

УДК 661.862.22, 661.883.1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИИ $Al_2O_3-ZrO_2$ СПРЕЙ-ТЕРМОГИДРОЛИЗОМ

Пойлов Владимир Зотович¹,
vladimirpoilov@mail.ru

Казанцев Александр Леонидович¹,
itilamid@rambler.ru

Черепанова Мария Владимировна¹,
syromyatnikova.maria@yandex.ru

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29.

Актуальность. Керамические композиции $Al_2O_3-ZrO_2$ обладают высокой механической прочностью при повышенных температурах, хорошей стойкостью к тепловому удару, что делает керамику ZTA (комбинация оксида алюминия и диоксида циркония) пригодной для различных областей применения с высокими требованиями: в химической и нефтехимической отраслях промышленности, при изготовлении катализаторов, изготовлении инструментов, в медицине и т. д. В последние годы широко востребованными являются также керамические материалы, используемые в аддитивных технологиях.

Цель: выявление физико-химических основ получения композиций $Al_2O_3-ZrO_2$ методом спрей-термогидролиза из органоминеральных растворов трихлорида алюминия и оксохлорида циркония с определенными химическим, фазовым и дисперсным составами.

Объекты: органоминеральные растворы трихлорида алюминия и оксохлорида циркония, а также продукты их спрей-термогидролиза, образующиеся при сгорании органоминеральных растворов в пламени при температурах более 400 °С.

Методы. Размер и форма, элементный состав полученных продуктов определялись на сканирующем электронном микроскопе «S-3400N» фирмы «HITACHI», с приставкой для рентгеноспектрального анализа фирмы «Брукер», фазовый состав – на рентгеновском дифрактометре «XRD 7000» фирмы «Shimadzu», гранулометрический состав – на приборах фирмы «Malvern» «Mastersizer 2000» и «Zetasizer Nano ZS», термические превращения продуктов и исходных веществ – на приборе синхронно-термического анализа «Jupiter STA 449 C» фирмы «NETZSCH».

Результаты. Установлены особенности термических превращений трихлорида алюминия и оксохлорида циркония (изменение массы, тепловые эффекты, температуры гидролиза, разложения, кристаллизации, фазовых превращений) в интервале температур 40–1650 °С. Выявлено, что при термогидролизе бинарных растворов типа $AlCl_3-ZrOCl_2$ формируются частицы порошков, ядро которых состоит преимущественно из продуктов гидролиза хлорида алюминия, имеющего более высокую скорость гидролиза, смешанного оксида $Al_{0,52}Zr_{0,48}O_{1,74}$, а оболочка – из оксида циркония. Проведены исследования равномерности распределения атомов Al и Zr в порошках оксидных композиций. Установлено, что неравномерное распределение атомов Al и Zr в порошках композиций $Al_2O_3-ZrO_2$ наблюдается только в крупных частицах с размерами 100 мкм и более. Установлено, что характеристики дисперсности продуктов термогидролиза зависят как от состава прекурсоров, так и от введения спиртов, концентрации компонентов и добавок в прекурсорах. Средний размер частиц порошков и диапазон размеров снижается при увеличении концентрации солей в прекурсор и подкислении прекурсора (0,8 % масс. HCl). Применение разбавленных растворов солей в составе прекурсора приводит к увеличению среднего размера частиц за счет образования больших по размеру капель и снижения температуры синтеза. Использование изопропанола в прекурсорах оказывает минимальное влияние на морфологию получаемых частиц, но приводит к повышению температуры в реакторе, увеличению полидисперсности частиц образца.

Ключевые слова:

Оксид алюминия, диоксид циркония, керамическая композиция, спрей-термогидролиз, получение.

Введение

Порошки оксидов металлов Al_2O_3 , ZrO_2 и керамические композиции $Al_2O_3-ZrO_2$ обладают высокой механической прочностью при повышенных температурах, хорошей стойкостью к тепловому удару [1, 2], что делает керамику ZTA (комбинация оксида алюминия и диоксида циркония 10–20 % диоксида циркония) пригодной для различных областей применения с высокими требованиями: в химической и нефтехимической отраслях промышленности, при изготовлении катализаторов, изготовлении инструментов, в медицине [3–6] и т. д. В последние годы широко востребованными являются также керамические материалы, используемые в аддитивных технологиях [7].

Ультрадисперсные порошки оксидов металлов получают различными способами, такими как золь-гель метод [8, 9], способ гидротермального синтеза [10, 11], метод соосаждения [12, 13] и пламенный метод [14]. Керамические композиции изготавливают смешением двух готовых оксидов [15], добавлением одного готового оксида при синтезе другого [16] или совместным синтезом двух оксидов [17–19]. Перспективным выглядит способ изготовления керамических композиций методом спрей-термогидролиза, растворов прекурсоров, т. к. при этом достигается наиболее равномерное распределение компонентов в объеме продукта, процесс протекает в микрокаплях (микрореакторах) с высокой скоростью и производительностью.

В данной работе представлены результаты исследований, связанных с получением керамических композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ методом спрей-термогидролиза из раствора солей $\text{AlCl}_3\text{-ZrOCl}_2$ с различными добавками.

Экспериментальная часть

Поскольку разрабатываемая спрей-технология получения оксидов металлов и их композиций основывается на термогидролизе растворов прекурсоров, термическое поведение компонентов, входящих в со-

став прекурсоров, имеет важное значение. В связи с этим представлены результаты синхронного ТГ-ДТГ/ДСК (дифференциальный термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия) анализа исходных реагентов: гексагидрата хлорида алюминия $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – источника получения оксида алюминия и октагидрата оксохлорида циркония $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – источника для получения оксида циркония. Термограмма $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 1.

