . В конце реакции величина pH составила $\sim 14,0$.

После реакции плавающую сверху часть отделяли центрифугированием и титровали. Порошок суспензии промывали раствором аммиака (pH = 10,0) до исчезновения ионов хлорида. Высокая величина pH, обусловленная наличием аммиака, сильно снижала выщелачивание ионов бария с поверхности частиц BaTiO_3 . Полученный порошок после сушки при температуре заморозки и диспергирования в ацетоне исследовали сканирующей электронной микроскопией.

Во всех экспериментах мольное отношение Ba/Ti в геле, полученном после смешивания раствора катиона с раствором NaOH, при обычной тем-

пературе составляло $0,60 \pm 0,05$, при этом $\sim 50\%$ исходных ионов бария находилось в водной фазе, и отношение ионов бария в растворе к количеству ионов бария в геле было практически постоянным. Кристаллизация BaTiO_3 происходила менее чем за 20 мин при $C \geq 0,1$ моль/л. Однако при $C \leq 0,07$ моль/л при 82°C и $C \leq 0,06$ моль/л при 92°C завершения кристаллизации не происходило даже после 24 ч смешивания. Результаты рентгеновской дифракции (рис. 108) свежеосажденных порошков показывают на отсутствие различий между разными образцами.

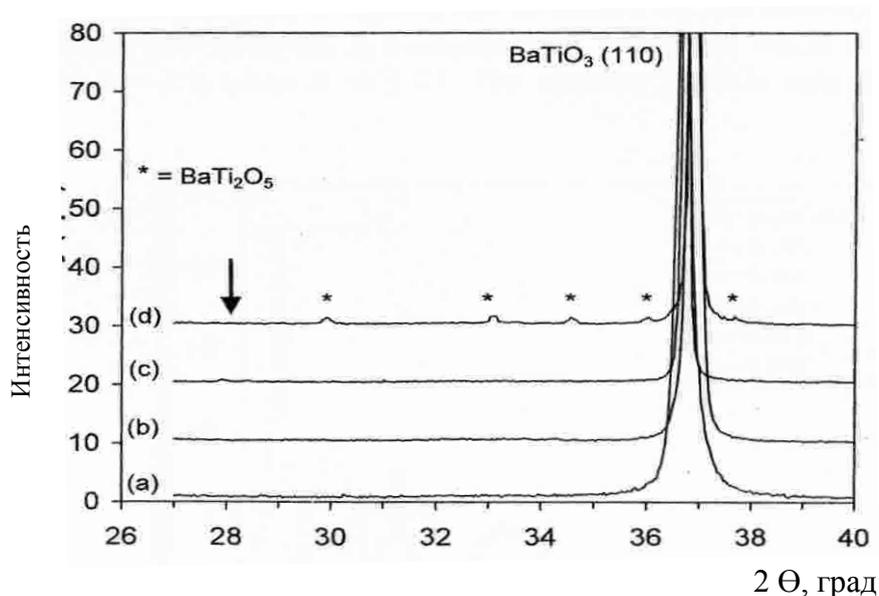


Рис. 108. Результаты рентгенографии порошков BaTiO_3 , синтезированных при 82°C из водных растворов с различной концентрацией BaCl_2 и $R = 1,11$: *a* – $0,73$ моль/л сразу после осаждения; *b* – $0,73$ моль/л, прокаленных 6 ч при 950°C ; *c* – $0,07$ моль/л сразу после осаждения; *d* – $0,07$ моль/л, прокаленных 6 ч при 950°C . Звездочки означают пики фазы BaTi_2O_5 . Стрелка указывает позицию максимальной интенсивности пика BaCO_3

Все свежеполученные после гидротермальной обработки порошки обладали обычной псевдокубической структурой кристаллов без признаков наличия тетрагональной фазы. Однако в случае частиц, полученных при пониженных концентрациях, результаты рентгеновской дифракции показали, что тетрагональной фазы было значительно больше, чем кубической. Нормальная тетрагональная структура BaTiO_3 восстанавливалась

только после прокаливания при температуре ≥ 1100 °С, что обусловлено крупными размерами частиц и удалением гидроксильных групп из решетки перовскита. Некоторые образцы морфологии только что осажденных порошков показаны на рис. 109. Частицы, соответствующие стехиометрическим порошкам, имели практически сферическую форму, а соответствующие нестехиометрическим порошкам – тенденцию образовывать дендритоподобную морфологию, как показано на рис. 110.

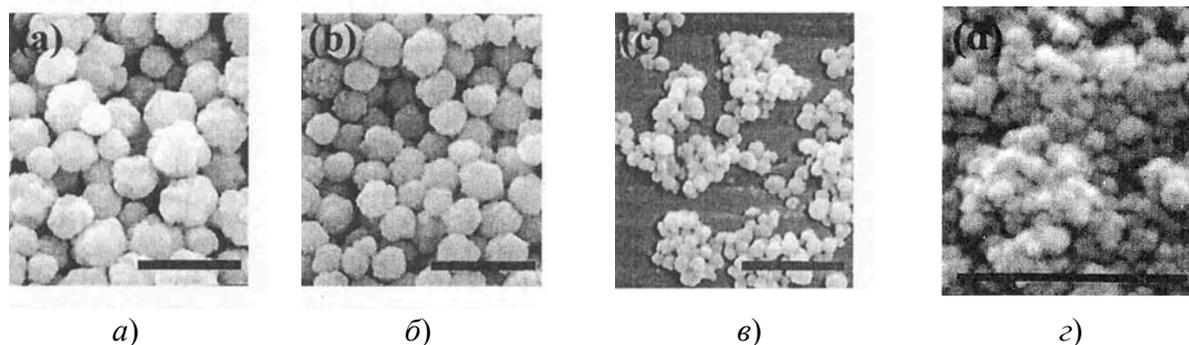


Рис. 109. Морфология частиц $BaTiO_3$, осажденных при 92 °С из водных растворов $BaCl_2$ различных концентраций (моль/л) и $R = 1,11$: а – 0,081; б – 0,117; в – 0,373; г – 0,73

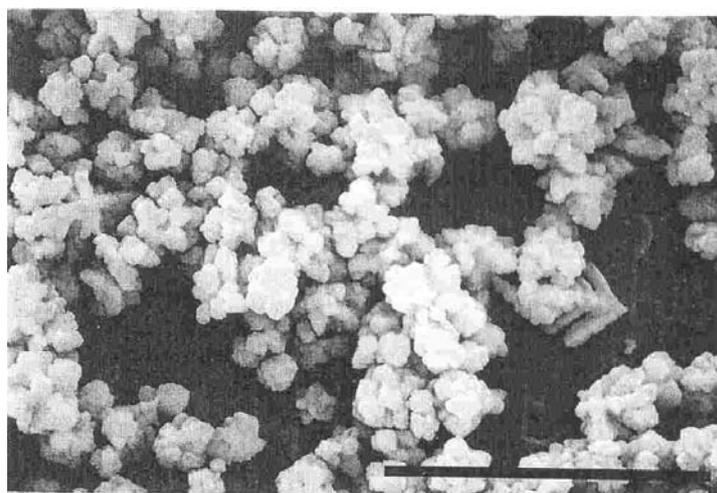


Рис. 110. Морфология частиц $BaTiO_3$, осажденных при 92 °С из водных растворов $BaCl_2$ концентрации 0,045 моль/л и $R = 1,11$. (Масштабная черная линия соответствует 10 мкм)

Поскольку дендритные частицы были в основном равноосны, их диаметр и являлся размером частиц. Вариации среднего размера частиц

(d_{50}) при обеих исследованных температурах показаны на зависимости $\log C$ диаметра частиц – $\log C$ (рис. 111).

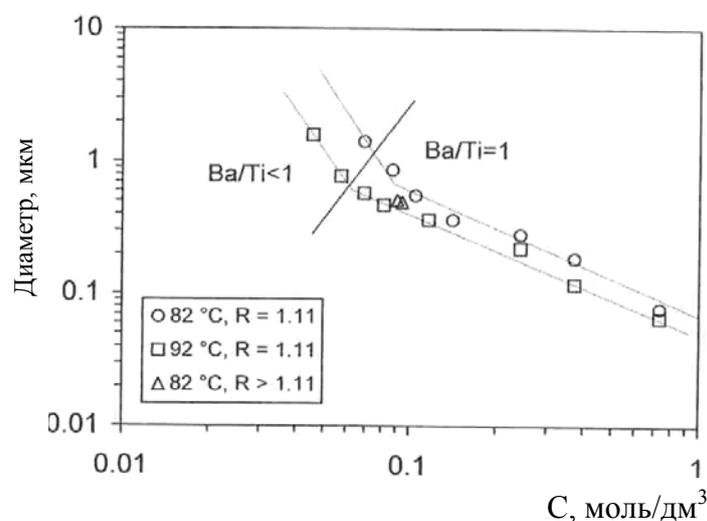


Рис. 111. Средний диаметр частиц осажденного $BaTiO_3$ как функция концентрации Ba (C) в растворе хлорида. Область, отмеченная как $Ba/Ti = 1$ соответствует стехиометрическим порошкам, а отмеченная как $Ba/Ti < 1$ – порошкам, обогащенным титаном

При $C \geq \sim 0,1$ моль/л поведение кривых очень сходны. Снижение концентрации приводило к последовательному увеличению размера частиц. Частицы, полученные при 82 °С, в среднем были примерно в 1,5 раза больше, чем у частиц, полученных при 92 °С. При более низких концентрациях изменение размера частиц в зависимости от концентрации носило более крутой характер наклона кривых.

