

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И РОСТ КРИСТАЛЛИТОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СИСТЕМЫ



© 2022 г. А. Ю. Бугаева^{а,*}, Л. Ю. Назарова^а, В. А. Белый^а, Ю. И. Рябков^а

^а Институт химии Федерального исследовательского центра Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, ул. Первомайская 48, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Поступило в редакцию 26 апреля 2022 г.

После доработки 31 мая 2022 г.

Принято к печати 2 июня 2022 г.

Получен композиционный материал с матрицей на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами церия и иттрия, наполненной слоистыми частицами гексаалюмината лантана и усиленной нановолокнами оксида алюминия. Определены величины энергии активации формирования полиморфных модификаций ZrO_2 , размер кристаллитов матрицы композиционного материала, исследованы фазообразование и степень кристалличности образовавшихся фаз в системе $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2, \text{Y}_2\text{O}_3)\text{--La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}\text{--Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от совместного внесения стабилизирующих добавок и нановолокон Al_2O_3 .

Ключевые слова: диоксид циркония, стабилизирующие добавки, армирующие волокна, фазовый переход

DOI: 10.31857/S0044460X22080170, **EDN:** IQKWNE

Диоксид циркония (ZrO_2), обладающий трансформационным механизмом упрочнения, – один из наиболее известных керамических материалов. Гидроксид циркония в зависимости от условий дегидратации в интервале температур 150–300°C образует метастабильные низкотемпературные кубические или тетрагональные ($t'\text{-ZrO}_2$) модификации диоксида циркония, а также моноклинную фазу ($m'\text{-ZrO}_2$). В интервале температур выше 325–525°C все низкотемпературные модификации переходят в моноклинную фазу [1]. В интервале температур 500–1000°C в зависимости от прекурсора, способа получения и скорости нагревания [1, 2] кристаллизация аморфного ZrO_2 происходит разными путями и сопровождается переходом низкотемпературных модификаций ($t'\text{-ZrO}_2$ и $m'\text{-ZrO}_2$) в высокотемпературную моноклинную фазу ($m\text{-ZrO}_2$). В интервале температур 1100–1170°C [2, 3] высокотемпературная моноклинная

модификация ($m\text{-ZrO}_2$) трансформируется в высокотемпературную тетрагональную ($t\text{-ZrO}_2$) модификацию. Выше 2300°C [1] диоксид циркония переходит в кубическую фазу ($c\text{-ZrO}_2$), стабильную до 2680°C [3]. Полиморфные превращения сопровождаются резким уменьшением удельной поверхности образцов. Трансформация моноклинной фазы в высокотемпературную тетрагональную представляет собой бездиффузионный мартенситный обратимый фазовый переход с изменением объема ячейки.

Предотвращение катастрофического характера разрушения изделий – одна из важнейших задач материаловедения. Повышение прочности керамических материалов на основе диоксида циркония достигается как снижением размера зерен и ограничением возможности их агломерации при нагревании, так и введением стабилизирующих добавок – оксидов щелочноземельных или редкоземельных

элементов. Использование наноразмерных частиц, полученных золь-гель методом [4–8] или гидротермальным методом [9–11], позволяет снизить размер зерен и идеально подходит для формирования материалов на основе ZrO_2 . Химический состав стабилизирующих добавок и их количество [12–15] оказывают влияние на фазообразование за счет повышения подвижности и количества кислородных вакансий, на морфологию и размер частиц ZrO_2 , что приводит к изменению механических свойств и термостабильности материала.

Трещиностойкость материала повышается в присутствии нитевидных [16–19] и пластинчатых элементов [5, 20, 21] в матрице. В композитах ZrO_2 , армированных волокнами и наполненных пластинчатыми частицами, реализуется не только присущий диоксиду циркония механизм трансформационного упрочнения, но и механизмы упрочнения, которые включают в себя разрыв волокна, вытягивание волокна, соединение берегов трещины мостиками, отклонение траектории трещины, разветвление трещин и переориентацию трещины на границах раздела матрица–частица. Перечисленные механизмы могут взаимодействовать друг с другом, и при определенных обстоятельствах взаимодействие может носить синергетический характер [22]. Использование в композите кристаллитов различного габитуса позволяет минимизировать рост микротрещин и понизить хрупкость композита [1, 5].

Ранее были получены керамические наполненные композиты, имеющие составы (мол%): $[78ZrO_2-21(CeO_2, Y_2O_3)]-La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}$, 78:22 (C1), и $([78ZrO_2-21(CeO_2, Y_2O_3)]-La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18})-Al_2O_3$, 99.75[78:22]:0.25 (C2) [6]. Из композиционного материала, синтезированного с использованием золь-гель состояния исходных компонентов, состоящего из матрицы диоксида циркония, стабилизированного CeO_2 и Y_2O_3 , наполненной $La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}$ (C1) и армированной нановолокнами Al_2O_3 (C2), методом горячего прессования получена мелкозернистая керамика с размерами зерен в 3 раза меньше и с твердостью по Виккерсу на 25% выше, чем у керамики того же химического и фазового состава, полученной методом полусухого прессования и обжиге по керамической технологии. К недостаткам способа получения композита относится приме-

нение дорогостоящего метода горячего прессования. Улучшить характеристики композитов, полученных обжигом по керамической технологии, можно, изменив количество стабилизирующих добавок CeO_2 при одинаковом количестве Y_2O_3 и способ получения нановолокон Al_2O_3 .

Методами ТГ–ДСК были определены интервалы термических эффектов, возникающих при термообработке ксерогелей керамических композиционных материалов на основе ZrO_2 [23]. Введение нановолокон Al_2O_3 и стабилизирующих добавок CeO_2 и Y_2O_3 снижает температуру фазообразования при формировании композиционного материала.

