

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.015.4:544.778.4:544.653.22:546.83

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ОКСИДНЫХ
СИСТЕМ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$

© 2020 г. А. Ф. Дресвянников¹, Е. В. Петрова¹, А. И. Хайруллина¹, *

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. Карла Маркса, 68, Республика Татарстан, Казань, 420015 Россия

*e-mail: alina17xaj@mail.ru

Поступила в редакцию 30.07.2018 г.

После доработки 24.07.2019 г.

Принята к публикации 06.08.2019 г.

Предложен способ получения оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$ на основе использования электрогенерированных реагентов, исследованы их физико-химические свойства. Показано, что применение коаксиального электрохимического реактора позволяет реализовать гидродинамический режим, обеспечивающий гомогенизацию продуктов реакций и формирование наноразмерных частиц прекурсоров оксидных систем. Установлено, что изменение состава электролита и плотности анодного тока позволяют регулировать фазовый состав, морфологию и размер частиц прекурсоров. Показано, что в процессе синтеза тройной оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$ формируется шпинель Al_2MgO_4 , рост содержания которой способствует стабилизации тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ вплоть до температуры 1600°C.

Ключевые слова: алюмоциркониевооксидные системы, фазовый состав, морфология, дисперсность, электрохимический синтез, модификация, атомы магния

DOI: 10.31857/S0044185620010064

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время востребованы керамические материалы на основе бинарных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, где диоксид циркония стабилизирован в тетрагональной модификации оксидами металлов, ионный радиус которых близок к ионному радиусу циркония (CaO , MgO , Y_2O_3 , оксиды РЗЭ) [1, 2].

Керамика на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, содержащая фазу $t\text{-ZrO}_2$, характеризуется высокой трещиностойкостью, прочностью, твердостью, вязкостью разрушения, устойчивостью к воздействию агрессивных сред, температурой плавления, биологической совместимостью [3–5], которые обуславливают ее применение в различных областях промышленности (высокотемпературные огнеупоры, режущие и абразивные инструменты, детали двигателей и т.д.) [4]. Комбинация Al_2O_3 с ZrO_2 тормозит низкотемпературную деградацию керамического материала во влажных средах за счет неконтролируемого фазового перехода $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, сопровождающегося увеличением объема.

Фазовый состав, структура, морфология, размер частиц порошков на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, мо-

гут меняться в значительной степени в зависимости от способа получения, количества и вида модифицирующей добавки [6].

Согласно литературным данным [7–9], на кинетику фазовых превращений и рост кристаллитов в процессе термической обработки алюмоциркониевых оксидных порошков большое влияние оказывает не только природа, но и способ получения, а также количество вводимого модификатора, который может влиять на изменение границ температурного интервала тетрагонально-моноклинного фазового перехода ZrO_2 [10]. Возможность методов соосаждения может быть расширена за счет применения дополнительных воздействий, например, электрического поля, на реакционную смесь и осадок.

Однако, число исследований, посвященных исследованию процессов получения наноструктурированных порошков алюмоциркониевой оксидной системы, модифицированной ионами Mg^{2+} , с помощью электролиза водных растворов соответствующих соединений солей циркония и магния и последующей термообработкой продуктов, крайне невелико [11].

Поэтому целью работы является создание способа получения предшественников оксидной си-

стемы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—MgO}$, в условиях воздействия внешнего электрического поля в коаксиальном реакторе-электролизере с растворимым алюминиевым анодом и существенно различающимися площадями электродов, а также оценка его влияния на физико-химические свойства этой системы и фазовые переходы, протекающие в ней при повышенной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактор — электролизер, используемый для получения прекурсоров высокодисперсных оксидов в водных растворах, содержит коаксиально расположенные цилиндрические электроды с существенно отличающимися площадями ($10^2 \leq S_{\text{внешн}}/S_{\text{внутр}} < 10^3$). Конструктивно он аналогичен конденсатору с сильно неоднородным электрическим полем [7]. Центральный электрод (катод) изготовлен из стали X18H10T, анодом являлся алюминиевый цилиндр (алюминий марки А5).

При получении высокодисперсных предшественников оксидных систем в качестве электролита использовали раствор хлорида натрия с концентрацией 0.5 моль/л, с добавлением соответствующего объема растворов MgCl_2 и $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$. Регулирование содержания ZrO_2 и MgO в составе алюмоксидной системы обеспечивали за счет варьирования концентрации вводимого модификатора. Процесс проводили при плотности анодного тока 84 А/м^2 , выбранной исходя из результатов предварительных экспериментов.

После окончания процесса осадок подвергали старению в маточном растворе. Далее его отфильтровывали и промывали бидистиллятом до нейтральной реакции.

Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER, Bruker с использованием $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в международной картотеке PDF-2. Расчет значений областей когерентного рассеяния D(ОКР) рассчитывали с помощью программы EVA.

Рентгенофлуоресцентный анализ на предмет установления элементного состава синтезированных образцов проводили с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра “S1 TITAN”, Bruker.

Для определения гранулометрического состава использовали лазерный анализатор Mastersizer 2000, Malvern.

Исследование морфологии полученных образцов осуществляли методом сканирующей элек-

тронной микроскопии на высокоразрешающем автоэмиссионном электронном микроскопе Auriga CrossBeam, Carl Zeiss.

Определение удельной поверхности методом БЭТ проводили посредством анализатора NOVA 1200.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение индивидуальных и смешанных оксидов в растворах это сложный многостадийный процесс, включающий стадии гидролиза, конденсации и агрегирования частиц. В конечном итоге условия осаждения — это один из основных факторов, определяющих физико-химические свойства оксидных систем [12].

В работах [13–16] показано, что активация алюминия при анодной поляризации обусловлена образованием на поверхности металла промежуточных комплексов с частичным переносом заряда $[\text{AlCl}_\beta]_s^{-\beta+\sigma}$, где σ — заряд иона металла ($\sigma < 3$). Промежуточный комплекс рассматривается как низковалентная частица, которая при взаимодействии с компонентами раствора (водой или ионами гидроксония) окисляется, что объясняет явление отрицательного дифференц-эффекта (ОДЭ). Увеличение ОДЭ (скорости выделения водорода) при анодно-анионной активации обусловлено процессами на границе раздела металл/раствор в порах, а изменение потенциала электрода отражает совокупность электрохимических процессов на электроде, включая миграцию анионов хлора в капиллярно-пористом пространстве оксидно-гидроксидной пленки [13, 17–19].

Кривизна поверхности электрода обуславливает неравномерность электрического поля и его высокую напряженность. Чем выше напряженность поля и величина заряда, тем больше пондеромоторные силы, отрывающие пузырек от поверхности электрода и меньше его размер [20]. Таким образом, дисперсия пузырьков газа и электролита движется вверх, и в силу непрерывности потока в закрытом пространстве образует вихрь. Это позволяет уменьшить толщину диффузионного слоя у поверхности твердых частиц в результате роста скорости жидкости, и суспендировать сформировавшиеся частицы твердого вещества в объеме более равномерно, а также равномерно распределить компоненты реакционной смеси в объеме жидкости за счет возникшей турбулентности.

Поэтому интенсивное выделение водорода на центральном электроде и его разогрев приводят к конвективному переносу продуктов реакций на этом электроде по торообразной траектории по направлению от центра к периферии. Это позволяет в течение короткого времени доставлять про-

Таблица 1. Состав полученных образцов в пересчете на оксиды

№	Состав образцов в пересчете на оксиды, ω, мас. %			n(H ₂ O), моль/г
	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	MgO	
1	100	—	—	0.022
2	95	5	—	0.030
3	92	—	8	0.025
4	88	9	3	0.022
5	88	8	4	0.024
6	88	6	6	0.023

дукты катодной реакции, например, OH-ионы, радикалы и т.п. вплоть до поверхности анода [20].