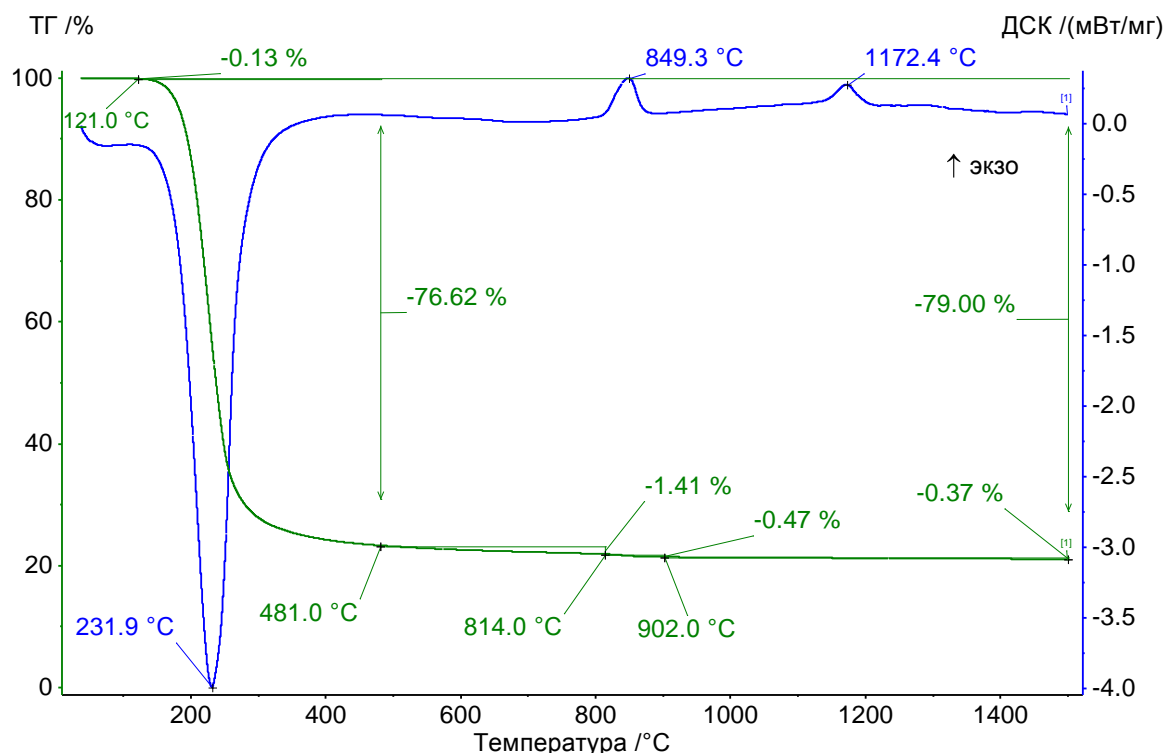


Рис. 1. Термограмма гексагидрата хлорида алюминия $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Fig. 1. Thermogram of aluminum chloride hexahydrate $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Удаление кристаллизационной воды из гексагидрата хлорида алюминия начинается при температуре 121 °С, сопровождается эндотермическим эффектом без промежуточных пиков. Это указывает на то, что кристаллогидратная вода удаляется плавно, с отщеплением 6 молей воды. Основная часть воды удаляется в диапазоне температур 200–250 °С, при более высоких температурах происходит гидролиз хлорида алюминия. Процесс гидролиза завершается при достижении температуры 481 °С. Общая потеря массы образца при этом составляет 76,62 %. При дальнейшем повышении температуры до 1500 °С образец теряет 2,25 % массы, общая потеря массы в процессе анализа составляет 79 %. В интервалах температур 814,3–871,2 и 1144,3–1201,5 °С наблюдаются два экзотермических эффекта, которые не сопровождаются потерей массы, что указывает на фазовые переходы: сначала кристаллизацию Al_2O_3 , а затем на изменение кристаллической структуры Al_2O_3 .

По результатам анализа термограммы гексагидрата хлорида алюминия и литературных данных [20] по фазовым переходам оксида алюминия можно предпо-

ложить, что при термогидролизе хлорида алюминия образуется байерит. Байерит в интервале температур 230–250 °С при дегидратации переходит в η - или $(\eta+\gamma)\text{-Al}_2\text{O}_3$, при достижении температуры 814,3 °С происходит переход $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что соответствует первому экзотермическому эффекту; при достижении температуры 1144,3 °С происходит переход $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, что соответствует второму экзотермическому эффекту.

Термограмма $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 2.

При нагревании октагидрата оксохлорида циркония $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 35–580 °С происходит ступенчатая дегидратация до $T=300$ °С и термогидролиз оксохлорида циркония при $T>300$ °С, которые сопровождаются эндотермическими эффектами. В интервале температур 450–550 °С зарегистрирован экзотермический эффект, который соответствует температуре фазового перехода рентгено-аморфного диоксида циркония в кристаллический: смесь моноклинной и метастабильной тетрагональной формы, потеря массы при этом составляет

60,74 %. В интервале температур 600–800 °С наблюдается широкий эндотермический эффект, связанный с переходом тетрагонального оксида циркония в моноклинный. При дальнейшем нагреве до 1600 °С об-

разец остается термически стабильн, зарегистрирован эндотермический эффект в интервале температур 1184,1–1221,3 °С, соответствующий переходу моноклинной модификации в устойчивую тетрагональную.

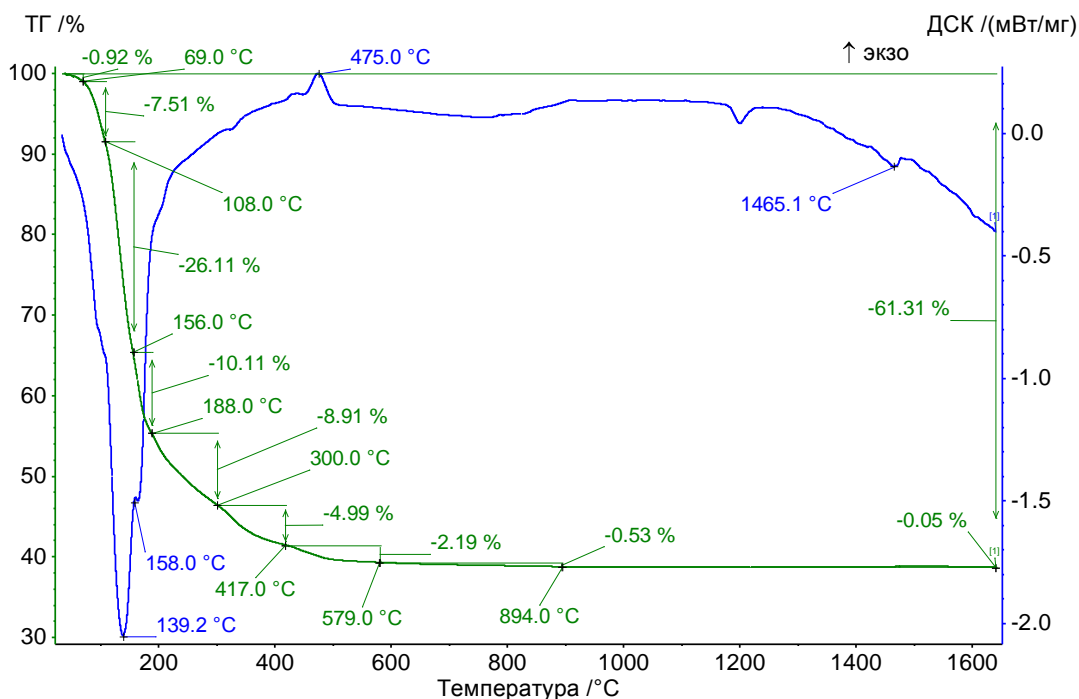


Рис. 2. Термограмма октагидрата оксохлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$
 Fig. 2. Thermogram of zirconium oxochloride octahydrate $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$

Получение оксидной композиции $Al_2O_3-ZrO_2$ проводили на установке, описанной в работе [21]. Для этого готовили смесь солей металлов в воде и добавляли, если это было необходимо, изопропанол. Полученный раствор из емкости с помощью насоса нагнетали в форсунку – распылитель, на выходе из которой сжатым воздухом или пропан-бутаном производилось распыление в реактор. Для поджига и поддержания непрерывного горения распыляемого раствора была установлена горелка поджига, в которой непрерывно горела пропан-бутановая смесь. Ре-

актор представлял собой кварцевую трубку, покрытую кожухом из муллит-кремнеземного войлока. Контроль и регистрацию температуры проводили с помощью термопары с мультиметром. Для управления расходами исходного раствора, пропан-бутанового газа и сжатого газа использовали расходомеры. Образующуюся в реакторе газовую фазу отделяли от твердой фазы продукта на лабораторном электрофилт্রে.