Нами представлены результаты изучения вклада стабилизирующих добавок CeO_2 и Y_2O_3 и нановолокон Al_2O_3 , полученных различными методами, в формирование полиморфных модификаций ZrO_2 , определены размеры кристаллитов и степень кристалличности образовавшихся фаз в системе $ZrO_2-(CeO_2, Y_2O_3)-La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}-Al_2O_3$. Матрица композиционного материала формируется из гидратированных оксидов металлов ZrO_2 , CeO_2 и Y_2O_3 . Наполнитель формируется из гидратированных оксидов металлов в соответствии с составом смеси гексаалюминат лантана–оксид иттрия $La_{0.85}Y_{0.15}Al_{11}O_{18}$, количество которого во всех образцах постоянно. Слоистый гексагональный алюминат лантана образуется ступенчато в результате твердофазной реакции при добавлении La_2O_3 к Al_2O_3 , в качестве промежуточной фазы возникает моноалюминат лантана, который в дальнейшем реагирует с Al_2O_3 , образуя гексаалюминат $LaAl_{11}O_{18}$ [24]. Гексаалюминат лантана, модифицированный оксидом иттрия, синтезирован по методике [6, 25, 27].

Материал усилен алюмооксидными нановолокнами $Al_2O_3^{ОНК}$ и $Al_2O_3^{АП}$ различного происхождения. Нановолокна Al_2O_3 имеют один и тот же химический состав. Их различие заключается в методах получения из разных прекурсоров. Нановолокна Al_2O_3 различаются фазовым составом, который для термообработанных нановолокон $Al_2O_3^{ОНК}$ представлен фазой $\alpha-Al_2O_3$, а для термообработанных нановолокон $Al_2O_3^{АП}$ – фазами $\alpha-Al_2O_3$ (в количестве не менее 95%) и $\theta-Al_2O_3$ (в количестве не более 5%) [23].

Таблица 1. Составы композиционных материалов [23]

Образец	Состав, мол%
B1	$[88\text{ZrO}_2-11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18} = 78:22$
B2	$([88\text{ZrO}_2-11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}} = 99.75(78:22):0.25$
B3	$([88\text{ZrO}_2-11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}} = 99.75(78:22):0.25$
C1	$[78\text{ZrO}_2-21\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18} = 78:22$
C2	$([78\text{ZrO}_2-21\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}} = 99.75(78:22):0.25$
C3	$([78\text{ZrO}_2-21\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}} = 99.75(78:22):0.25$

Термообработанные нановолокна $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ имеют размер 50–100 нм в поперечном сечении и длину до 1–2 см [26], а термообработанные нановолокна $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ – 200–300 нм в поперечном сечении и длину 300–1000 нм [23]. Таким образом, длина нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ в 20000–33000 раз больше длины нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$, а диаметр в поперечном сечении нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ в 3–4 раза меньше диаметра волокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$.

Золи $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$, $(1-x-y)\text{ZrO}_2-(x-y)\text{CeO}_2-y\text{Y}_2\text{O}_3$, где $x = 0.11-0.22$, $y = 0.1$, и нановолокна Al_2O_3 использовали для получения композита по схеме [6]. Принципиальная особенность предложенного способа – формирование частиц дисперсной фазы сложного состава, основанное на росте частиц дисперсной фазы зольей, образо-

вавшихся на поверхности нановолокон Al_2O_3 . В табл. 1 приведен исходный состав композиционных материалов.

Для серии образцов с постоянным количеством гидратированных оксидов металлов (в соответствии с составом $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$) исследовано влияние доли стабилизирующих добавок в композиционном материале и метода получения волокон Al_2O_3 на величину энергии активации E_a . Зависимости Аррениуса формирования модификаций ZrO_2 в температурных интервалах 271–420 и 1100–1170°C [23] приведены для образцов **B1–B3** (рис. 1). Кинетические параметры формирования низкотемпературных модификаций диоксида циркония и трансформации высокотемпературной моноклинной модификации диоксида циркония

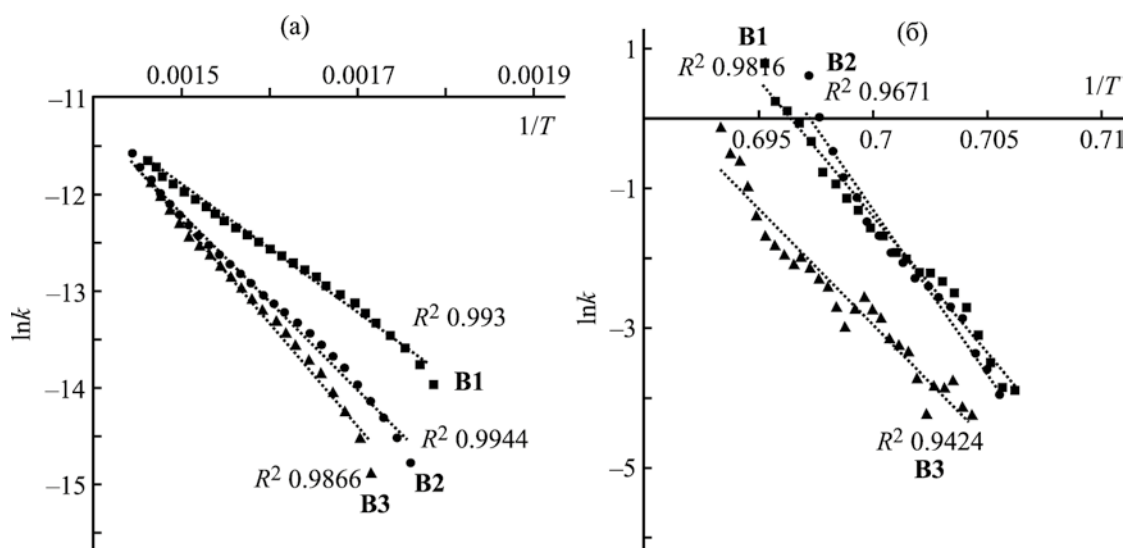


Рис. 1. Зависимости Аррениуса формирования модификаций ZrO_2 в температурных интервалах 271–420°C (а) и 1100–1170°C (б) для образцов **B1–B3**.

