

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.02+546.05

ФОРМИРОВАНИЕ ГЕКСААЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ В СИСТЕМАХ
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ СТРОНЦИЯ

© 2020 г. А. А. Ильичёва^а, Л. И. Подзорова^{а, *}, В. П. Сиротинкин^а, О. С. Антонова^а,
А. А. Коновалов^а, В. Е. Кутузова^а, О. И. Пенькова^а

^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,
Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

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

Поступила в редакцию 28.06.2019 г.

После доработки 05.09.2019 г.

Принята к публикации 27.09.2019 г.

Изучено влияние модифицирующего катиона стронция на фазовый состав базовых систем 20% Al_2O_3 и 80% твердого раствора тетрагонального диоксида циркония (TZP), стабилизированного катионами церия [Ce-TZP] и иттербия [Yb-TZP], синтезированных золь-гель способом. Показано, что микроструктура композитов, имеющих матрицу [Yb-TZP], обладает более тонкозерненным составом (200–500 нм), чем микроструктура композитов с матрицей [Ce-TZP], размеры зерен которой находятся в интервале 800–1500 нм. Независимо от типа твердого раствора матрицы модифицирование способствует формированию композитов с микроструктурой трехзернового состава, включающего длиннопризматические зерна, отвечающие $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, которые могут выполнять функцию дисперсного упрочнения композитов.

Ключевые слова: золь-гель, фазообразование, микроструктура, керамические композиты

DOI: 10.31857/S0044457X20020063

ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиты на основе системы оксида алюминия и твердых растворов тетрагонального диоксида циркония (TZP) широко используются для изготовления изделий технического и медицинского назначения. Фаза TZP оказывает положительное влияние на механические свойства за счет эффекта трансформационного упрочнения, обусловленного особенностями полиморфных переходов, протекающих по мартенситному типу с увеличением объема, что позволяет “залечивать” микротрещины, возникающие при нагрузках. Содержание фазы Al_2O_3 контролирует теплопроводящие свойства системы [1–4].

Несмотря на изученность системы Al_2O_3 –TZP, продолжают исследования, направленные на разработку эффективных схем получения исходных высокодисперсных порошков и повышение эксплуатационных свойств керамических материалов [5–10].

Известно, что эффект трансформационного упрочнения снижается при повышенных температурах, что определяется возникающим равновесием перехода между тетрагональной и моноклинной формами ZrO_2 . Введение в материал

дисперсных анизотропных частиц позволяет сохранять упрочняющий эффект в более широком температурном диапазоне [11–13].

Функцию дисперсного упрочнения могут выполнять гексаалюминаты щелочноземельных элементов, которые кристаллизуются в длиннопризматической форме [14–16].

В работе [17] исследовано введение оксида стронция в систему Al_2O_3 –TZP, стабилизированного катионами иттрия [Y-TZP] и церия [Ce-TZP]. Показано, что в этом случае формируется трехфазный материал, включающий помимо корунда и диоксида циркония в тетрагональной форме $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. В работах [18, 19] нами показано, что при модифицировании катионами кальция системы Al_2O_3 –T– ZrO_2 , стабилизированного катионами церия [Ce-TZP], происходит образование сложных гексаалюминатов кальция-церия.

Цель настоящей работы – изучение формирования гексаалюмината стронция в системах Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2 и Al_2O_3 – ZrO_2 – Yb_2O_3 , модифицированных катионами стронция, и его влияние на микроструктуру соответствующих композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучены базовые составы, содержащие 20 мол. % Al_2O_3 и 80 мол. % тетрагонального диоксида циркония (TZP), стабилизированного катионами церия [Ce-TZP] или иттербия [Yb-TZP], и модифицированные 1% SrO.

С целью получения высокодисперсных порошков заданных составов применяли золь-гель процесс в виде контролируемого гидролиза соединений циркония и алюминия. В качестве осадителя использовали 6 н раствор $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Гидрогели исходных порошков получали при одновременном осаждении компонентов из смеси 1 М растворов ZrOCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Использовали реактивы марки “ч. д. а.”. Осаждение проводили в присутствии изобутанола при точном соблюдении pH 9.4–9.6, что определяло осаждение всех компонентов [20–22]. Водородный показатель (pH) исследуемых растворов определяли с помощью pH-метра-милливольтметра pH-410, оснащенного стеклянным электродом ЭСК-10601. Погрешность измерения составляла не более ± 0.05 .