Составы исходных растворов и параметры процесса синтеза композиций $ZrO_2-Al_2O_3$ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав исходных растворов и параметры процесса синтеза оксидных композиций $Al_2O_3-ZrO_2$
 Table 1. Compound of initial solutions and parameters of $Al_2O_3-ZrO_2$ oxide compositions synthesis

№	Состав исходного раствора, % мас. Initial solution composition, % wt.					Расход воздуха, л/мин Air consumption, l/min	Расход исходного раствора, мл/мин Initial solution con- sumption, ml/min	Расход пропан- бутана, л/мин Propane-butane con- sumption, l/min	Температура в ре- акторе, °С Reactor temperature, °C
	$AlCl_3$	$ZrOCl_2$	H_2O	изопропанол i-propanol	Добавка Additive				
1	4,21	0,77	16,71	78,31	–	5,00	30,00	0,50	480
2	11,79	2,14	46,80	39,27	–	0,00	15,00	4,00	670
3	23,57	2,14	74,29	–	–	0,00	15,00	5,50	640
4	10,65	1,94	87,41	–	–	0,00	15,00	5,50	620
5	3,63	0,56	14,83	80,81	0,16 HCl	5,00	12,50	0,50	450
6	3,60	0,56	15,22	80,00	0,60 NH_4OH	5,00	12,50	0,50	450
7	3,61	0,56	14,74	80,29	0,80 HCl	5,00	12,50	0,50	430
8	3,67	0,57	13,65	81,58	0,52 PEG	5,00	12,50	0,50	500
9	3,65	0,56	13,60	81,24	0,94 ODA	5,00	12,50	0,50	500
10	20,50	2,07	77,43	–	–	0,00	12,50	5,50	630

Примечания: PEG – Полиэтиленгликоль 400, ODA – Октадециламин.

Notes: PEG – Polyethylene Glycol 400, ODA – Octadecylamine.

Полученные образцы продуктов подвергали анализу на: сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения «S-3400N» японской фирмы «HITACHI» с приставкой для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа фирмы «BRUKER», приборе для измерения гранулометрического состава порошков «Mastersizer 2000» фирмы «Malvern», приборе синхронного термического анализа «STA 449C

Jupiter» фирмы «Netzsch», рентгеновском дифрактометре «XRD-7000» фирмы «Shimadzu».

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены микрофотографии образцов композиции $Al_2O_3-ZrO_2$, полученные по режимам, представленным в табл. 1, при увеличении 2500X.

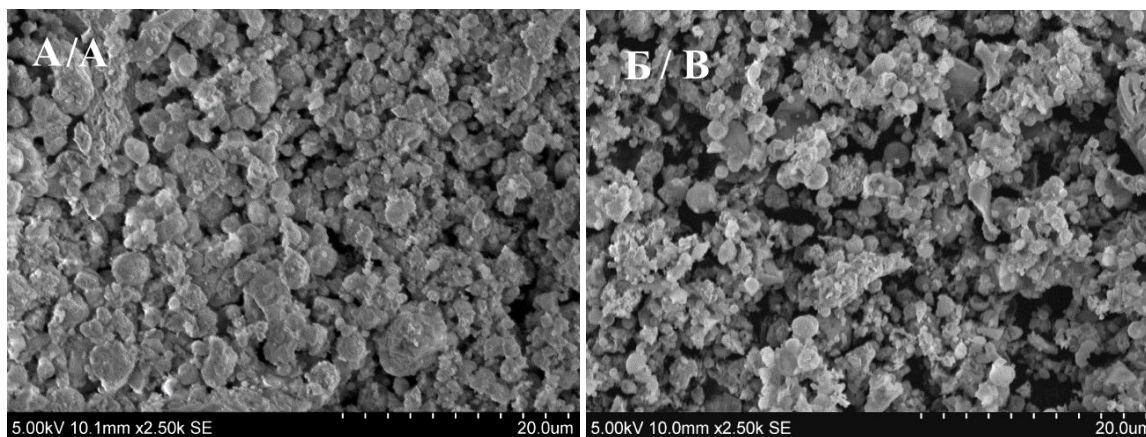


Рис. 3. Микрофотографии частиц композиций $Al_2O_3-ZrO_2$, полученных (А) из водно-спиртовых растворов солей с массовым соотношением вода:спирт 1:0,84 (опыт 2) и (Б) из водно-спиртовых растворов солей с добавкой NH_4OH (опыт 6)

Fig. 3. Photomicrographs of particle compositions $Al_2O_3-ZrO_2$, obtained by (A) in aqueous-alcoholic solutions of salts with a weight ratio water:alcohol is 1:0,84 (experiment 2) and (B) from aqueous-alcoholic solutions of salts with NH_4OH addition (experiment 6)

Таблица 2. Влияние условий получения оксидных композиций $Al_2O_3-ZrO_2$ на их химический и фазовый составы

Table 2. Influence of preparation conditions of $Al_2O_3-ZrO_2$ oxide compositions on their chemical and phase structures

№	Al	O	Cl	Zr	Фазовый состав Phase composition
	% мас. % wt.				
1 (исходный) (original)	36,86	44,67	2,34	16,14	$Al_{0,52}Zr_{0,48}O_{1,74}$ (P4 ₂ /nmc), Al_2O_3 (C2/m, Fd-3m), ZrO_2 (P4 ₂ /nmc)
1 (после прокали- ки 1200 °С, 1 ч) (after calcination 1200 °С, 1 h)	38,68	44,52	0,00	16,81	
2	37,41	44,45	0,67	17,46	
3	41,45	50,49	0,69	7,37	
4	37,38	42,59	3,07	16,96	
5	33,50	48,33	2,63	15,54	
6	34,62	47,73	2,30	15,35	
7	32,30	50,30	2,77	14,63	
8	35,71	47,99	1,47	14,83	
9	38,87	43,28	1,22	16,62	
10	45,98	44,47	0,35	9,20	

Из рис. 3 видно, что полученные образцы продуктов состоят из смеси частиц в виде сфер, осколков, а также их агломератов. Следует отметить, что условия получения керамических композиций мало влияют на морфологию получаемых частиц, которую оценивали по полученным микрофотографиям, но значительно

изменяют дисперсный состав порошков, что отражено в табл. 4.

Химический и фазовый составы порошков композиций $Al_2O_3-ZrO_2$ представлены в табл. 2.

Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что все образцы керамических композиций $Al_2O_3-ZrO_2$ содержат фазы Al_2O_3 (C2/m) и ZrO_2 (P4₂/nmc), $Al_{0,52}Zr_{0,48}O_{1,74}$ (P4₂/nmc) (табл. 2) с различной степенью кристалличности. По данным рентгеноспектрального анализа (РСА) (табл. 2) и табл. 1 рассчитаны соотношения Zr/Al в полученных композициях (табл. 3).

