

УДК 62-405.8:546.824-31

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ ГЕЛЕВЫМ ЛИТЬЕМ СУБМИКРОННОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА

Мишинов Б. П., Порозова С. Е.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, keramik@pm.pstu.ac.ru

В работе представлены результаты исследования условий формирования пористых структур на основе диоксида титана с поливиниловым спиртом (ПВС) в качестве гелеобразующего агента. Субмикронный порошок TiO_2 прокаливали, смешивали с 7 %-ным водным раствором ПВС в массовом соотношении 1:1 и получали образцы по разработанной ранее схеме изготовления пористых материалов методом гелевого литья с применением в качестве гелеобразователя агар-агара. Показано, что определяющими в получении образцов гелевым литьем являются процессы образования и обезвоживания биконтинуальной структуры. Приведены результаты исследования фазового состава и структуры образцов. Установлено, что использование пористой кордиеритовой подложки при удалении воды вакуумированием улучшает поровую структуру образца.

Ключевые слова: гелевое литье, гелеобразующий агент, диоксид титана, поливиниловый спирт.

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR OBTAINING POROUS CERAMIC GEL CASTING SUBMICRON POWDER OF TITANIUM DIOXIDE

Mischinov B. P., Porozova S. E.

Perm national research polytechnic university, Russia, Perm, 614990, Komsomolsky Av. 29, keramik@pm.pstu.ac.ru

This paper presents the results of the study of titania-based porous structures forming conditions with polyvinyl alcohol as gelling agent. Submicron powder of TiO_2 was burnt, mixed with 7 % water-based solution of PVA in mass ratio of 1:1 and samples were made using earlier developed porous materials creating using gel casting method scheme with the use of agar-agar as gelling agent. It is shown, that bicontinuous structure creating and dehydration processes are determinant in making of samples using gel casting. The results of phase compound and structure of samples study are shown. It was found out, that the use of porous cordierite substrate with dehydration using vacuum treatment enhances porous structure of the sample.

Keywords: gel casting, gelling agent, titania, polyvinyl alcohol.

Керамические материалы находят все более широкое применение в современных конструкционных решениях. В связи с этим актуальны исследования новых путей формирования их структуры и свойств, в том числе получение изделий из нанопорошков. Одним из перспективных методов изготовления таких изделий является гелевое литье – процесс получения керамики через стадию образования биконтинуальной структуры (геля) [5]. Данный процесс включает получение дисперсной системы из керамического порошка в растворе полимера и литье этой суспензии в формы. Вследствие гелеобразования керамические частицы захватываются в жесткую и однородную полимерную сеть. После образования геля полуфабрикаты могут быть извлечены из формы, а затем высушены в контролируемых условиях с дальнейшим спеканием.

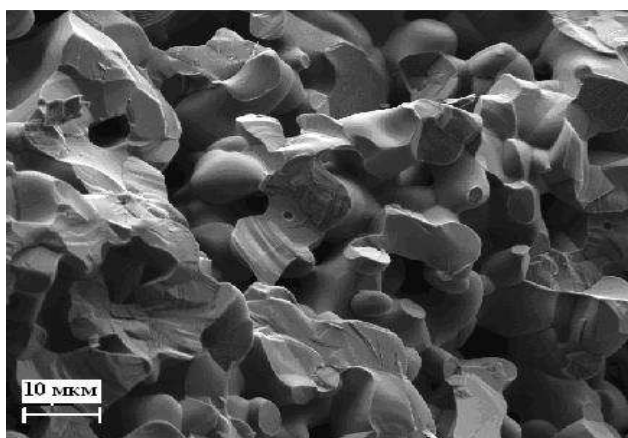
Несмотря на то, что образование геля возможно напрямую из лиофобного золя, обычно применяют гелеобразующие агенты, в качестве которых могут быть использованы различные мономеры, образующие полимерные каркасы, или растворы полимеров [4]. С

экологической точки зрения более перспективно использование водорастворимых полимеров как природного, так и искусственного происхождения. Так, в работе [8] использовали альгинат натрия, растворяющийся в холодной воде и обеспечивающий при добавлении фосфата кальция необратимое застуднение системы, в состав которой входит 50 (объемн.) % порошка глинозема. В работе [6] исследователи заключили, что использование в качестве гелеобразующей добавки производных агара является наиболее многообещающим в керамическом производстве.

