

М.В. КАЛИНИНА, канд. хим. наук, ст. научн. сотр., ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия,

Л.В. МОРОЗОВА, канд. хим. наук, ст. научн. сотр., ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия,

Т.Л. ЕГОРОВА, асп., ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия,

Н.Ю. КОВАЛЬКО, асп., ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия,

О.А. ШИЛОВА, д-р хим. наук, зав. лаб. неорг. синтеза, ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Пористая керамика получена различными методами: наиболее распространенным методом - с помощью порообразующей выгорающей добавки в виде активированного угля и методом структурного выщелачивания химически неустойчивой фазы кислотой или щелочью. В результате использования выгорающей добавки в качестве порообразователя была получена поровая структура с бимодальным распределением пор (макро- и мезопоры) со средним размером пор ~ 1000 нм, открытая пористость – 45 %. С использованием метода структурного выщелачивания получены каналобразные поры (мезопоры) с диаметром 10 – 50 нм, открытая пористость – 35 %.

Ключевые слова: порообразователь, поровая структура, открытая пористость, ксерогель, мезо- и макропоры.

Введение. К пористым материалам в последнее время обращено повышенное внимание исследователей. Это объясняется широким спектром областей применения материалов с развитой структурой пор: фильтры для очистки и разделения жидкостей и газов, носители катализаторов, электроды и электролиты, топливные элементы, теплоизоляционные конструкции, биокерамические материалы для медицины. Высокие физико-химические и механические свойства оксидных керамических материалов ставят их в приоритетное положение в сравнении с металлами и высокомолекулярными соединениями при разработке пористых керамических композиций. Изучение особенностей создания поровой структуры в керамике представляет несомненный научный интерес, поскольку в зависимости от различных практических задач распределение пористости по размерам и ее интегральная величина могут варьироваться в широких пределах.

© М.В. Калинина, Л.В. Морозова, Т.Л. Егорова, Н.Ю. Ковалько, О.А. Шилова, 2014

Одним из перспективных материалов для изготовления пористых конструкций является диоксид циркония, стабилизированный в тетрагональной модификации ($t\text{-ZrO}_2$), который характеризуется высокой прочностью и вязкостью разрушения, стойкостью к химически активным средам, коррозионной стойкостью, отсутствием обменных реакций со структурами организма [1 – 4].

Основная часть. Настоящая работа посвящена разработке методов получения пористой керамики $t\text{-ZrO}_2$ в виде высокодисперсного ксерогеля и компактов.

Ксерогель на основе ZrO_2 , стабилизированный 3 мол. % Y_2O_3 , получали методом совместного осаждения гидроксидов с последующим замораживанием образовавшегося осадка при $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (24 ч). Быстрое замораживание гидроксидов препятствует взаимодействию частиц осадка между собой и с окружающей средой, сохраняя их в наносостоянии. Методом адсорбции азота (БЭТ) определено, что площадь удельной поверхности синтезированного ксерогеля составляет $230\text{ м}^2/\text{г}$, а диаметр пор лежит в интервале от 3 до 40 нм, то есть порошок ксерогеля является микро- и мезопористым.

Пористые компакты из $t\text{-ZrO}_2$ получали двумя методами: спеканием порошка-прекурсора с порообразующей добавкой (активированный уголь – $\text{C}_{\text{акт.}}$) и методом структурного выщелачивания химически неустойчивой фазы кислотой или щелочью [5 – 7]. Порошки $t\text{-ZrO}_2$ синтезировали методом совместной кристаллизации солей. На рис. 1 представлены результа-