Таблица 2. Кинетические параметры формирования низкотемпературных модификаций ZrO_2 и трансформации высокотемпературной моноклинной модификации диоксида циркония $m-ZrO_2$ в высокотемпературную тетрагональную модификацию $t-ZrO_2$ ($m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$) в температурных интервалах 271–420°C (порядок реакции $n = 3$) и 1100–1170°C (порядок реакции $n = 2$)

Образец	271–420°C		1100–1170°C	
	E_a , Дж/моль	R^2	E_a , кДж/моль	R^2
B1	54	0.9867	3236	0.9816
B2	76	0.9944	3910	0.9671
B3	88	0.9866	2776	0.9424
C1	83	0.9822	2464	0.9449
C2	80	0.9930	4182	0.9703
C3	65	0.9906	3819	0.9938

($m-ZrO_2$) в высокотемпературную тетрагональную модификацию $t-ZrO_2$ в диапазонах указанных температур представлены в табл. 2.

В интервале температур 271–420°C формирование фаз $m'-ZrO_2$ и $t'-ZrO_2$ протекает в присутствии воды в нанокристаллах [10]. В отсутствие нановолокон в образцах **B1** и **C1** с увеличением доли SeO_2 от 11 до 21 мол% энергия активации формирования фаз $m'-ZrO_2$ и $t'-ZrO_2$ возрастает на 29 кДж/моль (на 35%) (рис. 2а, **C1**), т. е. величина E_a зависит от количества стабилизирующих добавок, что согласуется с работой [28]. Расчет методом Горовица–Метцгера [29] дает величины E_a одного порядка для фазообразования в систе-

ме ZrO_2-GeO_2 , протекающего в данном интервале температур, и согласуется с результатами (рис. 2), полученными по методике Борчарда–Дэниелса [30].

При получении образца **C1** в отсутствие алюмооксидных нановолокон в интервале температур 1100–1170°C снижение энергии активации фазового перехода $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$ на 771 кДж/моль достигается за счет увеличения количества стабилизирующих добавок SeO_2 в 2 раза при одинаковом количестве Y_2O_3 (рис. 2б, **C1**).

В присутствии нановолокон $Al_2O_3^{ОНК}$ и $Al_2O_3^{АП}$ (доли стабилизирующих добавок в материале: 21 мол% SeO_2 и 1 мол% Y_2O_3) энергия активации

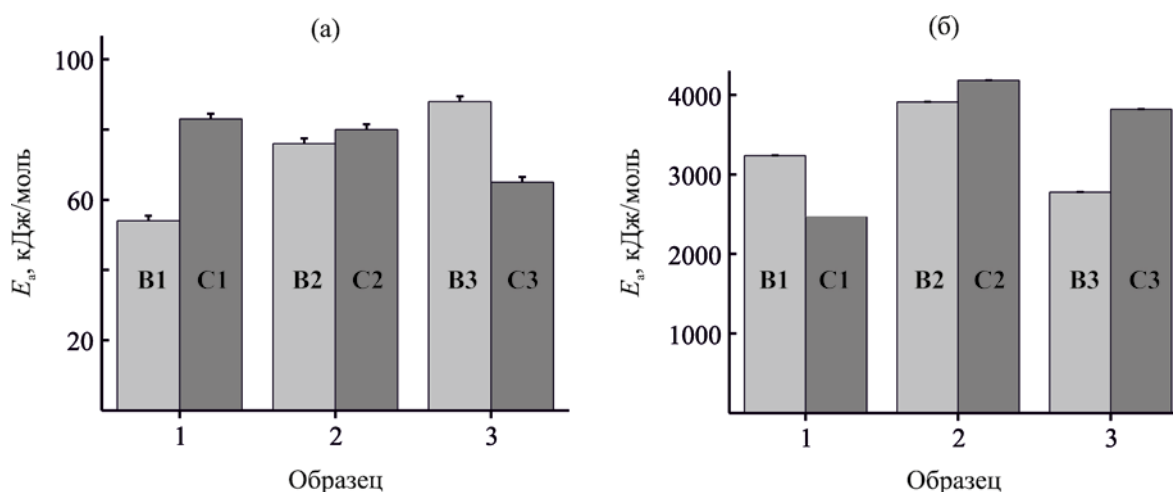


Рис. 2. Энергии активации формирования фаз $m'-ZrO_2$ и $t'-ZrO_2$ в интервале температур 271–420°C (а) и фазового перехода $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$ в интервале температур 1100–1170°C (б) в образцах композиционного материала **B1** и **C1**, **B2** и **C2**, **B3** и **C3** (табл. 1). E_a , кДж/моль

Таблица 3. Фазовый состав и размер частиц матрицы композиционного материала, обожженного при температурах 550 и 1170°C

Образец	Фазовый состав, об%				Размер частиц ^a , нм			
	550°C		1170°C		550°C		1170°C	
	c(t')-ZrO ₂	m'-ZrO ₂	c(t)-ZrO ₂	m-ZrO ₂	c(t')-ZrO ₂	m'-ZrO ₂	c(t)-ZrO ₂	m-ZrO ₂
B1	–	–	95	5 (следы)			16	–
B2	–	–	95	5 (следы)			16	–
B3	–	–	98	2 (следы)			11	–
C1	3 (следы)	97	98	2 (следы)	–	20	12	–
C2	56	44	96	4 (следы)	7	13	7	–
C3	100	–	90	10	11	–	11	105

^a Оценка размера области когерентного рассеяния.

