НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 2, с. 203–207

УДК 666.6154-31

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ТЕТРАГОНАЛЬНЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ/КОРУНД, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕКСААЛЮМИНАТ СТРОНЦИЯ

© 2021 г. Л. И. Подзорова[1, *], А. А. Ильичёва[1], О. И. Пенькова[1], О. С. Антонова[1], А. С. Баикин[1], В. П. Сиротинкин[1]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия*

**e-mail: lpodzorova@imet.ac.ru*

Поступила в редакцию 17.03.2020 г.
После доработки 06.10.2020 г.
Принята к публикации 07.10.2020 г.

На основе порошков, синтезированных гидролизным золь–гель-методом, получены трехфазные керамические композиционные материалы, состоящие из корунда, гексаалюмината стронция и твердых растворов тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттрия [3Y-TZP], церия [12Ce-TZP] и иттербия [3Yb-TZP]. Показано влияние катионов, стабилизирующих тетрагональный диоксид циркония, на микроструктуру материалов. Выявлено, что композиты с матрицей [Yb-TZP], обладающие более тонкозернистой микроструктурой, имеют более высокие прочностные показатели (прочность при изгибе до 850 МПа, K_{1c} до 11.3 МПа м$^{1/2}$).

Ключевые слова: золь–гель-метод, фазообразование, микроструктура, прочность

DOI: 10.31857/S0002337X2102010X

ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиты, включающие фазу тетрагонального диоксида циркония (TZP), являются в настоящее время востребованными материалами для изделий технического и медицинского назначения [1–4]. Тем не менее, продолжаются исследования и разработки композитов на основе данных систем, направленные на достижение более высоких эксплуатационных параметров. Для решения этой задачи предлагается ряд технологических подходов: например, использование высокодисперсных исходных порошков, введение в составы компонентов, регулирующих скорость роста кристаллитов, различные способы обработки шихты, стимулирующие достижение плотноспеченного состояния керамики [5–8].

Наличие в составе композитов фазы TZP определяет их повышенную устойчивость к хрупкому разрушению, обусловленную эффектом трансформационного упрочнения, связанного с особенностями полиморфных превращений диоксида циркония. Вместе с тем армирование микроструктуры композитов волокнами или кристаллитами (зернами) иного габитуса, чем основная фаза, также позволяет повысить данный параметр за счет реализации механизма дисперсионного упрочнения. Поскольку такие включения выступают в роли препятствий распространения трещин, возникающих при нагрузках, увеличивая их ветвление, повышается расход энергии разрушения и возрастает устойчивость материала [9].

В публикациях [4, 10–12] оценено влияние гексаалюмината стронция ($SrAl_{12}O_{19}$), формирующегося *in situ* в процессе спекания в виде длиннопризматических кристаллитов, на механические свойства композитов Al_2O_3/[Y-TZP]. В работах [13, 14] показано, что в процессе спекания исходных нанопорошков, включающих Al_2O_3 и тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный катионами церия [Ce-TZP], при введении щелочноземельных элементов (Mg,Ca) происходит образование сложных гексаалюминатов, формула которых коррелирует с минералом хибонитом $(Ca,Ce)(Al,Ti,Mg)_{12}O_{19}$. Указанные гексаалюминаты оказывают различное воздействие на механические свойства композитов. В работе [15] показано, что введение SrO в Al_2O_3/[Yb-TZP] и Al_2O_3/[Ce-TZP] инициирует образование простого гексаалюмината $SrAl_{12}O_{19}$, но не определено его влияние на механические характеристики материалов.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния совместного присутствия фаз корунда,

Таблица 1. Размерные характеристики порошков

Порошок	Yb	Y	Ce
$S_{уд}$, м^2/г (±1)	21	18	28
D, нм (±1)	42	55	37

Таблица 2. Характеристики полученных композитов

Керамика	Yb	Y	Ce
$П_{откр}$, % (±0.01)	0.04	0.05	0.03
$\rho_{отн}$, % (±0.1)	98.7	98.6	99.5
$d_{глоб}$, нм	200–300	400–700	700–1500
$d_{ромбоэдр}$, нм	500–700	400–700	500–800
$A \times L$, нм (±5)	250 × 1500	500 × 1500	400 × 1200

Примечание. $d_{глоб}$ – размеры глобулярных зерен, $d_{ромбоэдр}$ – размеры ромбоэдрических зерен, $A \times L$ – размеры длиннопризматических зерен.