За счет высокой скорости движения пузырьков газа, а следовательно и жидкости (до нескольких десятых метра в секунду), имеет место быстрое смешивание реагентов. В то же время этот процесс препятствует взаимной адгезии частиц. Специфический гидродинамический режим, реализующийся в коаксиальном бездиафрагменном электролизере позволяет обеспечить перенос генерирующихся на центральном электроде (катоде) OH-ионов от центра к периферии реактора за счет интенсивного выделения водорода на узкоцилиндрическом катоде, что приводит к быстрому смешиванию реагентов и, в тоже время, препятствует агрегированию формирующихся частиц [21].

В результате совокупности протекания процессов анодного растворения алюминия, а также взаимодействие ионов гидроксила с ионами металлов (электрогенерированными и присутствующими в электролит) в объеме реактора протекает формирование первичных частиц высокодисперсных предшественников оксидов (табл. 1) и их дальнейший рост.

Устойчивость суспензий к агломерации характеризуются значениями ξ-потенциала, который зависит от различных свойств дисперсной фазы, в частности, размера частиц, химического и фазового состава, а также природы дисперсионной среды [22].

Избыток OH⁻-ионов, поступающих от катода, постепенно приводит к гидроксированию поверхности частиц сообщая им отрицательный заряд, а одновременное присутствие в составе электролита разновалентных ионов металлов (Al³⁺, Zr⁴⁺ и Mg²⁺), отличающихся коагулирующей способностью, может привести к адсорбции противоионов в сверхэквивалентных количествах. Совокупность этих факторов определяет склонность частиц к изменению знака ξ-потенциала [22, 23].

При получении прекурсора Al₂O₃ в реакторе-электролизере формируется положительно заряженные частицы, характеризующиеся дзета потен-

циалом ξ 25 мВ. В результате гидроксирования поверхности частиц вследствие непрерывного генерирования OH⁻-ионов на катоде с течением времени заряд и его знак может меняться. Введение ионов Zr⁴⁺ (рис. 1) в электролит позволяет повысить величину ξ-потенциала по сравнению с таковой для частиц Al₂O₃, а дополнительное введение ионов Mg²⁺ в систему Al₂O₃–ZrO₂ способствует формированию устойчивых, положительно заряженных частиц.

Определение удельной поверхности и диаметра пор методом тепловой адсорбции азота (метод БЭТ) показывает, что увеличение оксида магния в образцах приводит к снижению величины удельной поверхности с 48 до 30 м²/г; при этом средний диаметр пор увеличивается с 17 до 27 нм.

Исследование полученных образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии выявило, что частицы индивидуального оксида алюминия (рис. 2а) и алюмоциркониевой оксид-

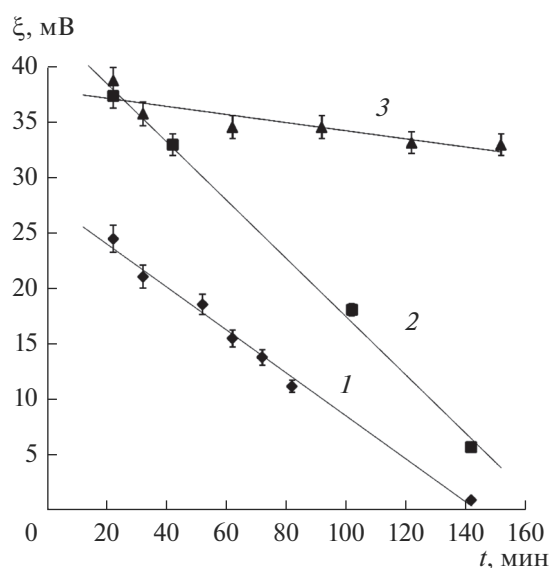


Рис. 1. Изменение ξ-потенциала системы во времени: 1 – Al₂O₃; 2 – Al₂O₃–ZrO₂; 3 – Al₂O₃–ZrO₂–MgO.