Увеличению концентрации на порядок от 0,07 – 0,09 до 0,73 моль/л (для практически стехиометрических составов) приводило к снижению на порядок среднего размера частиц (с 600 до 65 нм при 92 °С и с 900 до 80 нм при 82 °С). На рис. 111 показано также и влияние R на размер частиц порошков, полученных при 82 °С при постоянной концентрации титана, равной 0,078 моль/л. Увеличение R с 1,11 до 1,2 приводило к снижению размера частиц с 840 до 490 нм. Отношение Ba/Ti в растворе хлорида оказывало значительное влияние на кинетику реакций. При $R = 1,2$ осаждение заканчивалось за 10 мин, а при $R = 1,11$ оно возрастало до 2 ч.

Характер распределения частиц порошков по размерам, полученных при 82 °С и $R = 1,11$, показан на рис. 112.

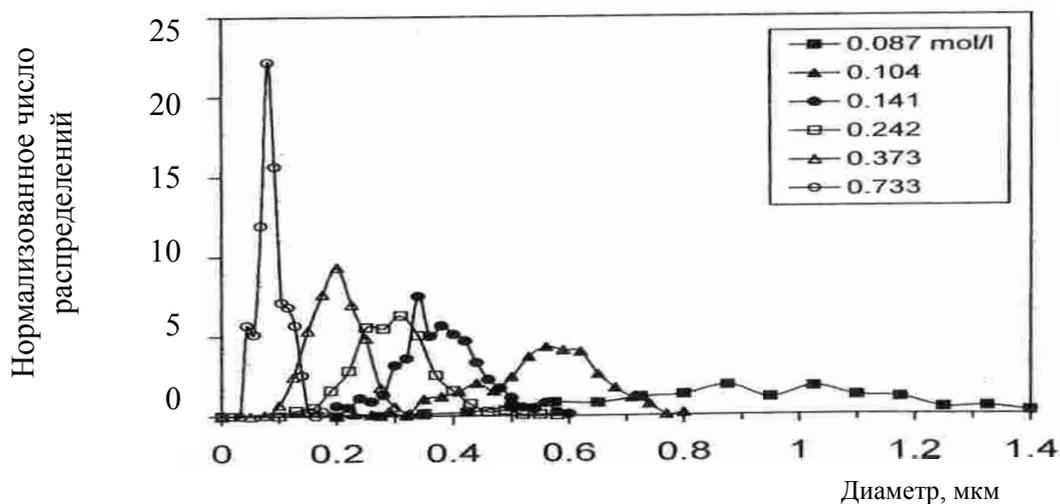


Рис. 112. Распределение частиц по размерам порошков $BaTiO_3$, осажденных при 82 °С из водных растворов различных концентраций $BaCl_2$ при $R = 1,1$. (Все распределения имеют одинаковую площадь)

Распределение частиц по размерам порошков стехиометрического состава значительно более узкое, что подтверждается сканирующей электронной микроскопией (рис. 113). Для всех порошков, синтезированных при обеих температурах, интервал распределения, определенный как $(d_{90} - d_{10})/d_{50}$, составил $0,6 \pm 0,1$. Для порошков, обогащенных Ti, интервал возрастал до 0,9 – 1,2. По данным низкотемпературной адсорбции азота эквивалентный диаметр частиц снижался до 200 – 300 нм при низкой концентрации и до 30 – 40 нм при высокой концентрации. Размер частиц, полученных низкотемпературной адсорбцией азота, сопоставим с результатом замера диаметра частиц рентгеновской дифракцией (см. рис. 113).

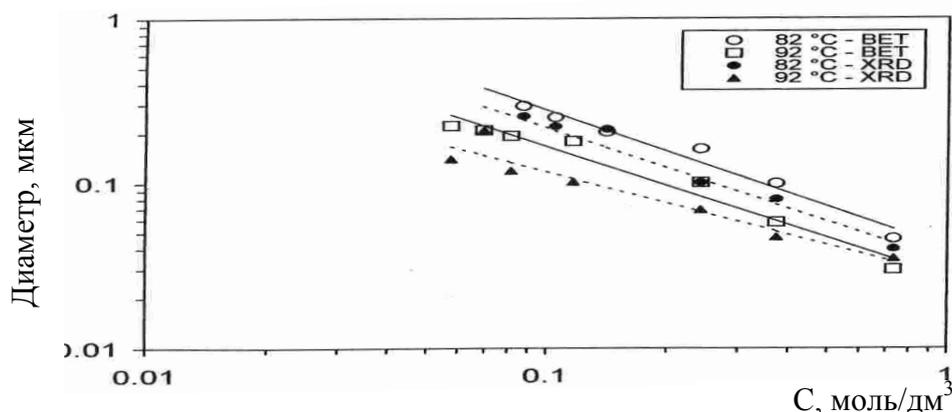


Рис. 113. Эквивалентный размер кристаллитов по BET и XRD осажденных порошков $BaTiO_3$ как функция концентрации бария в растворе хлорида $R = 1,11$. (Сплошные линии – данные BET, пунктирные – данные XRD)

Среднее значение отношения $d_{\text{БЕТ}}/d_{\text{(XRD)}}$ оказалось равным $1,3 \pm 0,3$, т. е. размер кристаллов, полученных рентгеновской дифракцией, был незначительно меньше, чем определенный низкотемпературной адсорбцией азота.

В Токийском университете (Япония) [41] разработали новый технологический процесс получения однородно диспергированных наночастиц BaTiO_3 стехиометрического состава с диаметром частиц в несколько десятков нанометров золь-гель способом, используя новое водное ПАВ с высокой плотностью гидрофильной группы и специальной цисструктурой из микробного продукта с добавлением его в раствор до начала золь-гель синтеза. На рис. 114 и 115 приведена молекулярная структура нового ПАВ и схема получения нанопорошка BaTiO_3 новым способом.

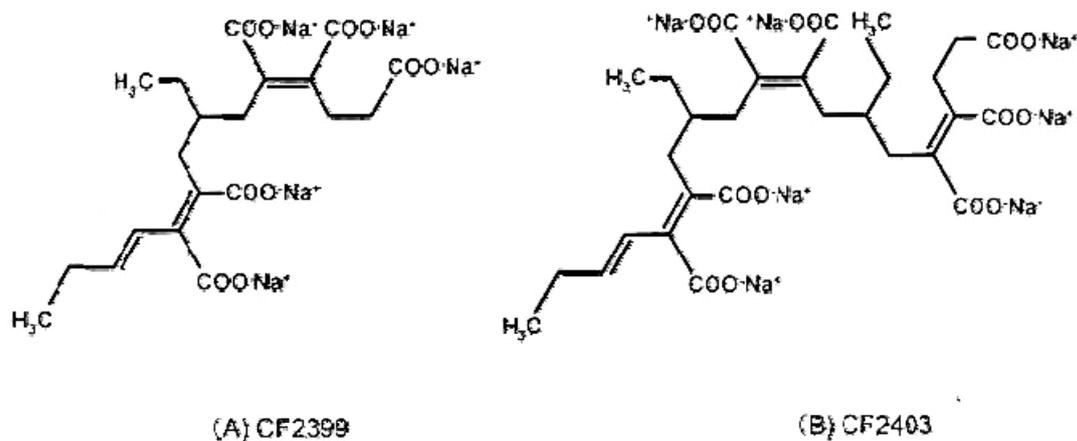


Рис. 114. Молекулярная структура ПАВ, полученная экстракцией из различных микроорганизмов с низкой молекулярной массой и высокой плотностью гидрофильной карбоксильной группой

Полученные наночастицы BaTiO_3 быстро осаждались при седиментации. Введение ПАВ в количестве 7,1 масс. % снижало размер агломератов в суспензии и скорость седиментации при сохранении стехиометрического состава. Оптимальным содержанием добавки для получения минимального размера агрегатов диаметром 100 – 200 нм и самой высокой стабильности дисперсии составило 7,1 масс. %.

На рис. 116 и в табл. 16 приведены результаты рентгеновской дифракции синтезированных нанопорошков BaTiO_3 и влияние содержания

добавок ПАВ на кристаллическую фазу, а также результаты замера удельной поверхности и размера наночастиц порошка.