[Y-TZP], [Yb-TZP], [Ce-TZP] и $SrAl_{12}O_{19}$, сформированных в процессе термообработки синтезированных нанопорошков, на зерновой состав и механические характеристики композитов TZP/Al_2O_3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные порошки синтезировали золь–гель-методом из смеси 1М растворов солей $ZrOCl_2$, $Al(NO_3)_3$, $Ce(NO_3)_3$, $Y(NO_3)_3$, $Yb(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$ раствором аммиака по методике, изложенной в публикациях [14, 15]. Исходные реактивы имели степень чистоты “х. ч.”. Гелеобразные осадки высушивали при температуре 180°С, а затем ксерогели термообрабатывали при температуре 950°С. В работе рассмотрены составы (мол. %): $20Al_2O_3$, 79 тетрагонального диоксида циркония (TZP), стабилизированного катионами иттрия (3%) [3Y-TZP], церия (12%) [12Ce-TZP] и иттербия (3%) [3Yb-TZP], и 1 SrO. Количество стабилизирующих компонентов соответствует областям существования тетрагональной формы диоксида циркония согласно двойным диаграммам состояния [16–18]. Согласно данным [19], 1% SrO достаточно для формирования фазы гексаалюмината стронция. Экспериментальные образцы порошков и композитов обозначали по катионам, стабилизирующим фазу TZP: Y, Ce, Yb.

Порошки компактировали методом полусухого прессования на гидравлическом прессе (50 т) при удельном давлении 200 МПа.

Спекание компактов порошков проводили в режиме непрерывного нагрева в печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде при температуре 1600°С в течение 1 ч. Относительную плотность и пористость композитов определяли по методу гидростатического взвешивания.

Удельную поверхность синтезированных порошков оценивали с помощью метода БЭТ (анализатор TriStar-3000). Средние размеры индивидуальных частиц (D) оценивали по формуле

$$D = 6000/(S_{уд}\rho).$$

Качественный анализ фазового состава образцов проводили на дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным детектором D/teX фирмы Rigaku (Япония) (CuK_α-излучение, никелевый фильтр, интервал углов 2θ = 22°–65°, шаг сканирования 0.02°). Идентификацию фаз проводили по банку рентгенометрических данных PDF2.

Поверхность композитов изучали на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II SBU в режиме обратно-отраженных электронов (BSE).

Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба в соответствии с ГОСТ Р57749-2017, используя испытательную машину Instron 5581. Трещиностойкость (параметр K_{1c}) рассчитывали, используя величину максимальной нагрузки при изгибе образцов с предварительно нанесенными надрезами.

Микротвердость рассчитывали по размеру отпечатка, полученного на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 2 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные порошки всех составов имели высокую дисперсность, размеры индивидуальных частиц не превышали 55 нм (табл. 1).

После спекания заготовок были получены высокоплотные композиты, имеющие открытую пористость не более 0.05% (табл. 2). Максимальная относительная плотность (99.5%) достигнута в образцах с Ce.

На дифрактограммах, снятых с поверхности композитов всех составов, основной фазой является T-ZrO_2 (рис. 1). Малая величина массового коэффициента поглощения атомов алюминия определяет низкую интенсивность дифракционных пиков алюминийсодержащих фаз, что затрудняет их идентификацию на полной дифрактограмме [20]. При детальном анализе дифрактограмм в областях, отвечающих 100%-ным интенсивностям рефлексов фаз корунда и гексаалюмината стронция, – соответственно 2θ = 43°–44° (PDF2, 82-1399) и 2θ = 35.4°–36.8° (PDF2, 89-2505) – идентифицированы соответствующие рефлексы, что подтверждает наличие указанных фаз. Этот факт иллюстрируется графически на рис. 2, где приведены фрагменты дифрактограмм поверхности композитов с Y, Yb, Ce.

