

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ $\text{TiO}_2$ НА СТРУКТУРУ ЦИРКОНИЕВЫХ ОБРАЗЦОВ, СОЗДАНЫХ МЕТОДОМ ГЕЛЕВОГО ЛИТЬЯ

*Мишинов Б.П., Порозова С.Е.*

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
г.Пермь*

**Ключевые слова:** гелевое литьё, диоксид циркония, диоксид титана, микроструктура, пористость, поверхность

**Аннотация.** Методом сканирующей электронной микроскопии проанализировано влияние добавок диоксида титана в порошок диоксида циркония на поверхность спеченных материалов. Гелевое литьё использовалось как основной способ создания керамики. Циркониевый порошок с добавкой диоксида титана (10% масс) смешивали с поливиниловым спиртом, использованным в качестве гелеобразователя, для создания суспензии. Изучено влияние  $\text{TiO}_2$  на структуру циркониевого образца. Структура образца с  $\text{ZrO}_2$  такая же, как и структура образцов из чистого диоксида циркония, полученных в предыдущих работах. Установлено, что диоксид титана, введенный в виде готового порошка, склонен к образованию собственных структур, отдельных от агломератов диоксида циркония, что приводит к простому сочетанию двух материалов.

## THE EFFECT OF $\text{TiO}_2$ ADDITIVE ON THE STRUCTURE OF ZIRCONIA-BASED SAMPLES CREATED WITH GELCASTING

*Mishchinov B.P., Porozova S.E.*

*Perm National Research Polytechnic University, Perm*

**Keywords:** gelcasting, zirconia, titania, microstructure, porosity, surface

**Abstract.** Scanning electron microscopy was used to analyze effect of titania additives to zirconia powder on the surface of sintered materials. Gel-casting was used as the main process of ceramics creating. Zirconia powder with 10% wt. titania additive was used together with PVA as a gelation agent to produce suspension. The effect of  $\text{TiO}_2$  on the structure of  $\text{ZrO}_2$ -based sample was studied. The structure of  $\text{ZrO}_2$ -based sample is the same as of the pure zirconia samples synthesized in previous works.  $\text{TiO}_2$  added as powder was found to be prone to form its own structures, separate from  $\text{ZrO}_2$  agglomerates, which results in a simple mixture of two materials.

Керамика уже давно стала не только необходимым в повседневной жизни материалом, но и областью для многочисленных экспериментов. Инновационные разработки позволяют применять керамические изделия в новых областях аддитивных технологий, таких, как 3д-печать [1]. Одновременно с этим, современные материалы требуют особенного подхода не только при их создании, но и на стадии проектирования. Это приводит к острой необходимости в новых методах создания материалов, обладающих широкими возможностями в манипулировании составом исходных компонентов и лёгкостью работы с ними.

В этом случае перспективен такой давно и широко известный способ изготовления керамических изделий как шликерное литье, позволяющий получать при использовании различных его вариантов от компактных до высокопористых изделий с пористостью свыше 85 % [2]. Одним из таких

вариантов является гелевое литьё [3] – способ создания керамических изделий путём смешивания порошка основного материала с гелеобразователем – структурообразующим полимером, который упорядочивает частицы материала. Данный метод позволяет получить изделия с высокой равномерностью структуры. Поскольку осуществление процесса 3д-печати позволяет применять как порошки определенных размеров, так и суспензии порошков, формирование 3д-структур на основе суспензий для гелевого литья с последующим спеканием керамической матрицы представляет существенный интерес. При этом появляется и возможность преодолеть такой недостаток гелевого литья как достаточно высокая пористость образцов (30-40 %), что зачастую приводит к относительно невысокой прочности [4].

В Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (НЦ ПМ ПНИПУ) гелевым литьем получены материалы с бимодальной пористостью на основе ультрадисперсных порошков диоксидов циркония и титана. Проведенные исследования показали перспективность таких материалов в качестве катализаторов и их носителей [5]. В статье [6] показано, что большей эффективностью и более высоким содержанием каталитически активных центров Льюиса обладают смеси диоксидов циркония и титана.

