

УДК 666.61

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 С ВЫСОКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ

© 2019 г. Л. И. Подзорова¹, *, А. А. Ильичёва¹, О. И. Пенькова¹,
О. С. Антонова¹, А. С. Баикин¹, А. А. Коновалов¹

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

*e-mail: ludpodzorova@gmail.com

Поступила в редакцию 02.07.2018 г.

После доработки 28.12.2018 г.

Принята к публикации 10.01.2019 г.

Рассмотрены условия синтеза прекурсоров порошков системы $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$, модифицированных катионами кальция. Показано влияние последовательности осаждения компонентов и старения реакционных систем прекурсоров синтезируемых составов на морфологию, размерные параметры нанопорошков, закономерности формирования фазового состава, особенности микроструктуры и механические характеристики композитов на их основе. Высокая устойчивость к хрупкому разрушению композитов достигнута за счет суммирования эффектов трансформационного и дисперсионного упрочнения, определяемых присутствием твердых растворов на основе $T\text{-ZrO}_2$ и гексаалюминатов кальция (прочность при изгибе до 1000 МПа, трещиностойкость K_{1C} до 10.5 МПа м^{1/2}).

Ключевые слова: оксид алюминия, диоксид циркония, фазовый состав, трещиностойкость, прочность при изгибе

DOI: 10.1134/S0002337X19060125

ВВЕДЕНИЕ

Среди современных керамических материалов, используемых в технике и медицине, композиты системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ находят широкое применение благодаря высоким параметрам прочности, коррозионной стойкости, устойчивости в агрессивных средах, биоинертности и хорошей биосовместимости [1–4]. Материаловедческие исследования и разработки последних десятилетий направлены на достижение более высоких эксплуатационных свойств данных композитов, в особенности на повышение устойчивости к хрупкому разрушению. К настоящему времени разработан ряд технологических подходов, обеспечивающих подъем данного параметра, например, путем использования наноразмерных исходных порошков, введением в составы модифицирующих добавок, а также фаз, обладающих эффектами трансформационного и/или дисперсного упрочнения [2, 5–8].

Повышение устойчивости к хрупкому разрушению особенно важно для материалов с матрицей из оксида алюминия, поскольку корундовая керамика имеет низкий критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{1C}) не выше 3.5 МПа м^{1/2} [1, 2, 4, 9].

В публикациях [10–12] показано, что при модифицировании системы $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$ щелочноземельными элементами в процессе спекания нанопорошков формируются материалы, содержащие три кристаллические фазы: корунд, диоксид циркония в тетрагональной форме и соответствующие гексаалюминаты. Последние выполняют роль дисперсионно-упрочняющей фазы, поскольку кристаллизуются в виде зерен длиннопризматического габитуса. Сочетание эффектов трансформационного и дисперсионного упрочнения позволяет повысить трещиностойкость композитов.

Цель настоящей работы – изучение влияния условий синтеза прекурсоров порошков системы $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$, модифицированных катионами кальция, на морфологию, размерные параметры порошков, формирование фазового состава, микроструктуру и механические характеристики композитов на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе рассмотрены условия получения композитов состава (мол. %): 65% Al_2O_3 +

+ 35% (88%ZrO₂ + 12%CeO₂) + 1% CaO. Прекурсоры исходных порошков получали в процессе золь–гель-синтеза соответствующих гидрогелей. Осаждение компонентов проводили из растворов (1 М) солей ZrOCl₂, Al(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃, Ca(NO₃)₂ раствором аммиака по методике, изложенной в публикации [6]. Изучены следующие схемы осаждения компонентов системы Al₂O₃–ZrO₂–CeO₂–CaO: одновременное и последовательное осаждение: вначале алюминий- и кальцийсодержащие компоненты, а затем цирконий- и церийсодержащие компоненты.

Старение реакционной системы прекурсоров обуславливает уменьшение объема осадка, что сокращает длительность его фильтрования, приводит к ослаблению сорбции примесей, т.е. повышаются степень чистоты материала и совершенство кристаллической структуры осадка [13, 14]. Ввиду изложенного в схему получения порошков был введен этап старения реакционных систем в течение 72 ч. Образцы обозначали соответственно схемам осаждения (о – одновременное, п – последовательное) и длительности старения “о72” и “п72”.