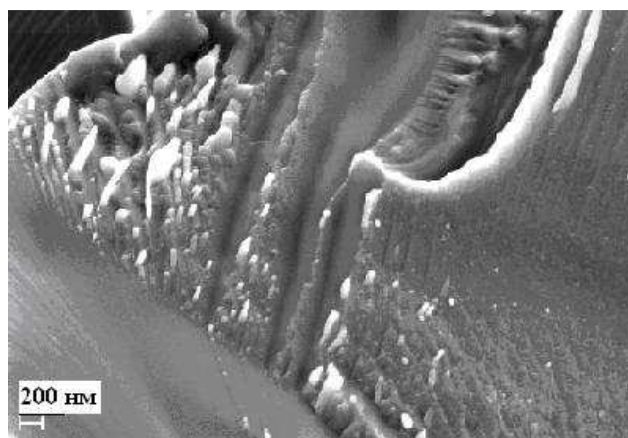
Проведенные ранее в Научном центре порошкового материаловедения (НЦ ПМ) Пермского национального исследовательского политехнического университета исследования подтвердили перспективность использования природного полисахарида агар-агара в качестве гелеобразующего агента при получении пористых материалов на основе диоксидов циркония [7] и титана [9].

В работе [2] исследовано формирование структуры материала в процессе гелевого литья нанопорошка диоксида титана с применением в качестве гелеобразующего компонента агар-агара. В результате получен пористый диоксид титана (кажущаяся плотность $1,42 \text{ г/см}^3$, общая пористость 65 %). Микроструктура материала исследована на изломе с помощью сканирующего электронного микроскопа *ULTRA 55 (Carl Zeiss, Германия)*. На рис. 1 приведены полученные СЭМ-изображения. Пористый материал представляет собой трехмерный сетчатый каркас с толщиной образующих элементов 5–10 мкм. Поверхность излома материала отличается ярко выраженной слоистой структурой. Слои, в свою очередь, состоят из столбчатых элементов, диаметр которых соответствует размеру частиц исходного порошка, т.е. пористый материал оказывается результатом осуществления сложного процесса иерархического структурирования в условиях относительно свободного перемещения наночастиц.

При получении объемных керамических материалов и тонких пленок часто используется другое гелеобразующее вещество – поливиниловый спирт [3], являющийся синтетическим продуктом. Цель представленной работы – исследовать условия формирования пористых структур на основе диоксида титана с поливиниловым спиртом в качестве гелеобразующего агента.



× 1000



× 21000

Рис. 1. СЭМ-изображения изломов пористого диоксида титана при различных увеличениях

Материалы и методы исследования

В эксперименте использовали промышленный порошок диоксида титана марки «осч». Порошок представляет собой полидисперсную смесь частиц субмикронных размеров и использован в качестве более дешевой замены нанопорошка, синтезируемого в лабораторных условиях. Порошок предварительно прокачивали при температуре 900 °С для получения рутила. Однако в результате, по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света, получена смесь рутила и анатаза, что является дополнительным подтверждением содержания значительного количества очень мелких фракций в составе порошка. Переход анатаза в рутил в микронных порошках фиксируется при 810–840 °С.

Образцы получали в соответствии с разработанной ранее технологической схемой (рис.2) [1]. Порошок активировали в 1 %-ном растворе поливинилового спирта (ПВС). В качестве гелеобразователя использовали 7 %-ный водный раствор ПВС. Соотношение порошка и жидкости во всех образцах было 1:1.

Использовали 3 варианта гелевого литья. В первом случае (контроль) шликер просто заливали в неактивную форму и высушивали на воздухе. Во втором и третьем экспериментах применяли лабораторную установку [1] с возможностью удаления излишков влаги вакуумированием с помощью водоструйного насоса. При этом во втором случае использовали, как описано в [1], фильтр из кордиеритовой керамики с бимодальным распределением пор. В третьем эксперименте фильтр не использовался. Высушенные заготовки спекали при 1350 °С в течение 1 ч.

Микрошлифы образцов изучали на оптическом микроскопе Axiovert 200M. Для подготовки микрошлифов образцы заливали эпоксидной смолой с вакуумированием.