Целью данной работы является исследование влияния добавки  $TiO_2$  в количестве 10 % (масс.) на структуру образцов  $ZrO_2$ .

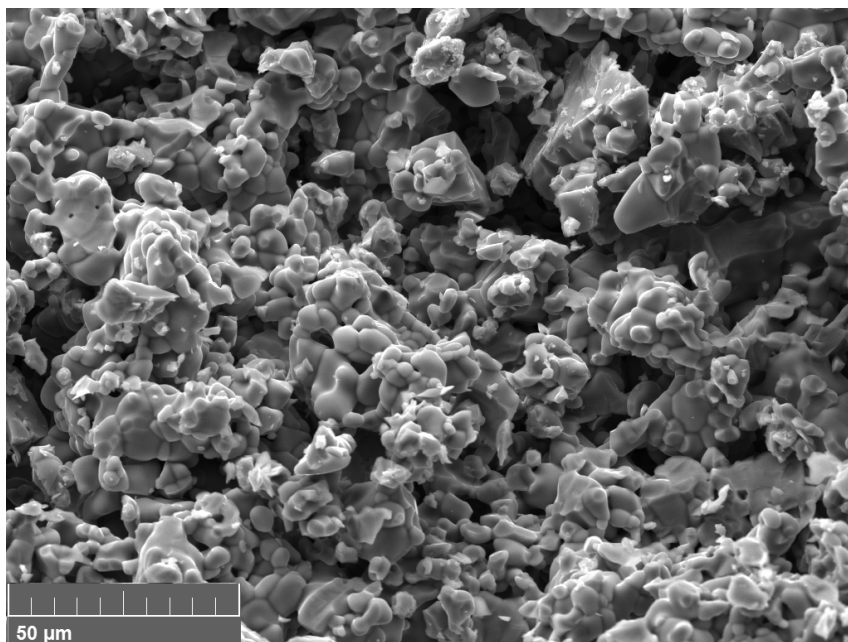
Порошки для исследования получали в лабораторных условиях по авторской методике осаждением из водно-спиртового раствора соответствующих солей с полимерными добавками [4, 5]. В качестве гелеобразователя использовали водный раствор поливинилового спирта в концентрации 6 % (масс.). После сухого смешивания порошков и добавления гелеобразователя суспензию заливали в стандартные полимерные формы, напечатанные на 3д-принтере, высушивали в течение недели, после чего спекали при температуре 1400 °С на воздухе. Изломы полученного материала изучали на сканирующем электронном микроскопе *VEGA3 TESCAN* (*TESCAN*, Чехия), совмещенном с энергодисперсионным спектрометром для элементного анализа. Полученные результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 1. Измерения, произведенные с помощью энергодисперсионного спектрометра объединены в две существенно различные серии, приведены усредненные значения.

Табл. 1. Элементный анализ изломов образцов

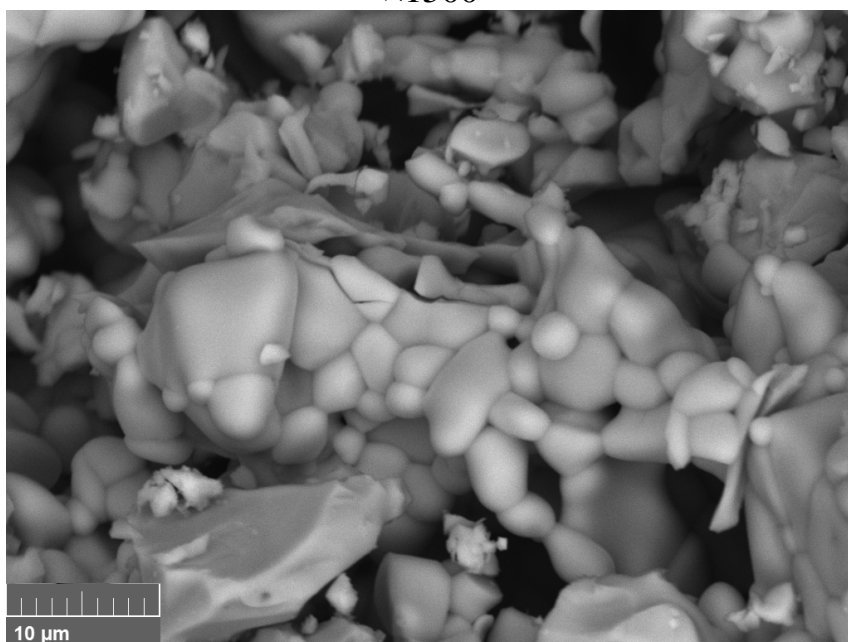
Номер серии	O	Ti	Zr	Hf	Сумма
1	42.63	51.36	6.02	–	100.00
2	32.31		62.96	4.73	100.00

