

## Секция 2. Технологии наноматериалов и материалов нового поколения

---

уширение дифракционных пиков и их ослабление, что свидетельствует о дальнейшем уменьшении размера зерен кристаллической фазы AlN, что согласно соотношению Холла-Петча ведет к упрочнению материала покрытия. Этим можно объяснить повышение микротвердости стекла с покрытием, нанесенным при температуре 663 К.

*Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы и проекта ВИУ «Материалы для экстремальных условий» №ВИУ\_ИФВТ\_85-2014.*

### Список литературы:

1. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск: изд-во ТПУ, 2010. – 286 с.
2. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Сунгатулин А.Р., Никалин А.Ю., Нейфельд В.В. Структура и термомеханические свойства покрытий на основе Si-Al-N при осаждении методом импульсного магнетронного распыления // Известия ТПУ. – 2011. – Т.319. – № 2. – С.103–108.
3. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – Москва: МИСИС, 1994. – 328 с.
4. Musil J., Šašek M., Zeman P., Čerstvý R., Heřman D., Han J.G., Šatava V. Properties of magnetron sputtered Al–Si–N thin films with a low and high Si content // Surface & Coatings Technology. – 2008. – V. 202. – P. 3485–3493.

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ ЦИРКОНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*В.В. Подгаецкая, студент группы 4Б22,  
А.Е. Нургысанова, студент группы 4БМ33,  
А.Э. Илела, аспирант*

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина, 30,  
тел.: (923)-410-61-22*

*E-mail: verochka94.94@mail.ru*

Керамические материалы все шире используются в промышленности. Преимуществами керамики, по сравнению с металлическими и полимерными конструкционными материалами, является способность к эксплуатации в условиях воздействия высоких температур и коррозионно-активных сред без значительной деградации механических свойств во времени и многие другие.

Самым популярным методом синтеза нанопорошков является химический метод. Химический метод позволяет широко варьировать морфологию (размер и форму), кристаллическую структуру и химический состав частицы (в случае многокомпонентной системы). Основные преимущества этого метода перед

другими являются низкая себестоимость и возможность производства порошков заданного состава в промышленных масштабах. Тем не менее, нанопорошки, полученные таким образом, имеют высокую степень агрегации, агломерации осаждения продуктов и прокаливанием осадков, а также широкий диапазон размеров, как первичных частиц, так и агломератов. Методы, связанные с быстрым удалением растворителя, могут исправить вышеуказанные недостатки.

Настоящая работа посвящена разработке методик синтеза нанопорошков оксида алюминия – циркония с использованием аппарата распылительной сушки Nano Spray Dryer B-90. Материалы на основе этих оксидов широко применяются в тех областях, где необходимы высокие показатели износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к коррозии изделий. Эта установка может быть использована для получения небольших партий чистых порошков, используемых в качестве добавок для получения керамики.

Целью данной работы было получить композиционные нанопорошки на основе оксида алюминия и оксида циркония из водных растворов их солей методом распылительной сушки и методом обратного химического осаждения, оценить влияние условий синтеза на их свойства (морфологию, фазовый состав).

**Экспериментальная часть.** Нанопорошки  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$  получали с помощью осаждения суспензии « $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times \text{ZrOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ », приготовленной из 1 М и 0,5 М раствора солей с добавлением гидроксида аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Осадок промывали дистиллированной водой до исчезновения запаха аммиака. Затем часть полученного продукта сушили при  $70^\circ\text{C}$ , часть – выделяли из суспензии методом распылительной сушки. Оба порошка отжигали при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в атмосферной печи (LAC VP20/17). Выделение продукта распылительной сушкой осуществляли с помощью установки Nano Spray Dryer B-90 [1, 2].

Для установления фазового состава порошки, исследовали методом рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр ShimadzuMaxima-X XRD-7000). Обработку дифрактограмм для определения фазового состава проводили с использованием компьютерных программ “Search – Match” и “PowderCell”. Измерения удельной поверхности проводились с помощью метода БЭТ (анализатор SORBI). Для анализа морфологии исследуемых порошков использовали метод сканирующей электронной микроскопии (JSM 7500F).

**Результаты и их обсуждения.** Известно, что  $\text{ZrO}_2$  может находиться в трех модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической, причем две последние модификации более ценны для производства керамических изделий [3].

В таблице 1 представлен фазовый состав продуктов полученных из растворов различными методами. Видно, что использование распылительной сушки позволяет увеличить содержание тетрагональной модификации по сравнению с обычным химическим осаждением. При этом использование суспензий с большей концентрацией обеспечивает образование продукта лучшего качества. Оксид алюминия проявляется только в порошках с равным соотношением компонентов в  $\alpha$ -фазе. Также видно, что окристаллизованные фазы и оксида алюминия и циркония обнаруживаются при равном соотношении компонентов.