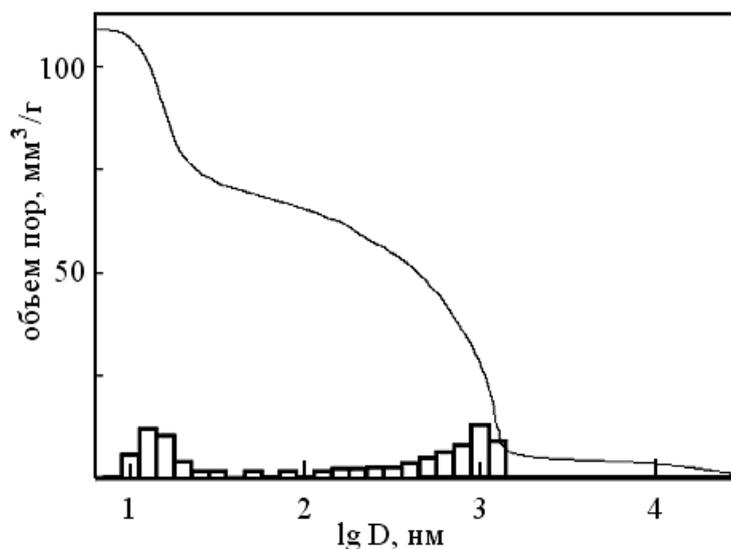


Рис. 1 – Распределение пор по размерам в керамике состава $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ ($\text{C}_{\text{акт.}} = 20\text{ \%}$). Температура спекания – $1350\text{ }^\circ\text{C}$, открытая пористость – 45 %.

ты исследования пористой структуры керамики на основе твердого раствора $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ ($1350\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч, 20 % $\text{C}_{\text{акт.}}$) методом ртутной порометрии.

Из рисунка следует, что поровая структура керамики представлена двумя видами пор, которые формируют два максимума в распределении пор по размерам (бимодальное распределение). Первый мак-

симум с размером пор менее 100 нм обеспечен пористостью, обусловленной укладкой частиц порошка, второй – выгоранием порообразующей добавки, средний размер пор в данном случае составил ~ 1000 нм.

Для получения пористой керамики на основе диоксида циркония методом структурного выщелачивания в синтезированный порошок $t\text{-ZrO}_2$ вводили SiO_2 в количестве 5 мас. % и спекали компакты при 1300 °С; открытая пористость керамики не превышала 3 %. Спеченные образцы обрабатывали 4 % раствор HF (8 ч). В результате растворения SiO_2 в керамике образовывались каналобразные поры с диаметром 10 – 50 нм; открытая пористость составляла 35 %. То есть, данный метод дает возможность получать керамику на основе $t\text{-ZrO}_2$ с мезопористой структурой. Кроме того, в данном случае SiO_2 выполняет двойную роль: как порообразователя и как спекающей добавки, что позволило снизить температуру спекания.

Выводы. Результаты, приведенные в работе, позволили сформулировать рекомендации о технологических режимах получения пористой керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ с необходимыми параметрами – величиной открытой пористости, объемом порового пространства и морфологией пор.

Список литературы: 1. Панова Т.И. Золь-гель синтез твердых растворов на основе диоксидов циркония и гафния / [Т.И. Панова, Л.В. Морозова, И.А. Дроздова, О.А. Шилова] // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 5. – С. 663 – 671 2. Шилова О.А. Керамические нанокompозиты на основе оксидов переходных металлов для ионисторов / [О.А. Шилова, В.Н. Антипов, П.А. Тихонов и др.] // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 5. – С. 803 – 815. 3. Морозова Л.В. Получение нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности / [Л.В. Морозова, М.В. Калинина, Н.Ю. Ковалько и др.] // Физика и химия стекла. – 2014. – Т. 40, № 3. – С. 462 – 468. 4. Бужкова С.П. Свойства, структура, фазовый состав и закономерности формирования пористых наносистем на основе ZrO_2 : дис. ... доктора. тех. наук: 01.04.07 / Бужкова Светлана Петровна. – Томск, 2008. – 315 с. 5. Балинова Ю.А. Особенности формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в поликристаллических волокнах с содержанием оксида алюминия 99 % в присутствии добавок Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 [Электронный ресурс] / [Ю.А. Балинова, Т.М. Щеглова, Г.Ю. Люлюкина и др.] // Труды ВИАМ. – 2013. – № 3. – С. 105. – Режим доступа к журн.: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=650. 6. Гузман И.Я. Некоторые принципы образования пористых керамических структур, свойства и применение / И.Я. Гузман // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. – С. 28 – 31. 7. Морозова Л.В. Получение пористой нанокерамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония / Л.В. Морозова, А.Е. Лапшин // Физика и химия стекла. – 2009. – Т.35, № 3. – С. 414 – 422.

