

УДК 546.05 + 549.514.81 + 549.52

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА В ДВУХСТУПЕНЧАТОМ МИКРОРЕАКТОРЕ

© 2024 г. В. Л. Уголков^а, Ю. С. Кудряшова^а, А. В. Осипов^а,
Л. П. Мезенцева^{а, *}, И. В. Макушева^{а, b}, Р. Ш. Абиев^{а, b}

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

^bСанкт-Петербургский технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

*e-mail: la_mez@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023.

После доработки 12.07.2024

Принята в печать 01.08.2024

Золь-гель синтез порошков-прекурсоров циркона, оксида циркония и композита на их основе выполнен двумя способами — обратным осаждением, а также микрореакторным методом в двухступенчатом аппарате с интенсивно закрученными потоками реагентов. Проведено сравнение результатов синтеза на всех этапах — порошков-прекурсоров $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, после обжига при 850°C, а также после спекания порошков в интервале температур 1000–1300°C. Изучено термическое поведение исходных наноразмерных композиций методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии и дилатометрии. Оценены температурные коэффициенты линейного расширения керамических образцов. Приведены значения микротвердости для полученных керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ с разной предысторией.

Ключевые слова: золь-гель синтез, микрореактор, закрученные потоки, удельная поверхность порошков, спекание, керамические композиты $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, дилатометрия, микротвердость по Виккерсу

DOI: 10.31857/S0040357124050035 EDN: WDNC PG

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблем, связанных с развитием экологически чистой энергетики, в настоящее время является приоритетным.

Композиты на основе ортосиликата циркония (циркон, ZrSiO_4) перспективны в качестве минералоподобных матриц и могут быть использованы в качестве матричных материалов для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива, содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов, благодаря их радиационной стойкости, высокой изоморфной емкости и химической устойчивости [1–8].

В современной литературе приводятся данные о том, что способ синтеза может влиять на морфологию, дисперсность и свойства полученных порошков-прекурсоров [9], и, соответственно, на свойства продуктов спекания.

В данном исследовании использованы два метода синтеза порошков-прекурсоров

$(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (мол. д. $x = 0.0, 0.5$ и 1.0), золь-гель с обратным осаждением [10] и микрореакторный [9] — синтез в непрерывном потоке растворов компонентов, а также изучено их влияние на физико-химические характеристики как порошков-прекурсоров, так и керамики $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ на их основе.

Целью данного исследования является экспериментальное исследование возможности получения циркона и композиции $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ в двухступенчатом микрореакторе с интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА-2) и сравнительный анализ характеристик полученного продукта с продуктами, синтезированными обратным осаждением.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В работах [9, 11, 12] продемонстрировано существенное влияние качества смешения в процессе соосаждения из растворов в микрореакторах различных типов на состав, структуру, морфологию и размеры синтезированных ча-

стиц, и их функциональные характеристики (на примерах синтеза $Y_3Al_5O_{12}$, CaF_2 , SrF_2 , $t-ZrO_2$, $BiFeO_3$).

Микрофлюидные устройства, созданные для синтеза веществ и частиц с использованием малых потоков жидкости в каналах микро- и нанометрового размера, широко применяются для аналитических целей, в том числе для проведения полимеразных цепных реакций (ПЦР), а также в качестве микрореакторов, в том числе двухфазных [13]. Для повышения эффективности пассивного перемешивания в микрофлюидных системах авторы использовали канал ввода пробы переменной геометрии, в частности, с изгибами, либо с переменным поперечным сечением.

Идея контролируемого синтеза частиц в процессах соосаждения — с фокусом на механизм роста частиц $LaPO_4$, на процессы нуклеации, роста и агломерации частиц $BaSO_4$ при турбулентном перемешивании, а также вопросы масштабирования — оказались в центре внимания работ [14–16]. В качестве модельной реакции часто используется не осложненный побочными реакциями процесс получения сульфата бария [17, 18] или карбоната кальция [19].

Полученные в указанных работах результаты позволяют рассчитывать на широкие возможности управления процессами нуклеации и роста частиц в микрореакторах посредством изменения pH раствора осадителя, концентраций реагентов, качества микросмешения, времени пребывания в каждой из зон реактора — в зоне нуклеации, в зоне роста.

В работе [20] исследована кинетика нуклеации и роста серебряных нанонитей; для описания процесса использованы модель окислительно-восстановительной кристаллизации (Redox-Crystallization model), а также подход Джонсона–Меля–Аврами–Колмогорова [21].

Как показано в работе [22] и обзоре [23], качество микросмешения (т.е. гомогенизация на уровне, близком к молекулярному или ионному) играет ключевую роль в быстропротекающих реакциях, в том числе при соосаждении.

Корректно спроектированные микрореакторы для синтеза наноразмерных частиц характеризуются следующими особенностями: 1) концентрация значительной удельной кинетической энергии потока в микрообъеме (порядка 1 мл или менее); 2) прохождение всего объема растворов реагентов через указанный микрообъем, что исключает наличие застойных зон; 3) короткое время пребывания в микрообъеме, что приводит к контролируемому росту частиц

и практически исключает их агломерацию в самом микрореакторе.

В работе [24] приведены результаты сравнения восьми типов микрореакторов. Показано, что диаметр микроканала в интервале от 50 мкм до 1 мм практически не влияет на время микросмешения τ , тогда как удельная скорость диссипации энергии ϵ оказывает решающее влияние; зависимость имеет вид $\tau = A\epsilon^{-0.45}$, где A — константа. Интересно отметить тот факт, что удельная скорость диссипации энергии не является полной характеристикой реактора, поскольку даже для микрореакторов различных типов наблюдается разброс времени микросмешения до одного десятичного порядка при фиксированном значении ϵ . Таким образом, на качество микросмешения, а значит и на свойства получаемого продукта, существенное влияние оказывают геометрия реактора, организация потоков реагирующих растворов в нем.

Недавно была разработана серия микрореакторов с закрученными и пульсирующими потоками [11, 22], в том числе двухступенчатый микрореактор (условное название “микро-ВСА-2”) [9], позволяющий проводить синтез в две стадии.

По существу синтез в микрореакторах является разновидностью соосаждения при интенсивном смешении. Одна из интересных возможностей микрореакторов, разработанных для растворного синтеза — способность проводить многоступенчатые процессы, когда в одном микрообъеме аппарата проводится одна группа химических превращений, после чего продукт перемещается в другой микрообъем аппарата, где протекает вторая группа химических превращений.

На рис. 1 изображена принципиальная схема двухступенчатого микрореактора с указанием взаимодействия подаваемых в него растворов, на рис. 2 — чертеж аппарата с размерами, а на рис. 3 — зоны смешения, расширения объема и сепарации частиц.

Двухступенчатый микрореактор (микро-ВСА-2) на рис. 1 содержит корпус в виде соединенных последовательно верхнего и нижнего конфузоров 1 и 7, переходящих в горловины 2 и 8, а затем в диффузоры 6 и 9. Патрубки 3 (верхние тангенциальные TU1, TU2), осевой 4 (Ax), 10 (нижние тангенциальные TL1, TL2) предназначены для подачи растворов в аппарат, а патрубок 11 — для вывода продуктов из аппарата. Корпус состоит из двух ступеней, расположенных соосно по отношению друг к другу. В верхнюю ступень аппарата через центральный патрубок 4 и два тангенциальных патрубка 3 вводят

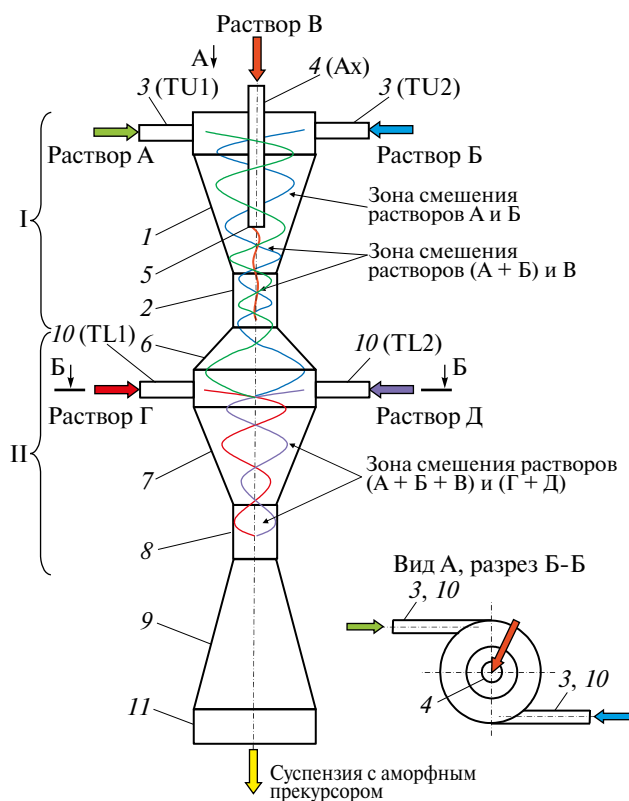


Рис. 1. Принципиальная схема двухступенчатого микрореактора с интенсивно закрученными потоками (микро-ВСА-2), взаимодействие потоков растворов. 1 – верхний конфузор; 2 – горловина верхняя; 3 – верхние тангенциальные патрубки; 4 – осевой патрубок; 5 – сопло; 6 – верхний диффузор; 7 – нижний конфузор; 8 – горловина нижняя; 9 – нижний диффузор; 10 – нижние тангенциальные патрубки; 11 – патрубок для вывода продуктов.

растворы А, Б, В. Растворы Г и Д вводят в нижнюю ступень аппарата через тангенциальные патрубки 10.

На рис. 3 представлены зоны умеренного (смешение-1, смешение-2 в широких частях аппарата) и интенсивного смешения (в горловинах), расширения и сепарации частиц в двухступенчатом микрореакторе. Первая стадия интенсивного смешения осуществляется в верхней горловине аппарата, вторая – в нижней горловине. Это позволяет проводить синтез в две стадии, каждая из них протекает в соответствующей ступени (секции) аппарата.

В недавно опубликованных работах продемонстрированы существенные преимущества двухступенчатого микрореактора с закрученными потоками с точки зрения качества микросмешения: индекс сегрегации X_s оказался существенно зависящим от значений расходов подаваемых растворов и составлял от 0.01 до 0.002, что соответствует улучшению качества микросмешения от 50 до 250 раз по сравнению с реактором с маг-

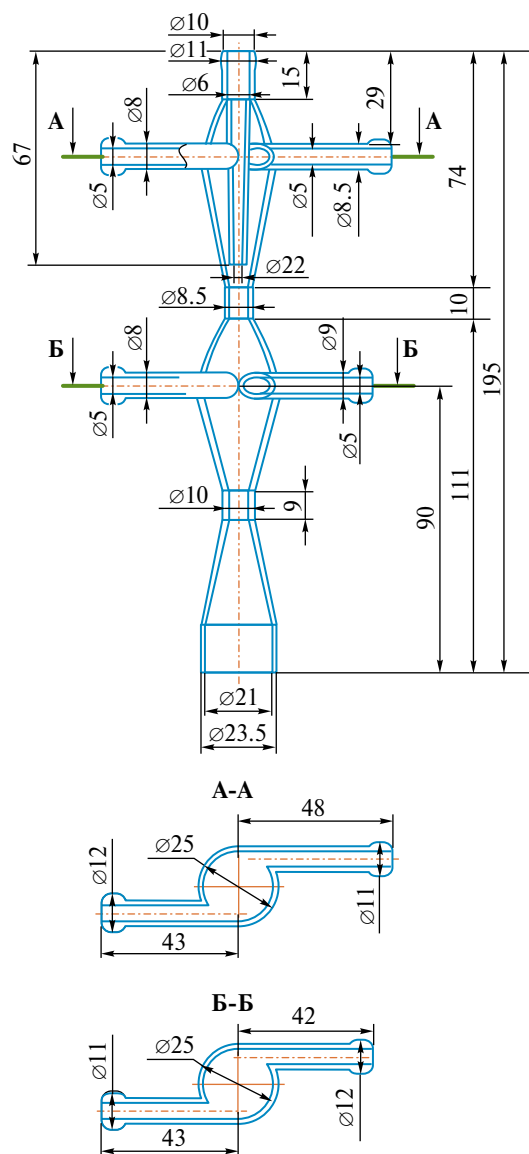


Рис. 2. Чертеж двухступенчатого микрореактора (микро-ВСА-2), использованного для синтеза. Размеры указаны в мм.

нитной мешалкой [25–27]. Закрученные потоки одно- и многофазных сред, в том числе газожидкостные потоки, используются для интенсификации тепло- и массопереноса в различных процессах химической промышленности, а также для сепарации дисперсных частиц [28].

Таким образом, в двухступенчатом микрореакторе созданы перспективные предпосылки для проведения двухстадийного синтеза наноразмерных частиц продуктов, требующих высокого качества смешения на микроуровне. Эти теоретические предположения нуждались в экспериментальной проверке, которая и была проведена.

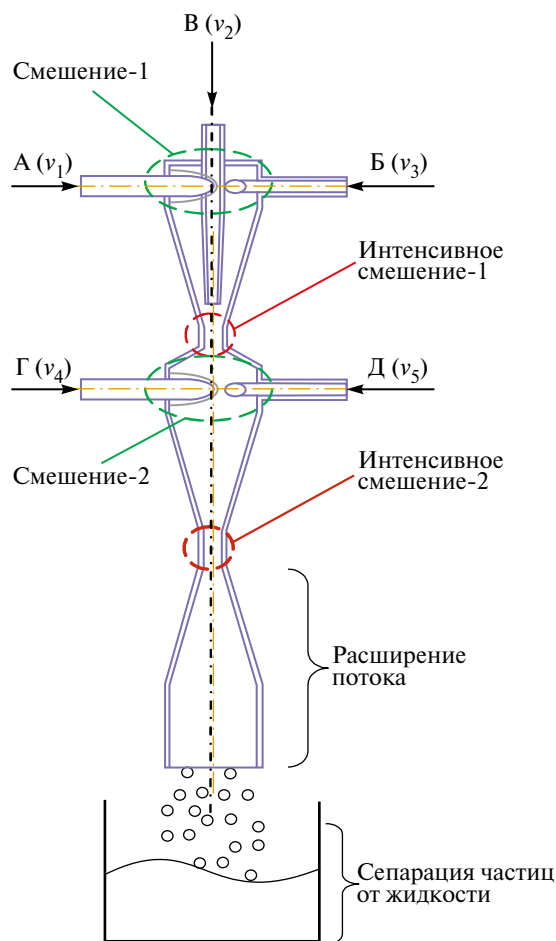


Рис. 3. Зоны умеренного и интенсивного смешения, расширения объема и сепарации частиц в двухступенчатом микро-реакторе (микро-ВСА-2). В скобках указаны обозначения средних скоростей растворов.

Кроме того, достигается одновременно и уменьшение габаритов оборудования, необходимого для проведения синтеза, и повышение качества продукта за счет существенного улучшения качества микросмешения.

Другим важным преимуществом микро-реакторного синтеза в аппарате микро-ВСА-2 является высокая производительность — до $10 \text{ м}^3/\text{сут}$ по суспензии (до $200\text{--}300 \text{ кг/сут}$ по готовому продукту, в зависимости от концентраций исходных растворов), что открывает возможности перехода к промышленному уровню. Разумеется, для остальных стадий процесса: промывки, фильтрации и термообработки необходимо создавать высокопроизводительные аппараты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы синтеза. На основе ранее разработанной оригинальной методики золь-гель синтеза

с обратным осаждением [10] впервые получены наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (мол. д. $x = 0.0, 0.5$ и 1.0) для дальнейшего получения керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$.

Для синтеза наноразмерных композиций такого же состава использовали микрореакторный синтез в двухступенчатом аппарате с интенсивно закрученными потоками реагентов (рис. 1–3) [9, 11, 23, 25–28] для ускорения процесса образования искомых продуктов, снижения агломерации частиц и масштабирования эксперимента.

Подача растворов осуществлялась двумя шестеренными насосами TOPSFLO Micro Pump Technology (модель MG213XKDC24WI) с номинальной производительностью до 3500 мл/мин и рабочим давлением до 10 бар . Материал внутренней части корпуса — нержавеющая сталь AISI 316L, шестерни — полиэфиркетон (PEEK), уплотнения — политетрафторэтилен (PTFE). Для определения объемных скоростей растворов использовали два расходомера Badger Meter (серия M-2000, Чехия) с диаметром проточной части 8 мм , пределами измерения расхода $100\text{--}8000 \text{ мл/мин}$ с относительной погрешностью измерения $\pm 3\%$; для измерения давления — манометры Элемер (Россия) с относительной погрешностью $\pm 0,2\%$. Выходы расходомеров и манометров были подключены к аналого-цифровому преобразователю типа L-Card-14-140, связанному с ноутбуком, оснащенным программным обеспечением PowerGraph, необходимым для сбора, записи и обработки измеренных данных.

В обоих случаях исходными веществами служили тетраэтоксисилан (ТЭОС) — $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и NH_4OH , все марки “осч”, а также этиловый спирт и дистиллированная вода.

Разработанная методика золь-гель синтеза [10] порошков-прекурсоров $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ заключалась в следующем: ТЭОС растворяли в этиловом спирте ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), затем добавляли дистиллированную воду ($\text{pH} \approx 7$). В процессе гидролиза ТЭОС, рассмотренного в работах [29–31], образуется кремниевая кислота. Далее к полученным соответствующим растворам добавляли водный раствор $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в требуемом соотношении и тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки без нагревания в стеклянных стаканах (SIMAX, Чехия) объемом 1000 мл ($200\text{--}300 \text{ об/мин}$), затем к растворам медленно приливали NH_4OH до $\text{pH} \approx 8$. В результате получали смесь H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ в виде коллоида. Отдельно готовили коллоидный раствор $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Затем все полученные коллоидные растворы (H_2SiO_3

и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$) сливали вместе и тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки без нагревания. Для выпадения осадка поддерживали pH в интервале 7–8. Полученный осадок оставляли вызревать в течение 24 ч, затем фильтровали и высушивали в сушильном шкафу с конвекцией воздуха при 110°C в течение 12 ч.

Схема золь-гель синтеза представлена в работе [10] и на рис. 4.

Полученные порошки-прекурсоры $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ прокаливали при 850°C в течение 2 ч для обезвоживания продуктов и разложения H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. После измельчения порошков в вибромельнице их прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последовательного спекания в интервале температур $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ на воздухе для получения керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$.

Микрореакторный синтез проводили на специально разработанном оборудовании (рис. 1–3) [25]. Схема синтеза представлена на рис. 3.

Как и в случае соосаждения, растворы предварительно готовили следующим образом: ТЭОС растворяли в этиловом спирте ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); отдельно оксохлорид циркония растворяли в воде при комнатной температуре.

Для синтеза гидроксида циркония водный раствор оксохлорида циркония подавали через патрубок А, а водный раствор аммиака – через патрубок Б. Интенсивное смешение этих растворов проходило в верхней горловине (интенсивное смешение – 1, рис. 3).

Для синтеза циркона раствор ТЭОС в этиловом спирте подавали через осевой патрубок (В), водный раствор оксохлорида циркония подавали через тангенциальный патрубок А, а водный раствор аммиака – через тангенциальный патрубок Б. Интенсивное смешение растворов также проходило в горловине (зона интенсивного смешения – 1, рис. 3).

Синтез композиции $0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ потребовал двухэтапного процесса – раствор ТЭОС в этиловом спирте подавали через осевой патрубок (В), водный раствор оксохлорида циркония в соответствующей концентрации подавали через тангенциальные патрубки А и Г, водный раствор аммиака – через тангенциальные патрубки Б и Д. Интенсивное смешение растворов в этом случае проходило последовательно в двух горловинах – верхней и нижней (зоны интенсивного смешения – 1 и интенсивного смешения 2 на рис. 3). Расходы растворов составили: через патрубок А: $Q_A = 1.410 \pm 0.023$ л/мин, через патрубок Б: $Q_B = 1.382 \pm 0.037$ л/мин, через патрубок В: $Q_V = 1.352 \pm 0.032$ л/мин, через патрубок Г: $Q_G = 1.419 \pm 0.035$ л/мин, через патрубок Д: $Q_D = 1.4 \pm 0.05$ л/мин.

Во всех случаях сбор конечного продукта синтеза в виде геля осуществлялся внизу в общей емкости (сепарация частиц от жидкости, рис. 3). При этом pH поддерживали ≥ 8 . Полученный гель оставляли вызревать, как и в случае соосаждения, в течение 24 ч, затем фильтровали и высу-

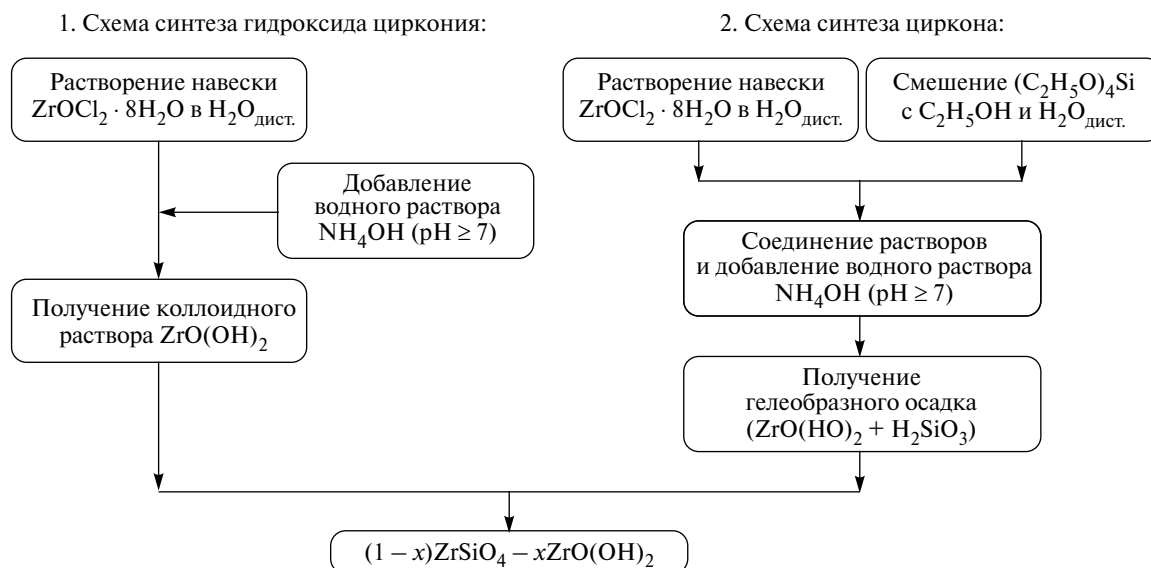


Рис. 4. Схема соосаждения компонентов композиций $((1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{ZrO}(\text{OH})_2)$ для получения порошков-прекурсоров [10].

шивали в сушильном шкафу с конвекцией воздуха при 110°C в течение 12 ч.

В отличие от первой методики золь-гель синтеза с обратным осаждением, после микрореакторного синтеза высушенные и измельченные осадки композиций прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа и обжигали на воздухе при 850°C 12 ч для дальнейшего обезвоживания и разложения продуктов синтеза с образованием смеси оксидов ZrO_2 и SiO_2 . Спекание проводили при тех же условиях — на воздухе при температурах 1000–1300°C по 24 ч для получения керамических композитов $(1-x)ZrSiO_4-xZrO_2$.

Методы анализа. Продукты синтеза и спекания анализировали методом рентгенографии; изучение термического поведения — методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК/ТГ) и дилатометрии. Микротвердость керамических композитов измеряли по методу Виккерса.

Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение CuK_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 38 кВ, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 град/мин.

Термическое поведение порошков изучали с помощью ДСК/ТГ; измерения проводили на синхронном термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагрева — 20°C/мин. Начало теплового эффекта определяли по отклонению дифференциальной кривой ДСК от нулевой линии.

Площадь удельной поверхности порошков измеряли на приборе Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США) с использованием азота (99.9999%) в качестве адсорбата. Перед измерениями проводили дегазацию образцов при 150°C в вакууме в течение 16 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли с использованием модели Брунауэра-Эммета-Теллера по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P_0 0.07–0.25. Расчеты выполняли посредством программного обеспечения NOVWin 11.03 (Quantachrome Instruments, США).

Процесс спекания порошков изучали методом дилатометрии на приборе DIL 402 C (NETZSCH); масса образца составляла около 25 мг; скорость нагрева — 20°C/мин.

Электронные снимки порошков получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Jeol JEM-2100F (Япония), ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по точкам 0.19 нм).

Измерение микротвердости. Измерение микротвердости по Виккерсу керамических ком-

позитов проводили при нагрузке 200 г (~20 Н) с использованием микротвердомера ПМТ 3 (Россия), оснащенного программным комплексом для расчета микротвердости (Microanalysis Microhardness software package), разработанным в ОАО “ЛОМО” (Санкт-Петербург, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы порошков-прекурсоров $(1-x)(H_2SiO_3-ZrO(OH)_2)-xZrO(OH)_2$, где мол. д. $x = 0.0, 0.5$ и 1.0 , представленные на рис. 5а, отвечают, по-видимому, смеси закристаллизованной кремниевой кислоты и рентгеноаморфного оксигидроксида циркония. Наблюдаемые рефлексы на дифрактограммах совпадают с рефлексами, отнесенными к H_2SiO_3 в работе [32]. Величины удельной поверхности порошков исходных композиций, приведенные в табл. 1, показывают высокую дисперсность полученных смесей.

В случае синтеза в микрореакторе синтез проходит более эффективно, и на выходе из микрореактора (после высушивания осадков) образуются рентгеноаморфные смеси, уже не содержащие закристаллизованной кремниевой кислоты (рис. 5б). По-видимому, в момент смешения при подаче растворов с большой скоростью происходит взаимодействие компонентов с образованием высокодисперсных (рентгеноаморфных) продуктов.