Порошки компактировали методом полусухого прессования на гидравлическом прессе (500 кН) при удельном давлении 200 МПа.

Спекание компактов порошков проводили в электрических печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде. Относительную плотность и пористость композитов определяли по методу гидростатического взвешивания.

Дифференциальный термический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 PC/PG, совмещенном с масс-спектроскопическим анализатором Aeolos. Удельную поверхность и пористость порошков определяли методом БЭТ (анализатор TriStar-3000), а затем получали интегральные зависимости распределения объема пор от их диаметра в области мезопор.

Средние размеры (*D*) индивидуальных частиц рассчитывали по оценочной формуле, выведенной для идеальных порошковых систем, состоящих из монодисперсных частиц глобулярной формы:

$$D = 6000/S_{уд} \rho,$$

где *S*_{уд} – удельная поверхность порошка, м²/г; ρ – плотность, г/м³.

Гранулометрический состав порошков определяли методом лазерной седиментографии на приборе Annalizable-22.

Качественный анализ фазового состава образцов проводили на дифрактометре XRD-6000

(фирма Shimadzu) на излучении CuK α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Микроструктуру композитов изучали на растровом электронном микроскопе LEO 1420.

Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба на универсальной испытательной машине Instron 5581. Трещиностойкость определяли по параметру *K*_{1с}, используя метод предварительно нанесенных надрезов.

Методом сканирующей импульсной акустической микроскопии (микроскоп SIAM-1) определяли модуль Юнга (*E*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ксерогели всех составов подвергали комплексному термическому анализу. Кривые ДСК для всех образцов характеризуются наличием в низкотемпературной области (до 400°C) двух термических эффектов (эндотермического и экзотермического), связанных с процессами дегидратации и разложением гидроксидов. На рис. 1 приведены ДСК-кривые ксерогелей образцов о, п, о72 и п72. На кривых образцов о и о72 не наблюдается экзотермических эффектов, характерных для кристаллизации диоксида циркония и стабильной формы оксида алюминия – корунда. Кристаллизация корунда из метастабильных форм происходит в широком интервале температур и не сопровождается выраженным экзотермическим эффектом [15], а процесс кристаллизации диоксида циркония в системах с оксидом алюминия сопровождается слабо выраженным экзотермическим эффектом и сдвигается в высокотемпературную область. Для образцов п и п72 на ДСК-кривых можно выделить слабые экзотермические эффекты при температурах соответственно 800 и 787°C (рис. 1), которые можно соотнести с кристаллизацией твердого раствора на основе диоксида циркония, содержащего катионы церия и алюминия. При этом этап старения реакционной системы (п72) снижает температуру кристаллизации твердого раствора, что соответствует данным [15, 16].

Основные потери массы всех ксерогелей происходят лавинообразно в интервале температур 240–280°C и связаны, по данным масс-спектропии, с удалением водных радикалов. Потеря массы прекращается при температуре выше 900°C, что иллюстрирует рис. 2.

Фазовый состав порошков, полученных после термообработки при 1050°C, представлен твердым раствором на основе тетрагонального диоксида циркония, следами диоксида циркония в моноклинной модификации и переходными метастабильными формами оксида алюминия (рис. 3). В

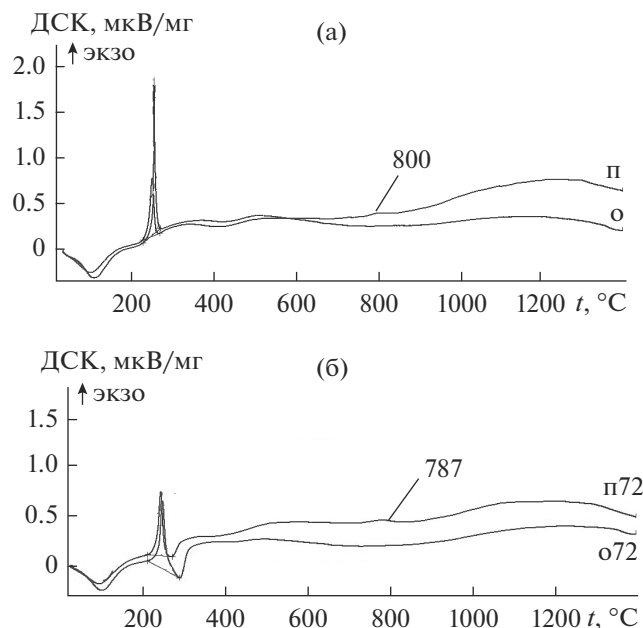


Рис. 1. Результаты исследования ксерогелей о и п (а), о72 и п72 (б) методом ДСК.