Таблица 3. Расчетное соотношение Zr/Al в оксидных композициях $Al_2O_3-ZrO_2$

Table 3. Calculated ratio Zr/Al in oxide compositions $Al_2O_3-ZrO_2$

№	Соотношение Zr/Al	
	в исходном растворе in the initial solution	в порошке in powder
1 (исходный)/(original)	0,18	0,44
1 (после прокалики 1200 °С, 1 ч) (after calcination 1200 °С, 1 h)	0,18	0,44
2	0,18	0,47
3	0,09	0,18
4	0,18	0,45
5	0,15	0,46
6	0,16	0,44
7	0,15	0,45
8	0,16	0,42
9	0,15	0,43
10	0,10	0,20

При анализе данных табл. 3 установлено, что на поверхности частиц порошков соотношение $Zr:Al$ в 2–3 раза больше, чем соотношение $Zr:Al$ в исходном растворе прекурсора. Причиной этого, по-нашему мнению, является то, что термогидролиз хлорида алюминия протекает с более высокой скоростью, чем термогидролиз оксохлорида циркония. В результате в первую очередь в реакционной зоне формируются частицы, представляющие продукты гидролиза хлорида алюминия, которые являются центрами кристаллизации частиц, состоящих из продуктов гидролиза оксохлорида циркония. Из этого предположения следует, что частицы порошков керамических композиций $Al_2O_3-ZrO_2$ имеют ядро, состоящее из промежуточных и конечных продуктов гидролиза хлорида алюминия ($Al(OH)Cl_2$, $Al(OH)_2Cl$, $Al(OH)_3$, Al_2O_3), и оболочку – (преимущественно) из продуктов гидролиза гидроксохлорида циркония ($Zr(OH)Cl_3$, $Zr(OH)_2Cl_2$, $Zr(OH)_3Cl$, $Zr(OH)_4$, ZrO_2). С увеличением времени пребывания прекурсоров в зоне высоких температур или увеличением температуры термогидролиза во внешней оболочке частиц порош-

ков керамических композиций $Al_2O_3-ZrO_2$ должен образовываться ZrO_2 . При этом в ядре частиц будет формироваться смешанная фаза $Al_{0,52}Zr_{0,48}O_{1,74}$ и Al_2O_3 . Для установления фазового состава композиции $Al_2O_3-ZrO_2$, выдержанной в течение часа при температуре 1400 °С провели рентгенофазовый анализ продукта, который показал, что полученный образец содержит Al_2O_3 (корунд, пространственная группа R-3c) и ZrO_2 (бадделит, пространственная группа P21/a). Также есть пик с низкой интенсивностью (угол, близкий к 30°). Данный пик характерен для ряда веществ: тетрагональной сингонии ZrO_2 (пространственная группа P-4m2), ZrO_2 (пространственная группа P42/nmc); $Al_{0,01}Zr_{0,99}O_{1,995}$ (пространственная группа P42/nmc); $Al_{0,18}Zr_{0,82}O_{1,91}$ (пространственная группа P42/nmc); $Al_{0,16}Zr_{0,84}O_{1,92}$ (пространственная группа P42/nmc).

Важной характеристикой получаемых порошков керамических композиций является дисперсный состав, описываемый дифференциальной и интегральной кривыми весового (объемного) распределения частиц по размерам (рис. 4).

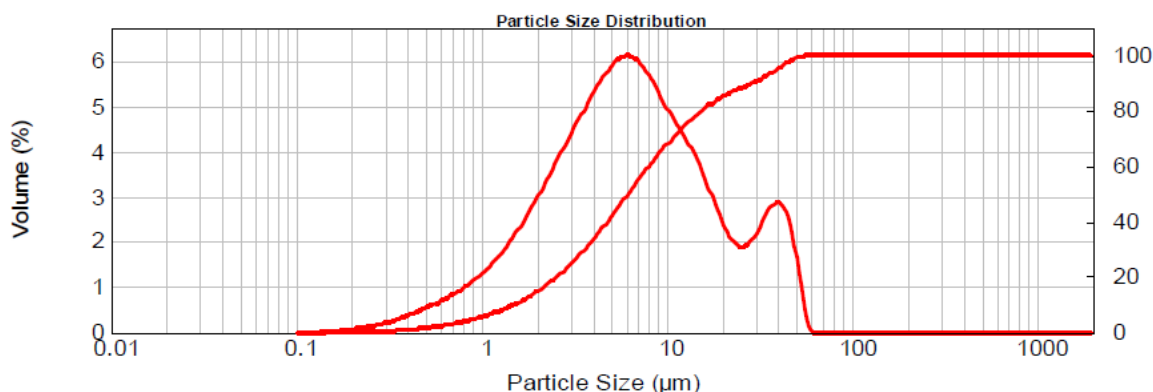


Рис. 4. Распределение частиц по размерам композиции $Al_2O_3-ZrO_2$, полученной из водных растворов солей (опыт 3)
 Fig. 4. Particle distribution by $Al_2O_3-ZrO_2$ composition size obtained from aqueous solutions of salts (experiment 3)

Основные дисперсные характеристики полученных образцов приведены в табл. 4.

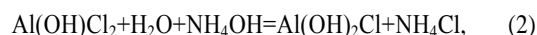
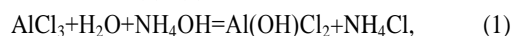
Таблица 4. Дисперсные характеристики композиций $Al_2O_3-ZrO_2$

Table 4. Disperse characteristics of compositions $Al_2O_3-ZrO_2$

№	Число мод дифференциальных кривых распределения Number of modes of differential distribution curves	Средний размер частиц, мкм Average particle size, µm	Содержание частиц менее 10 мкм, % мас. Content of particles less than 10 µm, % wt.	Содержание частиц менее 40 мкм, % мас. Content of particles less than 40 µm, % wt.	Диапазон размеров частиц, мкм Range particle size, µm
1	3	13,56	55	92	0,15–75
2	4	19,36	48	85	0,15–200
3	2	10,49	70	92	0,15–60
4	4	19,59	38	85	0,28–90
5	3	19,56	48	92	0,15–80
6	4	13,42	50	92	0,30–90
7	4	7,05	79	98	0,15–55
8	4	19,31	50	90	0,28–110
9	4	14,06	62	90	0,18–90
10	3	7,92	78	98	0,20–55

Из данных табл. 4 видно, что во всех экспериментах получены порошки с полимодальным распределением, а средние размеры частиц в них находятся в интервале 7,05–19,59 мкм. Моды частиц с малыми размерами могут относиться к частицам оксидов алюминия и циркония, а моды частиц с размерами более 40 мкм относятся, вероятнее всего, к агломератам и смешанным оксидам $Al_{0,52}Zr_{0,48}O_{1,74}$.

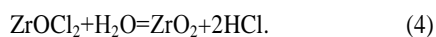
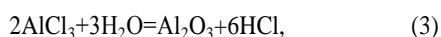
Сравнивая размеры частиц порошков композиций, полученных при одинаковых условиях в экспериментах 4 (без ввода аммиака в прекурсор) и 5 (с введенным аммиаком), можно отметить, что аммиак способствует снижению среднего размера частиц с 19,56 до 13,42 мкм в продукте термогидролиза. Вероятной причиной этого является ускорение первых стадий ступенчато протекающего гидролиза (на примере хлорида алюминия (1), (2):



что приводит к формированию на стадии термогидролиза большого числа центров кристаллизации и к снижению размеров частиц. При этом образование в

качестве побочного продукта реакции хлорида аммония способствует снижению остаточного содержания хлор-иона в продукте при термообработке.

Подкисление раствора прекурсора соляной кислотой (0,8 % мас.) понижает средний размер частиц порошка в еще большей степени (до 7,05 мкм), но при этом в продукте возрастает остаточное содержание хлор-иона. Поскольку остаточное содержание хлор-иона можно существенно снизить за счет термической обработки осадка, прием подкисления соляной кислотой прекурсора может иметь практическое значение для снижения размеров частиц порошков исследованных композиций. Возможной причиной влияния подкисления прекурсора HCl на размер частиц порошков является подавление протекания процесса гидролиза хлорида алюминия и гидроксохлорида циркония в водных прекурсорах за счет смещения равновесия суммарных реакций (3), (4) термогидролиза в сторону образования исходных компонентов $AlCl_3$ и $ZrOCl_2$:



В результате этого в исходном прекурсор подавляется рост частиц (до распыления прекурсора в зону высоких температур в реакторе), что способствует образованию тонкодисперсных частиц порошков.