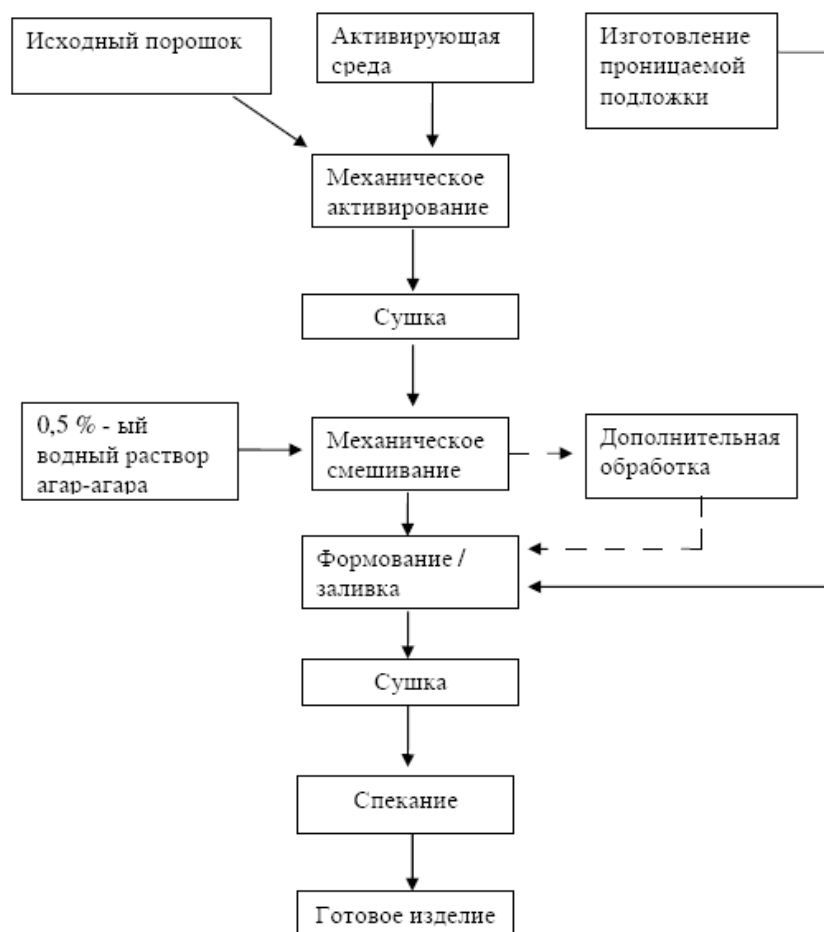


Рис. 2. Схема получения методом гелевого литья пористых керамических образцов из наноразмерных порошков [1]

Фазовый состав образцов определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «SENTERRA» (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм.

Результаты исследования и их обсуждение

Все образцы в процессе сушки и спекания продемонстрировали значительную усадку и деформацию. Дефекты в основном образовались на этапе усадки, т.е. были связаны с потерей воды. Образцы сушили в оснастке, что привело к образованию трещин, связанных с прилипанием к стенкам формы (рис. 3). Наихудший вариант – контрольный образец. Наилучший – образец, сформованный с использованием слабого вакуумирования и кордиеритовой подложки в качестве фильтра. Вакуумирование без применения керамического фильтра привело к получению среднего результата. Таким образом, вне зависимости от того, какой гелеобразователь использовали при получении керамических заготовок, основные стадии процесса, предложенные ранее [1], остались неизменными. Определяющими в получении образцов гелевым литьем являются процессы образования и

обезвоживания биконтинуальной структуры. От природы гелеобразователя зависит в основном вязкость суспензии.