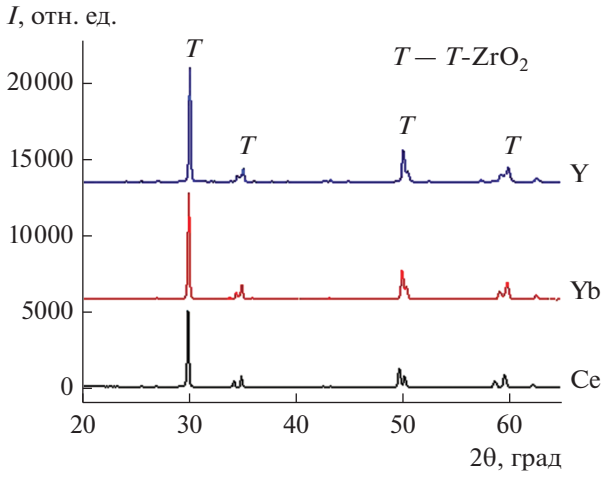

Рис. 1. Дифрактограммы поверхности композитов, термообработанных при температуре 1600°C.

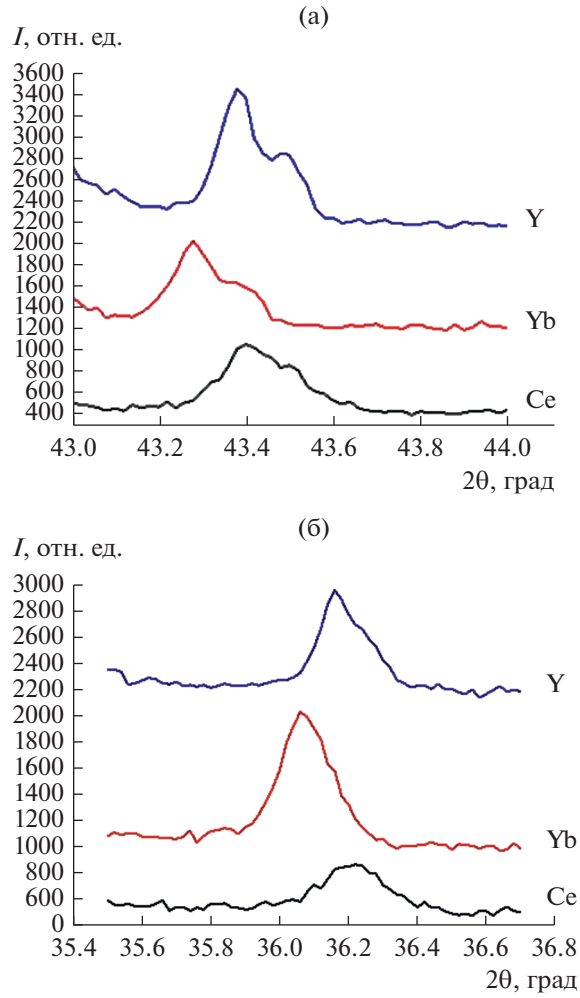

Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм поверхности композитов в областях основных пиков α-Al_2O_3 (а), $SrAl_{12}O_{19}$ (б).