Таблица 1. Фазовый состав порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{ZrO}_2$ , полученных из растворов солей методом химического осаждения и распылительной сушки.

Метод получения нанопорошка	$C_{\text{Al}^{3+}}$ , моль/л	$C_{\text{Zr}^{4+}}$ , моль/л	Фазовый состав	$C_{\text{Al}^{3+}}$	$C_{\text{Zr}^{4+}}$	Фазовый состав
Химическое осаждение	0,1	0,9	$\text{ZrO}_2$ – мон.- 97,9%	0,05	0,45	$\text{ZrO}_2$ – мон.- 99,6%
	0,5	0,5	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . $\text{ZrO}_2$ – мон.- 44,1% $\text{ZrO}_2$ – tet.-55,9%	0,25	0,25	Аморф.
Распылительная сушка	0,1	0,9	$\text{ZrO}_2$ – мон. 92,2%	0,05	0,45	$\text{ZrO}_2$ – мон.- 83,1% $\text{ZrO}_2$ – tet. 16,9%
	0,5	0,5	$\text{ZrO}_2$ – tet.-74,4% $\text{ZrO}_2$ – мон. 25,6% $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	0,25	0,25	$\text{ZrO}_2$ – мон.- 94,8% $\text{ZrO}_2$ – tet.-5,2%

Из таблицы 2 замечено, что порошок, выделенный из раствора распылительной сушкой с равным содержанием компонентов, имеет большую удельную поверхность. Что свидетельствует о содержании малого размера частиц в порошке. В порошках другого состава значительных отличий не обнаружено, кроме порошка полученного химическим осаждением с равным соотношением компонентов.

Таблица 2. Результаты измерений полной удельной поверхности порошков.

Метод получения нанопорошка	$C_{\text{Al}^{3+}}$ моль/л	$C_{\text{Zr}^{4+}}$ моль/л	Полная удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	$C_{\text{Al}^{3+}}$	$C_{\text{Zr}^{4+}}$	Полная удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Химическое осаждение	0,1	0,9	$0,70 \pm 0,01$	0,05	0,45	$0,84 \pm 0,04$
	0,5	0,5	$18,81 \pm 0,09$	0,25	0,25	$1,16 \pm 0,03$
Распылительная сушка	0,1	0,9	$0,81 \pm 0,04$	0,05	0,45	$1,32 \pm 0,05$
	0,5	0,5	$26,54 \pm 0,09$	0,25	0,25	$4,14 \pm 0,09$

На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения композиционных порошков полученных методом распылительной сушки из водных растворов. На изображении можно увидеть, что распылительная сушка обеспечивает полное гранулирование порошков (а, б). Гранулы, имеют рыхлую структуру и состоят из отдельных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и равномерно распределенных в них частиц  $\text{ZrO}_2$ , размер которых не превышает 100 нм (в). Также на снимках видно, что гранулы состоят из частиц  $\text{ZrO}_2$ , которые обволакивают частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (г). В таблице 3 указаны результаты СЭМ, где приведен элементный состав полученного порошка.