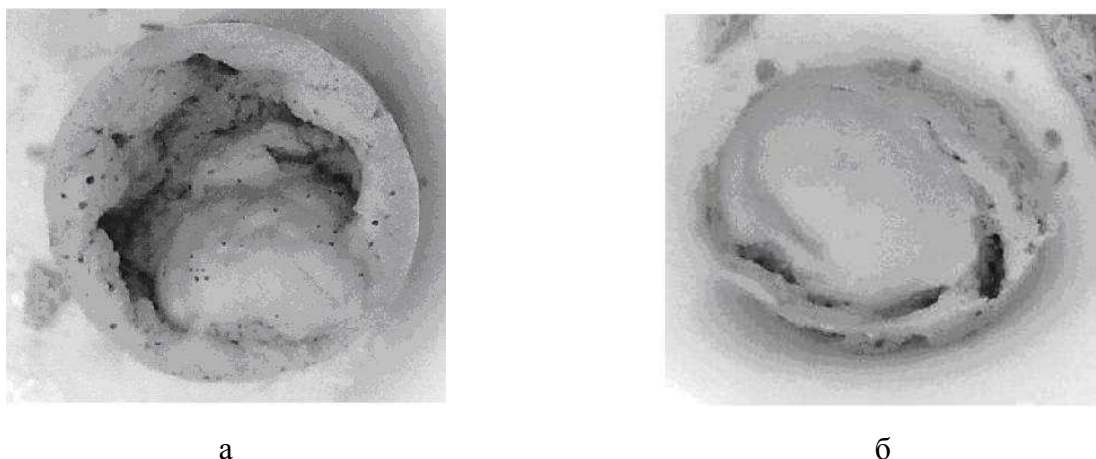


Рис. 3. Образцы, полученные при различных вариантах осуществления процесса гелевого литья: а – заливка в неактивную форму, сушка в форме; б – заливка в неактивную форму, вакуумирование с применением керамической подложки, сушка в форме

Фазовый состав полученных образцов по данным КР-спектроскопии одинаков. После спекания в образцах присутствует только рутил (рис. 3).

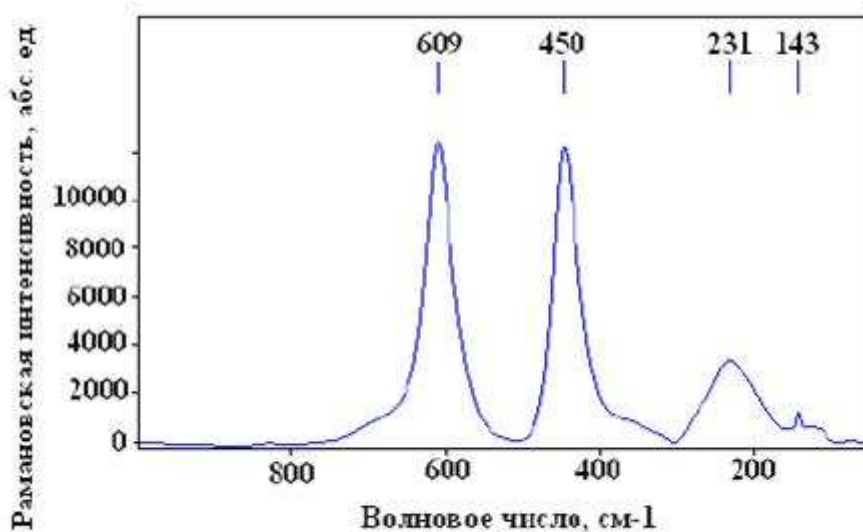
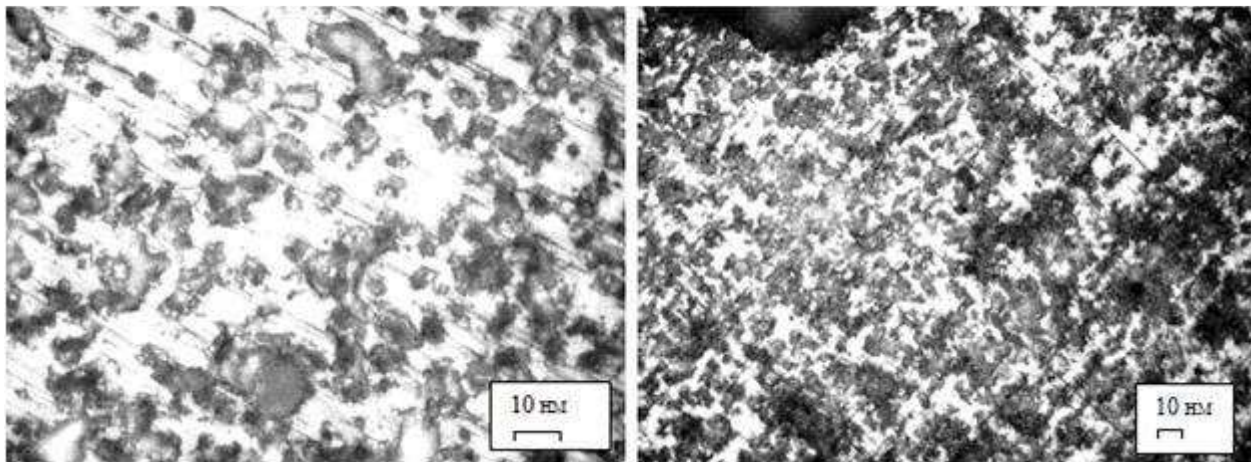