Представленные на рис. 6 кривые ДСК отвечают, как мы полагаем, процессам дегидратации и разложению продуктов синтеза в интервале температур до 600°C (эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы) и началу процессов кристаллизации продуктов обезвоживания и разложения с образованием $ZrSiO_4$ и ZrO_2 (экзотермические эффекты без потери массы в интервале 700–900°C). В обоих случаях температуры эндо- и экзоэффектов близки. Исключение составляет кривая ДСК порошка, отвечающая $x = 0.5$ ($(0.5(H_2SiO_3-ZrO(OH)_2)-0.5ZrO(OH)_2)$). Кривая образца, полученного микрореакторным синтезом, демонстрирует только один экзоэффект с началом при 826°C, что хорошо согласуется с данными РФА для этого образца (рис. 7б, дифрактограмма 2), где кристаллизация ZrO_2 едва заметна.

Так, на рентгеновских дифрактограммах порошков, полученных соосаждением, после обжига при 850°C наблюдаются рефлексы, принадлежащие циркону (рис. 7а, дифрактограммы 1, 2) и оксиду циркония (рис. 7а, дифрактограммы 2, 3). На дифрактограммах порошков, получен-

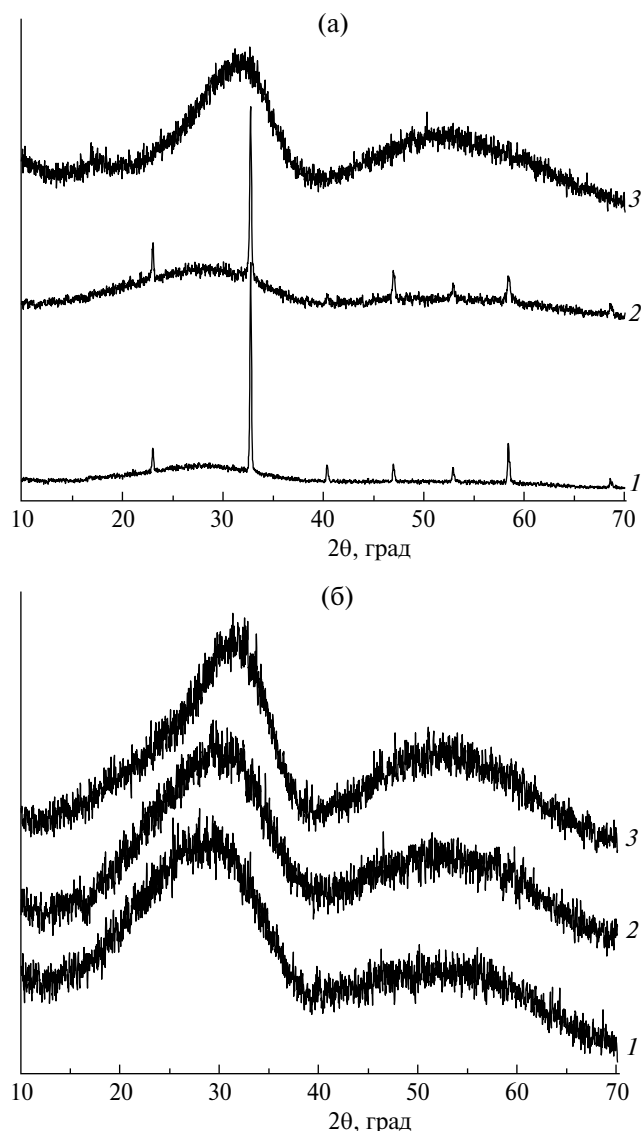


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошков-прекурсоров $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0(1); 0.5(2); 1.0(3)$: (а) – соосаждение; (б) – в микрореакторе.

ных в микрореакторе, также наблюдаются рефлексы, принадлежащие циркону (рис. 7б, дифрактограммы 1, 2) и оксиду циркония (рис. 7б, дифрактограммы 2, 3), но рефлексы циркона (рис. 7б, дифрактограмма 1) отвечают более закристаллизованному продукту (рефлексы более интенсивные). Это подтверждается и величиной удельной поверхности порошка циркона, полученного в микрореакторе (табл. 1).

После спекания при 1000°C порошков, полученных соосаждением, наблюдается частичное разложение циркона – на рентгеновской дифрактограмме появляются рефлексы оксида циркония (рис. 8а, дифрактограмма 1). Оксид кремния в этих условиях, по-видимому, рентгеноаморфный. На дифрактограмме порошка циркона, полученного в микрореакторе, рефлексы оксида циркония при этой температуре не наблюдаются (рис. 8б, дифрактограмма 1). Т.е. циркон, полученный в микрореакторе, является более стабильным при температуре 1000°C , по-видимому, вследствие полноты прошедшей реакции в момент синтеза (рис. 5б). Дифрактограммы композитов $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ при этих условиях идентичны (рис. 8а–8б, дифрактограммы 2).

Частичное разложение циркона, полученного в микрореакторе, наблюдается при 1300°C (рис. 9б, дифрактограмма 1), при этом рефлекс SiO_2 появился только на дифрактограмме 1, в то время как на дифрактограмме композита при $x = 0.5$ ($0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$) он отсутствует (рис. 9б, дифрактограмма 2). В случае спекания при этой температуре порошков, полученных соосаждением, рефлекс SiO_2 появился не только на дифрактограмме ZrSiO_4 , но и на дифрактограмме композита при $x = 0.5$. Т.о. при 1300°C композит $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, полученный в микрореакторе, является более стабильным, хотя сам циркон частично разложился.

Таблица 1. Величины удельной поверхности порошков после золь-гель синтеза обратным осаждением или в микрореакторе и после термообработки при 850°C (2 или 12 ч соответственно)

Образец	Условия	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	
		Способ синтеза	
		соосаждение	микрореакторный
$0.5\text{H}_2\text{SiO}_3-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (ZrSiO_4)	Золь-гель 850°C	201.0 ± 5.2	234.0 ± 6.3
ZrSiO_4 , тетрагон.		58.4 ± 2.5	49.8 ± 2.0
$0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$	Золь-гель 850°C	196.4 ± 5.2	203.0 ± 10.0
$0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$		51.1 ± 2.0	52.4 ± 2.0
$\text{ZrO}(\text{OH})_2$	Золь-гель 850°C	213.6 ± 4.3	221.1 ± 5.3
ZrO_2 , монокл.		15.6 ± 0.3	15.8 ± 0.3