Фазовый состав композитов соотносится с их микроструктурой, которая представляет собой комбинацию трех типов зерен, что иллюстрируют СЭМ-изображения (рис. 3). За счет разницы энергий поглощения и отражения потока вторичных электронов для Al_2O_3 и ZrO_2 зерна, содержащие Al, имеют темную (черную) окраску, а зерна с преобладанием Zr – белую. Таким образом, можно считать, что белые зерна глобулярной формы принадлежат цирконийсодержащей фазе, а темные зерна ромбоэдрического и длинно-призматического морфологических типов – алюмосодержащим фазам. Кроме этого, анализ СЭМ-изображений позволяет говорить о существенной разнице в размерных характеристиках микроструктуры данных композитов (табл. 2). Зерна, соответствующие тетрагональному диоксиду циркония, имеют наибольшие размеры в композите с матрицей [Ce-TZP]. Близкая микроструктура приведена в работе [21], где в композитах (5–15%) Al_2O_3–ZrO_2–$12CeO_2$ зафиксированы зерна T-ZrO_2 от 1 мкм и выше. В композитах с матрицами [3Y-TZP] и [3Yb-TZP] зерна, отвечающие тетрагональному диоксиду циркония, имеют меньшие размеры. Данный результат, вероятно, связан с различиями температур эвтектик в двойных системах ZrO_2–Y_2O_3, ZrO_2–Yb_2O_3, ZrO_2–CeO_2 – соответственно 2000, 2400 и 1055°C [14–16]. Это обстоятельство допускает возможность в процессе спекания при температуре 1600°C сплавления индивидуальных наноразмерных частиц исходных порошков с матрицей [Ce-TZP] в более крупные зерна (свыше 1 мкм). В исследованном ряду композитов зерна [3Yb-TZP] имеют наименьший размер: 200–300 нм. Длинно-призматические зерна, отвечающие $SrAl_{12}O_{19}$, в композитах отличаются отношением длины к ширине, которое изменяется от 3 до 6. Средние размеры зерен корунда для всех композитов близки и находятся в интервале 500–800 нм.

Высокие величины прочностных характеристик композитов обусловлены присутствием твердого раствора на основе ZrO_2 тетрагональной структуры [TZP] и гексаалюмината стронция $SrAl_{12}O_{19}$. В то же время и размеры зерен в композитах, зависящие от вида катиона, стабилизирующего тетрагональную форму диоксида циркония, оказывают влияние на прочностные характеристики композитов (табл. 3). Композиты с матрицей [Yb-TZP], обладающие более мелкозернистой микроструктурой, имеют более высокие значения прочности при статическом изгибе (800 МПа) и трещиностойкости (K_{1c} до 11.3 МПа м$^{1/2}$).