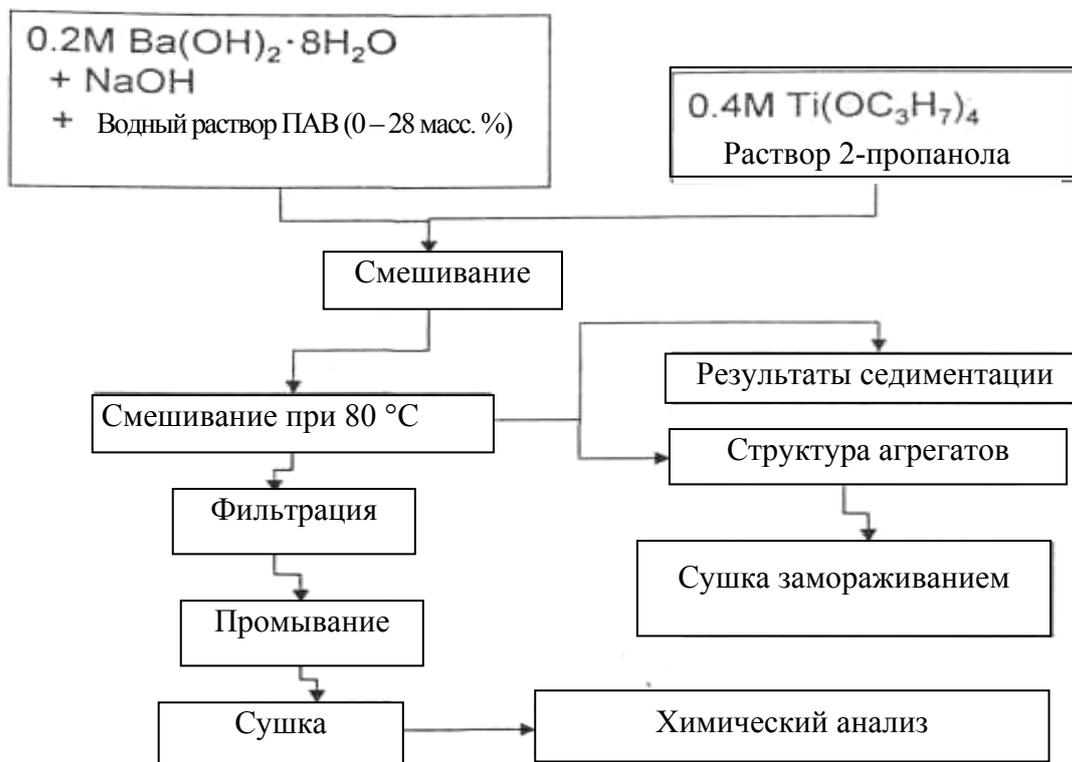


Рис. 115. Схема процесса получения нанопорошка $BaTiO_3$ с введением добавок ПАВ в процессе синтеза

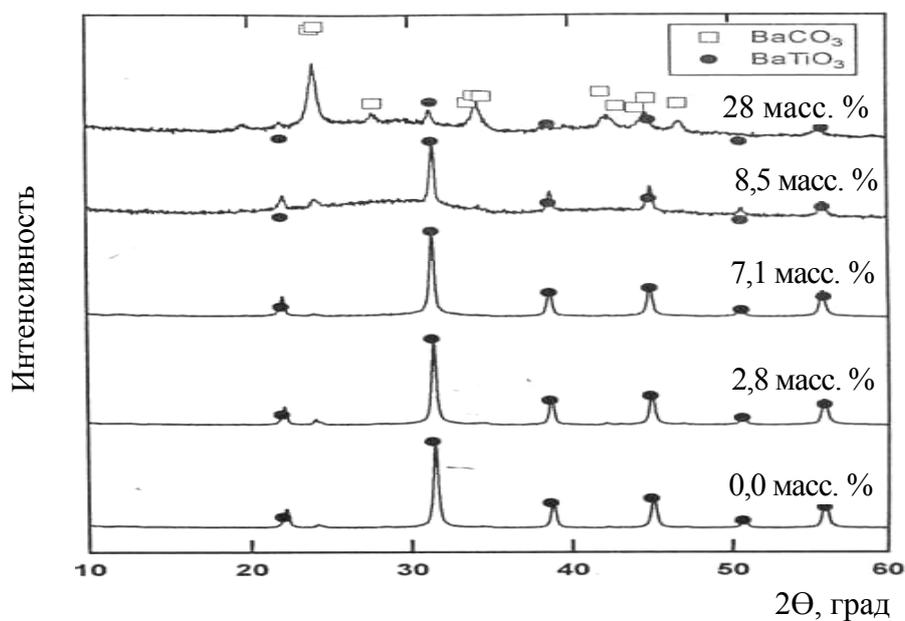


Рис. 116. Результаты рентгеновской дифракции синтезированных нанопорошков $BaTiO_3$ при наличии и в отсутствии ПАВ

Таблица 16

Удельная поверхность нанопорошков и размер частиц BaTiO_3 , полученных при различных условиях синтеза

C_D , масс. %	Ba/Ti	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Исходный размер частиц, нм
0	0,998	28,2	31,4
1,4	0,999	38,9	30,1
2,8	1,004	34,9	40,5
5,6	0,946	38,4	34,2
7,1	0,975	40,9	46,1
8,5	0,585	147,6	—

На рис. 117 приведены результаты 24-часовой сушки в печи при 80°C порошков BaTiO_3 . Средний размер частиц составил 30 – 40 нм.

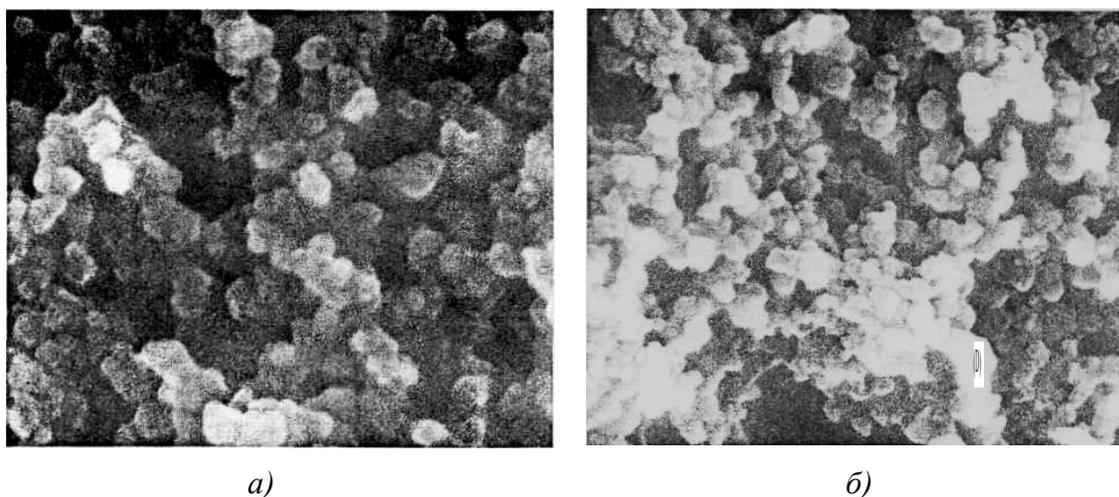


Рис. 117. Результаты сканирующей электронной микроскопии порошков BaTiO_3 , высушенных в течение 24 ч в печи при 80°C . Содержание добавок ПАВ составило, масс. %: а – 0; б – 2,8

На рис. 118 показано влияние содержания добавок ПАВ на характеристики седиментации наночастиц BaTiO_3 . Для суспензий без введения ПАВ осаждение частиц в суспензии начиналось сразу после того, как раствор перелили в цилиндр. Седиментация наночастиц BaTiO_3 закончилась в течение 40 мин после начала замеров. С другой стороны, введение ПАВ снижало скорость седиментации наночастиц. Дисперсионная стабильность синтезированных наночастиц BaTiO_3 в суспензии возрастала с увеличением в ней содержания добавок ПАВ. На рис. 119 и 120 приведены результа-

ты исследования эмиссионной сканирующей электронной микроскопией суспензий без ПАВ, полученных сушкой замораживанием, и с добавкой 7,1 масс. % ПАВ. Использование ПАВ позволило получить относительно плотные и однородные суспензии хорошо диспергированных наночастиц BaTiO_3 . Схема молекулярной структуры ПАВ и процесса синтеза наночастиц BaTiO_3 в растворе приведена на рис. 121.

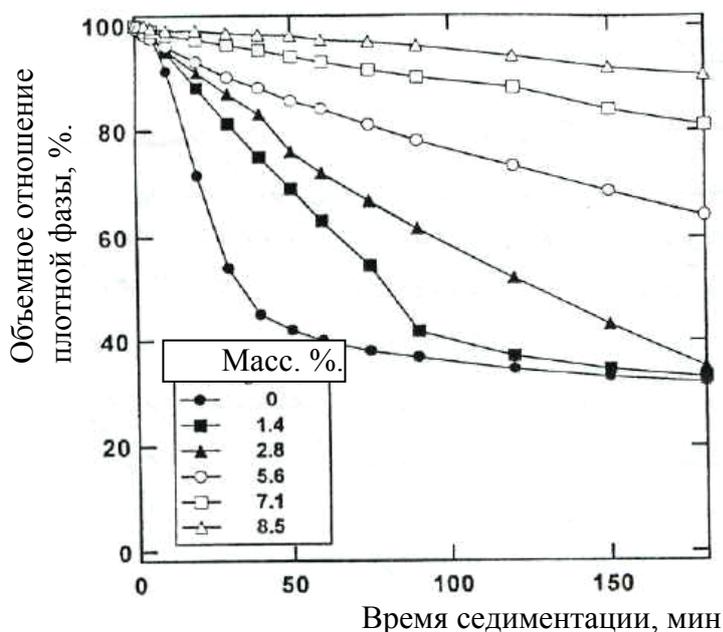
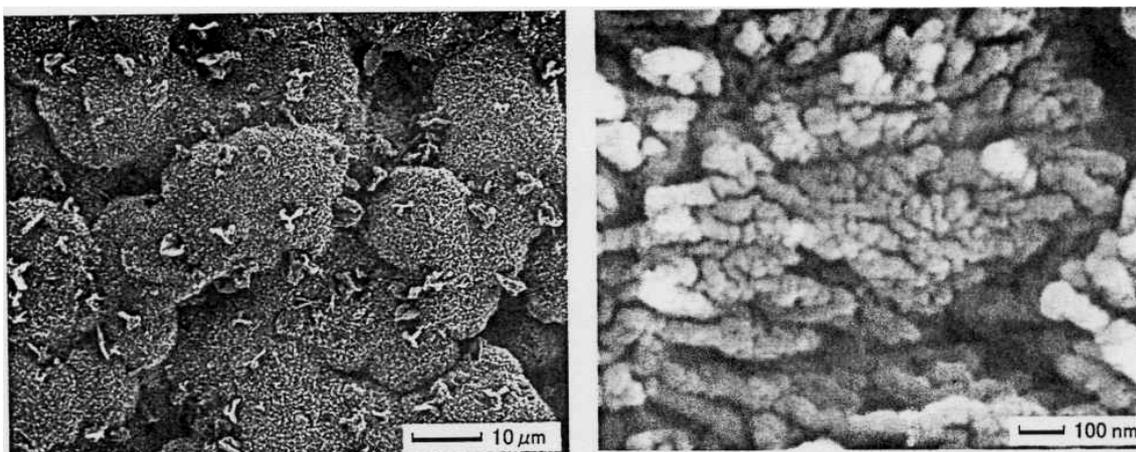