порошках наблюдается различная степень закристаллизованности фазы корунда в зависимости от старения и последовательности осаждения компонентов, которая сохраняется при повышении температуры термообработки до 1250°C, что иллюстрируют фрагменты дифрактограмм порошков в области основных рефлексов, отвечающих $\alpha-Al_2O_3$ и $\theta-Al_2O_3$, представленные на рис. 4. Замедление процесса кристаллизации стабильной формы Al_2O_3 при последовательном осаждении компонентов согласуется с наблюдаемой в системе $Al_2O_3-ZrO_2-CeO_2$ [17].

Полученные порошки всех составов имеют высокую дисперсность, относятся к наноразмерным системам. Порошки о и п в сравнении с о72 и п72 обладают более высоким значением удельной поверхности за счет большей внутренней пористости, т.е. являются более рыхлыми или “мягкими”. Данный факт подтверждают результаты, представленные в табл. 1.

Синтезированные порошки представляют иерархию агломератов, размеры которых находятся в широком интервале от 100 до 5000 нм. Следует отметить, что в порошках, полученных при одновременном осаждении компонентов, наблюдаются очень мелкие агломераты (от 100 нм), в порошках последовательного осаждения компонентов самые мелкие агломераты имеют размеры более 200 нм. Этап старения систем, в соответствии с уравнением Оствальда–Фрейндлиха [14],

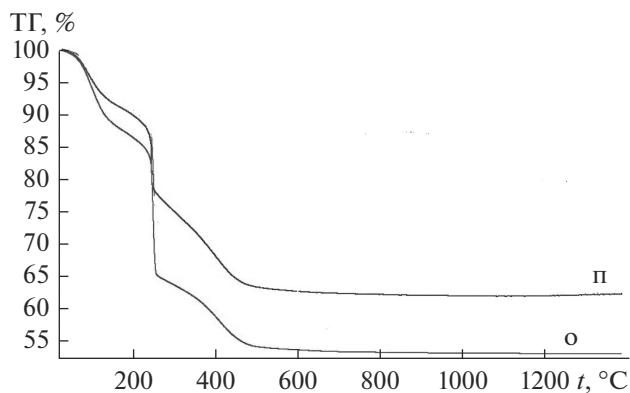


Рис. 2. Массопотери ксерогелей образцов о и п.

приводит к изменению морфологии порошков, а именно: возрастанию доли агломератов с размерами свыше 500 нм и появлению крупных агломератов с размерами до 5000 нм. Данный факт иллюстрирует рис. 5, на котором представлены дифференциальное и интегральное распределение агломератов.

После спекания заготовок при оптимальной температуре были получены композиты с относительной плотностью не ниже 99% от теоретического значения плотности при отсутствии открытой пористости.

В публикациях [12, 13] показано, что формирование зернового состава микроструктуры модифицированных композитов обусловлено кристаллизацией трех фаз: корунда, диоксида циркония в тетрагональной форме ($T-ZrO_2$) и гексаалюмината кальция. В микроструктуре полученных композитов наблюдаются три типа зерен различного габитуса: ромбоэдрические, соответствующие фазе корунда, длиннопризматические – гексаалюминату

Таблица 1. Размерные характеристики исходных порошков

Образец	о	о72	п	п72
$S_{уд}, м^2/г \pm 1$	34	27	31	29
$D_{ср}, нм$	38	50	41	40
$\Pi_{общ}, см^3/г$	0.24	0.18	0.19	0.17

Примечание. $S_{уд}$ – удельная поверхность, $D_{ср}$ – средние размеры индивидуальных частиц, $\Pi_{общ}$ – общая (интегральная) пористость порошков, рассчитанная по данным БЭТ.

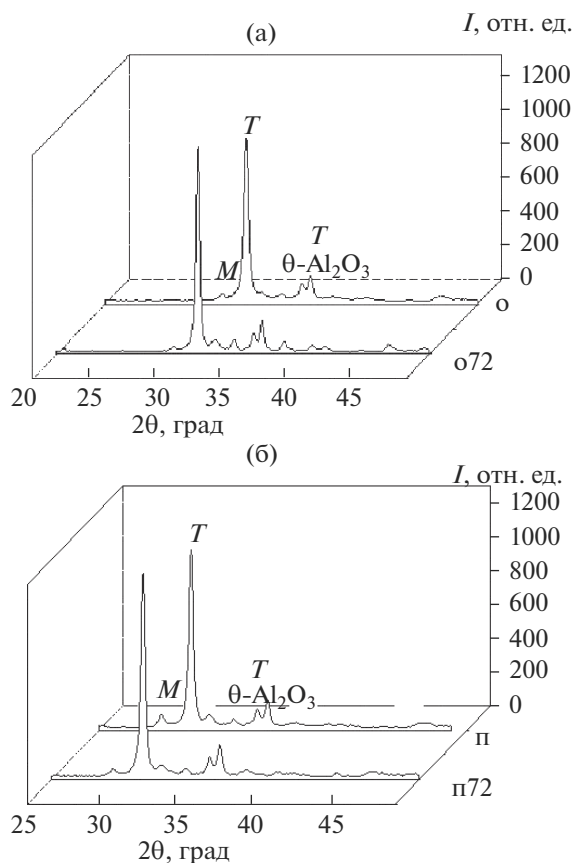


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм образцов, полученных после термообработки при 1050°C: о и о72 (а), п и п72 (б).

кальция и глобулярной формы – твердому раствору на основе $T\text{-ZrO}_2$. Размеры корундовых зерен в композитах о и п находятся в интервале 500–1500 нм, зерен $T\text{-ZrO}_2$ – в интервале 300–500 нм. Этап старения реакционных систем прекурсоров приводит к увеличению размеров зерен

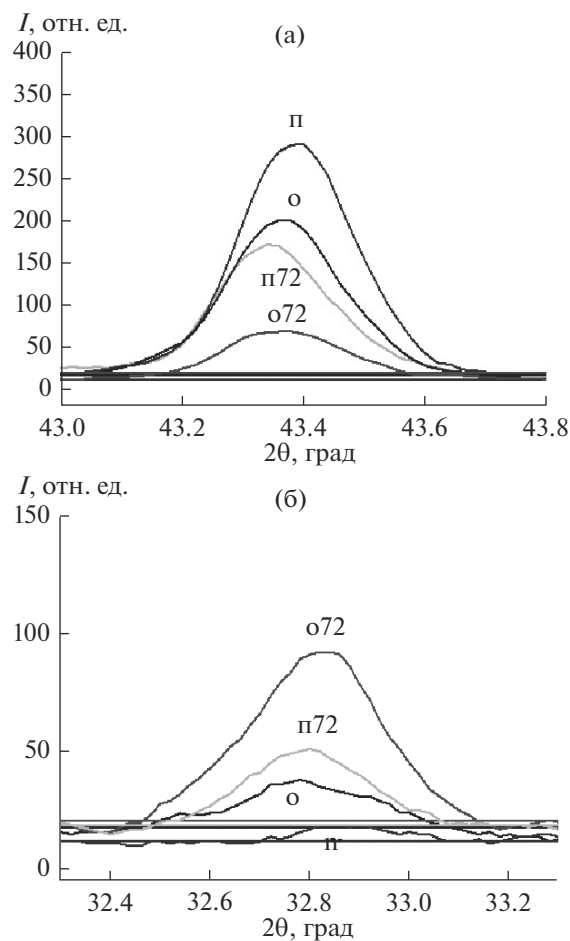


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов, полученных после термообработки при 1250°C, в области основного рефлекса $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (б).

как для корунда, так и для $T\text{-ZrO}_2$. Данный факт иллюстрируют электронные снимки, представленные на рис. 6. Кроме этого, следует отметить

Таблица 2. Характеристики композитов

Образец	$t_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	$\rho_{\text{отн}}, \%$	$\sigma, \text{МПа}$	$K_{1\text{C}}, \text{МПа м}^{1/2}$	$E, \text{ГПа}$
о	1630	99.4	950	10.5	325
о72	1650	99.1	850	10.0	330
п	1650	99.2	850	10.2	326
п72	1650	99.0	800	10.0	327
∇		± 0.1	± 50	± 0.5	± 1

Примечание. $t_{\text{сп}}$ – температура спекания, $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность, σ – прочность при статическом изгибе, $K_{1\text{C}}$ – критический коэффициент интенсивности напряжений, E – модуль Юнга.

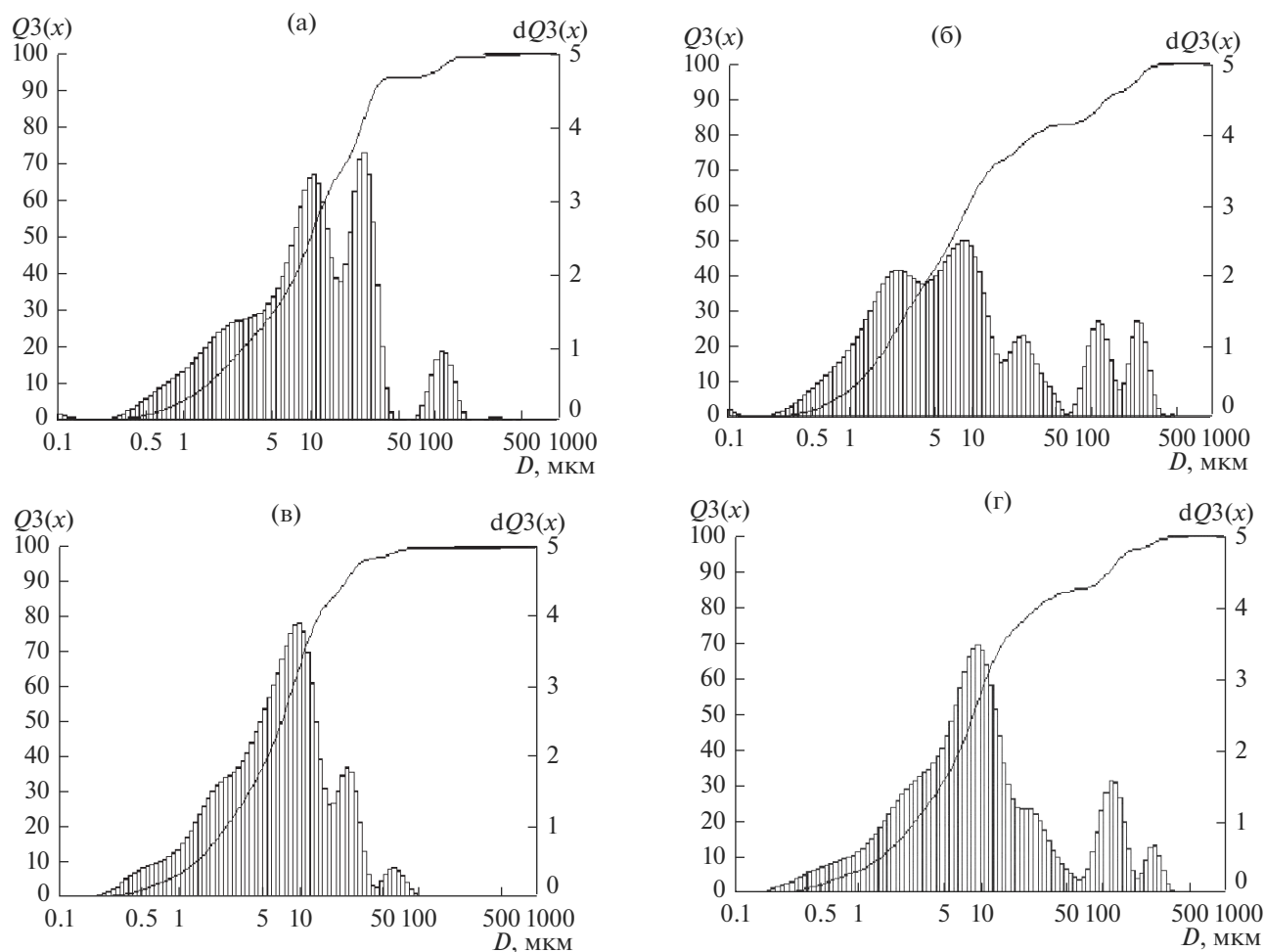


Рис. 5. Распределение агломератов в порошках о (а), о72 (б), п (в), п72 (г).

изменение форм-фактора длиннопризматических зерен: в микроструктуре образцов о72 и п72 он равен 0.4, а в о и п – 0.25.

Полученные композиты имеют некоторые отличия в достигнутых значениях прочности при статическом изгибе, что подтверждают результаты испытаний, представленные в табл. 2. Поскольку прочностные характеристики являются весьма структурочувствительными параметрами [4], изменения величин прочности рассмотренных композитов можно соотнести с выявленными различиями в зерновом составе их микроструктуры. Более тонкозеренная микроструктура композитов о обеспечивает достижение более высоких значений прочности по сравнению с композитами п, о72 и п72.

Полученные композиты имеют высокие механические параметры, что позволяет представить их как альтернативу известным конструкцион-

ным материалам на основе оксида алюминия и диоксида циркония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние последовательности осаждения компонентов и старения реакционных систем прекурсоров синтезируемых образцов на морфологию, размерные параметры, закономерности формирования фазового состава порошков Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2 – CaO .

Композиты на основе синтезированных порошков обладают высокой устойчивостью к хрупкому разрушению, что определяется суммированием эффектов трансформационного и дисперсионного упрочнения, обусловленных присутствием твердых растворов на основе диоксида циркония тетрагональной модификации и гексаалюминатов кальция (критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} достигает $10.5 \text{ МПа м}^{1/2}$).

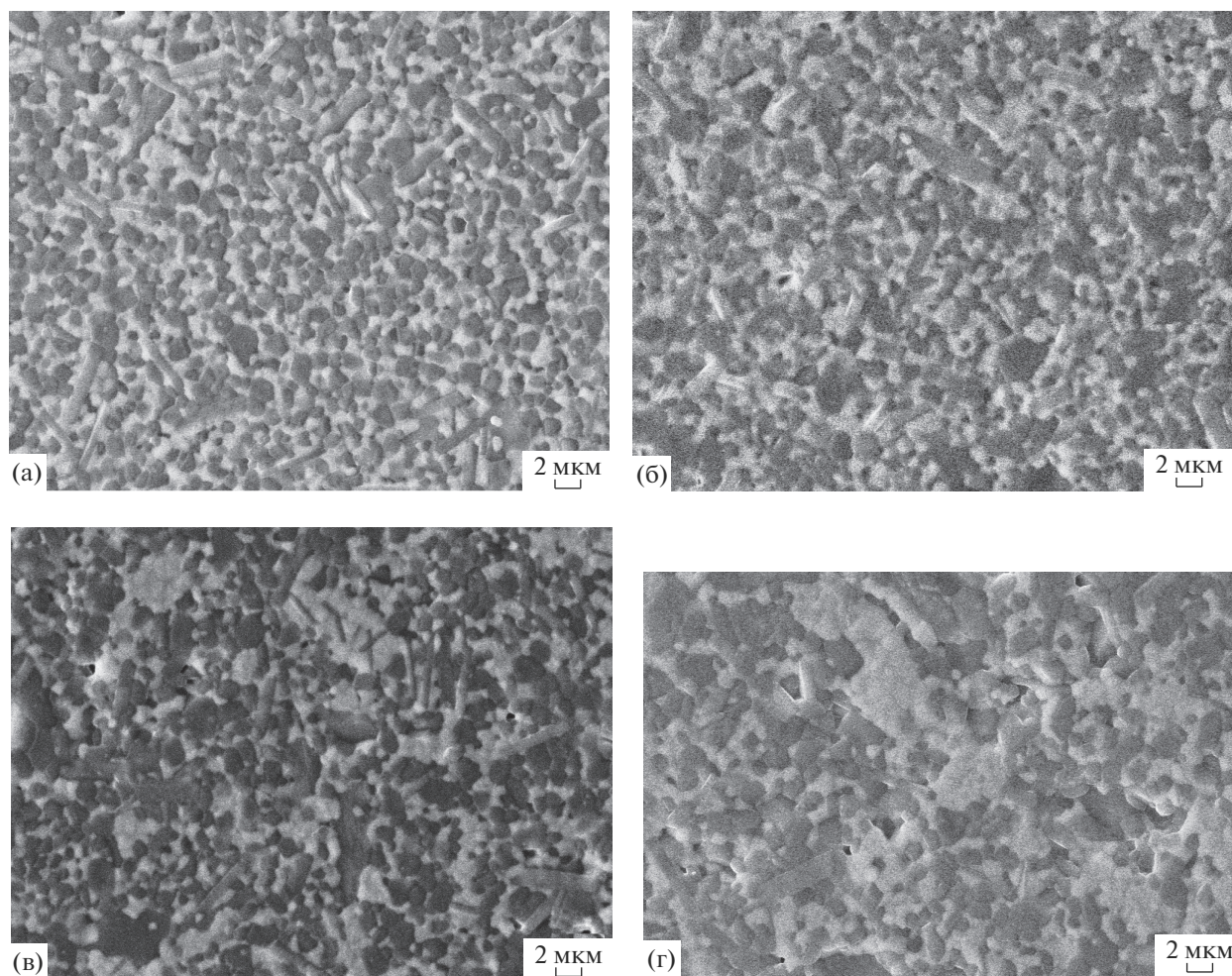


Рис. 6. Микроструктура композитов, полученных из нанопорошков о (а), о72 (б), п (в), п72 (г) (из-за различий энергий поглощения и отражения потока вторичных электронов зерна, содержащие Al_2O_3 , выглядят черными, а зерна $T\text{-ZrO}_2$ – белыми).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 380 с.
2. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 584 с.
3. Piconi C., Massauro G., Muratori F. Alumina Matrix Composites in Arthroplasty // Key Eng. Mater. 2005. V. 284–286. P. 979–982.
4. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996. 159 с.
5. Yang G., Li J., Wang G., Yashima M., Min S. Influences of ZrO_2 Nanoparticles on the Microstructure and Mechanical Behavior of Ce-TZP/ Al_2O_3 Nanocomposites // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 23. P. 6087–6090.
6. Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Пенькова О.И. Микроструктура керамики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ и ее прочностные характеристики // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 11. С. 2–5.
7. Burger W., Richter H.G. High Strength and Toughness Alumina Matrix Composites by Transformation Toughening and 'In Situ' Platelet Reinforcement (ZPTA) – The New Generation of Bioceramics // Key Eng. Mater. 2001. V. 192–195. P. 545–548.
8. Савченко Н.Л., Королёв П.В., Мельников А.Г., Саблина Т.Ю., Кульков С.Н. Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008. Т. 5. № 1. С. 4.
9. Прохоров И.Ю. Распределение Вейбулла и размерный эффект // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 10. С. 6–9.
10. Подзорова Л.И., Шворнева Л.И., Ильичёва А.А., Аладьев Н.А., Пенькова О.И. Микроструктура и фазовый состав композитов $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии модификаторов MgO и Y_2O_3 // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 4. С. 389–394.
11. Подзорова Л.И., Сиротинкин В.П., Ильичёва А.А., Пенькова О.И., Антонова О.С., Коновалов А.А. Фазообразование в наносистеме $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$,

- модифицированной катионами кальция // Неорг. материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 475–481.
12. Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Пенькова О.И., Алдеев Н.А., Баикин А.С., Коновалов А.А., Мороков Е.С. Дисперсное упрочнение композитов системы Al_2O_3 - T - ZrO_2 // Стекло и керамика. 2017. № 6. С. 16–20.
 13. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия, 1980. С. 208.
 14. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. 1. Влияние агрегации порошков на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 2. С. 6–9.
 15. Yen F.S., Lo Y.S., Wen H.L., Yang R.J. θ - to α -Phase Transformation Subsystem Induced by α - Al_2O_3 in Boehmite-Derived Nano-Sized Alumina Powders // J. Cryst. Growth. 2003. № 249. P. 283–293.
 16. Yoshimura M., Oh Sung-Tag, Sando M., Niihara K. Crystallization and Microstructural Characterization of ZrO_2 (3 mol. % Y_2O_3) Nano-Sized Powder with Al_2O_3 Contents // J. Alloys Compd. 1999. V. 290. P. 284–289.
 17. Подзорова Л.И., Ильичёва 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.