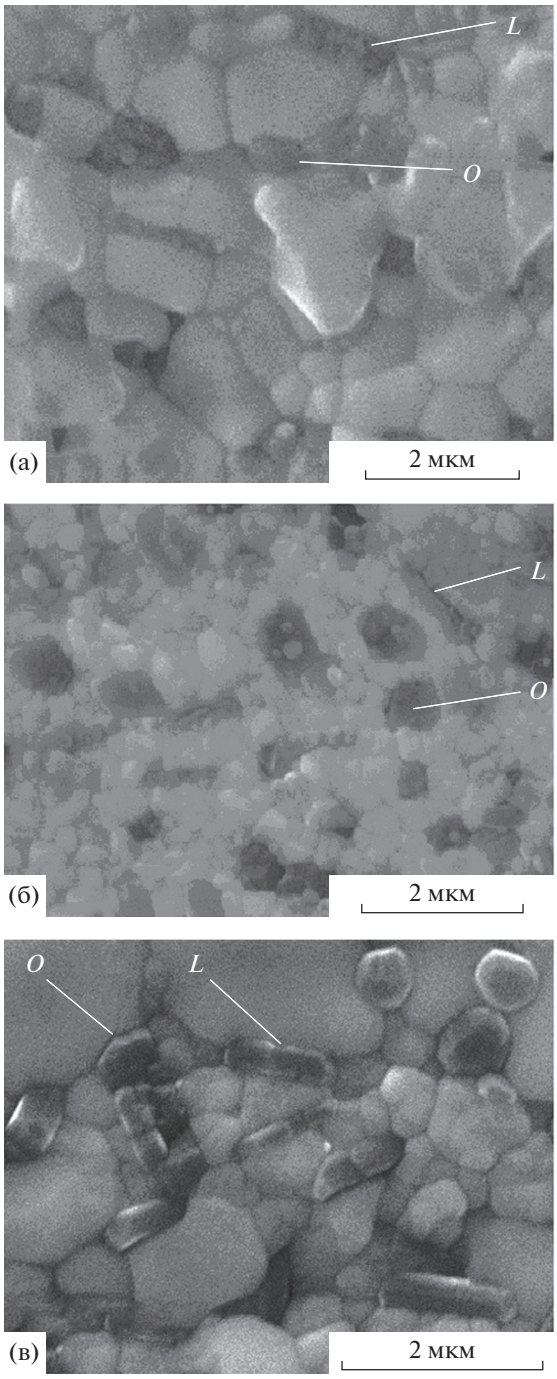

Рис. 3. Микроструктура композитов, полученных после спекания при температуре 1600°С: а – Ce, б – Yb, в – Y (обозначения алюмосодержащих зерен: *L* – удлиненного призматического морфологического типа, *O* – ромбоэдрического морфологического типа).

Таблица 3. Прочностные характеристики композитов

Композит	Yb	Ce	Y
ρ, % (±0.1)	98.7	99.5	98.6
$\sigma_{изг}$, МПа (±50)	800	700	700
K_{1c}, МПа м$^{1/2}$ (±0.3)	11.0	9.0	7.3
H_V, ГПа (±0.5)	13.0	11.5	12.6

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы высокодисперсные порошки составов (мол. %): 20 Al_2O_3, 1 SrO и 79 твердого раствора тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттрия [3Y-TZP], церия [12Ce-TZP], иттербия [3Yb-TZP]. На их основе получены керамические композиционные материалы, имеющие плотность не ниже 98.5% от теоретического значения, фазовый состав которых представлен корундом, твердым раствором тетрагонального диоксида циркония и гексаалюминатом стронция.

Высокие прочностные показатели композитов обусловлены влиянием комбинации эффектов трансформационного и дисперсионного упрочнения. Первый обусловлен фазой твердого раствора диоксида циркония: [Y-TZP], [Ce-TZP], [Yb-TZP], а второй – присутствием длиннопризматических зерен гексаалюмината стронция. Показано, что катион, стабилизирующий тетрагональную форму диоксида циркония, оказывает влияние на размерные характеристики микроструктуры композитов. Установлено, что композиты с матрицей [3Yb-TZP], обладающие более мелкозернистой микроструктурой, имеют более высокие прочностные показатели.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена согласно госзаданию № 075-00947-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С.* Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 380 с.
2. *Piconi C., Maccauro G., Muratori F.* Alumina Matrix Composites in Arthroplasty // Key Eng. Mater. 2005. V. 284–286. P. 979–982. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.284-286.979
3. *Путляев В.И.* Современные биокерамические материалы // Соровский образовательный журн. 2004. Т. 8. № 1. С. 44–50.
4. *Chevalier J., Liens A., Revero H., Zhan F. et al.* Fourty Years after the Promise of “Ceramic steel?”: Zirconia Based Composites with a Metal Like Mechanical Behavior // Am. Ceram. Soc. 2019. V. 103. № 3. P. 1482–1513. https://doi.org/10.1111/jace.16903
5. *Malka I.E., Danelska A., Kimmel G.* The Influence of Al_2O_3 Content on ZrO_2–Al_2O_3 Nanocomposite Formation–the Comparison between Sol-Gel and Microwave Hydrothermal Methods // Mater. Today: Proc. 2016. V. 3. № 8. P. 2713–2724. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.06.018

6. *Оболкина Т.О., Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Смирнов С.В., Титов Д.Д. и др.* Интенсификация спекания и упрочнение керамических материалов ZrO_2–Al_2O_3 введением оксида Fe // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 192–199. https://doi.org/10.31857/S0002337X2002015