формирования фаз m'-ZrO₂ и t'-ZrO₂ снижается на 3 кДж/моль (9%) и на 18 кДж/моль (22%) соответственно (рис. 2а, **C2** и **C3**). Снижение энергии активации перехода m-ZrO₂ → t-ZrO₂ на 460 кДж/моль (15%) происходит только в присутствии нановолокон Al₂O₃^{АП} и при меньшем количестве стабилизирующих добавок (рис. 2б, **B3**).

Снижение энергии активации формирования фаз m'-ZrO₂ и t'-ZrO₂ происходит при увеличении количества стабилизирующей добавки CeO₂ в 2 раза в присутствии нановолокон Al₂O₃^{ОНК} и Al₂O₃^{АП}, а снижение энергии активации перехода m-ZrO₂ → c(t)-ZrO₂ – при совместном введении меньшего количества стабилизирующих добавок CeO₂ и нановолокон Al₂O₃^{АП}.

Высокотемпературный переход m-ZrO₂ → c(t)-ZrO₂ определяется активацией массопереноса, приводящего к увеличению размеров нанокристаллов и повышению доли c(t)-ZrO₂ за счет транспорта вещества от равновесной m-ZrO₂ к неравновесной c(t)-ZrO₂ полиморфной модификации ZrO₂ [10, 11]. Добавление в ZrO₂ легирующих добавок La³⁺, Y³⁺ приводит к образованию метастабильных фаз: тетрагональной t, моноклинной m и кубической c (структура флюорита). Примеси замещают ионы циркония в катионной решетке, возникают кислородные вакансии, происходит смещение ионов кислорода, на рентгенограммах появляются расщепленные рефлексы, которые соответствуют тетрагональной фазе ZrO₂ [31]. При введении в состав композита на основе ZrO₂ алю-

моксидных нановолокон, полученных свободным вакуумным спеканием [19], во всех спеченных образцах в качестве основной присутствует тетрагональная модификация ZrO₂, а различное количество нановолокон в композитах сказывается на количестве кубической и моноклинной модификаций ZrO₂.

Фазообразование в системе ZrO₂(CeO₂,Y₂O₃)–La_{0,85}Y_{0,15}Al₁₁O₁₈–Al₂O₃ изучали в процессе обжига при 550 и 1170°C. В табл. 3 показан результат влияния комплексного воздействия всех компонентов: стабилизирующих добавок, гексаалюмината лантана и алюмооксидных нановолокон на образование фаз m'-ZrO₂ и c(t')-ZrO₂ в матрице композиционного материала. После термообработки материала при 550°C идентифицирована фаза церианита CeO₂. Увеличение количества стабилизирующих добавок привело к формированию низкотемпературных модификаций ZrO₂ (**C1–C3**), в то время как образцы, содержащие на 10 мол% меньше стабилизирующих добавок (**B1–B3**), рентгеноаморфны (рис. 3а). После термообработки материала при 1170°C в объеме матрицы идентифицировано не менее 90 об% фазы c(t)-ZrO₂ и не более 10 об% фазы m-ZrO₂. В образцах **B1**, **B2** и **B3** (11 мол% CeO₂ и 1 мол% Y₂O₃) отмечено расщепление пиков ZrO₂ в областях 2θ 34–35 и 59–60°, что соответствует присутствию двух фаз m-ZrO₂ и c(t)-ZrO₂. С увеличением количества стабилизирующей добавки CeO₂ (с 11 до 21 мол%) происходит незначительное смещение пиков 2θ 34 и

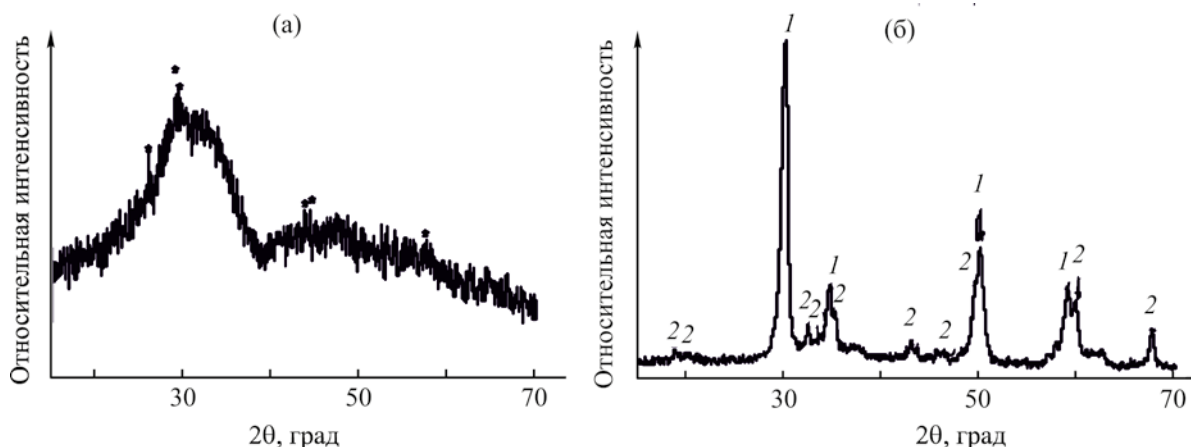


Рис. 3. Дифрактограммы образца **B3**, обожженного при температурах 550 (а), 1170°C (б). Фазы: * – CeO_2 , 1 – c(t)-ZrO_2 , 2 – $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$.

59° в сторону меньших углов, по-видимому, из-за образования твердых растворов замещения ZrO_2 с псевдокубической (флюоритоподобной) структурой. Присутствие кубической или тетрагональной фазы ZrO_2 подтверждается высоко интенсивным пиком [2θ 30°, $\text{hkl}(111)$ для c-ZrO_2 и $\text{hkl}(101)$ для t-ZrO_2]. Однако появление наряду с указанным пиком расщепленного пика (2θ 50° [32]) явно указывает на присутствие тетрагональной структуры ZrO_2 (рис. 3б).

Доля фазы c(t)-ZrO_2 при практически постоянном количестве слоистых частиц $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ во всех составах зависит как от количества стабилизирующих добавок, так и от способа получения армирующих волокон. Фазовый состав матрицы как в отсутствие нановолокон Al_2O_3 (**B1** и **C1**), так и в присутствии $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ (**B2** и **C2**) после термообработки при 1170°C практически не изменился. Введение волокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ приводит к изменению соотношения тетрагональной и моноклинной модификаций в сторону уменьшения количества c(t)-ZrO_2 от 98 до 90%. Больше количество фазы c(t')-ZrO_2 образуется при меньшем количестве стабилизирующих добавок в присутствии $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ (табл. 3). Это объясняется тем, что образование фазы c(t')-ZrO_2 в образце **B3** происходит при меньшей энергии активации, чем в образце **C3** (рис. 2б). Таким образом, совместное введение стабилизирующих добавок и нановолокон Al_2O_3

в состав композиционного материала приводит к образованию не менее 90% фазы c(t)-ZrO_2 .

Результаты определения размера частиц по формуле Селякова–Шерера сильно завышаются из-за широкого распределения частиц по размерам [33]. Нами исследовано влияние количества стабилизирующих добавок CeO_2 и введения алюмооксидных нановолокон, полученных различными способами, на размеры частиц матрицы композиционного материала. После термообработки в интервале температур 1100–1200°C первичный размер частиц ZrO_2 без каких-либо добавок составляет около 100 нм [34]. В системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученной в гидротермальных условиях, по мере увеличения доли Y_2O_3 размер частиц уменьшается и составляет 5–12 нм [9]. В равновесных твердых растворах $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, полученных оригинальным золь-гель методом обратного соосаждения с последующей пролонгированной термообработкой в течение 5–50 ч при 700–1100°C [12], образуются агломераты со средним размером 680–1040 нм. Дегидратация методом сушки при избыточном давлении приводит к ламеллярной структуре, состоящей из частиц с размером 11–21 нм.

С повышением температуры обжига от 550 до 1170°C уменьшаются размеры частиц c(t)-ZrO_2 , их рост замедляется при дегидратации кристаллитов [10] и формировании слоистых частиц $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ [21] в композиционном материале. После термо-

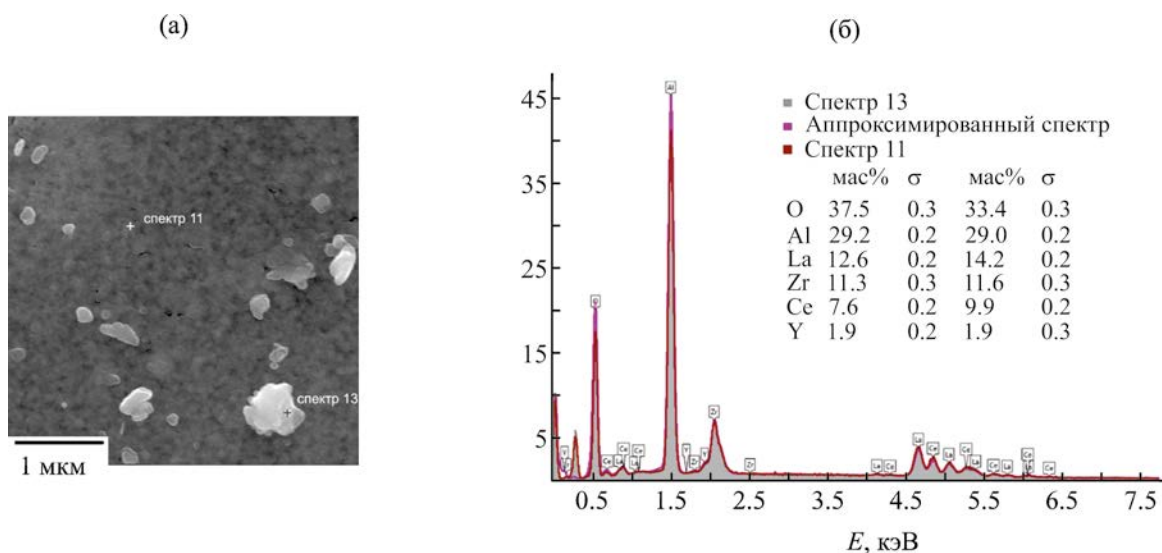


Рис. 4. Изображение сканирующей электронной микроскопии (режим вторичных электронов) поверхности образца **B3**, обожженного при 1170°C (а) (увеличение в 59500 раз) и элементный состав (б), по данным СЭМ/ЭДС в областях, указанных на фрагменте (а).

обработки при 1170°C в образцах **B1**, **C1** размер первичных частиц c(t)-ZrO₂ уменьшился с 16 до 12 нм, а в образцах **B2**, **C2** – с 16 до 7 нм вследствие увеличения количества стабилизирующих добавок CeO₂ в 2 раза при постоянном количестве Y₂O₃. В образцах **B3**, **C3** при тех же условиях синтеза размер первичных частиц c(t)-ZrO₂ оставался практически неизменным (11 нм, табл. 3). Наблюдаемое снижение размеров частиц c(t)-ZrO₂ указывает на то, что присутствие Al₂O₃^{ОНК} в керамической матрице приводит к измельчению кристаллической структуры. Возможно, это связано с более высокой диффузией атомов, вызванной скольжением по границам зерен [35].

Микроструктура поверхности образцов композиционных материалов, обожженных при 1170°C, изучена в режиме вторичных электронов. Результаты рентгеноспектрального анализа (энергодисперсионные спектры, ЭДС) поверхности образцов композиционных материалов показаны на примере образца **B3**, обожженного при 1170°C (рис. 4б). На общем фоне серых агломератов с размерами от 60×75 до 150×180 нм на поверхности видны белые агломераты с размерами от 60×75 до 610×680 нм (рис. 4а). Согласно полученным ЭДС, элементный состав (ат%) поверхности в разных точках (спектры 11 и 13) практически идентичен.