При анализе средних размеров частиц керамических композиций, полученных в опыте 8 (19,31 мкм – с введением в прекурсор полиэтиленгликоля ПЭГ) и с введенным в прекурсор октадециламином ОДА (14,06 мкм) видно, что ОДА снижает размер частиц. Причиной этого является адсорбция аминов на по-

верхности синтезируемых частиц и блокирование агрегационного роста частиц.

Рассмотрим влияние концентрации компонентов прекурсора и температуры процесса спрей-термогидролиза на содержание образующихся частиц продукта в зоне реакции. Априори можно предположить, что с понижением концентрации солей в прекурсор (повышением содержания воды) размеры частиц продукта будут возрастать. Это подтверждается данными табл. 4. Использование концентрированных растворов прекурсоров (опыты 3, 10) способствует получению порошков с узким распределением по размерам. С увеличением температуры скорость испарения капель прекурсора и термогидролиза возрастает, и по данным термического анализа можно заключить, что это приводит к снижению доли промежуточных продуктов гидролиза (содержащих воду и имеющих большие размеры).

Применение в качестве теплотворного агента спиртов (опыты № 1, 2, 5, 6, 8, 9) приводит к получению продуктов с широким распределением частиц по размерам. Широкое распределение по размерам наблюдается и в случае применения разбавленных растворов (табл. 4).

Добавление к водно-спиртовым растворам солей соляной кислоты (0,8 % по массе) позволяет уменьшить как средний размер, так и полидисперсность. Использование спрей-термогидролиза при горении пропан-бутана позволяет получить высокодисперсный продукт с узким распределением по размерам.

Термическое поведение полученного в опыте 10 порошка композиции $Al_2O_3-ZrO_2$ отражено на термограмме (рис. 5).

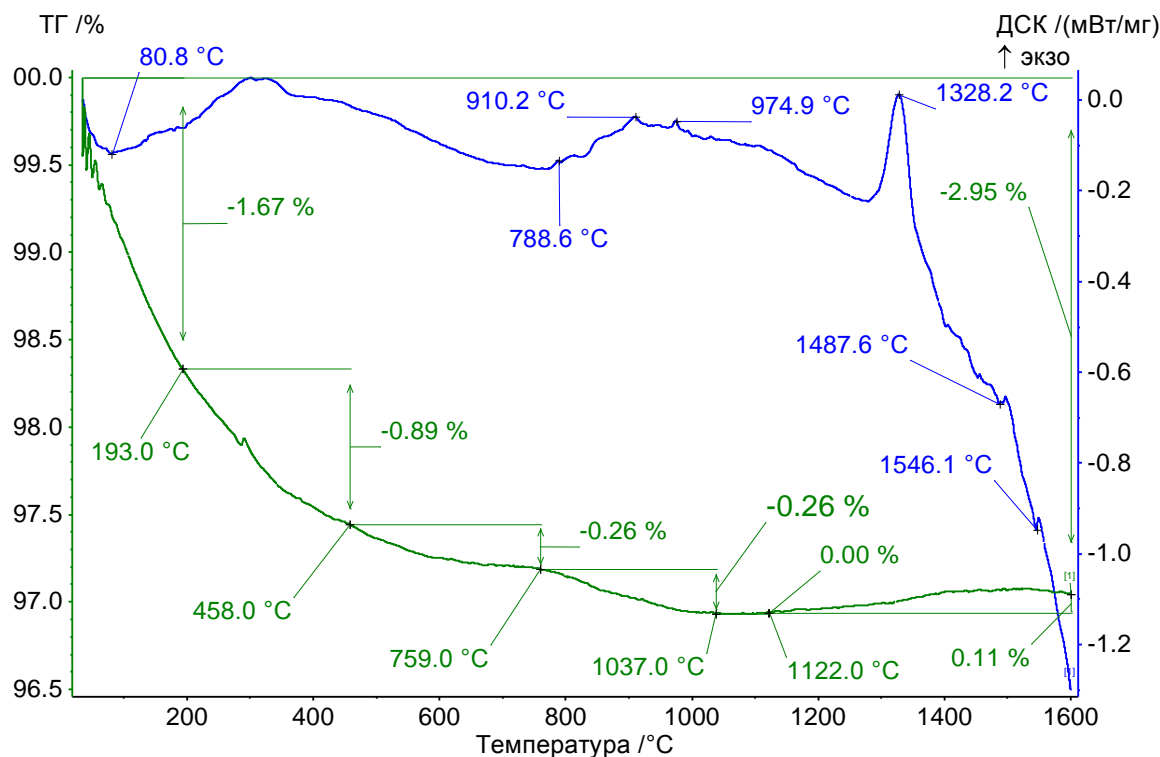


Рис. 5. Термограмма композиции $Al_2O_3-ZrO_2$, полученной из водных растворов солей (опыт 10)

Fig. 5. Thermogram of the $Al_2O_3-ZrO_2$ composition obtained from aqueous solutions of salts (experiment 10)

В интервале температур 35–759 °С наблюдается потеря массы образца 2,82 %, которая сопровождается эндотермическими эффектами, что связано с удалением гидроксильных групп из образца. В интервале температур 759–1037 °С образец теряет 0,26 % массы, что обусловлено разложением примесей оксохлорида циркония. При этом в области 910 и 974,9 °С наблюдаются экзотермические эффекты, являющиеся, по-видимому, результатом кристаллизации аморфных

оксидов алюминия и циркония. При дальнейшем нагреве до 1600 °С зарегистрирован экзотермический эффект в интервале температур 1300–1420 °С, что, по-видимому, связано с кристаллизацией смешанного оксида $Al_{0,52}Zr_{0,48}O_{1,74}$.

Представляет практический интерес информация о равномерности распределения атомов металлов в порошках композиций $Al_2O_3-ZrO_2$. Такие данные представлены на рис. 6, 7.

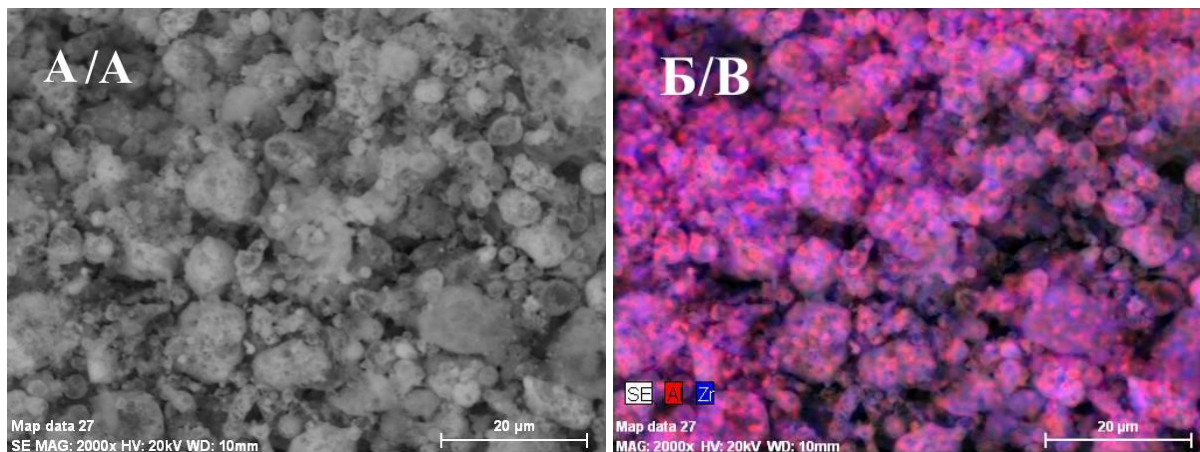


Рис. 6. Микрофотография композиции $Al_2O_3-ZrO_2$, (опыт 2): А – оригинал, Б – карта элементов (Al и Zr), увеличение 2000X
Fig. 6. Micrograph of the composition $Al_2O_3-ZrO_2$, (experiment 2): А – original, В – map of elements (Al and Zr), magnification 2000X

Из рис. 6 видно, что в порошке (опыт 2) наблюдается равномерное распределение алюминия и циркония, отсутствуют частицы или области, поверхность которых

содержала бы преимущественно один из типов атомов (Al или Zr). В образцах № 1, 3–6, 8–10 распределение атомов Al и Zr по поверхности так же равномерно.