Рис. 118. Влияние содержания добавок ПАВ на характеристики наночастиц BaTiO_3 в полученных суспензиях



а)

б)

Рис. 119. Результаты эмиссионной сканирующей электронной микроскопии суспензии без ПАВ, полученных сушкой замораживанием при различном увеличении: а – 10 мкм; б – 100 нм

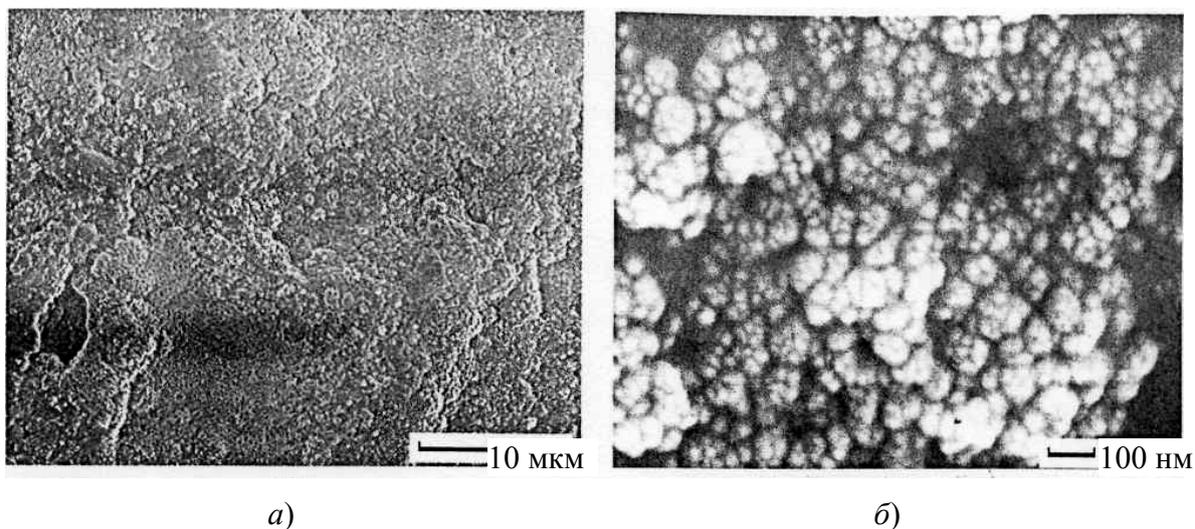


Рис. 120. Результаты эмиссионной сканирующей электронной микроскопии суспензии, содержащей 7,1 масс. % ПАВ при различном увеличении: а – 10 мкм; б – 100 нм

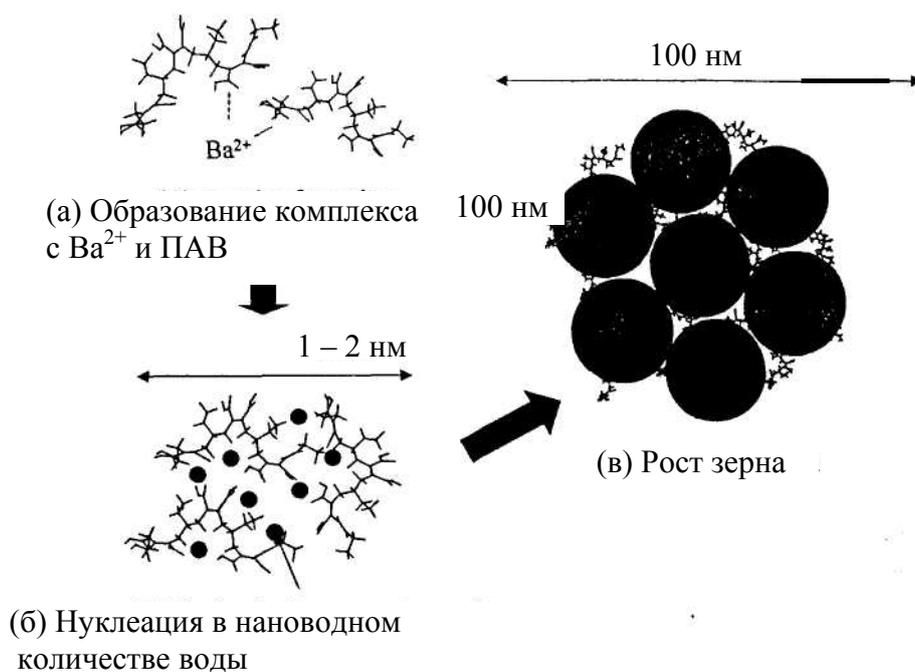


Рис. 121. Схема молекулярной структуры ПАВ и процесса синтеза наночастиц $BaTiO_3$ в растворе: а – моделирование стабильной молекулярной структуры; б – наноразмерная водная структура среди ПАВ при нуклеации $BaTiO_3$; в – окончательная микроструктура суспензии с синтезированными частицами и ПАВ

В университете Sungkyunkwan (Ю. Корея) [42] для уплотнения наноразмерных порошков BaTiO_3 использовали двухстадийный способ спекания, включающий первоначальный нагрев при относительно повышенной температуре и последующий низкотемпературный нагрев в течение длительного времени. Сформованные полуфабрикаты BaTiO_3 вначале нагревали до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ для достижения промежуточной плотности (до 62 % от теоретической плотности), затем выдерживали до 20 ч при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ до получения высокой плотности. На второй стадии отметили незначительный рост зерен при значительном увеличении плотности. Средний размер зерен плотной керамики составил 1 мкм. Диэлектрическая проницаемость BaTiO_3 была намного выше, чем при обычном спекании.

В Калифорнийском университете (США) [43] трехминутным спеканием в плазме искрового разряда при $1150\text{ }^\circ\text{C}$ успешно синтезировали нанокпозиционные материалы $\text{BaTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с плотностью более 99 % и разработали технологию синтеза указанных плотных нанокпозиционных материалов, сдерживающую рост зерен матричного Al_2O_3 . Максимальное содержание BaTiO_3 в нанокристаллической матрице для получения эффекта упрочнения составило ~ 15 об. %. Значительное увеличение трещиностойкости до $5,36\text{ МПа} \cdot \text{м}^{0,5}$ достигли в материале состава 7,5 об. % $\text{TiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Механизм упрочнения был обусловлен переполяризацией сегнетоэлектрических доменов сегнетоэлектрической фазы в нанокпозиционных материалах.

В Китайском университете Tsinghua [44] высокочистые нанопорошки BaTiO_3 (ВТ) с различными (30 – 85 нм) размерами и синтезированными химическим способом использовали для получения температурностабильных керамических материалов на основе ВТ для использования в многослойных керамических конденсаторах в качестве металлических электродов. Многослойные керамические конденсаторы на основе ВТ со средним размером зерен < 100 нм, полученные в восстановительной среде, показали высокую диэлектрическую проницаемость (до 2000) и низкие диэлектрические потери ($< 1\%$).

В национальном университете Kangnung (Южная Корея) [45] получили характеристики уплотнения частично кристаллизованных монолитных ксерогелей BaTiO_3 , синтезированных из высококонцентрированных золь-гелей с различной степенью гидролиза, в зависимости от температуры спекания. Современными методами исследования изучали структуры ксерогелей при термической обработке. Характеристики спекания ксерогелей оказывали влияние на микроструктуру, зависящую от содержания влаги

при гидролизе. Изменения плотности от температуры спекания были различны между ксерогелями с различной степенью гидролиза. Ксерогели с гидролизным содержанием воды, равному мольному отношению $\text{H}_2\text{O}/\text{Ba}$ ($r\dot{w} = 5,0$), обладали пониженной пористостью, размером пор и агломерацией частиц, спекали для получения керамики при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ до относительной плотности $\sim 97\%$, тогда как у ксерогелей с величиной $r\dot{w} = 5,7$ была достигнута относительная плотность, величиной только в 83% при относительно больших величинах объема пор и размеров пор. Средний размер пор ксерогелей возрастал с повышением температуры спекания до $700\text{ }^\circ\text{C}$. При температуре $700\text{ }^\circ\text{C}$ он продолжал увеличиваться для ксерогелей с $r\dot{w} = 5,7$, но падал у ксерогелей с $r\dot{w} = 5,0$ благодаря быстрому уплотнению.