Таким образом, на сохранение первичного размера частиц ZrO₂ оказывает влияние ряд факторов: золь-гель метод приготовления порошка, стабилизирующее действие введенных в ZrO₂ добавок CeO₂ и Y₂O₃, введение слоистых частиц La_{0.85}Y_{0.15}Al₁₁O₁₈ и нановолокон Al₂O₃^{ОНК} и Al₂O₃^{АП}. Первичные размеры частиц хорошо сохраняются при введении нановолокон, обоих видов, но максимально сохраняются при введении нановолокон Al₂O₃^{ОНК} (табл. 3), что объясняется влиянием размеров нановолокон, полученных разными способами.

Степень кристалличности [36] оказывает значительное влияние на твердость, плотность, прозрачность материала [37]. Метод получения на-

Таблица 4. Степень кристалличности (%) фаз образцов композиционного материала, обожженных при 1170°C

Образец	c(t)-ZrO ₂	m-ZrO ₂	La _{0.85} Y _{0.15} Al ₁₁ O ₁₈
B1	89	–	88
B2	69	–	51
B3	100	–	100
C1	100	–	73
C2	81	–	60
C3	94	100	100

новолокна влияет на степень кристалличности образцов, обожженных при 1170°C (табл. 4). Степень кристалличности фазы $c(t)\text{-ZrO}_2$ 89% в отсутствие нановолокон (образец **V1**), а в присутствии нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ (образец **V3**) – 100%. Введение нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ в состав материала снижает степень кристалличности фазы $c(t)\text{-ZrO}_2$ до 69 (**V2**) и до 81% (**C2**). При увеличении количества стабилизирующих добавок CeO_2 в 2 раза при одинаковом количестве Y_2O_3 достигается 100%-ная степень кристалличности фазы $c(t)\text{-ZrO}_2$. Такой же результат получен при введении нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ в материал, матрица которого стабилизирована добавкой в 2 раза меньшего количества CeO_2 при одинаковом количестве Y_2O_3 , в связи с тем, что алюмооксидные нановолокна играют роль центров зародышеобразования [38] при кристаллизации матричной фазы [39].

Степень кристалличности фазы $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ в отсутствие волокон составила 88 и 73% для образцов **V1** и **C1** соответственно. Введение армирующих нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ приводит к уменьшению степени кристалличности фазы $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ почти в 2 раза, тогда как при введении армирующих нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ вне зависимости от количества стабилизирующих добавок степень кристалличности фазы $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ достигает 100% в обоих образцах **V3** и **C3** (табл. 4).

В присутствии нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ достигается наноструктурированность фаз композиционного материала в кристаллическом состоянии после термообработки при 1170°C, тогда как присутствие нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ приводит только к образованию аморфно-кристаллических фаз (табл. 4).

Таким образом, стабилизирующие добавки влияют на фазовые переходы ZrO_2 в присутствии нановолокон Al_2O_3 различного происхождения. При комбинированном введении меньшего количества стабилизирующей добавки CeO_2 и алюмооксидных нановолокон, полученных электровзрывом, энергия активации полиморфного высокотемпературного перехода $m\text{-ZrO}_2 \rightarrow c(t)\text{-ZrO}_2$ снижается на 460 кДж/моль и сохраняется наноструктурированность фаз композиционного материала в кристаллическом состоянии после термообработки. Снижению размера частиц композиционного материала и ограничению их агломерации при нагрева-

нии способствует совместное введение пластинчатых частиц гексаалюмината лантана, нановолокон оксида алюминия и стабилизирующих добавок оксида иттрия и оксида церия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Компоненты керамического композиционного материала сложного состава синтезированы золь-гель методом [23]. Нановолокна Al_2O_3 получены двумя методами из разных прекурсоров: по оригинальной методике из органо-неорганического композита с использованием золь-гель состояния исходных компонентов [26] и из алюминиевой проволоки методом электровзрыва (ЗАО «Новосибирские наноматериалы») [40] (обозначены как $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ соответственно). Волокна вводили в состав композиционного материала на конечной стадии получения золя, дисперсная фаза которого включает в себя все компоненты материала, полученного по предложенной [27] и проверенной схеме [6].

Обжиг образцов композиционного материала проводили на воздухе в электрических печах с карборундовыми нагревателями при 550 и 1170°C со скоростью нагревания 10 град/мин с изотермической выдержкой 1 ч на воздухе.

Термические превращения композиционного материала изучали методом синхронного термического анализа (ТГ–ДСК) на приборе NETZSCH STA 409 PC. Измерения выполнены в динамическом режиме от 25 до 1400°C со скоростью нагревания 10 град/мин в алундовых тиглях на воздухе.

Для оценки вклада стабилизирующих добавок и волокон в формирование полиморфных модификаций ZrO_2 рассчитана энергия активации (E_a) в температурных интервалах 271–420 и 1100–1170°C из зависимостей Аррениуса по методам Коутса–Редферна [41] и Борчарда–Дэниелса [30] соответственно. Стандартное отклонение ± 1.5 кДж/моль.

Фазовый состав образцов композиционного материала установлен методом рентгеновской порошковой дифрактометрии (XRD-6000 Shimadzu, CuK_α -излучение). Полнопрофильный анализ рентгенодифракционных картин и уточнение структур методом Ритвельда проведены с помощью программы PowderCell v.2.4 [42] и базы данных

ICSD [43]. Оценку размера области когерентного рассеяния в полученных образцах материала проводили по ширине дифракционных линий на половине высоты с использованием формулы Селякова–Шеррера [44]. Ошибка измерений $\pm 1\%$. Методом широкоугольной рентгеновской дифракции определены степени кристалличности (относительной, прогнозируемой или гипотетической доли кристаллической фазы, %) для всех образцов, обожженных при 1170°C , по формуле (1) [45]. Ошибка измерений $\pm 5\%$.

$$\% \text{cryst} = I_{\text{integr } 100\%} / I_{\text{integr}} + I_{\text{am}}. \quad (1)$$

Микроструктуру образцов композиционных материалов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA3 TESCAN. Рентгено-спектральный анализ образцов композиционных материалов выполнен на рентгеновском спектрометре Oxford Instruments.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бугаева Анна Юлиановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3412-2888>

Назарова Людмила Юрьевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2884-4056>

Белый Владимир Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5410-9587>

Рябков Юрий Иванович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5669-9063>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Е.М. Тропникову (Институт геологии Федерального исследовательского центра Коми научного центра Уральского отделения РАН) и Уткину А.А. (Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорочкина) за съемку поверхности образцов на сканирующем электронном микроскопе и их рентгено-спектральный анализ.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках научного проекта научно-образовательного центра (№ 122040100040-0) и научно-исследовательской работы (тема № 1021051101544-1-1.4.3) с использованием оборудования Центра

коллективного пользования «Химия» Института химии Федерального исследовательского центра Коми научного центра Уральского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: СО РАН, 2011. 262 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова. М.: ВШ, 1976. Т. 2. С. 205.
3. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Минск: Наука и техника, 1991. 255 с.
4. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И., Антонова О.С., Баикин А.С., Сиротинкин В.П. // Неорг. матер. 2021. Т. 57. № 2. С. 203. doi 10.31857/S0002337X2102010X; Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Pen'kova O.I., Antonova O.S., Baikina A.S., Sirotinkin V.P. // Inorg. Mater. 2021. Vol. 57. N 2. P. 192. doi 10.1134/S0020168521020102
5. Naga S.M., Elshaer M., Awaad M., Amer A.A. // Mater. Chem. Phys. 2019. Vol. 232. P. 23. doi 10.1016/j.matchemphys.2019.04.055
6. Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Филиппов В.Н., Дудкин Б.Н. // ЖОХ. 2017. Т.87. Вып. 10. С. 1693; Bugaeva A.Yu., Loukhina I.V., Filippov V.N., Dudkin B.N. // Russ. J. Gen Chem. 2017. Vol. 87. N 10. P. 2351. doi 10.1134/S1070363217100164
7. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Кутузова В.Е., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Баикин А.С., Коновалов А.А., Пенькова О.И. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 8. С. 1063. doi 10.31857/S0044457X21080225; Podzorova L.I., Il'icheva A.A., Kutuzova V.E., Sirotinkin V.P., Antonova O.S., Baikina A.S., Kononov A.A., Pen'kova O.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 8. P. 1169. doi 10.1134/S0036023621080222
8. Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., Кискин М.А., Сидоров А.А., Иванов В.К. // Коорд. хим. 2022. Т. 48. № 2. С.98. doi 10.31857/s0132344x22020013; Yorov Kh.E., Baranchikov A.E., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Ivanov V.K. // Russ. J. Coord. Chem. 2022. Vol. 48. P. 89. doi 10.1134/s1070328422020014
9. Shuklina A.I., Smirnov A.V., Fedorov B.A., Almjasheva O.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2020. Vol. 11. N6. P. 729. doi 10.17586/2220-8054-2020-11-6-729-738