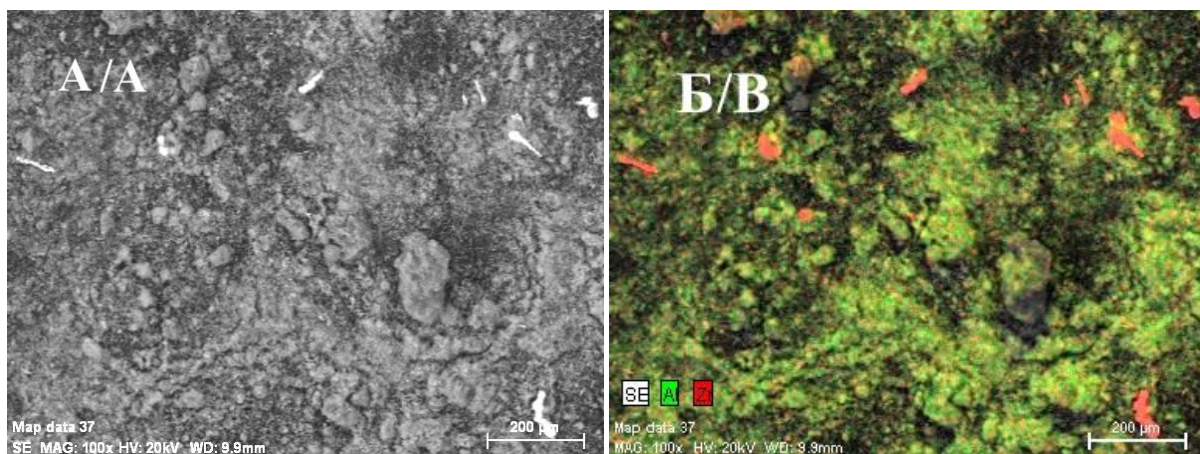


Рис. 7. Микрофотография композиции $Al_2O_3-ZrO_2$, (опыт 7): А – оригинал, Б – карта элементов (Al и Zr), увеличение 100 крат
Fig. 7. Micrograph of the composition $Al_2O_3-ZrO_2$, (experiment 7): А – original, В – map of elements (Al and Zr), magnification 100X

Как видно из рис. 7, часть атомов Zr сконцентрирована в крупных частицах (до 100 мкм), тогда как другая часть равномерно распределена по всему образцу, наряду с атомами Al. Этот эффект возникает при увеличении в растворе прекурсора концентрации соляной кислоты, т. к. растворимость оксихлорида циркония при этом значительно снижается и часть его образует взвесь [22].

Таким образом, исследования равномерности распределения атомов Al и Zr в порошках композиций $Al_2O_3-ZrO_2$, полученных по спрей-технологии при различных режимах, показали, что неравномерное распределение атомов циркония наблюдается только в крупных частицах.

Заключение

Методами синхронной дифференциальной термогравиметрии и сканирующей калориметрии установлены особенности термических превращений (изменения массы, тепловые эффекты, температуры гидролиза, разложения, кристаллизации, фазовых превращений) реагентов, входящих в состав прекурсоров: $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в интервале температур 40–1650 °С.

Проведены исследования влияния условий получения порошков бинарных оксидных керамических композиций Al_2O_3 - ZrO_2 с использованием спрей-технологии сжиганием в пламени горящего пропан-бутана при температурах 400–670 °С прекурсоров в виде смеси водного или водно-спиртового растворов $AlCl_3$ и $ZrOCl_2$ с модифицирующими добавками на характеристики получаемых оксидов и оксидных композиций.

Установлено, что химический и фазовый составы получаемых оксидов и оксидных композиций зависят главным образом от состава и природы компонентов, входящих в распыляемые прекурсоры, температуры. С увеличением температуры в порошках керамических композиций снижается доля промежуточных продуктов гидролиза (содержащих воду и имеющих большие размеры), образуются кристаллические фазы, устойчивые при повышенных температурах.

Доказано, что при термогидролизе растворов хлорида алюминия в зависимости от температуры прокаливания можно получать различные фазы оксида алюминия: при $T \geq 900$ °С – γ - Al_2O_3 , при $T \geq 1050$ °С – θ - Al_2O_3 , при $T \geq 1250$ °С – α - Al_2O_3 (корунд). По данным рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов образцы порошков керамических композиций Al_2O_3 - ZrO_2 содержат фазы Al_2O_3 , ZrO_2 , $Al_{0,52}Zr_{0,48}O_{1,74}$.

Выявлено, что при термогидролизе бинарных растворов типа $AlCl_3$ - $ZrOCl_2$ формируются частицы по-

рошков, ядро которых состоит преимущественно из продуктов гидролиза хлорида алюминия, имеющего более высокую скорость гидролиза, смешанного оксида $Al_{0,52}Zr_{0,48}O_{1,74}$, а оболочка – из оксида циркония.

Проведены исследования равномерности распределения атомов Al и Zr в порошках оксидных композиций. Установлено, что неравномерное распределение атомов Zr в порошках композиций Al_2O_3 - ZrO_2 наблюдается только в крупных частицах.

Установлено, что характеристики дисперсности продуктов термогидролиза зависят как от состава прекурсоров, так и от введения спиртов, концентрации компонентов и добавок в прекурсорах. Средний размер частиц порошков и диапазон размеров снижается при увеличении концентрации солей в прекурсорре и подкислении прекурсора (0,8 % масс. HCl). Применение разбавленных растворов солей в составе прекурсора приводит к увеличению среднего размера частиц за счет образования больших по размеру капель и снижения температуры синтеза. Использование изопропанола в прекурсорах оказывает минимальное влияние на морфологию получаемых частиц, но приводит к повышению температуры в реакторе, увеличению полидисперсности частиц образца.

После стадии термогидролиза все порошки имеют в своем составе полупродукты гидролиза соответствующих солей, поэтому необходима дополнительная стадия прокаливания полученных оксидных композиций.

