

УДК 666.3.017

ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ НИТРАТОВ АЛЮМИНИЯ, НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}3\text{YSZ}$

© 2024 г. Ю. И. Комоликов¹, Л. В. Ермакова², *, В. Д. Журавлев²,
Е. И. Сенаева³, Р. А. Шишкин²

¹Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО Российской академии наук,
ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

²Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108 Россия

³Институт машиноведения УрО Российской академии наук,
ул. Комсомольская, 34, Екатеринбург, 620049 Россия

*e-mail: larisaer@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 13.11.2023 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 21.03.2024 г.

Изучено влияние введения 15 мас. % спекающих добавок на твердость и пористость керамики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}3\text{YSZ}$. Спекающую добавку в виде порошков $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ синтезировали методом сжигания нитратов алюминия или Solution Combustion Synthesis (SCS) с использованием органических восстановителей глицина и мочевины. Замечено, что использование не разрушенных после SCS агрегатов субмикронных частиц оксида алюминия не позволяет получить высокоплотную керамику. После спекания при 1550°C керамические образцы имеют относительную плотность от 75 до 85% из-за значительной закрытой пористости. Значения микротвердости образцов варьируются от 1 до 11.1 МПа и коррелируют с изменениями плотности и пористости керамики. Для образца сравнения с добавкой оксида алюминия “ч.” достигнута максимальная относительная плотность 98% при отсутствии закрытой пористости.

Ключевые слова: оксид алюминия, диоксид циркония, корундоциркониевая керамика, плотность, микротвердость

DOI: 10.31857/S0002337X24030152, EDN: LJPJJI

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время керамические материалы на основе оксида алюминия и диоксида циркония нашли широкое применение, привлекая внимание производителей своей доступностью и оптимальным комплексом механических свойств [1, 2]. Так, керамика на основе Al_2O_3 обладает высокими показателями твердости и износостойкости [3, 4], а керамика на основе тетрагонального диоксида циркония, в основном это диоксид циркония, допированный оксидом иттрия (YSZ), – прочности и трещиностойкости [5, 6]. Упрочнение YSZ-керамики обусловлено мартенситным тетрагонально-моноклинным переходом ($t \rightarrow m$) ZrO_2 и определяется содержанием сохраненной тетрагональной фазы

($t\text{-ZrO}_2$) [7–9]. При этом существует проблема нестабильности фазы $t\text{-ZrO}_2$ в условиях внешних воздействий, провоцирующих ее спонтанное превращение в моноклинный оксид ($m\text{-ZrO}_2$) и, как следствие, снижение эффекта трансформационного упрочнения.

Переход к композиту на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}YSZ$ устраняет данную проблему. В нем сочетаются положительные эксплуатационные характеристики корундовой керамики (высокая твердость и износостойкость) и керамики на основе диоксида циркония (высокие показатели прочности и трещиностойкость) [10, 11]. Прочностные показатели удается сохранить за счет того, что жесткая корундовая матрица композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}YSZ$ сдерживает спонтанное фазовое превращение $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. Максимальные

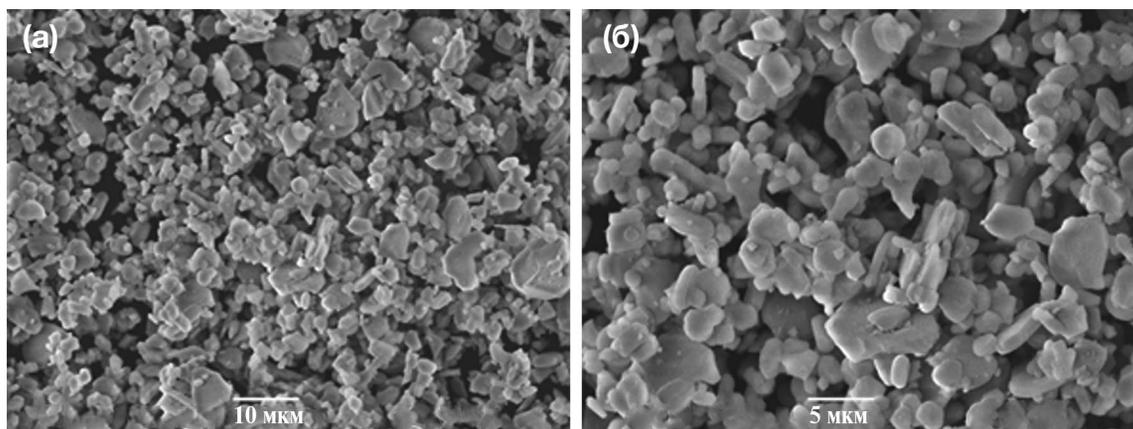


Рис. 1. Морфология порошка корунда, полученного из глинозема Г-00.

механические свойства характерны для области небольших (до 15 мас. %) содержаний YSZ в Al_2O_3 [12]. На физико-механические характеристики и стабильность керамики Al_2O_3 –YSZ также влияет оптимизация технологического режима получения, включающего в себя синтез и подготовку композиционных порошковых смесей, формование и спекание. Несмотря на широкую гамму материалов, разработанных на основе системы Al_2O_3 –YSZ, высокие энерго- и ресурсоемкость их изготовления остаются существенными недостатками. Температура спекания таких материалов находится в пределах 1600–1700°C [3, 11]. Считается, что для обеспечения определенной степени структурного совершенства композита Al_2O_3 –YSZ (однородность гетерофазной микроструктуры, минимизация размеров зерна) необходимо создать плотную матрицу при минимальном температурном воздействии [13–17].

Целью данной работы является исследование влияния морфологии спекающих добавок α - Al_2O_3 , синтезированных в реакциях SCS [18–20], на структуру, пористость и микротвердость керамики Al_2O_3 –3YSZ, полученной при температуре спекания, не превышающей 1550°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для керамики был выбран корундоциркониевый композит состава 85 мас. % Al_2O_3 и 15 мас. % ZrO_2 , стабилизированный 3 мол. % Y_2O_3 (3YSZ). Оксид алюминия в форме корунда получали из глинозема Г-00 производства Богословского горно-обогатительного комбината прокалкой при температуре 1350°C в течение 2 ч, порошок 3YSZ синтезировали методом совместного осаждения с последующими промывкой, сушкой и прокалкой осадка при

температуре 1100°C в течение 2 ч по технологии, описанной в [21]. На рис. 1 представлена морфология используемого для керамики корунда.

В качестве спекающих добавок использовали оксид алюминия, синтезированный методом сжигания нитрата алюминия или Solution Combustion Synthesis (SCS) с глицином и мочевиной. Полученные данным методом прекурсоры отжигали при температурах 900–1100°C для кристаллизации оксида алюминия [18, 19]. Для образца сравнения был использован оксид алюминия “ч.” по ТУ 6-09-426-75. Спекающую добавку порошков оксида алюминия вносили в количестве 15 мас. %.

Подготовленные порошки Al_2O_3 –3YSZ композита и спекающей добавки смешивали и измельчали в шаровой мельнице в течение 15 ч при соотношении материал : вода : шары = 1 : 1.5 : 3. Из полученной суспензии методом шликерного литья в гипсовые формы изготавливали образцы для исследования в форме плиток 55 × 55 × 9.2 мм. После извлечения из формы их сушили и подвергали предварительному обжигу при температуре 1100°C для достижения минимальной механической прочности. Для физико-механических исследований из заготовок вырезали прямоугольные образцы 9 × 9.2 × 40 мм. Сформованные плитки и образцы проходили окончательный совместный обжиг на воздухе при 1550°C в течение 2 ч.

Твердость керамических образцов H_V измеряли с использованием автоматизированной системы FISCHERSCOPE HM2000 НУm при нагрузке 2.5 Н. Для обработки результатов измерений использовался показатель среднего арифметического из 3 измерений. Открытую пористость $P_{\text{откр}}$ (%) измеряли по методике ГОСТ 2409-2014. Плотность спеченных образцов ρ

Таблица 1. Условия синтеза спекающих добавок и характеристики керамики после обжига при 1550°C в течение 2 ч

Образец	Температура отжига добавки, °С	Топливо	ρ , г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	H_V , ГПа	$P_{\text{откр}}$, %	$P_{\text{закр}}$, %
1	1100	Глицин	3.15	75	1.0	1.0	24.0
2	900	Мочевина	3.31	79	3.3	1.7	19.3
3	1100	Мочевина	3.56	85	7.0	0.9	14.1
4	1100	“ч.”	4.14	98	11.1	2.0	0

определяли методом гидростатического взвешивания по методике ГОСТ 2409-95, жидкость насыщения – дистиллированная вода. Относительную плотность образцов рассчитывали исходя из теоретических плотностей компонентов в соответствующих концентрациях.

Микроскопический анализ порошков и керамики выполнен на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6390 LA (JEOL, Япония). Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония), $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение. Съемку вели в диапазоне от 20° до 60° по 2θ с шагом $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ и экспозицией 3 с. Для идентификации фазового состава образцов использовали данные картотеки PDF2 database (ICDD, 2016) и программы WINXPOW и POWDER CELL 2.4 software.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытаний керамики после спекания при 1550°C в течение 2 ч приведены в табл. 1. Для добавок Al_2O_3 там же указаны метод синтеза и температуры отжигов. Фазовый состав керамических образцов после спекания при 1550°C идентичен и содержит 86–88 мас. % корунда

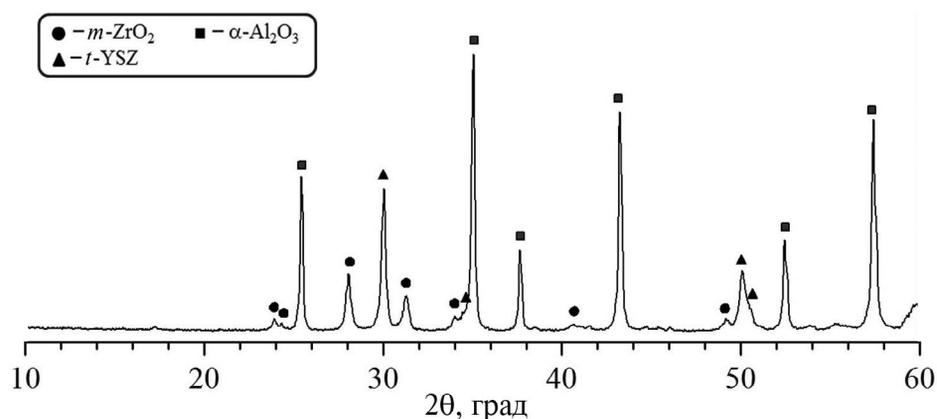
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 6–7 мас. % тетрагонального стабилизированного диоксида циркония $t\text{-YSZ}$ и 5–6 мас. % моноклинного диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$. Характерная рентгенограмма керамики без добавок приведена на рис. 2.

Значения твердости полученных образцов керамики лежат в пределах от 1.1 до 11.1 ГПа, зависят от плотности образцов и с вероятностью 0.96 могут быть описаны линейным уравнением (рис. 3):

$$H_V = 11.215\rho - 32.724. \quad (1)$$

Образцы с добавками оксида алюминия, полученного методом SCS с глицином и мочевиной, вопреки ожиданиям [22, 23], обладали достаточно низкой плотностью и имели по этой причине низкие значения твердости: 1.0, 3.3 и 7 ГПа. Открытая пористость образцов 1–3 составила 0.9–1.7%. Достаточно неожиданно высокое значение твердости 11.1 ГПа получено для керамики (образец 4), в состав которой входила добавка оксида алюминия квалификации “ч.”, хотя образец 4 имел относительно высокую открытую пористость 2.0%.

Морфология порошков спекающих добавок до совместного помола приведена на рис. 4.

**Рис. 2.** Рентгенограмма образца керамики без добавок после обжига при 1550°C.

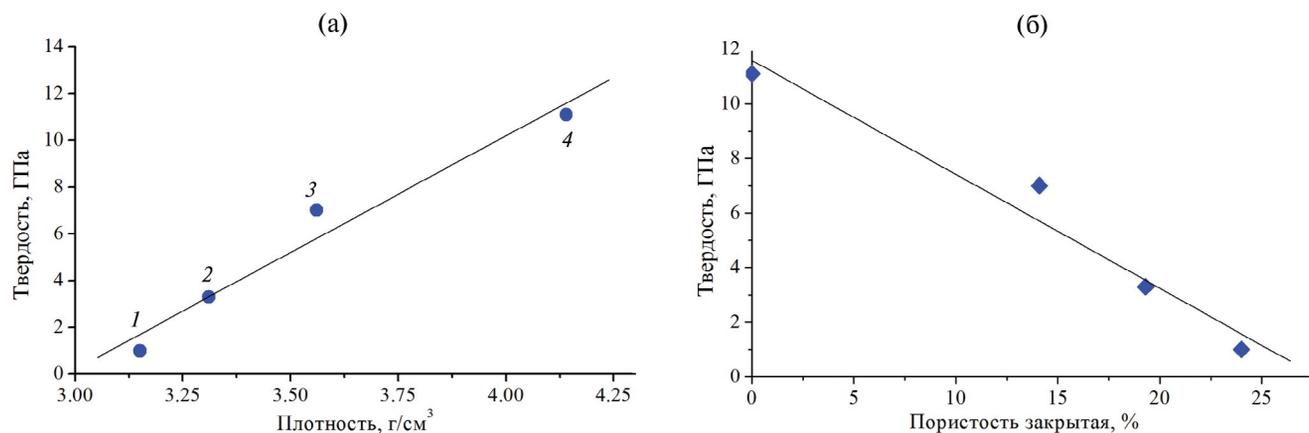


Рис. 3. Зависимости твердости керамических образцов 1–4 после обжига при 1550°C от достигнутой плотности спекания (а) и от закрытой пористости (б).

Видно, что порошки оксида алюминия, полученные в реакциях SCS с глицином и мочевиной, представляют собой агрегаты частиц неправильной формы. Их, в отличие от оксида алюминия “ч.”, можно квалифицировать скорее как 2D-частицы, тогда как морфология добавки оксида алюминия “ч.” до помола в составе шликера представлена овальными частицами (рис 4ж, 4з). В максимуме доминантные агрегаты частиц Al_2O_3 , полученного в реакциях SCS с глицином или мочевиной, достигают 30–60 мкм, у оксида алюминия “ч.” их размер составляет 10–40 мкм (рис. 4).

Известно, что плотность спекаемых материалов значительно зависит от плотности исходной отливки, которая в свою очередь определяется плотностью упаковки частиц. Чем больше форма частиц отличается от сферической, тем ниже плотность получаемого материала [24]. Для монофракционных сферических частиц наибольшая плотность при произвольной плотной упаковке составляет до 63.7%, в то время как для частиц сложной формы может не превышать 30%. Значения для микронных частиц оксида алюминия, полученных при использовании глицина и мочевины в качестве топлива SCS реакции, подтверждают, что с частицами данной формы затруднительно получить плотную керамику. В этом контексте обращает на себя внимание увеличение плотности керамики при добавлении отожженного при 1100°C оксида алюминия, полученного методом SCS с мочевиной. Исходя из представленной дифрактограммы (рис. 5) образец содержит следы γ -фазы оксида алюминия, которая при спекании переходит в устойчивую высокотемпературную α -форму. Причем фазовые переходы, как правило, происходят с из-

менением объема кристаллической ячейки, что должно приводить к разрушению агрегатов частиц и уменьшению их размеров (рис. 4).

Спекающие добавки различались не только морфологией частиц, но и фазовым составом (рис. 5). В порошке оксида алюминия, полученного методом SCS с глицином, формирование корунда происходит при температуре 1100°C (рис. 5, дифрактограмма 1). При синтезе с мочевиной температура начала формирования корунда снижается [18, 19], после отжига при 900°C в образце доминирует фаза α - Al_2O_3 и присутствуют следы γ -фазы (рис. 5, дифрактограмма 2), после отжига при 1100°C полностью формируется структура корунда (рис. 5, дифрактограмма 3). Образец сравнения оксид алюминия “ч.” содержит доминантную фазу α - Al_2O_3 и слабо закristализованную фазу γ - Al_2O_3 (рис. 5, дифрактограмма 4). Надо отметить, что увеличение в составе добавки доли γ - Al_2O_3 явно коррелирует с возрастанием плотности и твердости керамики при спекании.

На рис. 6 приведены морфология и фазовый контраст сколов керамики с добавками субмикронного оксида алюминия. При съемке в потоке отраженных электронов отчетливо видны скопления m - ZrO_2 и 3YSZ (более светлые по контрасту частицы) на границах зерен корунда, а также вскрытые полости в теле керамики. Размер частиц α - Al_2O_3 в составе керамики после обжига при 1550°C практически не зависит от типа топлива, использованного при синтезе добавок, и его можно оценить как 3–10 мкм. Учитывая, что частицы корунда до смешивания с добавками достигали 1–10 мкм (рис. 1), можно предположить, что именно частицы спекающей добавки

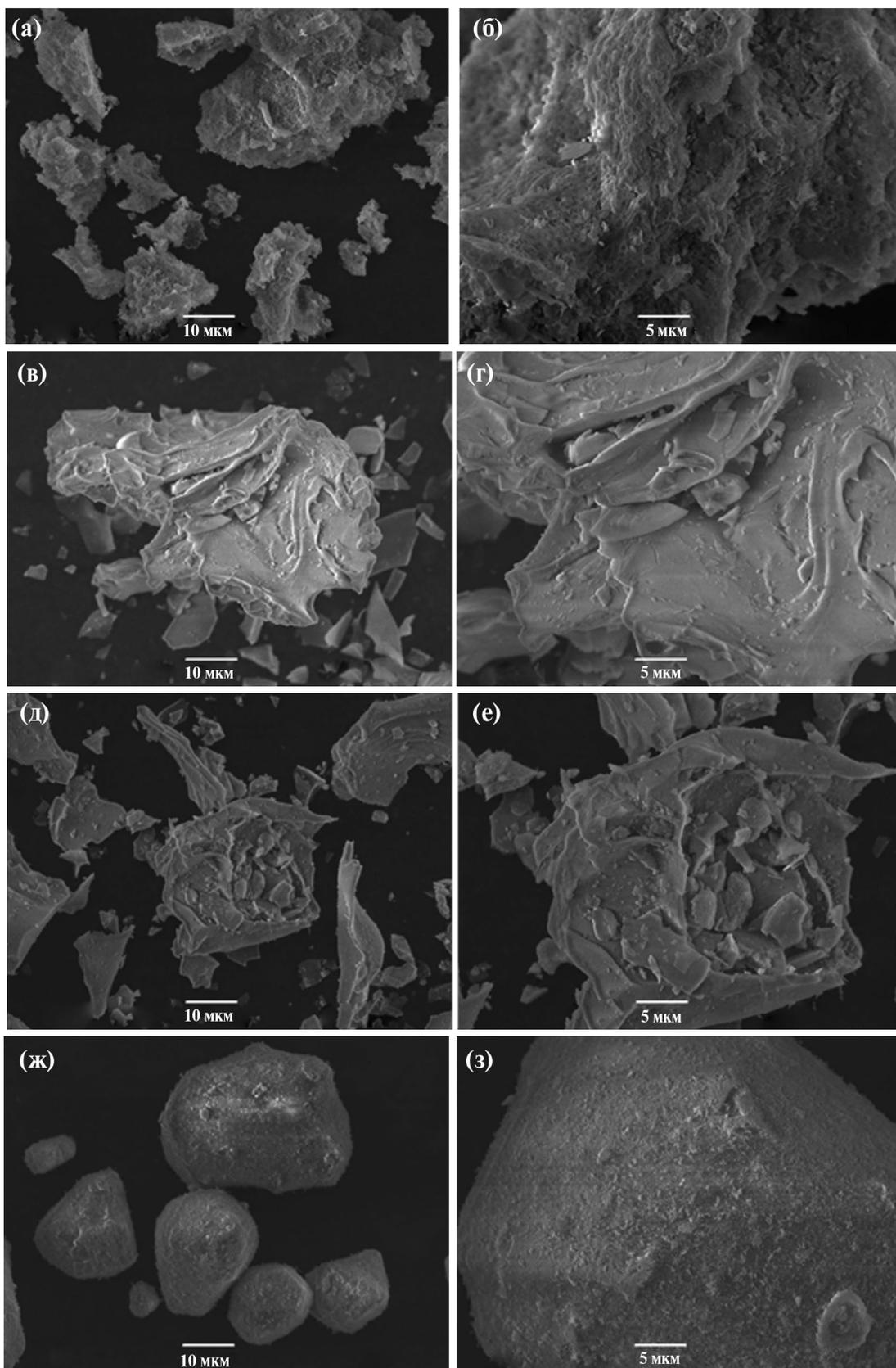


Рис. 4. Морфология порошка оксида алюминия, полученного с глицином после отжига при 1100°C (а, б); с мочевиной после отжига при 900°C (в, г); с мочевиной после отжига при 1100°C (д, е); оксида алюминия “ч.” после отжига при 1100°C (ж, з).

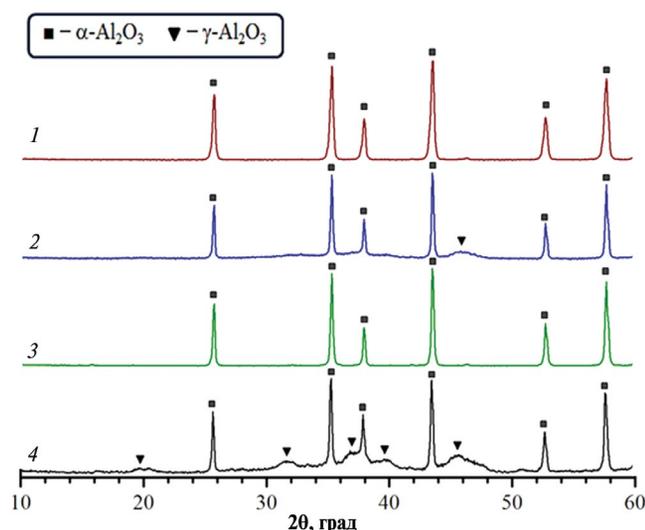


Рис. 5. Дифрактограммы спекающих добавок Al_2O_3 : 1–4 – см. табл. 1.

претерпевают основную трансформацию из преимущественно двумерных (рис. 4) в плотные 3D-частицы (рис. 6). В поверхностном слое происходит кристаллизация частиц добавки, обеспечивая заполнение межзеренного пространства и залечивание пор, что приводит к образованию закрытой пористости в образцах керамики 1–3. В оксиде алюминия “ч.” наличие технологических примесей, согласно ГОСТу, составляет не менее 1%. Элементный состав примесей наводит на мысль, что температуры их плавления ниже температур спекания керамики, в результате возможно их растекание по поверхности частиц базового корунда и оксидов ZrO_2 и YSZ. Вследствие этого наблюдается появление до 2% открытой пористости в керамике с добавкой оксида алюминия “ч.”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что эффективность спекания корундоциркониевой керамики зависит от морфологии агрегатов субмикронных частиц спекающих добавок оксида алюминия. При введении добавок оксида алюминия, полученных методом SCS с глицином и мочевиной, на повышение микротвердости оказывают влияние: хрупкость агрегированных порошков спекающих добавок, обеспечивающая снижение размеров агрегатов при помоле, а также присутствие в составе спекающих добавок наряду с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

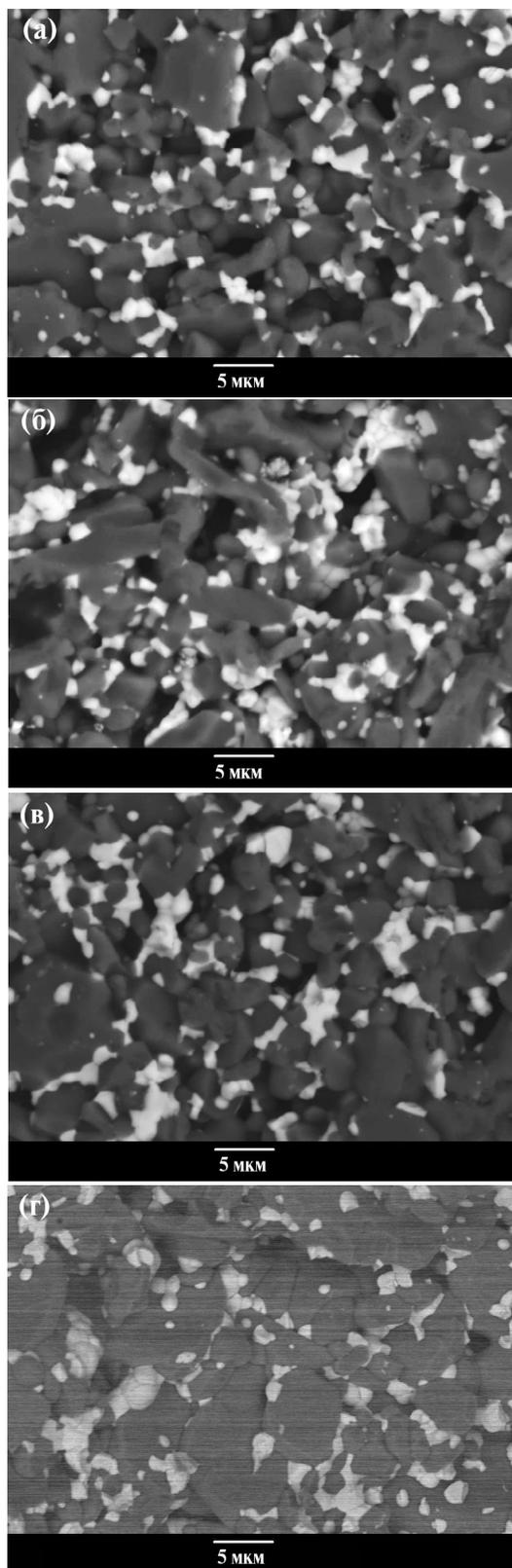


Рис. 6. СЭМ-изображения в обратных электронах сколов керамических образцов с добавками Al_2O_3 , полученными с глицином после отжига при 1100°C (а), с мочевиной после отжига при 900°C (б) и 1100°C (в), с оксидом алюминия “ч.” (г).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (тема “Диагностика”, № 122021000030-1) и в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, тема № 124020600004-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А., Ануфриева Е.В., Вартамян М.А., Козлов И.А., Сафина М.Н., Лемешев Д.О., Горелик Е.И. Оксидная керамика нового поколения и области ее применения // Стекло и керамика. 2008. Т. 81. № 10. С. 27–31.
2. Carter C.B., Norton M.G. Ceramic Materials: Science and Engineering. N. Y.: Springer, 2007. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4614-3523-5#book-header>
3. Абызов А.М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 2. Зарубежные производители алюмооксидной керамики. Технологии и исследования в области алюмооксидной керамики // Новые огнеупоры. 2019. Т. 2. С. 13–22. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-2-13-22>
4. Bertrand S., Michalet T., Giraud A., Parlier M., Bataille A., Duclos R., Crampon J. Processing, Microstructure and Mechanical Strength of Reaction-Bonded Al₂O₃ Ceramics // Ceram. Int. 2003. V. 29. P. 735–744. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(02\)00225-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(02)00225-0)
5. Turon-Vinas M., Roa J.J., Marro F.G., Anglada M. Mechanical Properties of 12Ce–ZrO₂/3Y–ZrO₂ Composites // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 14988–14997. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.044>
6. Thakare V. Progress in Synthesis and Applications of Zirconia // Int. J. Eng. Res. Dev. 2012. V. 5. P. 25. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:14822500>
7. Heuer A.H. Transformation Toughening in ZrO₂-Containing Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. P. 689–698. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04865.x>
8. Green D.J., Hanninck R.H., Swain M.V. Transformation Toughening of Ceramics. Boca Raton: CRC, 1989.
9. Kelly P.M., Rose L.R.F. The Martensitic Transformation in Ceramics — Its Role in Transformation Toughening // Prog. Mater. Sci. 2002. V. 47. P. 462–557. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(00\)00005-0](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00005-0)
10. Lei J., Zhang Q., Wang Y., Zhang H. Direct Laser Melting of Al₂O₃ Ceramic Paste for Application in Ceramic Additive Manufacturing // Ceram. Int. 2022. V. 48. №10. P. 14273–14280. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.315>
11. Li J., Wang Q., Gai K., Lu B., Wu Y., Zheng K., Guan B., Han W., Ye L., Chen F., Zhao T. Zirconia-Alumina Multiphase Ceramic Fibers with Exceptional Thermal Stability by Melt-Spinning from Solid Ceramic Precursor // J. Eur. Ceram. Soc. 2022. V. 42. P. 7157–7165. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.036>
12. Boch Ph., Niepce J.C. Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications. ISTE, 2007. 573 p. ISBN: 978-0-470-61241-5. <https://doi.org/10.1002/9780470612415>