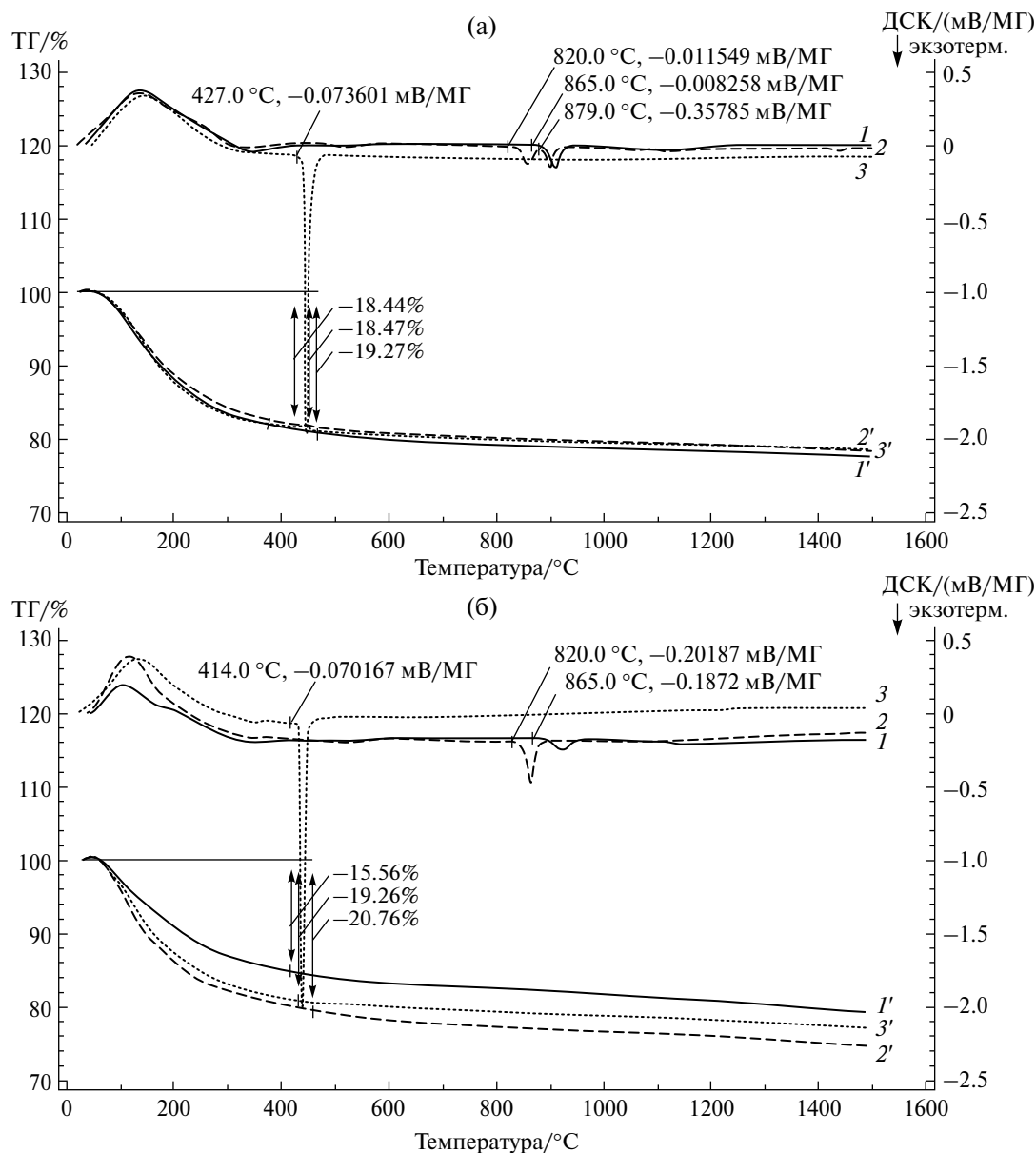


Рис. 6. Кривые ДСК порошков-прекурсоров $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2)\text{-}x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где x : 0.0 (1, сплошная), 0.5 (2, штриховая) и 1.0 (3, пунктирная); а также соответствующие кривые ТГ (1', 2', 3'): (а) – полученные соосаждением, (б) – полученные в микрореакторе.

Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4\text{-}x\text{ZrO}_2$, спеченных при температурах 1000 и 1300 °C (по 24 ч), в зависимости от способа синтеза исходных порошков приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что для всех керамических образцов, полученных спеканием порошков, синтезированных в микрореакторе, значения микротвердости выше. Это, по-видимому, связано с более высокой дисперсностью исходных порошков, подвергнутых спеканию –

порошки обладают большой удельной поверхностью и, следовательно, лучшей спекаемостью (рис. 5, табл. 1).

Высокую дисперсность исходных порошков можно подтвердить и с помощью электронной микроскопии в проходящем свете (рис. 10).

Так, в образце, полученном обратным осаждением (рис. 10а), изредка встречаются кристаллические частицы размером до 5 нм, но в основном фаза существенно более мелкая – удается выделить частицы 1.5–2 нм. Межплоскостное рассто-

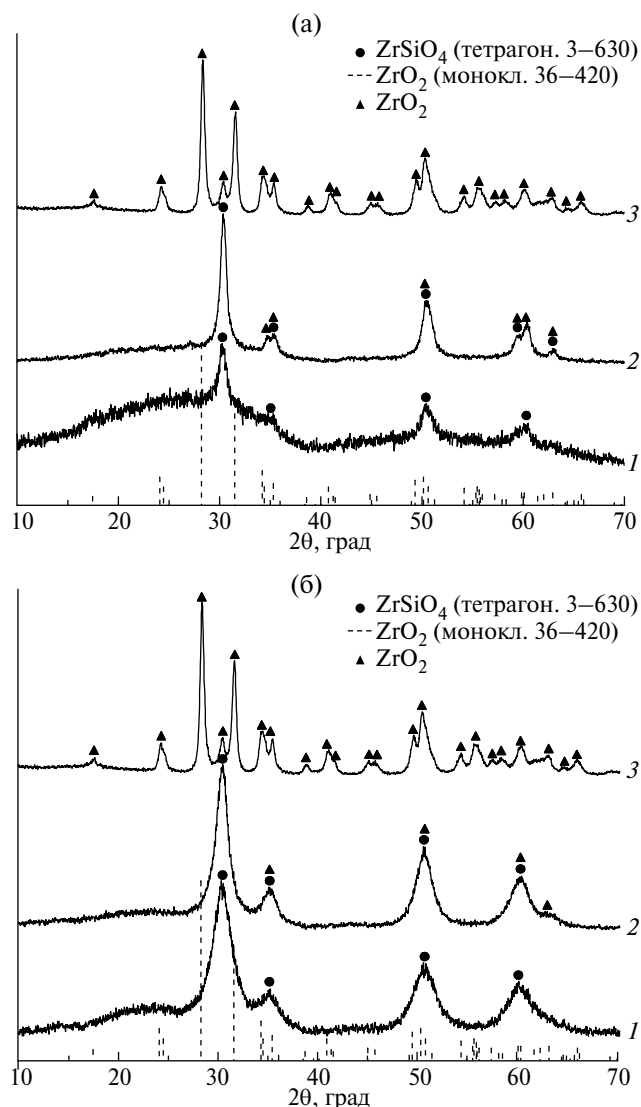


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, где $x = 0.0(1); 0.5(2); 1.0(3)$, после термообработки при 850°C : (а) – соосаждение (24 ч); (б) – в микрореакторе (12 ч).

яние около $2.9 \text{ \AA}$, что скорее подходит кубической модификации ZrO_2 . В образце, синтезированном в микрореакторе, наблюдаются частицы только малого размера, до 2 нм. При этом межплоскостные расстояния несколько больше, ближе к $3.15 \text{ \AA}$. Можно предположить, что в этом образце больше моноклинной модификации ZrO_2 . Циркон непосредственно в кристаллическом виде, по-видимому, на снимках не наблюдается, хотя с учетом погрешности кое-какие из наблюдаемых наночастиц могут к нему относиться (основные плоскости (200) с периодом $3.30 \text{ \AA}$).

Таким образом, судя по результатам просвечивающей электронной микроскопии, порошок состава $0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$, полученный в микрореакторе, имеет более высокую дисперсность, что хорошо согласуется с рис. 5 и данными табл. 1.

Поверхность разрушения керамических образцов ZrSiO_4 , $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ и ZrO_2 , спеченных при 1300°C в течение 24 ч, показана на рис. 11. Эти результаты опубликованы в [33]. В этой публикации поверхность разрушения керамического композита $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ (рис. 11б) авторы сравнили с СЭМ-изображением керамического композита состава $0.2\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$, полученного спеканием при 1400°C в [34]. Авторы работы [34] отметили наличие неопределенной формы зерен, принадлежащих циркону, и более мелких зерен, принадлежащих оксиду циркония (по анализу в отраженных электронах). Кроме того, СЭМ-изображения керамических образцов ZrSiO_4 и $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ (рис. 11а,б) совпали с СЭМ-изображениями цирконовой керамики, содержащей 1 и 15 мас. % ZrO_2 , в которой также наблюдались зерна циркона неопределенной формы [35]. Мелкодисперсные зерна, по данным энергодисперсионного анализа, содер-

Таблица 2. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, после спекания при 1000 и 1300°C (по 24 ч), в зависимости от способа синтеза исходных порошков

Образец	Микротвердость, ГПа, ± 0.1			
	Температура спекания, $^\circ\text{C}$			
	1000		1300	
	соосаждение	микрореакторный	соосаждение	микрореакторный
ZrSiO_4	7.6	7.9	17.9*	18.4
$0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$	6.9	7.2	13.3*	16.6
ZrO_2	7.2	7.6	15.9	18.3

*Присутствие небольшого количества SiO_2 после спекания при 1300°C порошков, полученных соосаждением.