Исследования выполнены по проекту Министерства науки и образования РФ RFMEFI62120X0038 от 27 апреля 2020 г. № 075-15-2020-532 с использованием научного оборудования «Центра наукоёмких химических технологий и физико-химических исследований» Пермского национального исследовательского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grain size dependence, mechanical properties and surface nanoeutectic modification of Al_2O_3 - ZrO_2 ceramic / Z.G. Wang, J.H. Ouyang, Y.H. Ma, Y.J. Wang, L.Y. Xie, Z.G. Liu, A. Henniche, Y. Wang // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – P. 14297–14304.
2. Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 composites by two-step sintering / C.L. Ojaimi, J.A. Ferreira, A.L. Chinelatto, R.E.P. Salem, A.S.A. Chinelatto, E.M.J.A. Pallone // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2020. – V. 17. – P. 1619–1628.
3. Compressive strength, hardness and fracture toughness of Al_2O_3 whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: Weibull analysis / A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, M.H. Bocanegra-Bernal // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2011. – V. 29. – P. 333–340.
4. Densification and mechanical properties of fine-grained Al_2O_3 - ZrO_2 composites consolidated by spark plasma sintering / F. Meng, C. Liu, F. Zhang, Z. Tian, W. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – V. 512. – P. 63–67.
5. Advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications. I. A long-term in vitro wear study of zirconia-toughened alumina / S. Affatato, R. Torrecillas, P. Taddei, M. Rocchi, C. Fagnano, G. Ciapetti, A. Toni // *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*. – 2006. – V. 78. – P. 76–82.
6. Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al_2O_3 - ZrO_2 supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane / A.S. Al-Fatesh, J.K. Abu-Dahrieh, H. Atia, U. Armbruster, A.A. Ibrahim, W.U. Khan, A.E. Abasaed, A.H. Fakeeha // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – P. 21546–21558.
7. 3D printing of ceramics: a review / Z. Chen, Z. Li, J. Li, C. Liu, C. Lao, Y. Fu, C. Liu, Y. Li, P. Wang, Y. He // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – V. 39. – P. 661–687.
8. Scalable preparation of hollow ZrO_2 microspheres through a liquid-liquid phase reunion assisted sol-gel method / S. Liang, L. Shen, C. Zhou, H. Chen, J. Li // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 14188–14194.
9. Influence of synthesis variables of a sol-gel process on the properties of mesoporous alumina and their fluoride adsorption / W. Yang, C. Li, S. Tian, L. Liu, Q. Liao // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – V. 242. – P. 122499. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058419313112> (дата обращения 17.07.2020).
10. Low temperature synthesis of α -alumina through a hydrothermal process combined with a seeding technique / K. Yamamura, Y. Kobayashi, Y. Yasuda, T. Morita // *Materials Research Innovations*. – 2019. – V. 23. – P. 166–171.
11. Modified hydrothermal treatment route for high-yield preparation of nanosized ZrO_2 / C. Yang, J. Wen, X. Chen, X. Da, M. Qiu, H. Verweij, Y. Fan // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 19807–19814.
12. Influence of terminal pH value on co-precipitated nanopowders for yttria-stabilized ZrO_2 transparent ceramics / P. Chen, Q. Liu, X. Li, Y. Feng, X. Chen, X. Liu, L. Wu, J. Li // *Optical Materials*. – 2019. – V. 98. – P. 109475. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346719306950?casa_token=zOPD-CAMRm4AAAAA:LL0GRBV9c7qZeOt0wMLDi5mf6nP2tGXciwLxNqJ0gfYrvvZ8cnY2rsQqFgw0nKDjERwwLnBCpIE (дата обращения 21.07.2020).

13. Characterization of γ - Al_2O_3 nanopowders synthesized by Coprecipitation method / A.S. Jbara, Z. Othaman, A.A. Ati, M.A. Saeed // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 188. – P. 24–29.
14. Zirconia nanoparticles made in spray flames at high production rates / R. Mueller, R. Jossen, S.E. Pratsinis, M. Watson, M.K. Akhtar // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – V. 87. – P. 197–202.
15. Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of Al_2O_3 - ZrO_2 / Z. Wu, W. Liu, H. Wu, R. Huang, R. He, Q. Jiang, Y. Chen, X. Ji, Z. Tian, S. Wu // *Materials chemistry and physics*. – 2018. – V. 207. – P. 1–10.
16. Park S.J., Choi D. Synthesis of porous Al_2O_3/ZrO_2 nanocomposites by chemical vapour deposition // *Advances in Applied Ceramics*. – 2017. – V. 116. – P. 236–241.
17. Dispersion of nano Size ZrO_2 in Al_2O_3/ZrO_2 ceramics by hydrolysis / K.H. Hwang, J.Zhao, J.H. Kim, J.K. Lee // *Procedia Manufacturing*. – 2015. – V. 2. – P. 364–367.
18. Microstructural evolution of supra-nanostructure Al_2O_3/ZrO_2 eutectic powders by combustion synthesis-spray cooling / W. Yu, Y. Zheng, Y. Yu, X. Su // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2019. – V. 102. – P. 7689–7698.
19. Effective diffusion constant and adsorption constant of synthesized alumina, zirconia, and alumina-zirconia composite material / A. Şahin, E. Alp, D. Eserci, H. C. Cabbar // *Chemical Engineering Communications*. – 2017. – V. 204. – P. 1129–1142.
20. Levin I., Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81. – P. 1995–2012.
21. Пойлов В.З., Казанцев А.Л. Получение порошков смешанных оксидов металлов методом термогидролиза // *Актуальные проблемы порошкового материаловедения*. – Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический университет, 2018. – С. 332–336.
22. Камаева И.Г., Мельник Л.А., Серебрянников В.В. Системы $ZrOCl_2-HCl-H_2O$ и $HfOCl_2-HCl-H_2O$ при 25 °C // *Журнал неорганической химии*. – 1968. – Т. 13. – Вып. 7. – С. 1974–1980.

Поступила 10.06.2020 г.

Информация об авторах

Пойлов В.З., доктор технических наук, профессор кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Казанцев А.Л., инженер кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

Черепанова М.В., кандидат технических наук, доцент кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета.

UDC 661.862.22, 661.883.1

PHYSICAL AND CHEMICAL BASIS OF OBTAINING Al_2O_3 - ZrO_2 COMPOSITION BY SPRAY THERMOHYDROLYSIS

Vladimir Z. Poylov¹,
vladimirpoylov@mail.ru

Aleksandr L. Kazantsev¹,
itilamid@rambler.ru

Mariya V. Cherepanova¹,
syromyatnikova.maria@yandex.ru

¹ Perm National Research Polytechnic University,
29, Komsomolsky avenue, Perm, 614990, Russia.

The relevance. Ceramic compositions Al_2O_3 - ZrO_2 have high mechanical strength at elevated temperatures, good thermal shock resistance, which makes ZTA ceramics (a combination of aluminum oxide and zirconium dioxide) suitable for various applications with high requirements: in the chemical and petrochemical industries, in the manufacture of catalysts, the manufacture of instruments, in medicine, etc. In recent years, ceramic materials used in additive technologies are also in wide demand.

The aim of the research is to identify the physicochemical foundations of Al_2O_3 - ZrO_2 composites preparation by spray-thermo hydrolysis from organo-mineral solutions of aluminum trichloride and zirconium oxochloride with certain chemical, phase and dispersed compositions.

Objects: organo-mineral solutions of aluminum trichloride and zirconium oxochloride, as well as products of their spray thermo hydrolysis, formed during the combustion of organo-alcohol solutions in a flame at temperatures above 400 °C.

Methods. Size and shape, elemental composition of the obtained products were determined by scanning electron microscope «S-3400N» from «HITACHI», with attachment for X-ray spectral analysis from «Brooker», phase composition – by X-ray diffractometer «XRD 7000» from «Shimadzu», granulometric composition – by the devices of the firm «Malvern» «Mastersizer 2000» and «Zetasizer Nano ZS», thermal transformations of products and starting materials – by the device for synchronous thermal analysis «Jupiter STA 449 C» from «NETZSCH».