Рис. 4. КР-спектр образца после спекания

Структуру образцов изучали с помощью оптического микроскопа. Снимки микрошлифов представлены на рис. 5. Во всех случаях получены пористые образцы. В процессе сушки геля на воздухе произошло существенное огрубление структуры с неконтролируемым образованием крупных пор. На рис. 5б представлен снимок микрошлифа образца, прошедшего при заливке стадию вакуумирования с применением пористой кордиеритовой подложки. Структура не только очевидно более мелкая, но и может быть

отмечена ориентация пор, т.е. процесс частичного удаления жидкости вакуумированием препятствует огрублению структуры в процессе сушки и позволяет получить более мелкие поры у проницаемого керамического материала.



а

б

Рис. 5. Структура спеченных образцов, полученных при различных вариантах осуществления процесса гелевого литья: а – заливка в неактивную форму, сушка в форме; б – заливка в неактивную форму, вакуумирование с применением керамической подложки, сушка в форме

Выводы

В эксперименте проверена возможность замены агар-агара на поливиниловый спирт в качестве гелеобразователя. Установлено, что

1. Вне зависимости от того, какой гелеобразователь использовали при получении керамических заготовок основные стадии процесса, предложенные ранее [1], остались неизменными. Определяющими в получении образцов гелевым литьем являются процессы образования и обезвоживания биконтинуальной структуры.
2. Структура образцов, полученных с применением вакуумирования, более мелкая, особенно при использовании кордиеритового фильтра-подложки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки в рамках научно-исследовательского проекта № 1769 базовой части государственного задания Пермского национального исследовательского политехнического университета в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг.

Список литературы

1. Зиганьшин И.Р. Пористые материалы на основе диоксида циркония, допированного оксидами иттрия и церия: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Пермь, 2012. – 18 с.

2. Мицинов Б.П., Порозова С.Е. Формирование структуры материала в процессе гелевого литья нанопорошка диоксида титана // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2014. – № 3. – С. 37-42.
3. Burak Yahya Kadem. Ultrasonic Study of Organic-Inorganic Film Composites Prepared by Casting Method // European Journal of Scientific Research. Vol.72. №.3 (2012), pp. 414-422.
4. Manjiang Dong, Xiaojian Mao, Zhaoquan Zhang, Qian Liu. Gel casting of SiC using epoxy resin as gel former // Ceramics International. 35 (2009). 1363–1366.
5. Millán A.J., Santacruz I., Sánchtz-Herencia A.J., Nieto M.I., Moreno R. Gel-Extrusion: A New Continuous Forming Technique // Advanced engineering materials. 2002. 4. № 1. P. 913-915.
6. Potoczek Marek, Zima Aneta, Paszkiewicz Zofia, Slosarczyk Anna. Manufacturing of highly porous calcium phosphate bioceramics via gel-casting using agarose // Ceramics International 35 (2009) 2249–2254.
7. Porozova S.Ye., Kulmetyeva V.B., Ziganshin I.R. Molding of zirconia-based heat-resistant materials with nanoporosity and microporosity // Nanomaterials Yearbook-2009. From nanostructures, nanomaterials and nanotechnologies to nanoindustry. – N.Y.: Nova Science Publishers, 2009, pp. 145-152.
8. Yu Jiaa, Yoshinori Kannoa, Zhi-peng Xieb. New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate / // Journal of the European Ceramic Society 22 (2002), 1911–1916.
9. Ziganshin I.R., Porozova S.E., Stolina A.E., Torsunov M.F. Titania Powder Activation and Rutile Ceramics Structure Formation // Science of Sintering. 41 (2009). P. 27-33.

Рецензенты:

Сиротенко Л.Д., д.т.н., профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь;

Оглезнева С.А., д.т.н., профессор кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь.