

*М. Ю. Смирнова-Замкова, О. К. Рубан,
канд. хім. наук В. П. Редько, д-р хім. наук О. В. Дуднік
(Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, м. Київ, Україна)*

Синтез та фізико-хімічні властивості нанокристалічного порошку ZTA евтектичного складу

Вступ

Композиційні матеріали з високими характеристиками міцності необхідні для створення сучасних керамічних матеріалів спеціального призначення, спектр яких досить широкий і різноманітний як за складом, структурою, властивостями, так і за призначенням. Багато досліджень присвячено створенню і застосуванню матеріалів для експлуатації в умовах одночасної дії високих температур, механічних навантажень, корозійних середовищ тощо. Однак, проблема крихкості кераміки досі є головною перешкодою для розширення її застосування як конструкційного матеріалу [1].

Матеріали на основі Al_2O_3 , зміцненого діоксидом цирконію (ZTA), вивчаються вже багато десятиріч [2—5], проте на сьогодні досить мало відомостей про властивості матеріалів, у яких Al_2O_3 зміцнено частинками твердого розчину на основі ZrO_2 , сумісно стабілізованого оксидами ітрію та церію. У роботах, присвячених гідротермальному синтезу нанокристалічних порошоків системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$ та створенню композитів на їх основі, встановлено, що високий рівень характеристик міцності матеріалів досягається за рахунок сумісної дії матриці на основі $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та твердого розчину на основі ZrO_2 [6]. Матеріали на основі тетрагонального твердого розчину ZrO_2 у системі $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ характеризуються високими характеристиками міцності, а матеріали у системі $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$ — високими коефіцієнтами в'язкості руйнування K_{1C} [7]. Тому матеріали у системі $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$ поєднують переваги композитів у вказаних подвійних системах. ZTA-композити, у яких ZrO_2 сумісно стабілізований оксидами ітрію та церію, перспективні для створення композитів конструкційного та біомедичного призначення [8—9].

Високі характеристики міцності ZTA-кераміки обумовлені дією декількох механізмів зміцнення — трансформаційного, відхилення-розгалуження тріщин, мікротріщиноватості, модульного перенесення навантаження [10].

Мета роботи — одержати нанокристалічний порошок складу (% мас.) $58,5 \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ — $41,5 \text{ZrO}_2$ (Y_2O_3 , CeO_2) комбінованим методом гідротермального синтезу / механічного змішування та дослідити його властивості.

Експериментальна частина

Для дослідження обрано оксихлорид цирконію $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, нітрати ітрію $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Усі реактиви кваліфікації х.ч. Використано $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ марки *Baikalox 23810-1* (виробництва *Universal Photonics Incorporated, USA*).

Склад твердого розчину на основі ZrO_2 (% мол.) 90ZrO_2 — 8CeO_2 — $2\text{Y}_2\text{O}_3$. Нанодисперсний кристалічний порошок твердого розчину на основі ZrO_2 одержано гідротермальним методом у лужному середовищі.

Сумісне осадження гідроксидів проведено методом гомогенного спільного осадження суміші водних розчинів вихідних солей, взятих у необхідному співвідношенні. Осаджувач — водний розчин NH_4NO_3 . рН постійно підтримували на рівні 11—12. Використано метод зворотнього осадження. Процес здійснено в магнітній мішалці при нагріванні до 370°C з подальшим кип'ятінням протягом 20—30 хв. Після кип'ятіння утворилась матова напівпрозора гелеподібна суміш гідроксидів, яку багаторазово декантували у дистильованій воді та відфільтрували. Гідротермальну обробку провели у лабораторному автоклаві за температури 210°C протягом 7 год.

Нанодисперсні оксидні порошки — термодинамічно нерівноважні системи, властивості яких визначаються синергетичною дією складових оксидів [6]. Для того, щоб запобігти впливу фазових перетворень Al_2O_3 на основні властивості нанокристалічного порошку твердого розчину на основі ZrO_2 , при приготуванні суміші оксидів використано комбінований метод, який складається з двох етапів: гідротермального синтезу у лужному середовищі твердого розчину на основі діоксиду цирконію та механічного змішування твердого розчину із готовим нанокристалічним порошком $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ протягом 8 год на планетарному млині у середовищі ізопропілового спирту. Готову суміш висушено на повітрі за температури 80°C , 8 год.

Для дослідження обрано порошок евтектичного складу (% мас.) $58,5 \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - 41,5 \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2)$ системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2$ [7].