Гелеобразные осадки высушивали, а затем ксерогели, полученные при 180°C , подвергали термической обработке при температурах 950, 1150 и 1400°C .

Исследуемые образцы ксерогелей и порошков обозначали входящими катионами: ZrCeAl, ZrCeAlSr, ZrYbAl, ZrYbAlSr.

Заготовки для спекания готовили из исходных порошков, полученных после термообработки при 950°C , используя метод полусухого прессования при удельном давлении 200 МПа. Спекание проводили в интервале температур 1550– 1600°C в электрических печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде.

Элементный состав нанопорошков, полученных после термообработки ксерогелей, определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) на спектрометре фирмы Jobin Yvon Horiba (Франция), модель Ultima 2. Во избежание ошибок градуировку прибора проводили по растворам, имитирующим матричный и кислотный состав анализируемых проб. Относительное стандартное отклонение (S_r) результатов определения $S_i < 0.05$.

Синхронный термический анализ проводили на приборе Netzsch STA 409 PC/PG. Программное обеспечение позволяет представлять результаты в виде кривых ДСК, фиксирующих экзо- и эндоэффекты. Скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Для измерения удельной поверхности порошков использовали метод низкотемпературной адсорбции-десорбции Браунера–Эммета–Теллера

(БЭТ) (адсорбционно-структурный анализатор TriStar-3000).

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

$$D = 6000/S_{\text{уд}}\rho,$$

где $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность порошка, $\text{м}^2/\text{г}$, ρ – плотность, $\text{г}/\text{м}^3$.

Качественный анализ фазового состава образцов проводили на дифрактометре Ultima IV с высокоскоростным детектором D/teX фирмы Rigaku (Япония) (CuK_α -излучение, никелевый фильтр) в интервале углов $2\theta = 22^\circ$ – 65° с шагом сканирования 0.02° . Идентификацию фаз осуществляли с использованием банка рентгенометрических данных PDF2. Расчет параметров элементарных ячеек фаз на основе ZrO_2 выполнен по программе Celref, взяты отражения hkl (101), (002), (110), (112), (200), (103), (211).

Исследования поверхности композитов проводили на растровом электронном микроскопе Tescan Vega II SBU.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полноту осаждения компонентов модифицированных составов оценивали по результатам элементного анализа (АЭС с ИСП). Результаты пересчета данных анализа на основные оксиды, представленные в табл. 1, позволяют считать, что в полученных составах достигнуто соответствие заданным значениям компонентов.

Ксерогели всех составов подвергали синхронному термическому анализу, результаты представлены графически на рис. 1. Близкий вид кривых ДСК для всех образцов в интервале температур 20– 500°C обусловлен эффектами, связанными с удалением неструктурной воды и ОН-групп [23].

Известно, что в системах ZrO_2 – Al_2O_3 наблюдается сдвиг температуры кристаллизации твердых растворов на основе ZrO_2 в сторону более высоких температур, обусловленный вхождением катионов Al^{3+} в его структуру с образованием метастабильной псевдокубической формы диоксида циркония [24–26]. Вследствие этого экзоэффект в интервале температур 833– 839°C , фиксируемый на ДСК всех составов, отвечает кристаллизации твердых растворов на основе ZrO_2 .

В более высокой температурной области на термограмме состава ZrYbAl наблюдается экзоэффект с максимумом при 1253°C , связанный с формированием стабильной формы оксида алюминия – корунда. На термограммах других составов ярких термоэффектов не наблюдается, это обусловлено вхождением катионов церия и

Таблица 1. Результаты определения полноты осаждения компонентов

Состав	Значение	Содержание оксидов (среднее), мас. %				
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Yb ₂ O ₃	CeO ₂	SrO
ZrCeAlSr	Экспериментальное	16.7	69.6	—	12.9	0.53
	Заданное	16.5	69.4	—	13.3	0.70
ZrYbAlSr	Экспериментальное	16.3	75.4	7.2	—	0.58
	Заданное	16.3	75.3	7.6	—	0.70