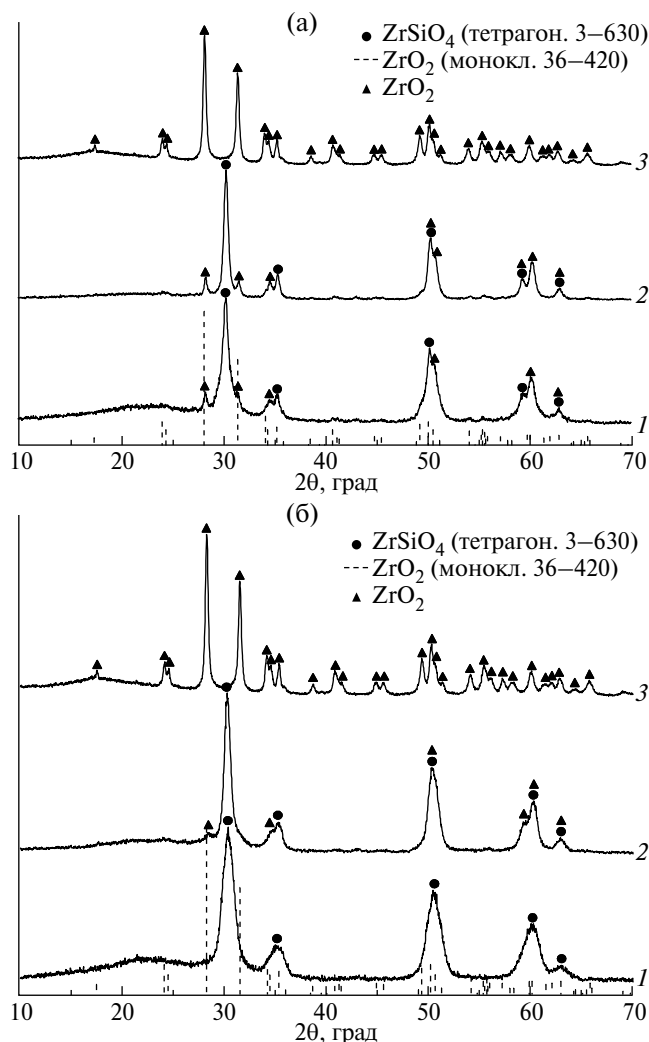


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, где $x = 0.0(1); 0.5(2); 1.0(3)$, после термообработки при 1000°C 24 ч: (а) – соосаждение; (б) – в микрореакторе.

жали ZrO_2 и SiO_2 , последние как результат частичного разложения циркона [35].

Кривые дилатометрии некоторых керамических образцов показаны в сравнении на рис. 12. Из хода кривых 1 на рис. 12а–12б следует, что циркон при спекании дает заметную усадку после 1200°C . Перегиб на кривой дилатометрии ZrO_2 около 1200°C (рис. 12а–12б, кривые 3) соответствует переходу моноклинной формы в тетрагональную. Наибольшая усадка происходит в интервале $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$. Средняя величина температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для ZrSiO_4 в интервале $200\text{--}1000^\circ\text{C}$, как и в случае соосаждения ($-4.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), составляет $-3.9 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ (рис. 12а–12б, кривые 1). Близкое значение ТКЛР ($4.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$) отмечали

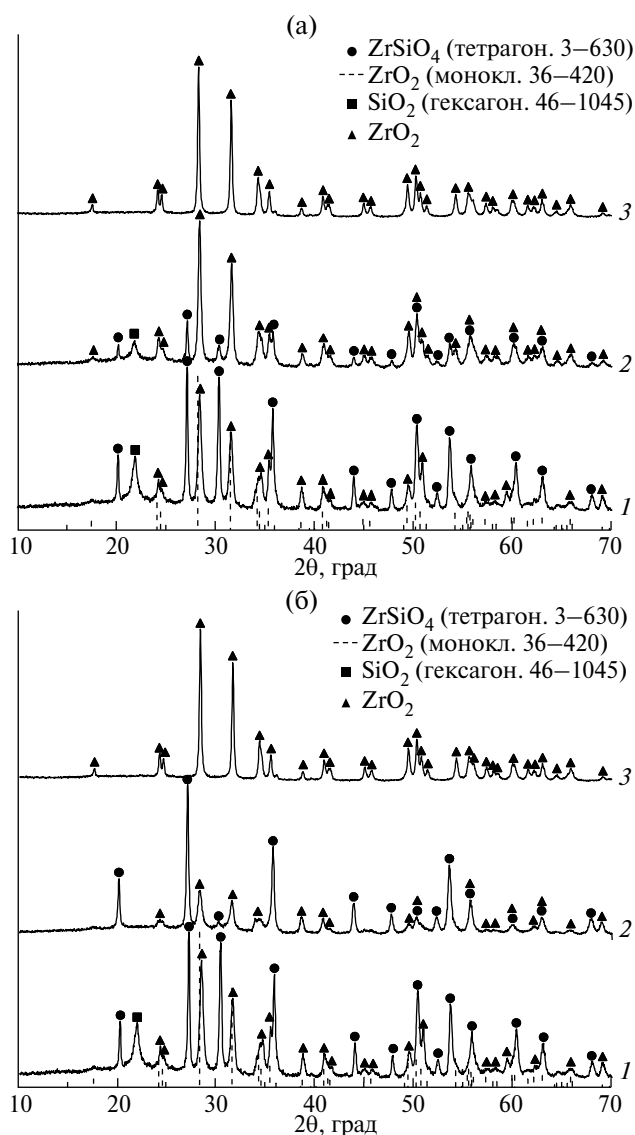


Рис. 9. Рентгеновские дифрактограммы порошков $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, где $x = 0.0(1); 0.5(2); 1.0(3)$, после термообработки при 1300°C 24 ч: (а) – соосаждение; (б) – в микрореакторе.

авторы статей [36, 37] для ZrSiO_4 в интервале от комнатной температуры до 1400°C . Для композита $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$ средняя величина ТКЛР в интервале $200\text{--}1000^\circ\text{C}$ составляет $-12.2 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ в случае микрореакторного синтеза и $-13.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ в случае соосаждения.

По мнению авторов работы [38], именно композитная керамика, а не однофазная, будет более востребована в качестве матриц для иммобилизации ВАО из-за сложности состава жидких отходов (которые потом будут отверждены). Авторы этой работы полагают, что каждая из фаз, составляющая композит, благоприятна для размещения в ней примесных нуклидов.

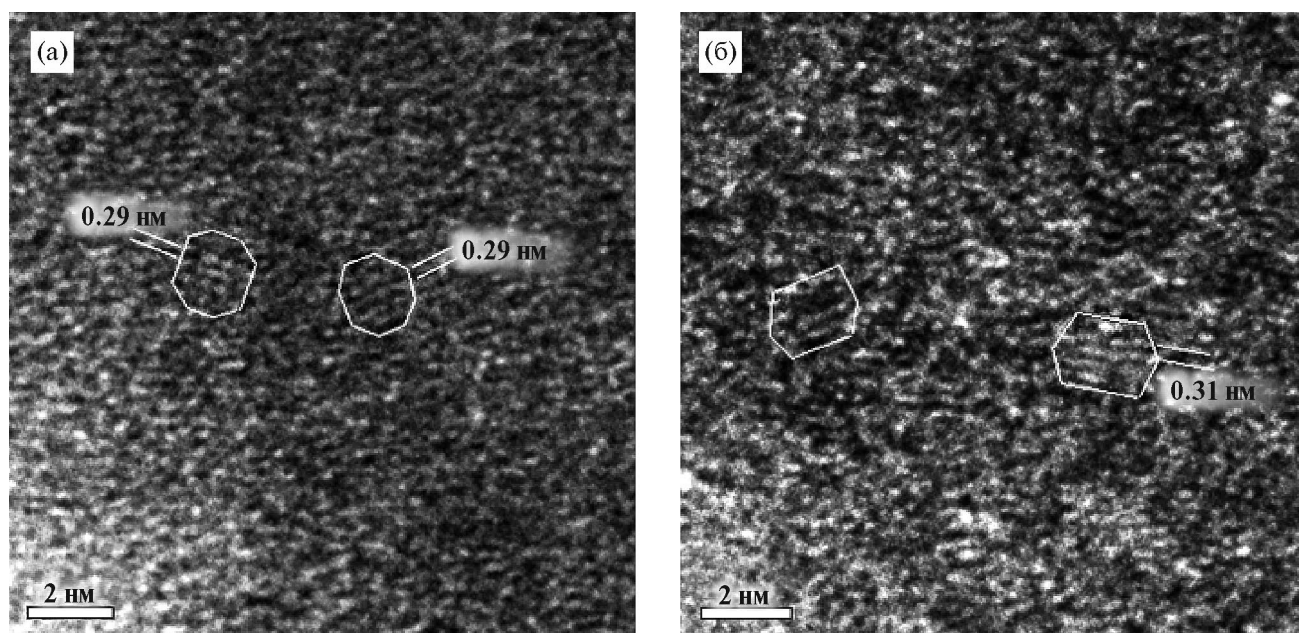


Рис. 10. Электронные снимки порошков состава $0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$: (а) – обратное осаждение; (б) – микро-реакторный синтез.