Referens: 1. Panova T.I. Sol-gel synthesis of solid solutions based on zirconium and hafnium dioxides / [T.I. Panova, L.V. Morozova, I.A. Drozdova, O.A. Shilova] // Glass Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 37, № 5. – P. 505 – 511. 2. Shilova O.A. Ceramic nanocomposites based on oxides of transition metals for ionistors / [O.A. Shilova, V.N. Antipov, P.A. Tikhonov et all] // Glass Physics and Chemistry. – 2013. – Vol. 39, № 5. – P. 570 – 578. 3. Morozova L.V. Preparation of zirconia-based nanoceramics with a high degree of tetragonality / [L.V. Morozova, M.V. Kalinina, N.Yu. Koval'ko et. all] // Glass Physics and

Chemistry. – 2014. – Vol. 40, № 3. – P. 352 – 355. **4.** *Bujakova S.P.* Svojstva, struktura, fazovyj sostav i zakonernosti formirovanija pori-styh nanosistem na osnove ZrO₂: dis. ... doktora. tehn. nauk: 01.04.07 / *Bujakova Svetlana Petrona.* – Tomsk, 2008. – 315 s. **5.** *Balinova Ju.A.* Osobennosti formirovanija α -Al₂O₃ v polikristallicheskih voloknah s sodержaniem oksida aljuminija 99 % v prisutstvii dobavok Fe₂O₃, MgO, SiO₂ [Electronic resource] / [*Ju.A. Balinova, T.M. Shheglova, G.Ju. Ljuljukina et. all.*] // Trudy VIAM. – 2013. – № 3. – P. 105. – Rezhym dostupa k zhurn.: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=650. **6.** *Guzman I.Ya.* Certain principles of formation of porous ceramic structures. properties and applications / *I.Ja. Guzman* // Glass and Ceramics. – 2003. – Vol. 60, № 9-10. – P. 280 – 283. **7.** *Morozova L.V.* Preparation of porous nanoceramic materials based on partially stabilized zirconia / *L.V. Morozova, A.E. Lapshin* // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – Vol. 35, № 3. – P. 320 – 326.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 27.07.14.

УДК 539.217.1+546.831

Способы получения пористой керамики на основе стабилизированного диоксида циркония / М.В. КАЛИНИНА, Л.В. МОРОЗОВА, Т.Л. ЕГОРОВА, Н.Ю. КОВАЛЬКО, О.А. ШИЛОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 41 – 44. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Пористу кераміку отримано різними методами: найпоширенішим методом – за допомогою вигораючої добавки, яка утворює пори, у вигляді активованого вугілля і методом структурного вилуговування хімічно нестійкої фази кислотою або лугом. В результаті використання вигораючої добавки як пороутворювача була отримана порова структура з бімодальним розподілом пір (макро- і мезопори) із середнім розміром пір ~ 1000 нм, відкрита пористість – 45 %.

З використанням методу структурного вилуговування отримано каналоподібні пори (мезопори) з діаметром 10 – 50 нм, відкрита пористість – 35 %.

Ключові слова: пороутворювач, порова структура, відкрита пористість, ксерогель, мезо- и макропори.

UDC 539.217.1+546.831

Methods for preparing porous ceramic based on stabilized zirconia / M.V.KALININA, L.V. MOROZOVA, T.L. EGOROVA, N.YU.KOVAL'KO, O.A. SHILOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 41 – 44. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

Porous ceramics obtained by different methods: the most common method is method which using a pore-forming additive in the form of burnout charcoal and structural leaching method chemically unstable phase with acid or alkali. As a result of using a burnable additives as a blowing agent was prepared with a bimodal pore structure distribution of pores (macropores and mesopores) with an average pore size of about 1000 nm, the open porosity of 45 %. Using the method of structural leaching obtained channel pores (mesopores) with a diameter of 10 – 50 nm, an open porosity of 35 %.

Keywords: blowing agent, pore structure, open porosity, xerogel, mesoporosity, macroporosity.