В университете Sogang (Корея) [46] разработали золь-гель способ изготовления наноразмерного BaTiO_3 при очень низких температурах, используя гель (Ba-Ti) в качестве прекурсора. Для получения данного геля в качестве исходных материалов использовали ацетат бария $[\text{Ba}(\text{OAc})_2]$ и изопропоксид титана [TIP]. TIP смешивали с ледяной уксусной кислотой (AcOH) в соотношении $\text{AcOH}/\text{TIP} = 4$ с последующим перемешиванием в течение одного часа до образования прекурсора из ацелированного титанала. Раствор бария получали растворением ацетата бария в дистиллированной воде до получения мольного отношения ионов воды к ионам бария, равного 1:2. Раствор (Ba-Ti) получали смешиванием прекурсора из ацелированного титанала и раствора бария. Конечный раствор получили после 1 ч смешивания и 48-часовой выдержки при $45\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве катализатора для получения BaTiO_3 использовали KOH различной нормальности. Полученные порошки промывали дистиллированной водой и 24 ч сушили в вакуумной печи при $50\text{ }^\circ\text{C}$ и подвергали термообработке при различных температурах. На рис. 122 – 124 приведены результаты исследования полученных гелей методом XRD и ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием.

Результаты XRD показали наличие только одного пика с величиной $d = 91,75\text{ \AA}$, указывающей на образование короткоупорядоченных мезопор геля (Ba-Ti) за счет агломерации мелких частиц. Данные ИК-спектров показали, что два пика при 1420 и 1555 см^{-1} с симметричной и асимметричной вибрацией карбоксильных групп, связанных с барием и/или титаном. Пик при 1018 см^{-1} обусловлен изопропильной группой, связанной с атомами титана, а пики при $600 - 480\text{ см}^{-1}$ и $480 - 350\text{ см}^{-1}$ соответствовали октаэдру TiO_6 в кристаллических порошках BaTiO_3 . Результаты XRD порош-

ка показали, что образование TiO_2 начинало происходить при $45\text{ }^\circ\text{C}$ при использовании 2н раствора КОН.

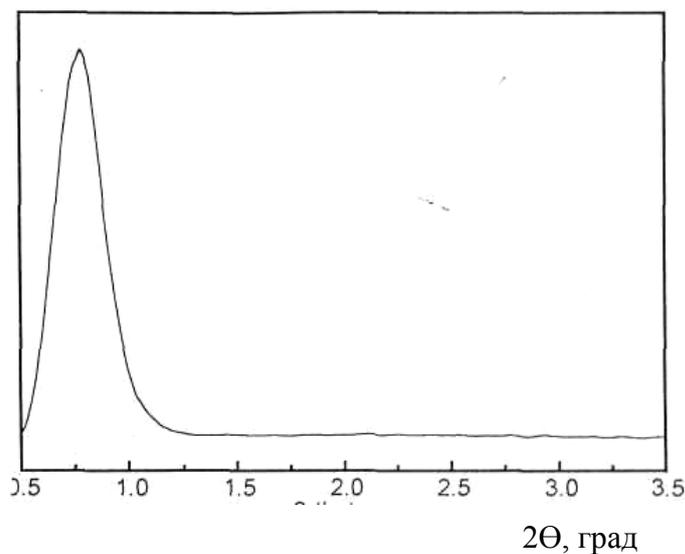


Рис. 122. Результаты XRD геля (Ba-Ti) при соотношении $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{Ti}^{4+}] = 1,0$, полученного старением смеси ацелированного титанила при $[\text{AcOH}]/[\text{TIP}] = 4$ и водного раствора бария при отношении $[\text{вода}]/[\text{ацетат бария}] = 55,6$ в течение 48 ч при $45\text{ }^\circ\text{C}$

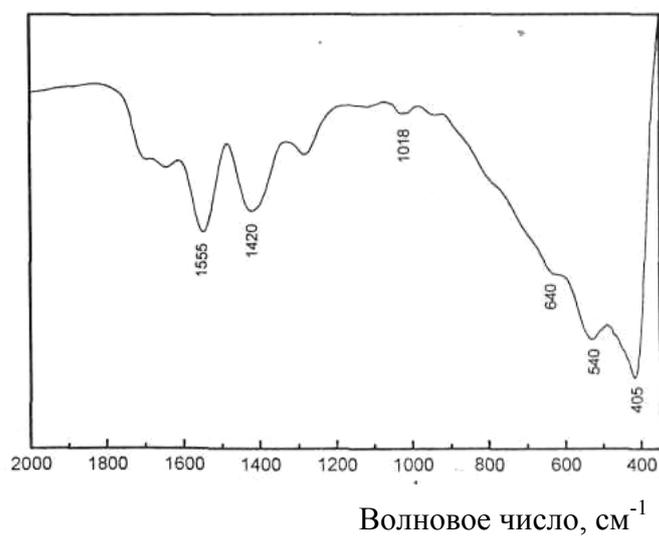


Рис. 123. ИК-спектры геля (Ba-Ti) при $[\text{Ba}^{2+}]/[\text{Ti}^{4+}] = 1,0$, полученного 48-часовым старением смеси ацелированного титанила при $[\text{AcOH}]/[\text{TIP}] = 4,0$ в водном растворе бария при соотношении $[\text{вода}]/[\text{ацетат бария}] = 55,6$ при $45\text{ }^\circ\text{C}$

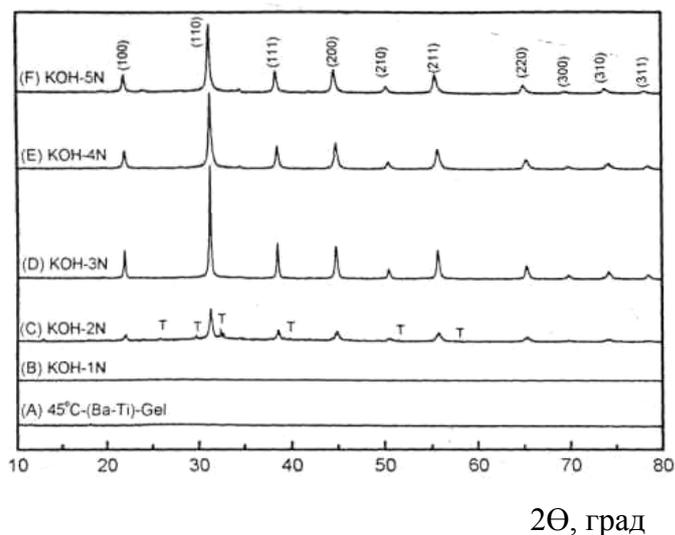


Рис. 124. Результаты XRD геля (Ba-Ti) и порошков $BaTiO_3$, синтезированных 24-часовой реакцией геля с растворами KOH различной нормальности при $45^\circ C$. (Обозначение T в (C) представляет собой TiO_2)

На рис. 125 и 126 приведены фотографии порошков $BaTiO_3$, синтезированных при использовании KOH различной нормальности и их морфология при разном времени реакции.

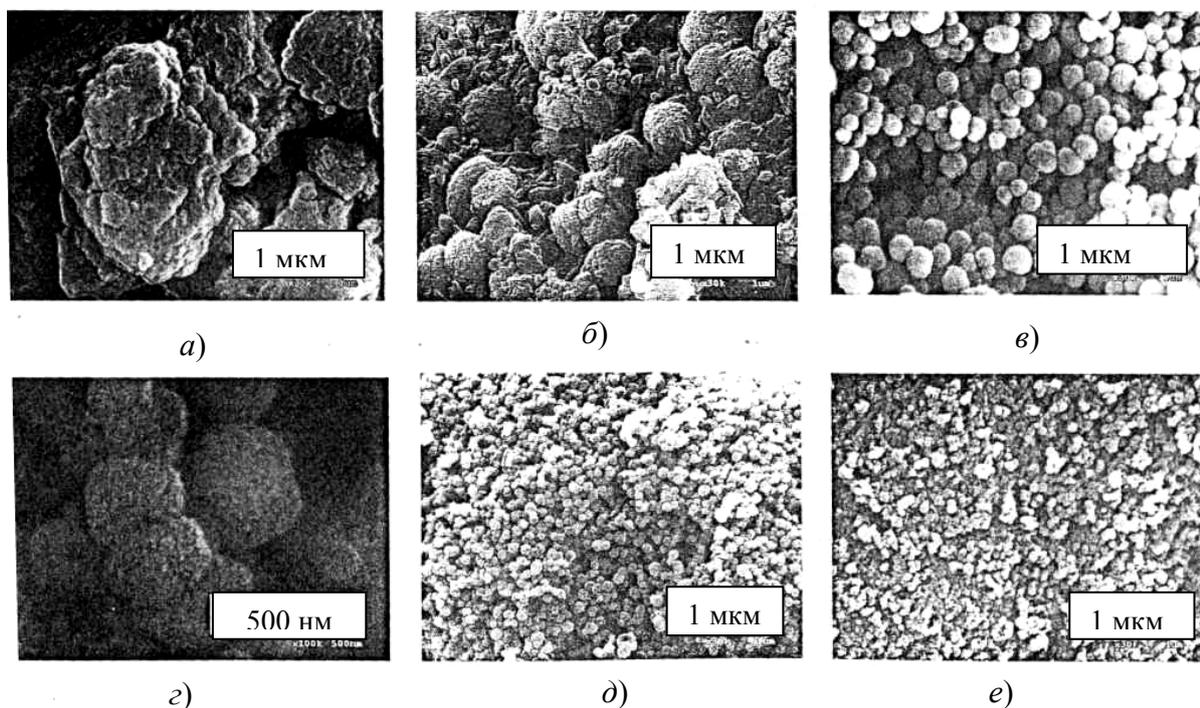


Рис. 125. Микрофотографии SEM порошков $BaTiO_3$, синтезированных 24-часовой реакцией при $45^\circ C$ геля (Ba-Ti) с раствором KOH концентрацией: а – 1 н.; б – 2 н.; в – 3 н.; г – 3 н.; д – 4 н.; е – 5 н.

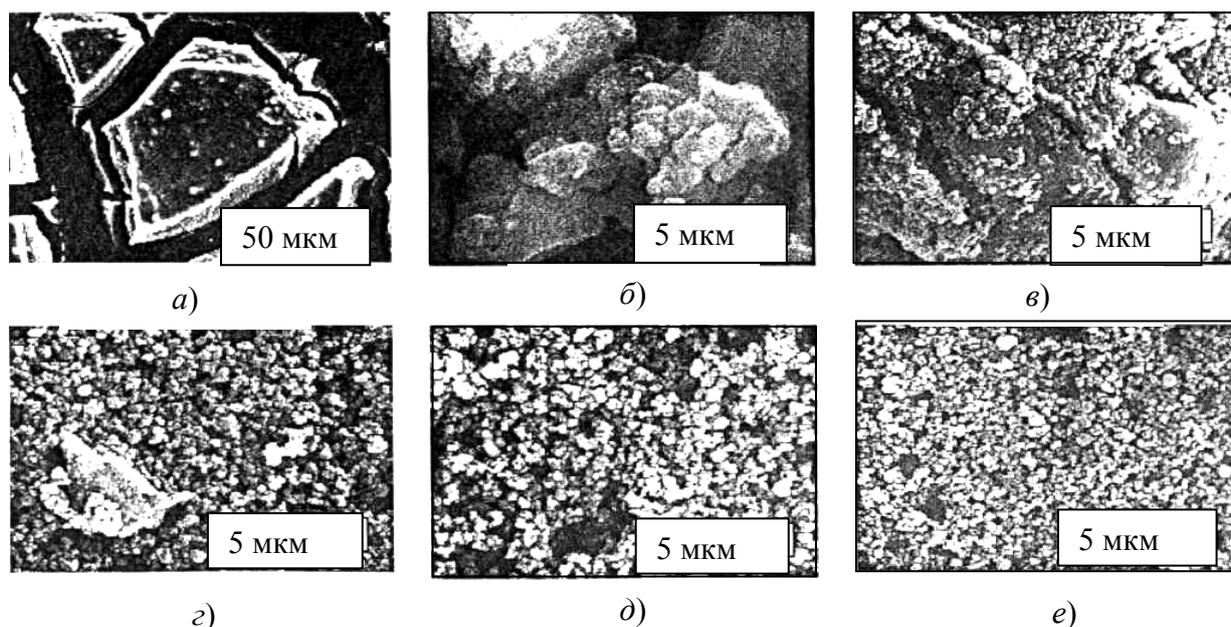


Рис. 126. Результаты исследования SEM морфологии порошков $BaTiO_3$, синтезированных за различное время после введения Zn раствора KOH в гель ($Ba-Ti$) при $45\text{ }^\circ C$: а – исходный; б – 1 ч; в – 3 ч; г – 6 ч; д – 12 ч; е – 24 ч

Рис. 126 показывает на драматические изменения в морфологии порошков, полученных при использовании раствора KOH с концентрацией Zn . Образование окончательных частиц происходило за счет агрегации наноразмерных кристаллитов. При увеличении концентрации KOH средний размер частиц резко снижался с ~ 250 до 50 нм.

Образование сферических частиц начиналось на поверхности структуры геля после 1 ч реакции. С увеличением времени реакции количество сферических частиц возрастало, а объем геля снижался. Механизм образования кристаллических наноразмерных сферических частиц $BaTiO_3$ включал четыре стадии: нуклеация исходных частиц и рост частиц с образованием коллоидной дисперсии мелких частиц с узким распределением их по размерам; коагуляция с образованием агрегатов, состоящих из трех и более частиц с последующим образованием структуры из сетки геля; пептизация объемного геля ($Ba-Ti$) в маленькие частицы и образование кристаллических сферических частиц $BaTiO_3$.

На рис. 127 – 130 приведены результаты исследования полученных порошков BaTiO_3 методом XRD, раман-спектроскопией и ИК-спектроскопией с Фурье-преобразованием.

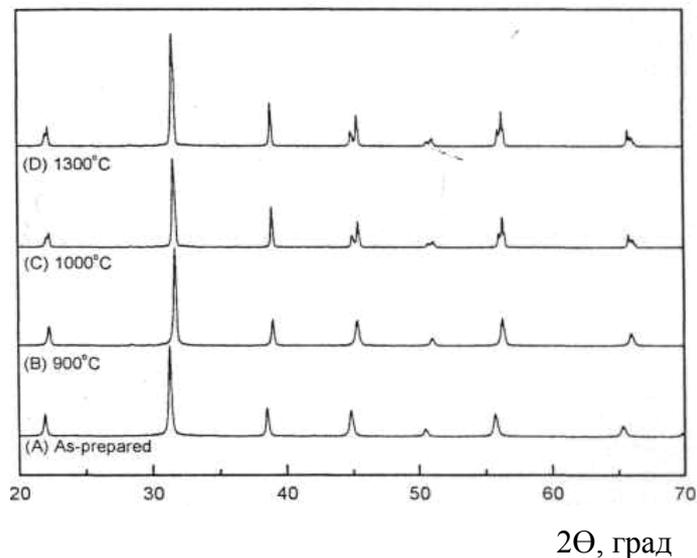
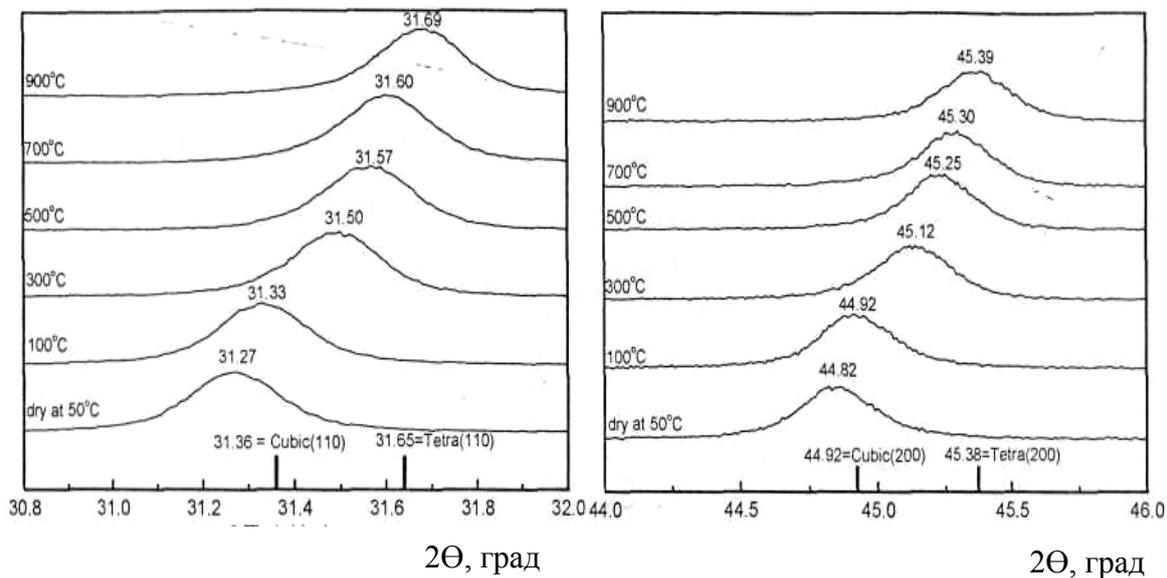


Рис. 127. Результаты XRD синтезированных и прокаленных при 45 °С порошков Zn BaTiO_3



а)

б)

Рис. 128. Результаты XRD синтезированных при 45 °С порошков Zn BaTiO_3 и прокаленных при различных температурах в интервале дифрактивного угла: а – от 30,8 до 32,0 град; б – от 44,0 до 46,0 град

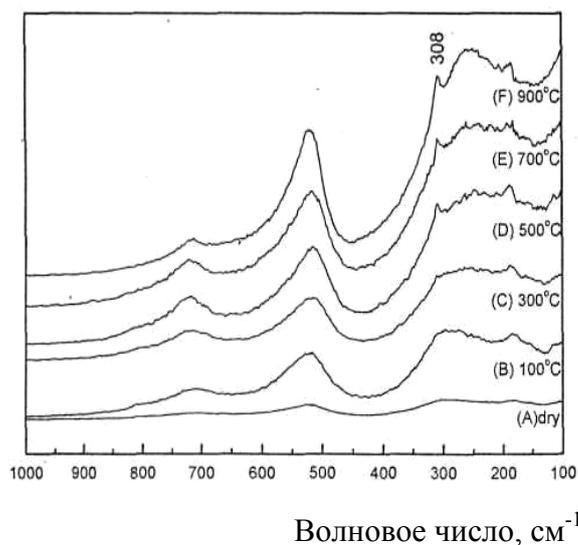


Рис. 129. Раман-спектры синтезированных и прокаленных порошков BaTiO_3

Из представленных результатов следует, что с повышением температуры прокаливания образующиеся частицы кубического BaTiO_3 трансформировались в тетрагональную структуру, а образование полностью тетрагональной фазы достигается благодаря перераспределению катионов и атомов кислорода после 1 ч нагрева при 1000°C .