13. Бурдыкин Д.А., Макаров Н.А., Артемкина И.М. Конструкционная керамика на основе системы ZrO₂–Al₂O₃ с пониженной температурой спекания // Успехи в химии и хим. технологии. 2014. Т. XXVIII. № 8. С. 15–17.
14. Zhang B., Wang C., Zhang Y., Zhang X., Yang J. A Novel Method for Fabricating Brick-Mortar Structured Alumina-Zirconia Ceramics with High Toughness // J. Eur. Ceram. Soc. 2023. V. 43. P. 727–732. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.013>
15. Cherif M., Duffarb T., Carroz L., Lhuissier P., Bautista-Quisbert E. On the Growth and Structure of Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂-ZrO₂:Y Solidified Eutectic // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 3172–3180. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.025>
16. Xu X., Xu X., Liu J., Hong W., Du H., Hou F. Low-Temperature Fabrication of Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) Nanocomposites through Hot Pressing of Amorphous Powders // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 15065–15071. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.168>
17. Su H., Zhang J., Wang H., Song K., Liu L., Fu H. Effect of Solidification Path on the Microstructure of Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ Ternary Oxide Eutectic Ceramic System // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 3137–3142. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.03.027>
18. Zhuravlev V.D., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G., Grigorov I.G., Bamburov V.G., Beketov A.R., Baranov M. V. Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Finely Dispersed Alumina // Glass. Phys. Chem. 2010. V. 36. P. 506–512. <https://doi.org/10.1134/S1087659610040164>
19. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R. V.D., Perelyaeva L.A., Baklanova I.V., Sivtsova O.V., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G., Grigorov I.G. Solution Combustion Synthesis of α-Al₂O₃ Using Urea // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 1379–1384. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.078>
20. Khaliullin S.M., Nefedova K.V., Zhuravlev V.D. Nanocomposites mAl₂O₃-nYSZ by Impregnation Combustion Synthesis with Urea as a Fuel // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2019. V. 28. P. 1–9. <https://doi.org/10.3103/S1061386219010072>

21. *Комоликов Ю.И., Кащеев И.Д.* Высокопрочная керамика на основе порошка диоксида циркония // *Стекло и керамика*. 2002. Т. 75. № 6. С. УДК 666.3-16:666.3-492:666.762.5.
22. *Srdic V.V., Winterer M., Hahn H.* Sintering Behavior of Nanocrystalline Zirconia Doped with Alumina Prepared by Chemical Vapor Synthesis // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 1853–1860.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01481.x>
23. *Kong Y.M., Kim H.E., Kim H.W.* Production of Aluminum–Zirconium Oxide Hybridized Nanopowder and Its Nanocomposite // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. P. 298–302.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01353.x>
24. *Rahaman M.N.* *Ceramic Processing and Sintering*. 2nd ed. Boca Raton: CRC, 2017. P. 1–876.
<https://doi.org/10.1201/9781315274126>