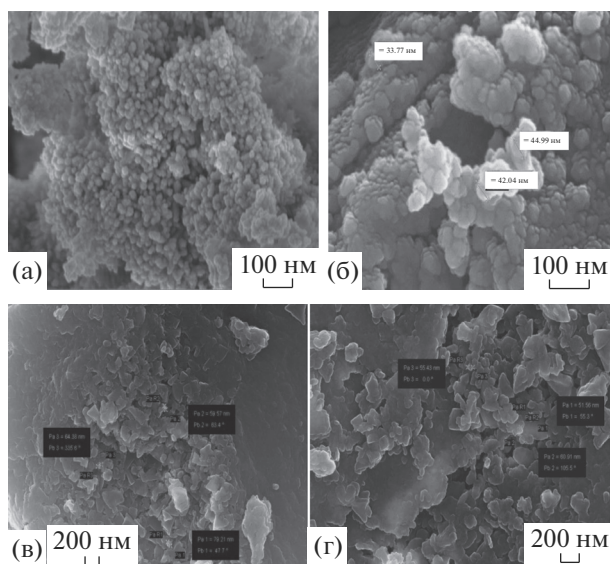


Рис. 2. Микрофотографии исследуемых образцов №: (а) – 1, (б) – 2, (в) – 3, (г) – 4 (табл. 1).

ной системы (рис. 2б) полученные с электрогенерированием реагентов в реакторе с растворимым анодом представлены высокодисперсными частицами, имеющими форму близкую к сферической, размером ~50 нм, а также агрегатами размером до 200 нм [24]. Для систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ (рис. 2в) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$ (рис. 2г) характерна пластинчатая форма частиц с закругленными углами с размерами в пределах 20–80 нм.

Известно, что индивидуальный диоксид циркония неустойчив к фазовому переходу $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ и теряет тетрагональную фазу при нагревании до 900°C [25]. Превращение тетрагональной фазы в моноклинную имеет мартенситный характер и сопровождается значительным объемным эффектом. Моноклинная $m\text{-ZrO}_2$ фаза имеет меньшую плотность, чем тетрагональная, объем материала при фазовом превращении $t \rightarrow m$ увеличивается на 3–5%, что приводит к разрыхлению [25]. Последнее неблагоприятно сказывается на физико-механических свойствах материала.

По результатам исследования гранулометрического состава (рис. 3) можно заключить, что для исследуемых оксидных систем характерно монодисперсное распределение частиц по размерам. Средний размер агрегатов находится в пределах 12–30 мкм.

Для систем, модифицированных ионами Mg^{2+} также характерно монодисперсное распределение частиц по размерам; средний размер агрегатов увеличивается примерно в два раза в зависимости от количества введенного MgO .

Согласно данным рентгенофазового анализа образцы индивидуального оксида алюминия при

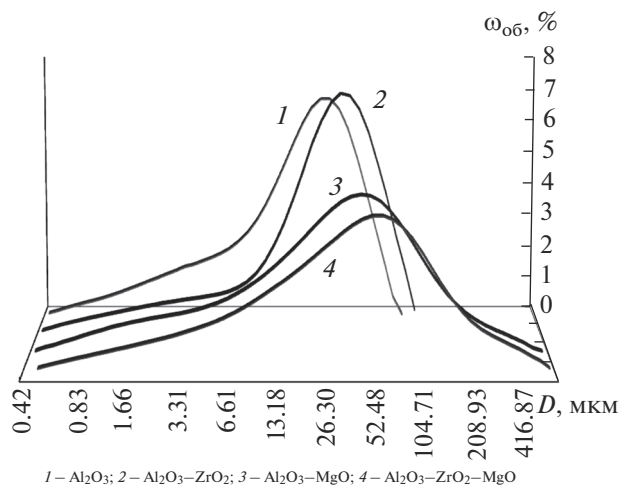
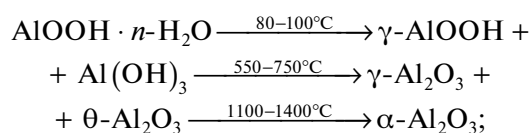


Рис. 3. Распределение частиц по размерам, для образцов, полученных электрохимическим способом и прокаленных при 1100°C.