10. *Альмяшева О.В., Денисова Т.А.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 1. С. 3; *Almjasheva O.V., Denisova T.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 1. P. 1. doi 10.1134/S1070363217010017
11. *Альмяшева О.В., Смирнов А.В., Федоров Б.А., Томкович М.В., Гусаров В.В.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 711; *Almjasheva O.V., Smirnov A.V., Fedorov B.A. Tomkovich M.V., Gusarov V.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84, N 5. P. 804. doi 10.1134/S1070363214050028
12. *Kurapova O.Y., Shugurov S.M., Vasil'eva E.A., Konakov V.G., Lopatin S.I.* // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 776. P. 194. doi 10.1016/j.jallcom.2018.10.265
13. *Kul'met'eva V.B., Porozova S.E., Gilev V.G., Vokhmyanin D.S.* // Refract. Ind. Ceram. 2019. Vol. 59. N 6. P. 599. doi 10.1007/s11148-019-00280-7
14. *Панова Т.И., Глушкова В.Б., Нефедова М.Ю.* // Физ. хим. стекла. 2005. Т. 31. № 2. С. 323; *Panova T.I., Glushkova V.B., Nefedova M.Yu.* // Glass Phys. Chem. 2005. Vol. 31. N 2. P. 240. doi 10.1007/s10720-005-0048-2
15. *Бакрадзе М.М., Доронин О.Н., Артеменко Н.И., Стехов П.А., Мараховский П.С., Столярова В.Л.* // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 5. С. 695. doi 10.31857/S0044457X21050032; *Bakradze M.M., Doronin O.N., Artemenko N.I., Stekhov P.A., Marakhovskii P.S., Stolyarova V.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 5. С. 789. doi 10.1134/S003602362105003X
16. *Abdullah M., Ahmad J., Mehmood M.* // Composites (B). 2012. Vol. 43. P. 1785. doi 10.1016/j.compositesb.2012.01.021
17. *Pfeifer S., Demirci P., Duran R., Stolpmann H.* // J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 36. N 3. 2016. P. 725. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.028
18. *Leonov A.A.* // Materials Today: Proceedings. 2019. Vol. 11. P. 66. doi 10.1016/j.matpr.2018.12.108
19. *Леонов А.А., Абдульменова Е.В., Калашиников М.П., Лу Ц.* // Вопр. материаловед. 2020. Т. 4. № 104. С. 132. doi 10.22349/1994-6716-2020-104-4-132-143
20. *Kern F., Gommeringer A.* // J. Ceram. Sci. Technol. 2018. Vol. 9. N 1. P. 93. doi 10.4416/JCST2017-00046
21. *Fujii T., Muragaki H., Hatano H., Hirano S.* // Ceram. Trans. 1991. Vol. 22 (Ceram. Powder Sci. 4). P. 141.
22. *Шевченко В.Я., Баринов С.М.* Техническая керамика. М: Наука, 1993. 187с.
23. *Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Белый В.А.* // Труды КИЦ РАН. Химия и материаловедение. 2018. Т. 9. № 1. С. 551; *Bugaeva A.Yu., Loukhina I.V., Dudkin B.N., Belyi V.A.* // Transactions Kola Sci. Centre. Chem. Mater. 2018. Vol 2. N 1. Pt. 2. С. 551. doi 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.551-555
24. *Barrera-Solano C., Esquivias L.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. Vol. 82. N 5. P.1318. doi 10.1111/J.1151-2916.1999.TB01914.X
25. *Dudkin B.N., Bugaeva A.Y., Zainullin G.G., Filipov V.N.* // Refract. Indust. Ceram. 2004. Vol. 45. N 1. P. 31. doi 10.1023/B:REFR.0000023348.19718.73
26. *Дудкин Б.Н., Кривошапкин П.В.* // Коллоид. ж. 2008. Т. 70. № 1. С. 26; *Dudkin B.N., Krivoschapkin P.V.* // Colloid J. 2008. Vol. 70. N 1. P. 20. doi 10.1007/s10595-008-1004-3
27. *Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г.* // Конструкции из композиционных материалов. 2010. № 1. С.9.
28. *Токий Н.В., Перекрестов Б.И., Савина Д.Л., Даниленко И.А.* // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 9. С.1732; *Tokiy N.V., Perekrestov B.I., Savina D.L., Danilenko I.A.* // Phys. Solid State. 2011. Vol. 53. N 9. P. 1827. doi 10.1134/S1063783411090290
29. *Козик В.В., Борило Л.Н.* // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2006. Т. 49. № 9. С. 106.
30. Standard Method for Estimating Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimeter Using the Borchardt and Daniels Method // ASTM International. E 2041–01. 2001.
31. *Borik M.A., Gerasimov M.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Tabachkova N.Yu.* // Mater. Chem. Phys. 2019. Vol. 232. P. 28. doi 10.1016/j.matchemphys.2019.04.047
32. *Aruna S.T., Rajam K.S.* // Mater. Res. Bull. 2004. Vol. 39. P. 157. doi 10.1016/j.materresbull.2003.10.005
33. *Scardi P., Leoni M.* // Acta Crystallogr. (A). 2001. Vol. 57. P. 604. doi 10.1107/s0108767301008881
34. *Кучук И.С., Альмяшева О.В.* // Наносистемы: физ., хим., мат. 2012. Т. 3. № 3. С.123; *Kuchuk I.S., Al'myasheva O.V.* // Nanosystems: Phys., Chem., Mathem. 2012. Vol. 3. N 3. P. 123.
35. *Ghosh S., Swaroop S., Fielitz P., Borchardt G., Chokshi A.H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 1027. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.027
36. *Секушин Н.А., Кочева Л.С., Демин В.А.* // Хим. раст. сырья. 1999. № 1. С. 59.
37. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
38. *Мосеенков С.И., Заворин А.В., Ищенко А.В., Серкова А.Н., Селютин А.Г., Кузнецов В.Л.* // ЖСХ. 2020. Т. 61. № 4. С.659. doi 10.26902/JSC_id54040; *Moseenkov S.I., Zavorin A.V., Ishchenko A.V., Serkova A.N., Selyutin A.G., Kuznetsov V.L.* // J.

- Struct. Chem. 2020. Vol. 61. P. 628. doi 10.1134/S0022476620040174
39. *Цетлин М.Б., Теплов А.А., Белоусов С.И., Чвалун С.Н., Головкова Е.А., Крашенинников С.В., Голубев Е.К., Пичкур Е.Б., Дмитриков П.В., Бузин А.И.* // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования. 2018. № 3. С. 83. doi 10.7868/S0207352818030137
40. *Назаренко О.Б., Ильин А.П., Тихонов Д.В.* Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. Кишинев: Lambert Academic Publishing, 2012. 284 с.
41. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
42. *Kraus W., Nolze G.* // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 301. doi 10.1107/S0021889895014920
43. *Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P.* // Acta Crystallogr. (B). 2002. Vol. 58. N 3. P. 364. doi 10.1107/s0108768102006948
44. *Егоров-Тисменко Ю.К.* Кристаллография / Под ред. В.С. Урусова. М.: КДУ, 2005. 592 с.
45. *Rietveld H.* // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 65. doi 10.1107/S0021889869006558

Phase Transformations of Zirconium Dioxide and Crystal Growth During Heat Treatment ZrO₂(CeO₂,Y₂O₃)–La_{0.85}Y_{0.15}Al₁₁O₁₈–Al₂O₃ System

A. Yu. Bugaeva^{a,*}, L. Yu. Nazarova^a, V. A. Belyi^a, and Yu. I. Ryabkov^a

^a *Institute of Chemistry of the Federal Research Center of the Komi Research Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, 167982 Russia*

**e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru*

Received April 26, 2022; revised May 31, 2022; accepted June 2, 2022

A composite material with a matrix based on zirconia stabilized with cerium and yttrium oxides, filled with layered particles of lanthanum hexaaluminate and reinforced with aluminum oxide nanofibers, was obtained. The values of the activation energy for the formation of polymorphic modifications of ZrO₂, the size of the crystallites of the matrix of the composite material were determined, the phase formation and the crystallinity degree of the formed phases in the ZrO₂(CeO₂,Y₂O₃)–La_{0.85}Y_{0.15}Al₁₁O₁₈–Al₂O₃ system were studied depending on the joint introduction of stabilizing additives and Al₂O₃ nanofibers.

Keywords: zirconium dioxide, stabilizing additives, reinforcing fibers, phase transition