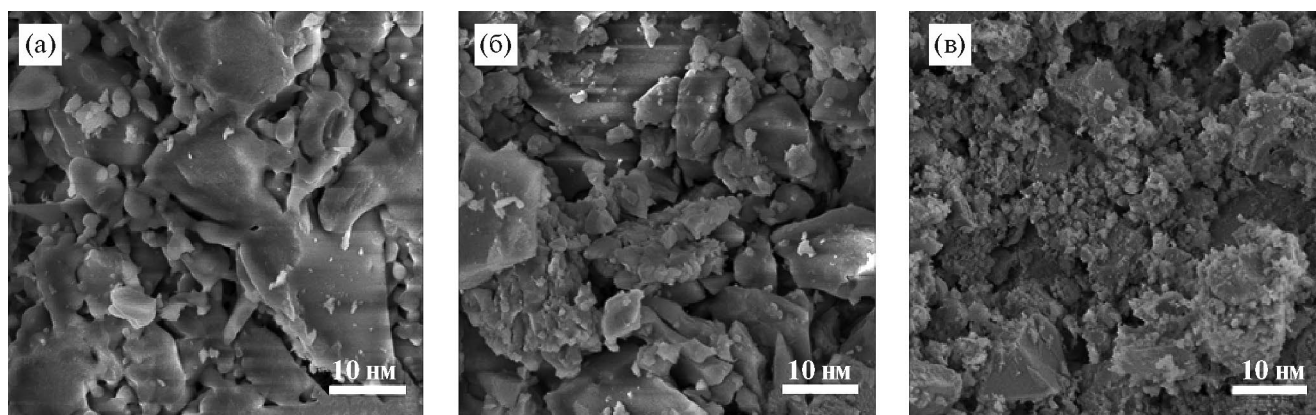


Рис. 11. СЭМ-изображения поверхности разрушения керамических образцов после спекания при 1300°C 24 ч: (а) – ZrSiO_4 , (б) – $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, (в) – ZrO_2 , по данным [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен золь-гель синтез порошков-прекурсоров циркона, оксида циркония и композита на их основе двумя способами – обратным осаждением, а также микрореакторным методом в двухступенчатом аппарате с интенсивно закрученными потоками реагентов. Использование микрореактора для синтеза порошков-прекурсоров позволило более полно провести реакцию между исходными компонентами, получить порошки с более высокой удельной поверхностью, что улучшило их спекаемость. Показано, кроме того, что циркон, полученный в микрореакторе, является более

стабильным при температуре 1000°C вследствие полноты прошедшей реакции в момент синтеза, а композит $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$, также полученный в микрореакторе, является более стабильным при 1300°C , хотя сам циркон при этой температуре частично разложился. Применение микрореакторного синтеза порошков-прекурсоров позволило повысить значения микротвердости всех керамических образцов после их спекания в интервале температур $1000-1300^\circ\text{C}$. Таким образом, благодаря высокому качеству микросмешения, достигаемому в двухступенчатом микрореакторе микро-ВСА-2 с интенсивно закрученными потоками реагентов, удается достичь высокой полноты протекания реакции,

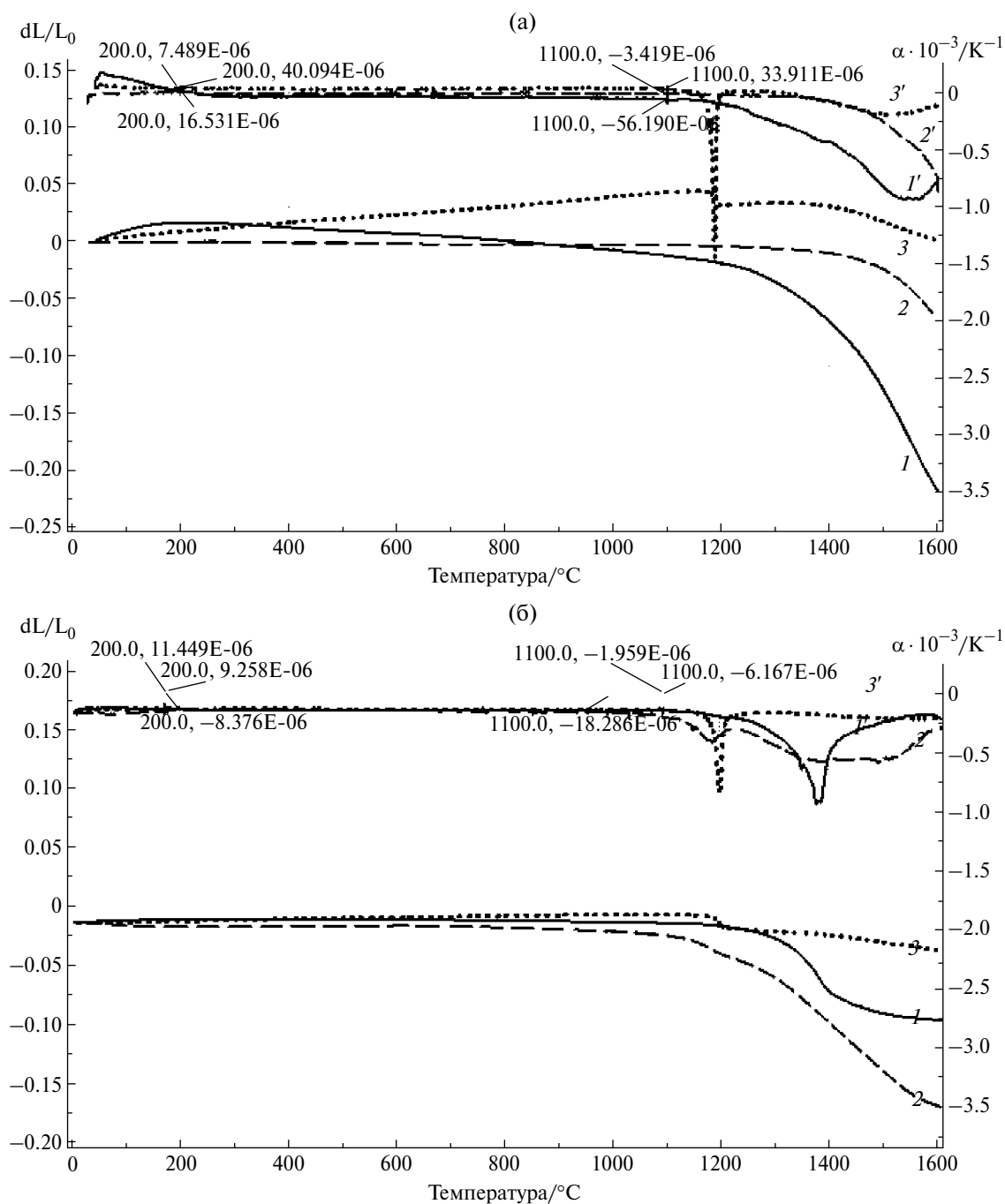


Рис. 12. Кривые дилатометрии керамических образцов $ZrSiO_4$ (1, сплошная), $0.5ZrSiO_4-0.5ZrO_2$ (2, штриховая) и ZrO_2 (3, пунктирная) и соответствующие кривые ТКЛР в интервале 100–1500°C (1', 2', 3'): (а) — из порошков, полученных соосаждением; (б) — полученных микрореакторным синтезом.

а также осуществить непрерывный двухстадийный синтез в одном микроаппарате.