80°C, представлены фазами бемита и байерита и аморфной составляющей, которые в результате термообработки при 750°C трансформируются в смесь оксидов $\eta + \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Термическая обработка при 750°C приводит также к формированию метастабильных модификаций $t\text{-ZrO}_2$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Прокаливание при 1100°C способствует переходу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, с сохранением тетрагональной фазы диоксида циркония. Дальнейшее повышение температуры прокаливания до 1100°C способствует образованию $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, переходящего в корунд при 1200°C.

В случае системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ фазовые переходы алюмоксидной составляющей можно представить в виде условной схемы



магнийсодержащая компонента проявляется в виде шпинели Al_2MgO_4 лишь после термообработки образца при 1100°C.

Для образцов тройной оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$ фазовые превращения зависят от содержания оксида магния. Так, для образцов № 4–5 вплоть до температуры 1100°C сохраняются метастабильные формы оксида алюминия $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (образец № 4) и $\gamma + \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (образец № 5), на фоне которых наблюдаются рефлексы $t\text{-ZrO}_2$ и шпинели Al_2MgO_4 .

С ростом содержания MgO до 6 мас. % (образец № 6) при 1100°C на дифрактограмме наблюдаются четко выраженные рефлексы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $t\text{-ZrO}_2$ и шпинели Al_2MgO_4 (рис. 4). Дальнейшее повы-

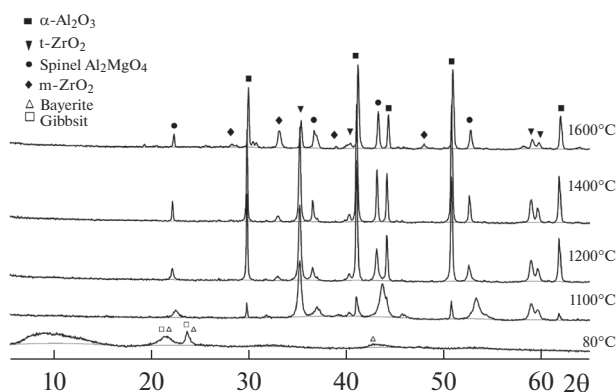
Таблица 2. Результаты исследования рентгенофазового и рентгеноструктурного состава тройной оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$ (обр. № 6) при различных условиях термообработки

Температура термообработки, °С	Содержание фазы, мас. %/ОКР, нм					
	t-ZrO ₂	α-Al ₂ O ₃	θ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	Al ₂ MgO ₄	m-ZrO ₂
1100	38/27	31/63	3/–	4/–	24/25	–
1200	13/58	62/37	–	–	24/40	1/–
1400	10/50	65/51	–	–	24/35	1/–
1600	6/52	65/58	–	–	25/48	4/27

шение температуры способствует появлению и моноклинной кристаллической модификации m-ZrO₂, доля которой увеличивается с ростом температуры (рис. 4). При этом следует отметить, что повышение температуры до 1400°C приводит к сохранению тетрагональной фазы t-ZrO₂, а средний размер кристаллитов увеличивается незначительно.

Рассчитанные значения ОКР приведены в табл. 2 демонстрируют небольшой рост размеров кристаллитов в процессе термического воздействия, который связан преимущественно с фазовыми превращениями.

Таким образом, оксидные системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$, полученные путем соосаждения в объемном пространстве бездиафрагменного коаксиального электролизера с существенно различающимися площадями электродов и последующей термической обработки осадка, состоит из α-Al₂O₃, t-ZrO₂ и Al₂MgO₄, демонстрируя при этом стабильность фазы t-ZrO₂ вплоть до высоких температур 1400–1600°C.