Структура образцов не отличается от полученных ранее структур образцов из чистых порошков диоксидов титана и циркония [4, 7]. В данном случае цель получить именно бимодальную пористость не ставили, поэтому и размер пор более разнообразен. Как показано в таблице, диоксид титана образовал отдельные, хорошо фиксируемые скопления, слоистая структура которых напоминает аналогичную структуру образцов из субмикронного порошка

диоксида титана [4]. Таким образом, в одном образце просто сочетаются два материала. Образование нового типа поверхности не произошло. Введение соединения титана необходимо производить на стадии синтеза нанопорошка. Только в этом случае можно получить качественно новую поверхность пористого материала.



×1500



×5000

Рис. 1. СЭМ-изображения излома спеченных образцов

#### Список литературы

1. 3D printing of hydroxyapatite scaffolds with good mechanical and biocompatible properties by digital light processing / Y. Zeng, Y. Yan, H. Yan et al. // *Journal of Materials Science*. 2018. 53(9). P. 6291-6301. DOI: 10.1007/s10853-018-1992-2
2. Анциферов В.Н., Порозова С.Е. Высокопористые ячеистые материалы на основе алюмосиликатов: [Гл.2] // *Проблемы порошкового материаловедения. Часть II. Высокопористые проницаемые материалы* / Науч. ред. В.Н. Анциферов; УрО РАН. Екатеринбург, 2002. С.57-167, 242-255.

3. Rapid prototyping and manufacturing by gelcasting of metallic and ceramic slurries / Jürgen Stampfl, Hao-Chih Liu, Seo Woo Nam et al. // *Materials Science and Engineering*. A334. (2002) P. 187–192.
4. Мицинов Б.П., Порозова С.Е. Оптимизация условий получения пористой керамики гелевым литьем субмикронного порошка диоксида титана // *Современные проблемы науки и образования*. 2015. № 2 (часть 2).
5. Влияние наличия и структуры носителя – диоксида циркония на свойства никелевых катализаторов окислительной конверсии метана / В.Н. Анциферов, С.Е. Порозова, А.Г. Дедов и др. // *Перспективные материалы*. 2013. №11. С. 65-70.
6. Synthesis of mixed  $ZrO_2$ – $TiO_2$  oxides by sol–gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of  $NO_x$  / R. Pérez-Hernández, D. Mendoza-Anaya, M.E. Fernández, A. Gómez-cortés // *Journal of Molecular Catalysis A-chemical*. 281 (2008). P. 200–206. DOI:10.1016/J.MOLCAT.2007.11.008.
7. Gurov A. A., Porozova S. E., Smetkin A. A. Formation of the Material Structure from the Nano-Sized  $TiO_2$  Powder During Sintering Process // *Applied Mathematical Models and Experimental Approaches in Chemical Science* / Ed.: V. I. Kodolov, M. A. Korepanov; Apple Academic Press Inc., CRC Press, Taylor & Francis Group. Oakville: Apple Academic Press Inc., 2016. P. 87-94. (Innovations in Chemical Physics and Mesoscopy; vol. 3).

#### Сведения об авторах:

*Порозова Светлана Евгеньевна* – д.т.н., доцент, профессор кафедры «Механика композиционных материалов и конструкций», ПНИПУ, Пермь;

*Мицинов Борис Павлович* – аспирант, ПНИПУ, Пермь.