Результати та їх обговорення

Властивості отриманого нанокристалічного порошку визначено методами скануючої електронної мікроскопії (скануючий електронний мікроскоп з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И і мобільний прецизійний аналізатор EXPERT 3L), рентгено-фазового аналізу (дифрактометр ДРОН-1,5, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр, швидкість сканування 1—4 град/хв в інтервалі кутів 2θ від 15 до 90 град.), диференціально-термічного аналізу — ДТА (дериватограф Q-1500, швидкість нагрівання зразків 10 °C /хв) і методом БЕТ (прилад сорбтометр MPP 2 (Sumperk, Slovakia), регулятор витрат газу (Gas flow Controller) — ЕК-21).

Морфологія отриманого порошку подана на рис. 1. Добре видно, що в утвореному порошок наявні агломерати, які утворені агрегатами первинних частинок. Утворились агломерати двох видів: витягнутої форми розміром до 25 мкм і округлої форми розміром до 15 мкм. Відмічено високий вміст фракції округлих агломератів розміром до 1—2 мкм.

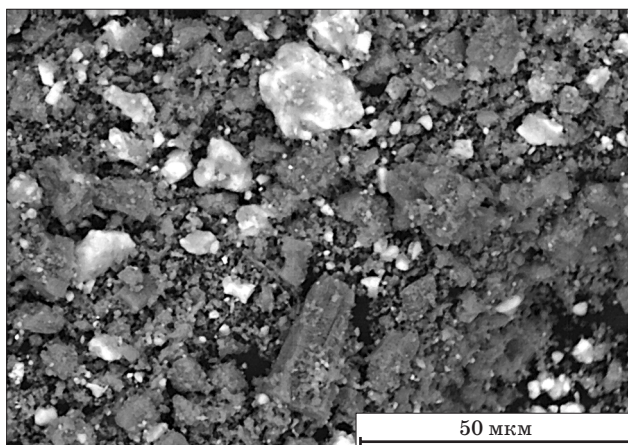


Рис. 1. Морфологія нанокристалічного порошку евтектичного складу (% мас.) $58,5 \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 - 41,5 \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$

За результатами РФА за характером та співвідношенням інтенсивності відбиттів на рентгенограмах встановлено, що після

гідротермального синтезу утворилась суміш низькотемпературного метастабільного кубічного і тетрагонального твердих розчинів на основі ZrO_2 . Фазовий склад твердого розчину діоксиду цирконію не змінився після механічного змішування. Результати РФА підтвердили наявність F- ZrO_2 , T- ZrO_2 та α - Al_2O_3 .

Результати елементного аналізу синтезованого порошку наведено у таблиці.

Таблиця

Елементний аналіз нанокристалічного порошку евтектичного складу (% мас.)
58,5 α - Al_2O_3 — 41,5 ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2)

| Елемент | Частка, % | Похибка, % |
|---------|-----------|------------|
| 13 Al | 34,451 | 0,536 |
| 39 Y | 1,825 | 0,035 |
| 40 Zr | 54,757 | 0,478 |
| 58 Ce | 7,446 | 0,319 |
| 72 Hf | 1,480 | 0,044 |
| 79 Au | 0,041 | 0,009 |

Перерахунок одержаних результатів на відповідні оксиди показав, що склад одержаного порошку відповідає розрахунковому.

Дериватограму нанокристалічного порошку складу (% мас.) 58,5 α - Al_2O_3 — 41,5 ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2) наведено на рис. 2.

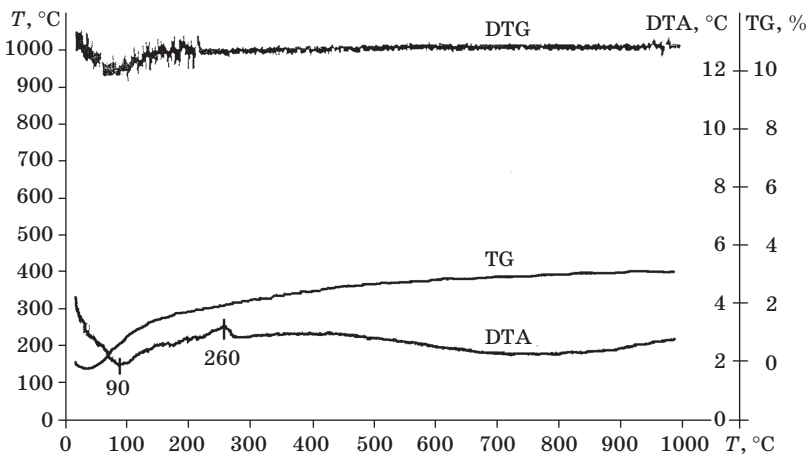


Рис. 2. Дериватограма нанокристалічного порошку евтектичного складу (% мас.) 58,5 α - Al_2O_3 — 41,5 ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2)