**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$ (обр. № 6) при различных условиях термического воздействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при использовании реактора-электролизера с существенно различающимися площадями электродов и растворимым алюминиевым анодом в результате взаимодействия электрогенерированных реагентов с компонентами электролита, получены предшественники сложных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$.

Исследовано влияние термического воздействия на фазовый состав и размер кристаллитов оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO}$. Установлено, что алюмоциркониевая оксидная система, не содержащая атомов магния, содержит метастабильную тетрагональную фазу t-ZrO₂. Дальнейшее увеличение температуры до 1200°C и выше вызывает появление моноклинной кристаллической модификации m-ZrO₂, доля которой постоянно растет с повышением температуры отжига. Введение магния до 6 мас. % приводит к стабилизации тетрагональной фазы ZrO₂ с размерами частиц до 100 нм вплоть до 1600°C.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета при поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 18-43-160027.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lvarez-Clemares I., Borrell A., Agouram S., Torrecillas R., Fernández A.* // Scripta Materialia. 2013. V. 68. № 8. P. 603–606.
2. *Бардаханов С.П., Ким А.В., Лысенко В.И., Номоев А.В.* // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 3. С. 379–384.
3. *Погребенков В.М., Ушакова Т.В., Андриец С.П., Горбатенко В.В.* // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 4–5. С. 28–34.
4. *Meng F., Liu C., Zhang F., Tian Z., Huang W.* // J. Alloys and Compounds. 2012. V. 512. № 1. P. 63–67.

5. Подзорова Л.И., Шворнева Л.И., Ильичева А.А., Алдьев А.А., Пенькова О.И. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 4. С. 389–394.
6. Габелков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С., Курило Ю.П., Старолат Н.Ф. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 4. С. 462–470.
7. Романова Р.Г., Петрова Е.В. // Журн. физической химии. 2006. Т. 80. № 6. С. 1110–1116.
8. Кульков С.Н., Буякова С.П. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 119–132.
9. Xike Tian, Yanling Zeng, Ting Xiao, Chao Yang, Yanxin Wang, Suxin Zhang // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. V. 143. P. 357–361.
10. Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdehfar S., Zi-Feng Yan. // J. Porous Mater. 2009. № 1. P. 497–505.
11. Kucza W., Oblakowski J., Gajerski R., Labus S., Danielewski M., Malecki A., Morgiel J., Michalski A. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2007. V. 88. № 1. P. 65–69.
12. Bondioli F., Leonelli C., Manfredini T., Ferrari A.M., Caracocche M.C. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 3. P. 633–638.
13. Попов Ю.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 5. С. 435–451.
14. Curioni M., Scenini F. // Electrochimica Acta. 2015. V. 180. P. 712–721.
15. Alwitt R.S. // Oxides and oxide films. 1976. V. 4. P. 169–254.
16. Thiruchitrabalam M., Palkar V.R., Gopinathan V. // Materials Letters. 2004. V. 58. P. 3063–3066.
17. Колотыркин Я.М. // Успехи химии. 1962. Т. 3. С. 322–325.
18. Изотова С.Г. // Журн. прикладной химии. 1985. № 9. С. 2115–2118.
19. Зарцын И.Д., Самарцев В.М., Маршаков И.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 1994. Т. 30. № 1. С. 45–47.
20. Дресвянников, А.Ф., Дресвянников Ф.Н., Ситников С.Ю. Электрохимическая очистка воды. Казань: Изд-во КНИТУ, 2004. 207 с.
21. Батаронов И.Л. // Международный научный журн. Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 1. С. 118–126.
22. Huang S., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J. // Materials Science and Engineering. 2010. V. 527. № 3. P. 584–589.
23. Stepova N., Kushka O. // Chemistry and chemical technology. 2011. V. 5. № 2. P. 155–160.
24. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Даряженари М.А., Хайруллина А.И. // Журн. физической химии. 2016. V. 90. № 5. С. 762–767.
25. Chen F., Hong Q., Guo-Qin Xu, Andy Hor T.S., Shen S. // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. V. 88. № 9. P. 2649–2651.