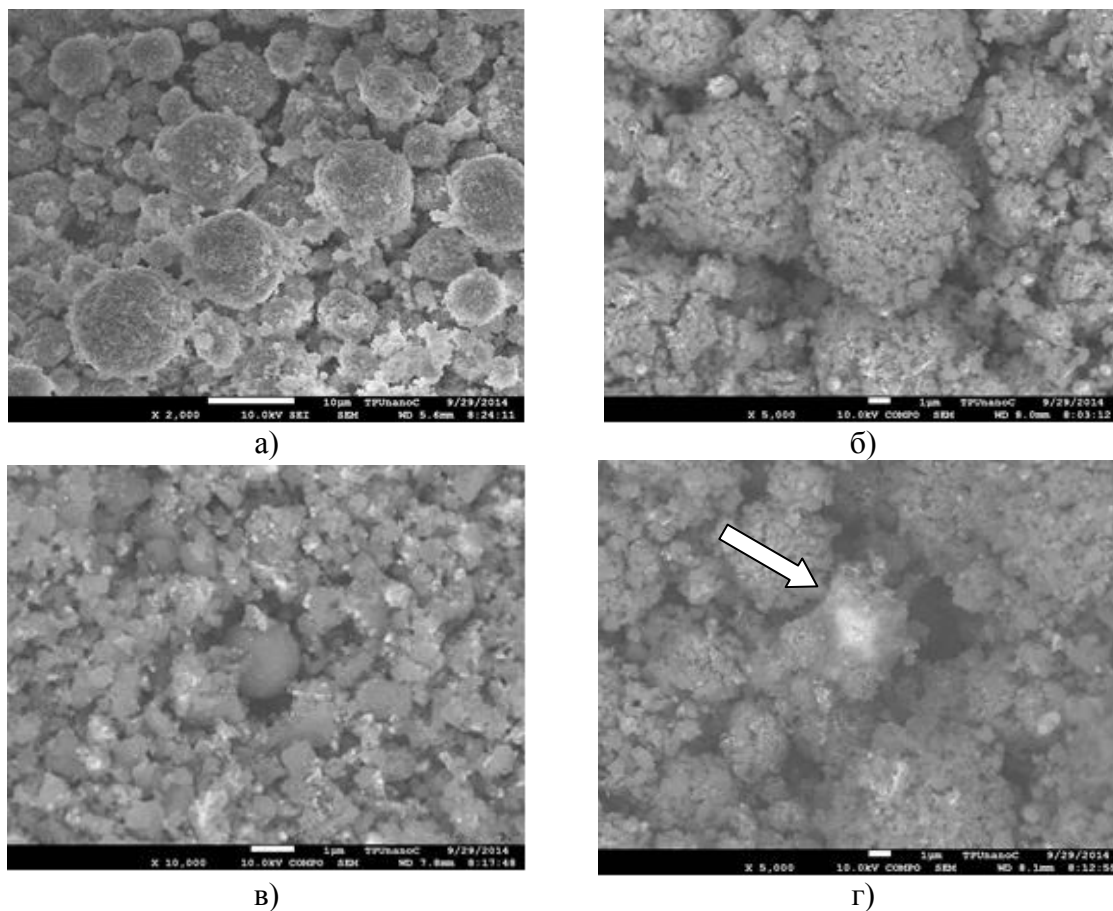


Рис.1. СЭМ-изображения порошков полученных методом распылительной сушки

Таблица 3. Химический состав порошка полученного распылительной сушкой с равным соотношением компонентов.

Химическая формула	Молярная масса,%	Молярная доля,%
O	36,64	53,99
Al	48,16	42,08
Zr	15,20	3,93
Общее:	100,00	100,00

Из таблицы 3 видно, что полученный оксидный порошок в большой степени состоит из оксида алюминия.

**Выводы:**

- 1) Порошок, с равным соотношением компонентов полученный методом распылительной сушки состоит из тетрагональной фазы -  $ZrO_2$ .
- 2) Применение распылительной сушки обеспечивает гранулирование нанопорошков, где средний размер гранул составляет 5 мкм.
- 3) Порошки, полученные методом распылительной сушки, содержат меньше примесей. Что значит, порошки могут быть использованы при создании керамических изделий медицинского назначения.

### Список литературы:

1. Лямина Г.В., Илела А.Э., Двилис Э.С., Божко И.А., Гердт А.П. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 3. – С. 55–62.
2. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Далбанбай А., Колосов П.В., Чепкасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т. 33. – № 2. – С. 120–125.
3. С.В. Матренин, А.И. Слосман. Техническая керамика: Учебное пособие – Томск.: Издательство, 2004. – 36 с.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ СПЕКАНИЕ МЕДНЫХ НАНОПОРОШКОВ

*М.И. Лернер, д.т.н., профессор,*

*П.С.Рыбьянец, студент гр. 4АМ31*

*Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,*

*тел. (952)-893-74-24*

*E-mail: kapustax@mail.ru*

В последние годы интерес к наноматериалам резко возрос благодаря многочисленным исследованиям, показавшим, что при переходе от микро- к наночастицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств веществ: температуры плавления, растворимости, условий перестройки кристаллической структуры, характера кинетики протекающих на поверхности частиц химических процессов, параметров электропереноса и магнетизма [1]. К примеру, введение всего 0.5 – 5wt.% наноматериалов в промышленные смеси снижает температуру спекания на 400 – 800 °С и сокращает его время в несколько раз.

Рост производства и расширение областей применения нанопорошков (НП) различных металлов обуславливает потребность в изучении их свойств. Результаты исследования окисления меди в массивном состоянии при нагревании на воздухе приведены во многих монографиях и статьях и разработаны достаточно хорошие модели протекающих процессов массо- и электропереноса [2]. Однако исследования меди в порошковом виде проведены в недостаточном объеме.

В данной работе исследуются процессы низкотемпературного спекания нанопорошков меди полученных методом электрического взрыва проводника (ЭВП). Подробно изучен процесс спекания порошка на начальной стадии, а именно в интервале температур от 20 до 230 °С.

**Методика эксперимента.** Исследуемые образцы состоят из смеси микронного и нанометрового (50нм) порошков меди с тремя разными соотношениями нанопорошков: 5% нанофазы, 10% и 20% соответственно. Образцы для испытаний представляют собой спрессованные из порошка таблетки. Частицы нанопорошка покрыты слоем оксида. Усилие прессования составляет 20 кН, диаметр образцов 30мм, вес 4,5 гр.