Results. The features of thermal transformations of aluminum trichloride and zirconium oxochloride (changes in mass, thermal effects, temperatures of hydrolysis, decomposition, crystallization, phase transformations) in the temperature range of 40–1650 °C have been established. It was found that during the thermo hydrolysis of binary solutions, such as $AlCl_3$ - $ZrOCl_2$, powder particles are formed. The core of the particles consists mainly of hydrolysis products of aluminum chloride, which has a higher hydrolysis rate, mixed oxide $Al_{0.52}Zr_{0.48}O_{1.74}$, and the shell is made of zirconium oxide. The authors investigated the uniformity of distribution of Al and Zr atoms in powders of oxide compositions. It was found that the non-uniform distribution of Al and Zr atoms in powders of Al_2O_3 - ZrO_2 composites is observed only in large particles with sizes of 100 μm and more. It was established that the characteristics of dispersion depend on both the composition of precursors and the introduction of alcohols, the temperature regime of thermo hydrolysis. The average particle size of the powders and the range of sizes decrease with increase in concentration, acidification of the precursor, and growth in the temperature of thermo hydrolysis.

Key words:

Aluminum oxide, zirconium dioxide, ceramic composition, spray-thermo hydrolysis, production.

The research was carried out under the project of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation RFMEFI62120X0038 on 27 April 2020 no. 075-15-2020-532 using scientific equipment «Center for Science-Intensive Chemical Technologies and Physicochemical Research» of the Perm National Research Polytechnic University.

REFERENCES

1. Wang Z.G., Ouyang J.H., Ma Y.H., Wang Y.J., Xie L.Y., Liu Z.G., Henniche A., Wang Y.. Grain size dependence, mechanical properties and surface nanoeutectic modification of Al_2O_3 - ZrO_2 ceramic. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, pp. 14297–14304.
2. Ojaimi C.L., Ferreira J.A., Chinelatto A.L., Salem R.E.P., Chinelatto A.S.A., Pallone E.M.J.A. Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 composites by two-step sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2020, vol. 17, pp. 1619–1628.
3. Nevarez-Rascon A., Aguilar-Elguezabal A., Orrantia E., Boccanegra-Bernal M.H. Compressive strength, hardness and fracture toughness of Al_2O_3 whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: Weibull analysis. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2011, vol.29, pp. 333–340.
4. Meng F., Liu C., Zhang F., Tian Z., Huang W.. Densification and mechanical properties of fine-grained Al_2O_3 - ZrO_2 composites consolidated by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 512, pp. 63–67.
5. Affatato S., Torrecillas R., Taddei P., Rocchi M., Fagnano C., Ciapetti G., Toni A. Advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications. I. A long-term in vitro wear study of zirconia-toughened alumina. *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials*, 2006, vol. 78, pp. 76–82.
6. Al-Fatesh A.S., Abu-Dahrieh J.K., Atia H., Armbruster U., Ibrahim A.A., Khan W.U., Abasaed A.E., Fakeeha A.H. Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al_2O_3 - ZrO_2 supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, pp. 21546–21558.
7. Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y. 3D printing of ceramics: a review. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39, pp. 661–687.
8. Liang S., Shen L., Zhou C., Chen H., Li J. Scalable preparation of hollow ZrO_2 microspheres through a liquid-liquid phase reunion assisted sol-gel method. *Ceramics International*, 2020, vol. 46, pp. 14188–14194.
9. Yang W., Li C., Tian S., Liu L., Liao Q. Influence of synthesis variables of a sol-gel process on the properties of mesoporous alumina and their fluoride adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 242, 122499. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058419313112> (accessed 17 July 2020).

10. Yamamura K., Kobayashi Y., Yasuda Y., Morita T. Low temperature synthesis of α -alumina through a hydrothermal process combined with a seeding technique. *Materials Research Innovations*, 2019, vol. 23, pp. 166–171.
11. Yang C., Wen J., Chen X., Da X., Qiu M., Verweij H., Fan Y. Modified hydrothermal treatment route for high-yield preparation of nanosized ZrO_2 . *Ceramics International*, 2020, vol. 46, pp. 19807–19814.
12. Chen P., Liu Q., Li X., Feng Y., Chen X., Liu X., Wu L., Li J. Influence of terminal pH value on co-precipitated nanopowders for yttria-stabilized ZrO_2 transparent ceramics. *Optical Materials*, 2019, vol. 98, 109475. Available at: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346719306950?casa_token=zOPD-CAMRm4AAAAA:LLOGRBV9c7qZeOt0wMLDi5mf6nP2tGXciwLxNqJOGfYrvvZ8cnY2rsQqFgw0nKDjERwwLnBCplE (accessed 21 July 2020).
13. Jbara A.S., Othaman Z., Ati A.A., Saeed M.A. Characterization of γ - Al_2O_3 nanopowders synthesized by Co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, vol. 188, pp. 24–29.
14. Mueller R., Jossen R., Pratsinis S.E., Watson M., Akhtar M.K. Zirconia Nanoparticles Made in Spray Flames at High Production Rates. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, vol. 87, pp. 197–202.
15. Wu Z., Liu W., Wu H., Huang R., He R., Jiang Q., Chen Y., Ji X., Tian Z., Wu S. Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of Al_2O_3 - ZrO_2 . *Materials chemistry and physics*, 2018, vol. 207, pp. 1–10.
16. Park S.J., Choi D. Synthesis of porous Al_2O_3/ZrO_2 nanocomposites by chemical vapour deposition. *Advances in Applied Ceramics*, 2017, vol. 116, pp. 236–241.
17. Hwang K.H., Zhao J., Kim J.H., Lee J.K. Dispersion of Nano Size ZrO_2 in Al_2O_3/ZrO_2 Ceramics by Hydrolysis. *Procedia Manufacturing*, 2015, vol. 2, pp. 364–367.
18. Yu W., Zheng Y., Yu Y., Su X. Microstructural evolution of supra-nanostructure Al_2O_3/ZrO_2 eutectic powders by combustion synthesis-spray cooling. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, vol. 102, pp. 7689–7698.
19. Şahin A., Alp E., Eserci D., Cabbar H.C. Effective diffusion constant and adsorption constant of synthesized alumina, zirconia, and alumina–zirconia composite material. *Chemical Engineering Communications*, 2017, vol. 204, pp. 1129–1142.
20. Levin I., Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, vol. 81, pp. 1995–2012.
21. Poylov V.Z., Kazantsev A.L. Poluchenie poroshkov smeshannykh oksidov metallov metodom termogidroliza [Production of mixed metal oxide powders by thermohydrolysis]. *Aktualnye problemy poroshkovogo materialovedeniya* [Actual problems of powder materials science]. Perm. Perm National Research Polytechnic University, 2018. pp. 332–336.
22. Kamaeva I.G., Melnik L.A., Serebrennikov V.V. Sistemy $ZrOCl_2$ - HCl - H_2O i $HfOCl_2$ - HCl - H_2O pri 25 °C [$ZrOCl_2$ - HCl - H_2O and $HfOCl_2$ - HCl - H_2O systems at 25 °C]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 1968, vol. 13, no. 7, pp. 1974–1980.

Received: 10 June 2020.

Information about the authors

Vladimir Z. Poylov, Dr. Sc., professor, Perm National Research Polytechnic University.

Aleksandr L. Kazantsev, engineer, Perm National Research Polytechnic University.

Mariya V. Cherepanova, Cand. Sc., associate professor, Perm National Research Polytechnic University.