Перший ендотермічний ефект на кривій ДТА спостерігається за температури 90 °С і співвідноситься з відповідним широким ефектом на кривій ДТГ. Ці ефекти пов'язані з видаленням адсорбованої вологи. Швидкість зміни ваги проби максимальна до температури 130—140 °С. Сумарна втрата ваги у вказаному діапазоні — 2 %. Після цього швидкість втрати ваги вповільнюється, а сам процес триває до температури 420 °С. Сумарна втрата ваги в цьому діапазоні становить 3,5 %. В інтервалі температур 260—320 °С на кривій ДТА спостерігається ще один ендоефект, який не супроводжується втратою ваги проби з високою швидкістю. Можна припустити, що він пов'язаний з фазовими переходами твердого розчину на основі ZrO_2 . Широкий ендоефект на кривій ДТА, який починається після 430 °С, також пов'язаний з фазовими переходами твердого розчину на основі ZrO_2 .

Питома поверхня α - Al_2O_3 становить 5,25 м²/г, твердого розчину на основі ZrO_2 (% мол.) 90 ZrO_2 — 8 CeO_2 — 2 Y_2O_3 — 93,98 м²/г, а синтезованого порошку складу (мас. %) 58,5 α - Al_2O_3 — 41,5 ZrO_2 (Y_2O_3 — CeO_2) — 60,57 м²/г.

Процес одержання нанодисперсного порошку складу (% мас.) 58,5 α - Al_2O_3 — 41,5 ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2) комбінованим методом супроводжувався його активацією в процесі механічного змішування суміші. У процесі механічного змішування руйнуються крупні агломерати вихідного порошку твердого розчину на основі ZrO_2 , що сприяє не тільки гомогенізації суміші, але й підвищенню її активності в процесі подальшої технологічної обробки.

Висновки

Комбінованим методом гідротермального синтезу у лужному середовищі синтезовано твердий розчин на основі діоксиду цирконію та з подальшим його механічним змішуванням з готовим нанокристалічним порошком α - Al_2O_3 отримано нанокристалічний порошок евтектичного складу (% мас.) 58,5 α - Al_2O_3 — 41,5 ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2).

У процесі синтезу утворилась суміш двох твердих розчинів на основі ZrO_2 : низькотемпературного тетрагонального та метастабільного низькотемпературного кубічного ZrO_2 .

Питома поверхня одержаного порошку становить 60,57 м²/г.

Одержаний порошок буде застосовуватись для мікроструктурного проектування керамічних композитних матеріалів різноманітного призначення.

Бібліографічний список

1. *Карabasов Ю. С.* Новые материалы / Ю. С. Карabasов. — М. : МИСИС. — 2002. — 736 с.
2. *Альмяшева О. В.* Гидротермальный синтез наночастиц и нанокomпозитов в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // Альтернативная энергетика и экология. — 2007. — № 1(45). — С. 113—114.
3. *Ahmad R.* Particle-stabilized ultra-low density zirconia toughened alumina foams / Rizwan Ahmad, Jang-Hoon Ha, In-Hyuck Song // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33. — P. 2559—2564.
4. Effect of the preparation route on the mechanical properties of yttria-ceria doped tetragonal zirconia / alumina composites / S. M. Naga, E. M. Abdelbary, M. Awaad [et al.] // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 39, iss. 2. — P. 1838—1840.
5. Микроструктурное проектирование материалов в системе $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3-CeO_2$ / Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, А. К. Рубан [и др.] // Порошковая металлургия. — 2010. — № 9/10. — С. 43—54.
6. *Дудник Е. В.* Физико-химические основы разработки материалов в системах на основе ZrO_2 : дис. ... докт. хим. наук : 02.00.04 / Е. В. Дудник. — К., 2010. — 403 с.
7. *Шевченко А. В.* Диаграммы состояния систем оксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов как физико-химическая основа создания новых материалов : дис. ... докт. хим. наук: 02.00.04 / А. В. Шевченко. — К., 2007. — 531 с.
8. *Ezzart S. Elshazly.* Yttria tetragonal zirconia biomaterials: Kinetic investigation / Ezzart S. Elshazly, S.M. El-Hout, M. El-Sayed Ali // J. Mater. Sci. Technol. — 2011. — Vol. 27, iss. 4. — P. 332—337.
9. *Senthil Kumar A.* Development of yttria and ceria toughened alumina composite for cutting tool application / A. Senthil Kumar, A. Raja Durai, T. Sornakumar // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2007. — Vol. 25. — P. 214—219.
10. *Hannink R. H. J.* Transformation toughening in zirconia — containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle. // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 3. — P. 461—487.

Рецензент канд. техн. наук Шулик І. Г.