Исследования методом ПЭМ выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП “Материаловедение и диагностика в передовых технологиях”, поддержанного Минобрнауки России. Исследования выполнял Д.А. Кириленко, д.ф.-м.н., вед.н.с. Лаборатории диагностики материалов и структур твердотельной электроники ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-23-00378).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	константа;
X_s	индекс сегрегации;
ε	удельная скорость диссипации энергии, Вт/кг;
τ	время микросмешения, с.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang L., Liang T. Ceramics for high level radioactive waste solidification // J. Adv. Ceramics. 2012. V. 1. № 3. P. 194.
2. Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E. Crystalline materials for actinide immobilization. Imperial College Press, UK, Materials for Engineering, 2011. V. 1.
3. Ferriss E.D.A., Ewing R.C., Becker U. Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // Am. Mineralog. 2010. V. 95. P. 229.
4. Ding Y., Lu X., Dan H., Shu X., Zhang S., Duan T. Phase evolution and chemical durability of Nd-doped zircon ceramics designed to immobilize trivalent actinides // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 8. P. 10044.
5. Thandalam S.K., Ramanathan S., Sundarajan S. Synthesis, microstructural and mechanical properties of ex situ zircon particles ($ZrSiO_4$) reinforced metal matrix composites (MMCs): A review // J. Mater. Res. Tech. 2015. V. 4. № 3. P. 333.
6. Бураков Б.Е. Кристаллические минералоподобные матрицы для иммобилизации актиноидов. // Дисс. ... докт. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2012.
7. Burakov B.E., Anderson E.B., Rovsha V.S., Ushakov S.V., Ewing R.C., Lutze W., Weber W.J. Synthesis of zircon for immobilization of actinides // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1996. V. 412: Symposium V – Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIX, 1995. P. 33.
8. Orlova A.I., Ojovan M.I. Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. Article number 2638.
9. Fedorenko N.Y., Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Ugolkov V.L., Khamova T.V., Zdravkov A.V., Kalinina M.V., Shilova O.A., Mjakin S.V. Comparative study of zirconia based powders prepared by co-precipitation and in a microreactor with impinging swirled flows // Ceram. Int. 2022. V. 49. № 9. P. 13006.
10. Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П. Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония // Физ. хим. стекла. 2023. Т. 49. № 5. С. 522. [Ugolkov V.L., Koval'chuk N.A., Osipov A.V., Mezentseva L.P. Sol-gel synthesis of nanosized powders and obtaining ceramic composites based on zircon and zirconium oxide // Glass Phys. Chem. 2023. V. 49. № 5. P. 503.]
11. Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Zdravkov A.V., Fedorenko N.Y. Micromixing and co-precipitation in continuous microreactors with swirled flows and microreactors with impinging swirled flows // Inorganics. 2023. V. 11. № 2. P. 49.
12. Proskurina O.V., Abiev R.Sh., Nevedomskiy V.N. Influence of using different types of microreactors on the formation of nanocrystalline $BiFeO_3$ // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2023. V. 14. № 1. P. 120.
13. Буляница А.Л., Белоусов К.И., Евстратов А.А. Применение аналитических решений для оценки вариативности распределения концентраций компонентов специфических реакций в микрофлюидных системах // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 1. С. 105. [Bulyanitsa A.L., Belousov K.I., Evstrapov A.A. Using analytical solutions to evaluate the variability of the distribution of concentrations of the components of specific reactions in microfluidic systems // Theor. Found. Chem. Eng. 2020. V. 54. № 1. P. 17.]
14. Kawase M., Suzuki T., Miura K. Growth mechanism of lanthanum phosphate particles by continuous precipitation // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. № 18–20. P. 4875.
15. Marchisio D.L., Barresi A.A., Garbero M. Nucleation, growth, and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation // AIChE J. (Am. Inst. Chem. Eng. J.) 2002. V. 48. № 9. P. 2039.
16. Marchisio D.L., Rivautella L., Barresi A.A. Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation // AIChE J. (Am. Inst. Chem. Eng. J.) 2006. V. 52. № 5. P. 1877.
17. Batdyga J., Orciuch W. Closure problem for precipitation // Trans. Inst. Chem. Engineers. 1997. V. 75. № 2. P. 160.
18. Schwarzer H.-C., Peukert W. Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles // AIChE J. (Am. Inst. Chem. Eng. J.) 2004. V. 50. № 12. P. 3234.
19. Vacassy R., Lemaître J., Hofmann H., Gerlings J.H. Calcium carbonate precipitation using new segmented flow

- tubular reactor // *AIChE J. (Am. Inst. Chem. Eng. J.)* 2000. V. 46. № 6. P. 1241.
20. *Patil S., Kate P.R., Deshpande J.B., Kulkarni A.A.* Quantitative understanding of nucleation and growth kinetics of silver nanowires // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 414. Article number 128711.
 21. *Humphreys F.J., Hatherly M.* Recrystallization and related annealing phenomena, Second Ed. Oxford, UK: Elsevier, 2004.
 22. *Abiev R.Sh., Almiyasheva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V.* Microreactor synthesis of nanosized particles: The role of micromixing, aggregation, and separation processes in heterogeneous nucleation // *Chem. Eng. Res. & Des.* 2022. V. 178. P. 73.
 23. *Абиев Р.Ш.* Химические и биохимические реакторы для контролируемого синтеза органических и неорганических веществ (обзор) // *Журн. прикл. химии.* 2022. Т. 95. № 11–12. С. 1339. [*Abiev R.Sh.* Chemical and biochemical reactors for controlled synthesis of organic and inorganic compounds // *Rus. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. № 11. P. 1653.
 24. *Falk L., Commenge J.-M.* Performance comparison of micromixers // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. № 1. P. 405.
 25. *Абиев Р.Ш.* Микрореактор-смеситель многоступенчатый с закрученными потоками. Патент 2748486 РФ. 2021.
 26. *Абиев Р.Ш., Макушева И.В.* Влияние макро- и микросмешения на процессы растворного синтеза частиц оксидных материалов в микроаппаратах с интенсивно закрученными потоками // *Теор. основы хим. технол.* 2022. Т. 56. № 2. С. 137. [*Abiev R.Sh., Makusheva I.V.* Effect of macro- and micromixing on processes involved in solution synthesis of oxide particles in high-swirl microreactors // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 2. P. 141.]
 27. *Abiev R.Sh., Makusheva I.V.* Energy dissipation rate and micromixing in a two-step micro-reactor with intensively swirled flows // *Micromachines.* 2022. V. 13. № 11. P. 1859.
 28. *Фролов А.С., Войнов Н.А., Богаткова А.В., Земцов Д.А., Жукова О.П.* Сопротивление тангенциальных завихрителей с прямыми стенками каналов // *Хим. хим. технолог.* 2021. Т. 55. № 5. С. 602. [*Frolov A.S., Voinov N.A., Bogatkova A.V., Zemtsov D.A., Zhukova O.P.* Resistance of tangential swirlers with rectilinear channel walls // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2021. V. 55. № 5. P. 914.]
 29. *Заплишний В.Н., Строганов А.М., Скородневская Л.А., Строганов В.М., Котляров И.С., Заводное В.С.* Каталитический гидролиз алкоксисиланов и получение гидроизоляционных материалов на их основе // *Известия Высших учебных заведений: Хим. хим. технолог.* 1991. Т. 34. № 6. С. 4. [*Zaplishny V.N., Stroganov A.M., Skorodievskaya L.A., Stroganov V.M., Kotlyarov I.S., Zavadnoe V.S.* Kataliticheskii gidroliz alkoksisilanov i poluchenie gidroizolatsionnykh materialov na ikh osnove // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii: Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya.* 1991. V. 34. № 6. P. 4.]
 30. *Мурашкевич А.Н., Камлюк Т.В., Жарский И.М.* Получение пленок SiO₂ золь-гель методом и их свойства // *Труды Белорусского государственного технологического университета. (Труды БГТУ) № 3. Химия и технология неорганических веществ.* 2003. № 11. С. 92. [*Murashkevich A.N., Kamlyuk T.V., Zharskiy I.M.* Preparation of SiO₂ films by sol-gel method and their properties // *Trudy Belorusskogo Gosudarstvennogo Universiteta. № 3. Khimia i Tekhnologia Neorganicheskikh Veshchestv.* 2003. № 11. P. 92.]
 31. *Rakhimova O.V., Magomedova O.S., Tsyganova T.* Investigation of hydrolytic polycondensation in systems based on tetraethoxysilane by DK-spectrophotometry method // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. № 6. P. 419.
 32. *Xiong X.-B., Ni X.-Y., Li Y.-Y., Chu C.-C., Zou J.-Z., Zeng X.-R.* A novel strategy for preparation of Si-HA coatings on C/C composites by chemical liquid vaporization deposition/hydrothermal treatments // *Sci. Reports.* 2016. V. 6. № 1. Article number 31309.
 33. *Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П., Акатов А.А.* Керамические композиты на основе циркона и оксида циркония // *Новые огнеупоры.* 2023. № 9. С. 28. [*Ugolkov V.L., Koval'chuk N.A., Osipov A.V., Mezentseva L.P., Akatov A.A.* Ceramic composites based on zircon and zirconium dioxide // *Refract. Ind. Ceram.* 2024. V. 64. № 5. P. 492.]
 34. *Ding Y., Jiang Z., Li Y., Tang Y., Li J., Dong X., Dan H., Yang Y., Duan T.* Low temperature and rapid preparation of zirconia/zircon (ZrO₂/ZrSiO₄) composite ceramics by a hydrothermal-assisted sol-gel process // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 735. P. 2190.
 35. *Antsiferov V.N., Kul'met'eva V.B., Porozova S.E., Krokhaleva E.G.* Effect of nanodispersed zirconium dioxide on the consolidation and properties of a zircon-based ceramic // *Refract. Ind. Ceram.* 2011. V. 52. № 2. P. 151.
 36. *Abajo C., Jimenez-Morales A., Torralba J.M.* New processing route for ZrSiO₄ by powder injection moulding using an eco-friendly binder system // *Bol. Soc. Esp. Cerám.* 2015. V. 54. № 3. P. 93.
 37. *Musyarofah N.R., Muwqaqor N.F., Saukani M., Kuswoyo A., Triwikantoro P.S.* Phase study of SiO₂–ZrO₂ composites prepared from polymorphic combination of starting powders via a ball-milling followed by calcination // *J. Phys.: Conf. Series.* 2017. V. 817. № 1. Article № 012033.
 38. *Wang L., Liang T.* Ceramics for high level radioactive waste solidification // *J. Adv. Ceramics.* 2012. V. 1. № 3. P. 194.