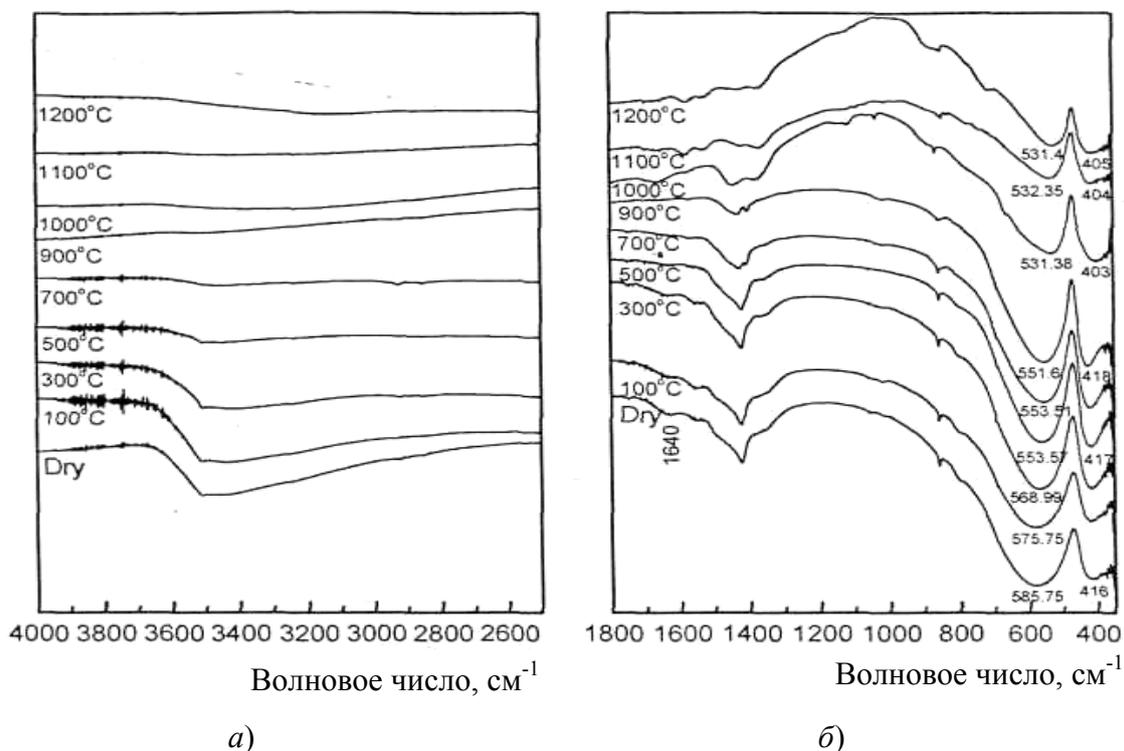


Рис. 130. ИК-спектры с Фурье-преобразованием порошков Zn BaTiO_3 при различных температурах в интервале волновых чисел: а – от 4000 до 2600 см^{-1} ; б – от 1800 до 400 см^{-1}

4.3. Композиты из $PbTiO_3$

В университете Zhejiang (Китай) [47] золь-гель способом успешно синтезировали нанопорошки $PbTiO_3$ (PT) с добавкой Tb^{3+} . Фазовую структуру, морфологию и размер зерен определяли дифференциально-термическим анализом, просвечивающей электронной микроскопией и рентгеновской дифракцией. Результаты показали, что аморфная матрица порошка практически полностью превратилась после прокаливания при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в кристаллическую перовскитовую фазу. Средний размер зерен в порошке составил $\sim 18\text{ нм}$, что меньше, чем у порошка $PbTiO_3$ без добавки Tb^{3+} . Замещение Pb^{2+} ионами Tb^{3+} приводило к абберации решетки, способствующей понижению кристаллизационной возможности перовскита и тетрагональности порошков, что способствовало образованию кубической фазы. Образование пирохлоровой фазы эффективно сдерживалось при температуре на $100\text{ }^\circ\text{C}$ ниже, чем температура стабилизации без добавки Tb^{3+} . На рис. 131 – 133 приведены кривые ДТА аморфных порошков $PbTiO_3$ и $PbTiO_3/Tb^{3+}$, данные рентгеновской дифракции порошков $PbTiO_3$, прокаленных при различных температурах, и результаты рентгеновской дифракции порошков PT/Tb^{3+} , прокаленных при различных температурах в течение 45 мин.

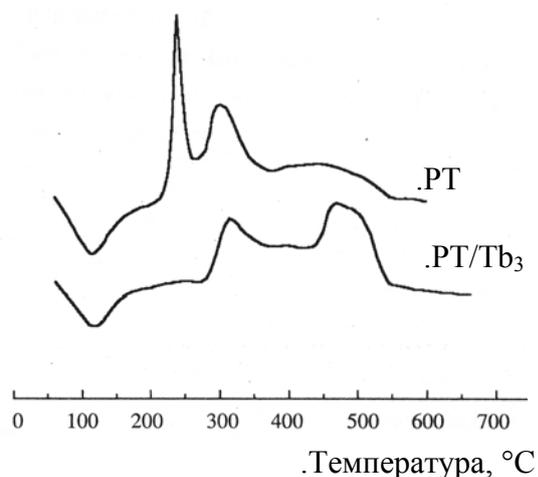


Рис. 131. Кривые ДТА аморфных порошков PT и PT/Tb^{3+}

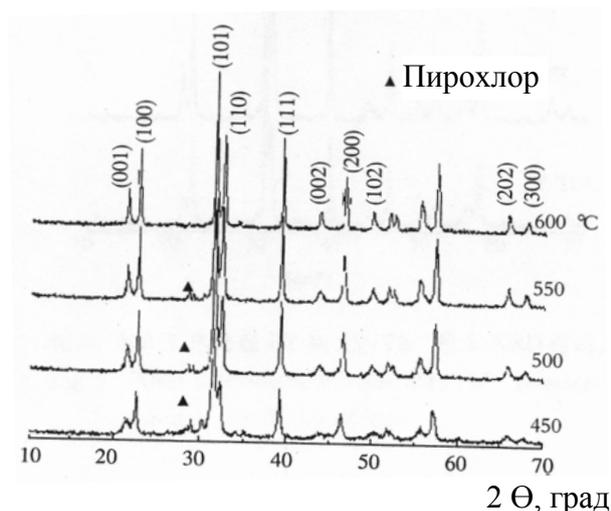


Рис. 132. Результаты XRD порошков PT, прокаленных при различных температурах

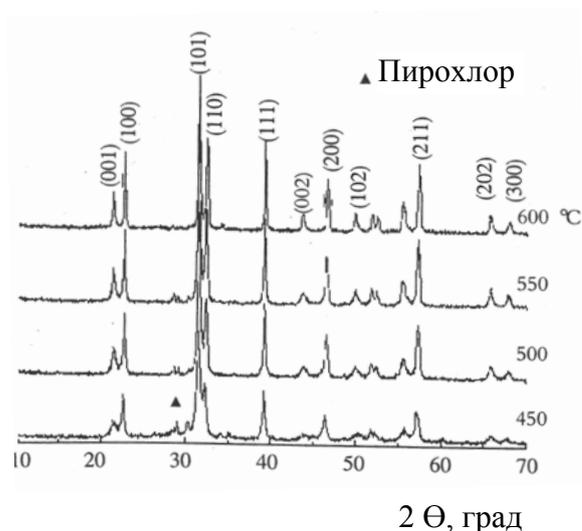


Рис. 133. Результаты XRD порошков PT/Tb^{3+} , прокаленных в течение 45 мин при различных температурах

В табл. 17, на рис. 134 и 135 представлены параметры решетки перовскита, пики интенсивностей и средний размер кристаллов порошков, а также данные XRD порошков, прокаленных 45 мин при 600 °С, и микрография ТЕМ порошков, прокаленных 45 мин при 600 °С.