7. *Морозова Л.В.* Механохимическая активация порошков-прекурсоров в технологии получения плотной нанокерамики в системе Al_2O_3–$ZrO_2\langle Y_2O_3\rangle$ // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 3. С. 322–329. https://doi.org/10.1134/S0002337X19030138

8. *Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Шворнева Л.И., Куцев С.В., Михайлина Н.А., Пенькова О.И.* Фазообразование наноразмерных прекурсоров t-ZrO_2–Al_2O_3 и формирование микроструктуры керамики на их основе // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 5. С. 703–709.

9. *Gao F., Wang T.* Apparent Fracture Energy of Brittle Materials by Branching of Crack and Microcrack // J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 9. P. 1409–1411. https://doi.org/10.1007/BF00721599

10. *Lee S.J., Chun S.Y., Lee C.H.* In Situ Fabrication of Multi-Component Ceramic Compositites by Steric Organic Entrapment Route // J. Mater. Lett. 2004. V. 58. P. 2646–2649. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.036

11. *Naga S.M., Elshaer M., Awaad M., Amer A.A.* Strontium Hexaaluminate ZTA Composites: Preparation and Characterization // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 232. P. 23–27. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.055

12. *Kern F., Gommeringer A.* Reinforcement Mechanisms in Yttria-Ceria-Co-Stabilized Zirconia-Alumina-Strontium Hexaaluminate Composite Ceramics // J. Ceram. Sci. Technol. 2018. 09. [1]. P. 93–98. https://doi.org/10.4416/JCST2017-00046

13. *Подзорова Л.И., Шворнева Л.И., Ильичёва А.А. и др.* Микроструктура и фазовый состав образцов/системы ZrO_2–CeO_2–Al_2O_3, модифицированных MgO и Y_2O_3 // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 4. С. 389–394. https://doi.org/10.7868/S0002337X13030160

14. *Подзорова Л.И., Сиротинкин В.П., Ильичёва А.А. и др.* Фазообразование в наносистеме Al_2O_3–ZrO_2–CeO_2, модифицированной катионами кальция // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 475–481. https://doi.org/10.7868/S0002337X1805007x

15. *Ильичёва А.А., Подзорова Л.И., Сиротинкин В.П., Антонова О.С. и др.* Формирование гексаалюмината стронция в системах оксида алюминия и тетрагонального диоксида циркония, модифицированных катионами стронция // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 55. № 2. С. 671–677. https://doi.org/10.31857/S0044457X20020063

16. *Торопов Н.А., Барзаковская В.П., Лапин В.В и др.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Л.: Наука, 1969. 548 с.

17. *Yashima M., Takashina H.* Low-Tempeature Phase Equilibria by the Flux Method and the Metastable-Stable Phase in the ZrO_2–CeO_2 System // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 7. P. 1869–1874. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb07064.x

18. *Корниенко О.А., Андриевская Е.Р. Быков А.И., Богатырева Ж.Д.* Фазовые равновесия в системе ZrO_2–Yb_2O_3 при 1100°C // Вестн. Одесск. нац. ун-та: Сер. Химия. 2018. Т. 23. № 1(65). С. 85–92. https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124549

19. *Sarath K.C., Monali M., Chowdary Ch.V.A., Ghosh G., Sarka D.* Microstructure and Mechanical Behaviour of SrO Doped Al_2O_3 Ceramics // Mater. Sci. Eng. A. 2019. V. 739. P. 186–192. https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.038

20. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Госизд. физ.-мат. лит., 1961. С. 782.

21. *Huang S., Li L., Vleugels J., Biest O.V.D., Wang P.* Termodynamic Assesment and Microstructure of the ZrO_2–Al_2O_3–CeO_2 // J. Mater. Sci. Technol. 2004. V. 20. № 1. P. 75–78. https://doi.org/jmst.org/CN/Y2004/ V20/I01/75