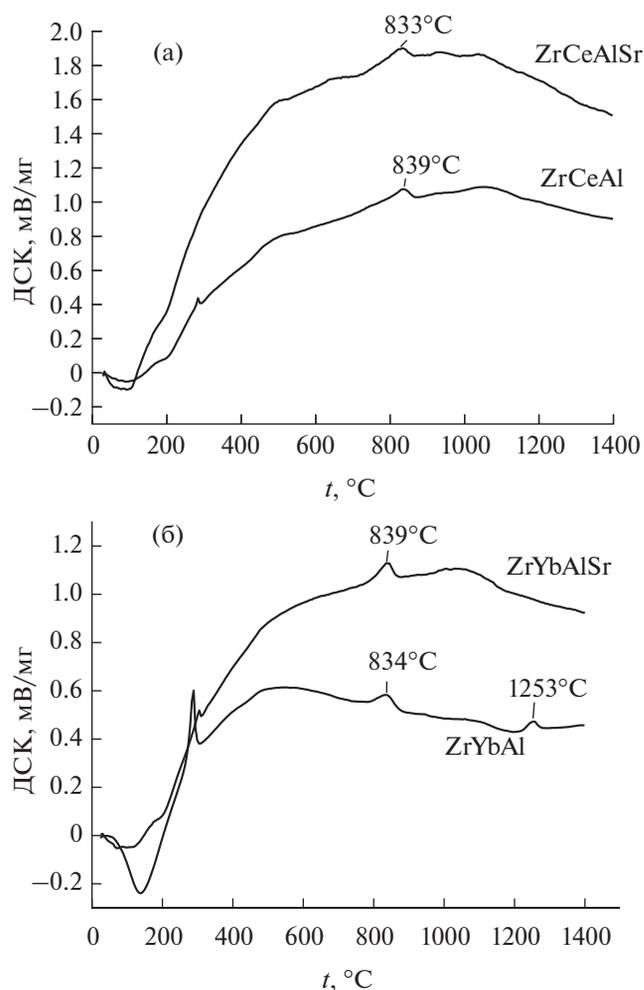
стронция в структуру переходных низкотемпературных метастабильных форм оксида алюминия, которые характеризуются высокой дефектностью структуры [1, 15, 16]. Указанное обстоятельство определяет протекание процесса кристаллизации α -Al₂O₃ в более широком и более высоком температурном интервале. Фрагменты дифрактограмм порошков всех составов, снятых после термообработки при 1150°C в области рефлексов, отвечающих фазе α -Al₂O₃ (рис. 2), подтверждают начало образования этой фазы только в составе ZrYbAl.

Процессы фазообразования в исследуемых ксерогелях базовых и модифицированных составов завершаются после их термообработки при 1400°C [23, 27]. В порошках, термообработанных при этой температуре, в качестве основной фазы идентифицируется твердый раствор на основе ZrO₂ тетрагональной структуры, что иллюстрируют дифрактограммы порошков, представленные на рис. 3.

Твердые растворы на основе ZrO₂ тетрагональной структуры, сформированные за счет разных стабилизирующих катионов церия или иттербия, имеют различные параметры кристаллических ячеек. Рассчитанные значения параметров кристаллических ячеек твердых растворов T-ZrO₂ (табл. 2) свидетельствуют о том, что катионы стронция с ионным радиусом 1.2 Å не входят в их структуру. Это положение соответствует данным авторов [28].

Видимое на дифрактограммах порошков, термообработанных при 1400°C, соотношение интенсивностей фаз Al₂O₃ и ZrO₂ не соответствует их количественному соотношению из-за существенного различия массовых коэффициентов поглощения данных оксидов [29, 30]. Невысокая интенсивность дифракционных пиков алюминийсодержащих фаз затрудняет их идентификацию. Для выявления наличия фаз, находящихся в подчиненном количестве, требуется детальный анализ дифрактограмм данных порошков в области углов, соответствующих искомой фазе.

На дифрактограммах порошков ZrYbAlSr и ZrCeAlSr выявляются основные пики, отвечающие фазе гексаалюмината стронция, при углах $2\theta = 34.2^\circ$ и 36.2° (карточка PDF2 89-2505). Различия в структуре твердых растворов T-ZrO₂ обуславливают скрытие рефлекса при $2\theta = 34.2^\circ$ в об-