Таблица 17

Параметры решетки перовскита, пики интенсивности XRD и средний размер кристаллов исследованных порошков

Показатель	Образец							
	PT				PT/Tb ³⁺			
	Температура, °С							
	450	500	550	600	450	500	550	600
<i>a</i> , нм	–	3,902	3,903	3,896	–	3,915	3,911	3,910
<i>c</i> , нм	–	4,127	4,137	4,142	–	4,111	4,094	4,097
<i>c/a</i>	–	1,058	1,060	1,063	–	1,050	1,047	1,048
Объем единицы ячейки, нм ³	–	62,83	63,021	62,87	–	63,01	62,62	62,635

Показатель	Образец							
	РТ				РТ/Тб ³⁺			
	Температура, °С							
	450	500	550	600	450	500	550	600
(101) пик интенсивности, число/с	–	5463	6721	7085	–	3541	5534	5245
Средний размер перовскита, нм	15,7	17,2	19,7	21,2	15,6	17,2	17,3	19,2

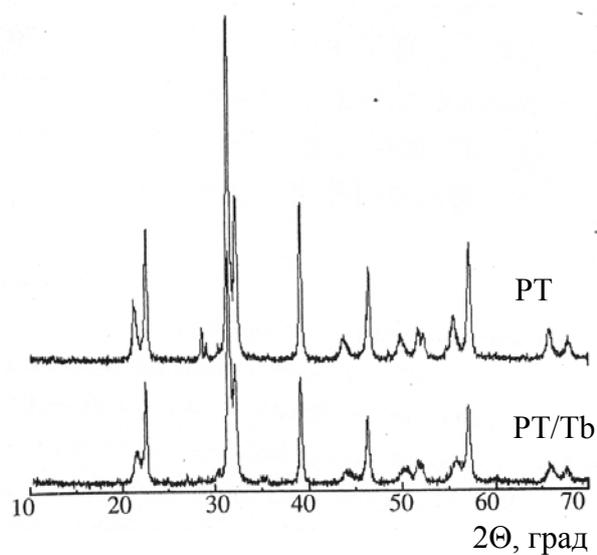


Рис. 134. Результаты XRD порошков РТ/Тб³⁺ и РТ, прокаленных в течение 45 мин при 500 °С

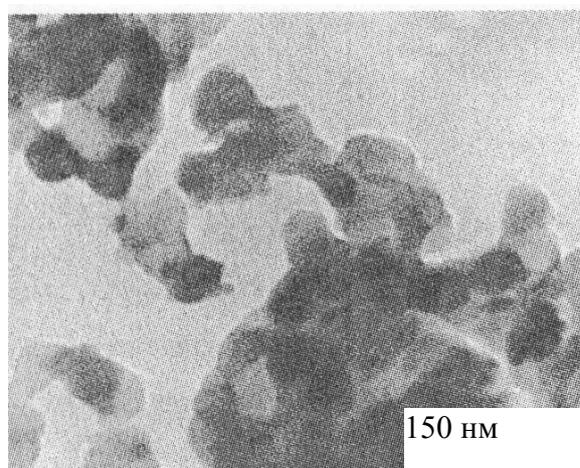


Рис. 135. Результаты микрографии ТЕМ порошков РТ/Тб³⁺, прокаленных в течение 45 мин при 600 °С

Контрольные вопросы

1. Получение нанопорошка TiO_2 гидролизацией солей титана с покрытием додецилбензол сульфоната. Схема процесса. Свойства порошка.
2. Синтез TiO_2 нанометрического размера методом осаждения. Свойства материалов.
3. Синтез наночастиц BaTiO_3 методом осаждения из водных растворов. Свойства наночастиц.
4. Получение высокодисперсного нанопорошка BaTiO_3 с использованием ПАВ на основе микробных добавок.
5. Схема молекулярной структуры ПАВ и процесса синтеза наночастиц BaTiO_3 в растворе.
6. Спекание нанокристаллического BaTiO_3 .
7. Получение нанокпозиционных материалов $\text{BaTiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ спеканием в плазме искрового разряда.
8. Свойства керамики на основе BaTiO_3 , полученной из нанопорошков.
9. Влияние различной нанокристаллической структуры на спекание монолитных ксерогелей BaTiO_3 .
10. Золь-гель способ получения наноразмерного BaTiO_3 при очень низких температурах.
11. Получение и кристаллическая структура нанокристаллических порошков PbTiO_3 с добавкой Tb^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии «Нанокерамика» в первой части изложены общие вопросы характеристик, моделей строения и структурные модели наночастиц; различные методы их синтеза: газофазный, химический; метод синтеза путем кристаллизации оксидов металлов при спекании; особенности физических и химических характеристик наноматериалов. Во второй части представлен обзор синтеза нанопорошков из водных растворов, рассмотрен процесс высокотемпературного синтеза наноматериалов при пиролизе, горении, в плазме искрового разряда. В третьей части приведены сведения мировых разработок в области получения нанодисперсионных частиц на основе оксидов циркония, иттрия и титана. Дальнейшую работу авторы посвятят рассмотрению новейших разработок в области нанотрубок, а также нанодисперсионных частиц на основе не представленных в данном учебном пособии веществ.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ*

1. Серов, И. Н. Новые наноматериалы // Физика и химия стекла / И. Н. Серов [и др.]. – 2003. – 29. – С. 241 – 255.
2. Limaye A. U., Helble J.J. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – 86. – 2. – С. 273 – 278.
3. Limaye A.U., Helble J.J. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2002. – 85. – 5. – С. 1127. – 1132.
4. Zhang S.C., Messing G.L. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1990. – 73. – 1. – С. 61 – 67.
5. Huang Yong at al // Ceramic. Int. – 2004. – 30. – 5. – С. 675 – 681.
6. Yao Weihua at al // Rare Metal. Mater. and Eng. – 2003. – 32. – 8. – С. 666 – 669.
7. Morisaka Yideaki at al // J. Ceram. Soc. Jap. – 2004. – 112. – 1309. – С. 514 – 516.
8. Song Y. L. at al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 10. – С. 1864 – 1871.
9. Tartaj P. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – 88. – 1. – С. 222 – 224.
10. Tan Q., Zhang Z. // J. Chin. Ceram. Soc. – 2004. – 32. – 1. – С. 19 – 23.
11. Xie Zhipeng at al // Ceram. Int. – 2004. – 30. – 2. – С. 219 – 224.

* Печатается в авторской редакции.

12. Yoshida M. et al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 6. – C. 1122 – 1125.
13. Bo Fu, Lian Gao. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 4. – C. 696 – 698.
14. Bose S., Banerjee A. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 3. – C. 487 – 489.
15. Vasylykiv O. et al // J. Eur. Ceram. Soc. – 24. – 2. – C. 469 – 473.
16. Perrin F.X. et al // Ann. Chim. Sci. Mater. – 2004. – 29. – 2. – C. 25 – 37.
17. Chen Guo-ging et al // Mater. Sci. and Technol. – 2004. – 12. – 1. – C. 20 – 23, 28.
18. Wu Qisheng et al // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – 31. – 12. – C. 1197 – 1205.
19. Liang Liping et al // J. Mater. Sci. and Technol. (China). – 2004. – 20. – 4. – C. 435 – 438.
20. Yareesh U.N.S. et al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 6. – C. 1024 – 1030.
21. Tani Takao, Takatori Kazumasa // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 3. – C. 365 – 370.
22. Lui Aiguo et al // Mater. Sci. and Eng. A. – 2004. – 366. – 1. – C. 66 – 73.
23. Han Min-fang et al // J. Univ. Technol. Mater. Sci. Ed. – 2004. – 19. – 3. – C. 10 – 13, 71.
24. Kimel R.A. and Adair J.H. // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – 88. – 5. – C. 1133 – 1138.
25. Lui Ji-jin, Chen Zong-zhang. // Chin. Journal. Nonferrous. Metals. – 2004. – 14. – 11. – C. 1833 – 1838.
26. Basu Bikrmjit et al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 9. – C. 1771 – 1774.
27. Scheying Gerd et al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 3. – C. 358 – 364.
28. Wang Wei et al. // J. Chin. Soc. – 2003. – 31. – 6. – C. 566 – 570, 580.
29. Wang Jie-giang et al // Nrans. Nonferrous Metals Soc. China. – 2003. – 13. – 5. – C. 1096 – 1101.
30. Pradhan A.K. et al // Mater. Res. Bull. – 2004. – 39. – 9. – C. 1291 – 1298.

31. Wen Lei at al // J. Eur. Ceram. Soc. – 2004. – 24. – 9. – C. 2681 – 2688.
32. Li Xia at al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 12. – C. 2288 – 2290.
33. Zhou Wuyi at al // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – 31. – 9. – C. 858 – 861, 877.
34. Lee Gwan Hyoung // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 3. – C. 473 – 479.
35. Testino A. at al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 1. – C. 79 – 83.
36. Kumar V. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1999. – 82. – 10. – C. 2580 – 2584.
37. Nanni P. at al // J. Eur. Ceram. Soc. – 1994. – 14. – C. 85 – 90.
38. Her Y.-S. at al // J. Mater. Res. – 1996. – 11. – C. 156 – 161.
39. Beck Ch. at al // J. Mater. Res. – 1998. – 13. – C. 3174 – 3180.
40. Lencka M.M., Riman R.E. // Chem. Mater. – 1993. – 5. – C. 61 – 70.
41. Kamiya Hiderio at al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – 86. – C. 12.
42. Kim Hyun Tae, Han Young Ho. // Ceram.Int. – 2004. – 30. – 7. – C. 1719 – 1723.
43. Zhan Guo-Dong at al // Mater. Sci. and Eng. A. – 2003. – 356. – C. 1 – 2, 443 – 446.
44. Wang Xiaohui at al // Ceram. Int. – 2004. – 30. – 7. – C. 1895 – 1898.
45. Yang Juan at al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2003. – 86. – 12. – C. 2055 – 2058.
46. Hwang Un-Yeon at al // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. – 87. – 12. – C. 2168 – 2174.
47. Zhao Xiaohui at al // J. Chin. Ceram. Soc. – 2003. – 1. – C. 542 – 546.

Учебное издание

ХРИСТОФОРОВ Александр Иванович
СЫСОЕВ Эдуард Петрович
ХРИСТОФОРОВА Ирина Александровна

НАНОКЕРАМИКА

Часть 3

Учебное пособие

Подписано в печать 23.03.07.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 7,21. Тираж 125 экз.
Заказ
Издательство
Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.