**Рис. 1.** Кривые ДСК ксерогелей ZrCeAl и ZrCeAlSr (а), ZrYbAl и ZrYbAlSr (б).

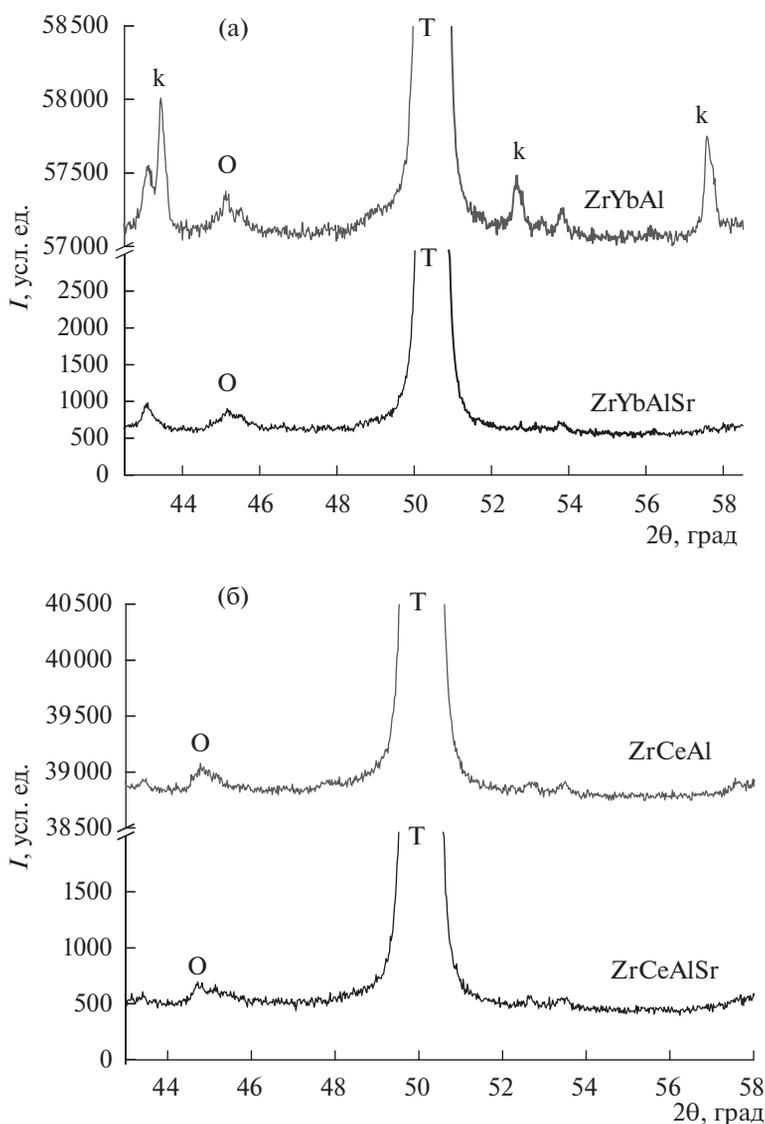


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм порошков, полученных после термообработки ксерогелей при 1150°C: AlrZrYb, AlSrZrYb (а), ZrCeAl, ZrCeAlSr (б). Т – Т-ZrO₂; О – θ-Al₂O₃; к – α-Al₂O₃.

разцах ZrCeAlSr под несимметричностью пика, принадлежащего Т-ZrO₂. Данное положение иллюстрирует рис. 4.

Таблица 2. Параметры кристаллических ячеек твердых растворов на основе Т-ZrO₂

Состав	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³
ZrYbAl	3.602	5.171	67.1
ZrYbAlSr	3.603	5.165	67.0
ZrCeAl	3.625	5.228	68.6
ZrCeAlSr	3.628	5.229	68.7
Δ±	0.001	0.001	0.2

Исходные порошки, полученные после термообработки при 950°C, имеют высокую дисперсность, что отражено в табл. 3. Это позволило получить образцы композитов с относительной плотностью не ниже 98.5% от теоретического значения плотности при температуре спекания 1600°C. Анализ микроструктуры образцов композитов, вид которых представлен на рис. 5 и 6, показал присутствие двух типов зерен в базовых составах. Белые зерна, имеющие оплавленные границы, соответствуют фазе Т-ZrO₂, а темные зерна ромбоэдрического морфологического типа соответствуют фазе корунда.

В модифицированных композитах помимо указанных выше зерен микроструктура дополня-

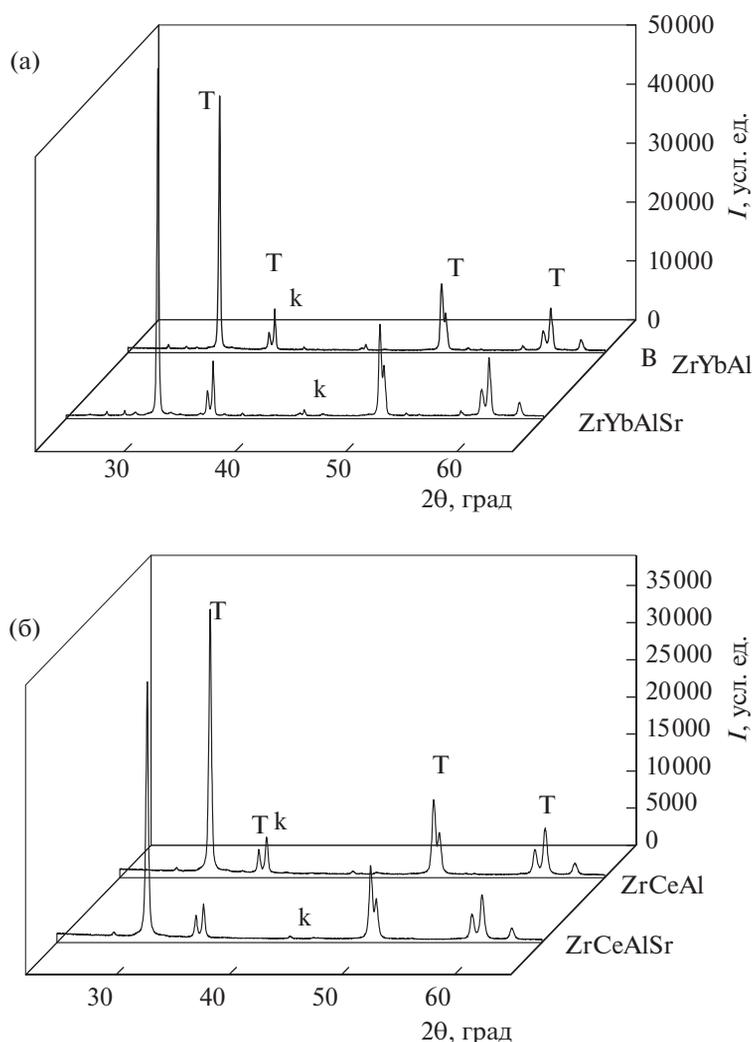


Рис. 3. Дифрактограммы порошков, полученных после термообработки ксерогелей при 1400°C: а – ZrYbAl, ZrYbAlSr, б – ZrCeAl, ZrCeAlSr. Т – Т-ZrO₂; О – θ-Al₂O₃; к – α-Al₂O₃.

ется темными зернами удлиненного призматического морфологического типа, соответствующими второй алюмосодержащей фазе. По данным [18, 19], в микроструктуре композитов системы Al₂O₃–ZrO₂–CeO₂, модифицированной катионами кальция, зерна длиннопризматического габита

туса соответствуют фазе гексаалюмината кальция. Принимая во внимание известную аналогию в структуре алюминатов стронция с соответствующими алюминатами кальция [14–16], подобные зерна в микроструктуре композитов ZrYbAlSr и ZrCeAlSr можно также соотнести с фазой гексаалюмината стронция.

Следует отметить, что композиты ZrYbAl и ZrYbAlSr обладают более тонкозереной микроструктурой: размеры зерен фазы Т-ZrO₂ в композитах ZrYbAl и ZrYbAlSr (200–500 нм) значительно меньше, чем в композитах ZrCeAl и ZrCeAlSr (800–1500 нм).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено фазообразование ксерогелей, полученных золь-гель методом, в системах Al₂O₃–

Таблица 3. Размерные характеристики исходных порошков

Параметр*	ZrYbAl	ZrYbAlSr	ZrCeAl	ZrCeAlSr
$S_{уд}$, м ² /г	34	28	26	21
$D_{ср}$, нм	30	38	40	49

* $S_{уд}$ – удельная поверхность, $D_{ср}$ – средние размеры индивидуальных частиц.

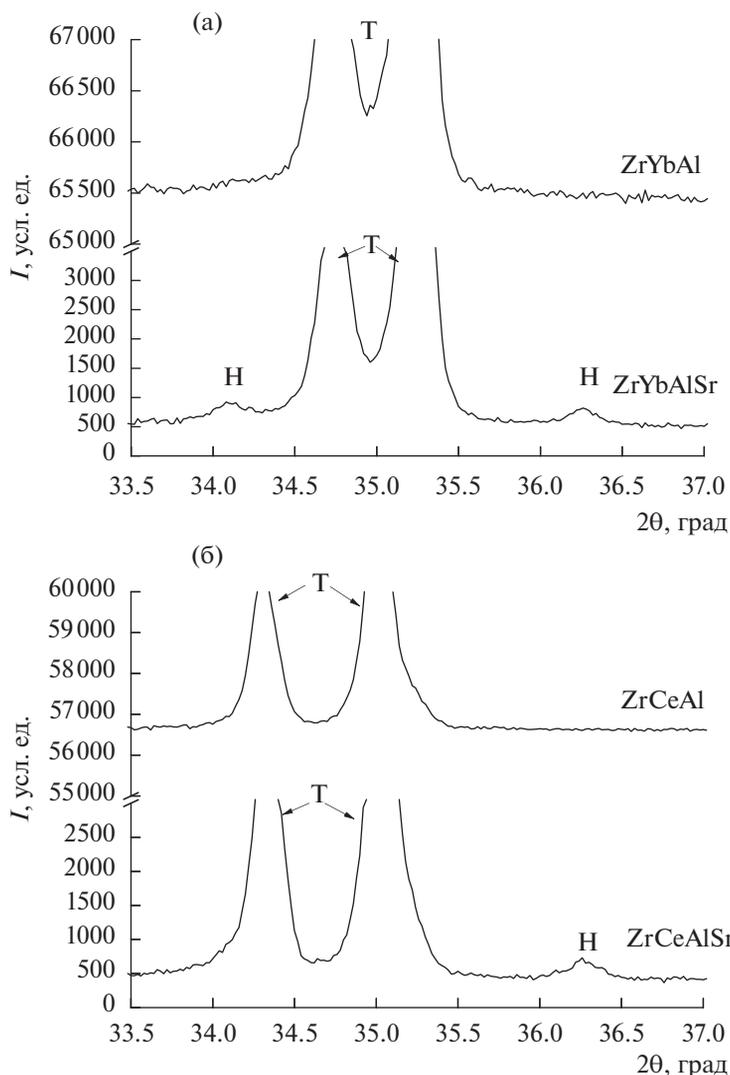


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм порошков, термообработанных при 1400°C: ZrYbAl, ZrYbAlSr (а), ZrCeAl, ZrCeAlSr (б). Т – Т-ZrO₂; Н – SrAl₁₂O₁₉.

ZrO₂–CeO₂ и Al₂O₃–ZrO₂–Yb₂O₃ при модифицировании катионом стронция и без него. Показано, что в изученных составах ZrYbAlSr, ZrYbAlSr и ZrCeAlSr наблюдается повышение температуры формирования стабильной формы оксида алюминия (α-Al₂O₃), обусловленное вхождением катионов церия и стронция в структуру переходных метастабильных форм оксида алюминия. В модифицированных составах ZrYbAlSr и ZrCeAlSr происходит формирование второй (помимо корунда) алюминийсодержащей фазы – гексаалюмината стронция SrAl₁₂O₁₉, что определяет присутствие в микроструктуре модифицированных композитов третьего типа зерен длиннопризматического габитуса, отвечающих этой фазе. Установлено, что размеры зерен фазы TZP зависят от

стабилизирующего катиона: микроструктура композитов с матрицей [Yb-TZP] обладает более тонкозерненным составом. Размеры зерен [Ce-TZP] находятся в интервале 800–1500 нм, а [Yb-TZP] – 200–500 нм.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00746-19-00.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

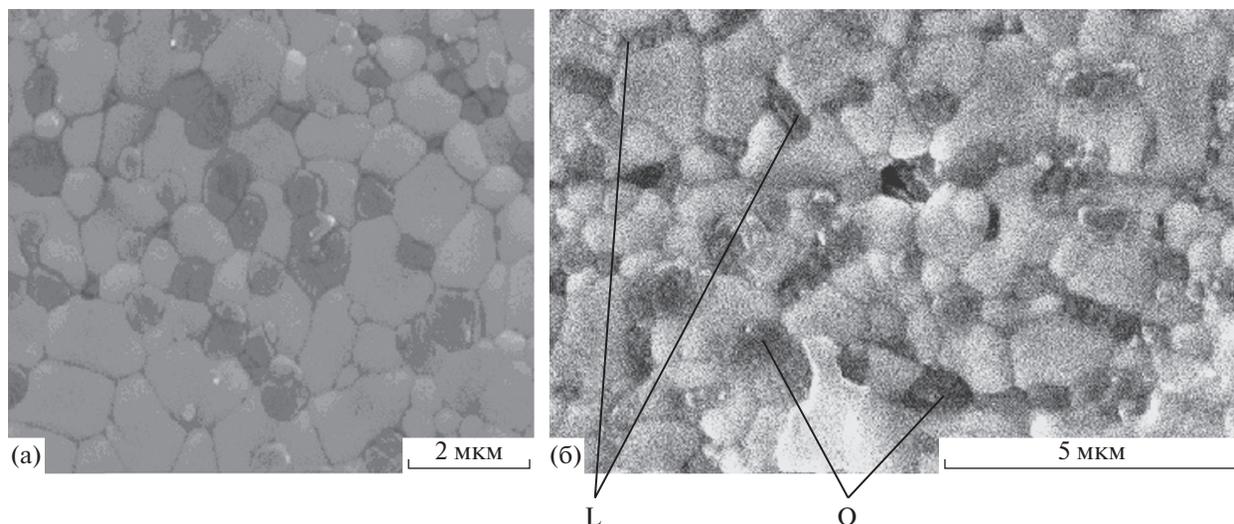


Рис. 5. Микроструктура композитов, полученных после спекания при конечной температуре 1600°C: ZrCeAl (а), ZrCeAlSr (б). L – зерна удлиненного призматического морфологического типа, O – зерна ромбоэдрического морфологического типа.

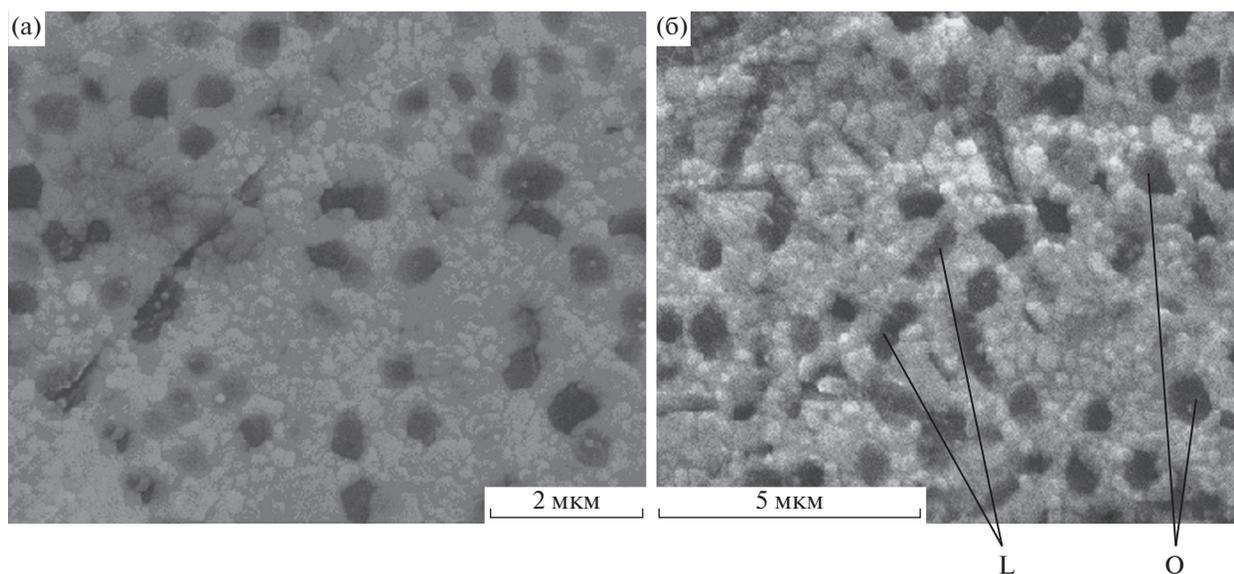


Рис. 6. Микроструктура композитов, полученных после спекания при конечной температуре 1600°C: ZrYbAl (а), ZrYbAlSr (б). L – зерна удлиненного призматического морфологического типа, O – зерна ромбоэдрического морфологического типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П. и др. // Керамика для машиностроения. М.: Научтехлитиздат, 2003. 380 с.
2. Piconi C., Maccauro G., Muratori F. // Key Eng. Mater. 2005. V. 284–286. P. 979.
3. Maccauro G., Rossi P., Raffaelli L. et al. // Biomaterials Applications for Nanomedicine. 2011. Pt. 458. P. 299. <https://doi.org/10.5772/23917>
4. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Mokrushin A.S. et al. // J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 6. P. 695. [Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Мокрушин А.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 6. С. 707.]
5. Balmer M.L., Lange F.F., Jayaram V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 78. № 6. P. 1489.
6. Смирнов В.В., Оболкина Т.О., Крылов А.И. и др. // Материаловедение. 2017. № 7. С. 45.
7. Nouri E., Shahmiri M., Rezaie H.R. et al. // Int. J. Ind. Chem. 2012. V. 3. P. 17. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-3-17>

8. *Naglieri V., Palmero P., Montanaro L. et al.* // *Mater.* 2013. V. 6. P. 2090.
<https://doi.org/10.3390/ma6052090>
9. *Zhang F., Li L.F., Wang E.Z.* // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 12417.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.081>
10. *Rejab N.A., Zahirani A., Azhar A. et al.* // *Mater. Sci. Eng. A.* 2014. V. 595. P. 18.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.11.091>
11. *Варрик Н.М., Ивахненко Ю.А., Максимов В.Г.* // Тр. ВИАМ. 2014. № 8.
12. *Баринов С.М., Шевченко В.Я.* Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996. 159 с.
13. *Burger W., Richter H.G.* // *Key Eng. Mater.* 2001. V. 192–195. P. 545.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.192-195.545>
14. *Шабанова Г.Н., Питак Я.Н., Тараненкова В.В. и др.* // Харьков: Рожко С.Г., 2016. 247 с. ISBN 978-966-97496-1-1
15. *Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография и кристаллохимия. М.: Университет (КДУ), 2005. 589 с.
16. *Торопов Н.А., Барзаковская В.П., Лапин В.В. и др.* // Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1969. Вып. 1. 548 с.
17. *Lee S.J., Chun S.Y., Lee C.H.* // *J. Mater. Lett.* 2004. V. 58. P. 2646.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.03.036>
18. *Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Pen'kova O.I. et al.* // *Glass and Ceramics.* 2017. V. 74. № 5–6. P. 16. [*Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И. и др.* // Журн. “Стекло и керамика”. 2017. № 6. С. 16.]
<https://doi.org/10.1007/s10717-017-9962>
19. *Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Pen'kova O.I. et al.* // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. № 5. P. 454. [*Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И. и др.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 475.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168518050102>
20. Неорганическая химия / Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: Изд. центр “Академия”, 2007. Т. 2. 670 с.
21. Неорганическая химия / Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: Изд. центр “Академия”, 2007. Т. 3. 400 с.
22. *Petrinin V.F., Popov V.V., Hongzhi Z. et al.* // *Inorg. Mater.* 2004. V. 40. № 3. P. 251. [*Петрунин В.Ф., Попов В.В., Чжу Хунчжи и др.* // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 3. С. 303.
23. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Yastrebtsev A.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. V. 62. № 9. P. 1147. [*Попов В.В., Менушенков А.П., Ястребцев А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1152.]
24. *Shinichi K., Ken K.A.H., Osamu Y.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. № 3. P. 721.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00161.x>
25. *Korolev P.V., Knyazev A.V., Gavrilov I.R. et al.* // *Phys. Solid State.* 2012. V. 54. P. 267. [*Королев П.В., Князев А.В., Гаврилов И.Р. и др.* // Физика тв. тела. 2012. Т. 54. Вып. 2. С. 252.]
<https://doi.org/10.1134/S1063783412020114>
26. *Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Shvorneva L.I. et al.* // *Glass Phys. Chem.* 2007. V. 33. № 5. P. 510. [*Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Шворнева Л.И. и др.* // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. С. 703.]
27. *An L., Chan H.M., Soni K.K.* // *J. Mater. Sci.* 1996. V. 31. № 12. P. 3223.
28. *Торопов Н.А., Барзаковская В.П., Лапин В.В. и др.* Диаграммы состояния силикатных систем // Справочник. Вып. 4. Тройные системы. М.: Наука, 1983. 497 с.
29. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Госизд. физ.-мат. лит., 1961. С. 782.
30. *Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Shvorneva L.I.* // *Inorg. Mater.* 2007. V. 43. № 9. P. 972. [*Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Шворнева Л.И.* // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 9. С. 1086.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168507090117>