

ПОЛУЧЕНИЕ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2023 г. А. Ю. Бугаева^{1,*}, Л. Ю. Назарова¹, Е. М. Тропников²,
Д. А. Шушков², А. А. Уткин³, Ю. И. Рябков¹

¹ Институт химии, Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения
Российской академии наук», ул. Первомайская 48, Сыктывкар, 167982 Россия

² Институт геологии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр Уральского отделения
Российской академии наук», Сыктывкар, 167982 Россия

³ Сыктывкарский государственный университет имени Путьирима Сорокина, Сыктывкар, 167001 Россия
*e-mail: bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Поступило в редакцию 11 сентября 2023 г.

После доработки 11 октября 2023 г.

Принято к печати 23 октября 2023 г.

Получен беспористый керамический композит $[88\text{ZrO}_2-11\text{CeO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3]/\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с матрицей на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами церия и иттрия, наполненной слоистыми частицами гексаалюмината лантана и усиленной нановолокнами оксида алюминия. Компоненты композита синтезированы золь-гель методом, за исключением нановолокон алюминия, полученных методом электровзрыва. Изучены фазовый состав, микроструктура и свойства композита в зависимости от совместного влияния стабилизирующих добавок и нановолокон оксида алюминия, полученных разными методами. Композит предполагается использовать в качестве керамического материала конструкционного и инструментального назначения.

Ключевые слова: золь-гель, композит, диоксид циркония, стабилизирующие добавки, нановолокна, микроструктура, свойства

DOI: 10.31857/S0044460X23110136, **EDN:** PCUXSG

Керамические и композиционные материалы, полученные с использованием ультрадисперсных порошков или наполненные наночастицами или нановолокнами оксидов металлов, обычно превосходят традиционные композиты по ряду физических и химических свойств, термостойкости, термо- и механической прочности, стойкости к трещинообразованию. Характерное строение наночастиц влияет как на температуру, так и на механизмы реакционного спекания материалов с субмикроструктурной структурой [1, 2]. Уменьшение размера зерен керамического материала рассматривается как эффективный метод изменения свойств твердого тела [3].

Одним из методов синтеза наноразмерных частиц, как структурных элементов материалов, для получения оксидной субмикроструктурной керамики является золь-гель метод, основанный на фундаментальных закономерностях формирования коллоидных систем. Керамические материалы получают через «материнские» стеклообразные гели, подвергая их кристаллизации. Использование золь – гель метода позволяет получать частицы, размеры которых можно регулировать от десятка нанометров до десятка микрон, одновременно решая вопрос химической однородности состава частиц. В свою очередь однородность системы позволяет значительно увеличить площадь

контактов частиц, создавая предпосылки для увеличения прочности связи на границах зерен [4–6].

Среди конструкционных и функциональных материалов трансформационно упрочняемая керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2) [7, 8] занимает особое место благодаря сочетанию высокой температуры плавления, химической стойкости и прочности, трещиностойкости и твердости. Полученные композиты предназначены для длительной работы в условиях высоких температур и механических нагрузок.

В работе [9] показано, что для получения керамического материала на основе ZrO_2 использование дисиликата натрия в качестве спекающей добавки способствует жидкофазному низкотемпературному спеканию и формированию плотной структуры с пористостью ниже 1% при 1080°C. Полученные материалы характеризовались высоким содержанием $t\text{-ZrO}_2$, мелкокристаллической структурой с размером зерен от 40–50 до 80–100 нм.

Уменьшение размеров зерен $t\text{-ZrO}_2$ до значений менее 30 нм [10–12] и ограничение возможности их агломерации – это необходимые условия синтеза и повышения устойчивости метастабильного $t\text{-ZrO}_2$. С целью повышения термической стабильности $t\text{-ZrO}_2$ введение стабилизирующих добавок оксидов щелочноземельных и редкоземельных элементов [13, 14], а именно CeO_2 и Y_2O_3 , является действенным [15–17]. Введение Y_2O_3 на стадии получения золь сложного состава способствует формированию однородных по структуре и близких по размеру и составу частиц дисперсной фазы золь. Образование тонкого слоя Y_2O_3 на поверхности керамического зерна обеспечивает сохранение мелкокристаллических размеров зерен и активизирует процесс спекания керамических материалов [18]. При этом поры, являющиеся источником дислокационных дефектов, перемещаются на межзеренные границы, которые обладают повышенной подвижностью и выступают в роли аккумулятора данных дефектов, и исчезают. Высокая, избыточная энергонасыщенность границ зерен обеспечивает возрастание прочности и вязкого характера разрушения керамики [19].

Помимо этого, значительное влияние на повышение прочности и трещиностойкости керамики оказывают введение в состав шихты компози-

та пластинчатых частиц со слоистой структурой [15, 20, 21] и армирование керамики волокнами различного оксидного состава и нитевидными монокристаллами тугоплавких соединений [22, 23].

Совместное армирование волокнами и наполнение пластинчатыми частицами керамической матрицы на основе ZrO_2 при определенных обстоятельствах приводят к эффекту синергетического упрочнения матрицы по следующим механизмам: как по механизму трансформационного упрочнения, присущему ZrO_2 , так и по механизмам упрочнения, которые включают в себя разрыв волокна, вытягивание волокна, соединение берегов трещины мостиками [24].

Ранее [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87, № 10] получены керамические композиты, матрицы которых состояли из стабилизированных оксидами CeO_2 и Y_2O_3 субмикрочастиц ZrO_2 , наполненных слоистыми микрочастицами гексаалюмината лантана, модифицированного оксидом иттрия ($\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$), и усилены нановолокнами оксида алюминия (Al_2O_3). Компоненты композита синтезированы золь-гель методом, за исключением нановолокон Al_2O_3 , полученных методом электровзрыва. Композиты имели следующие составы (мол%): $[\text{78ZrO}_2\text{--}21\text{CeO}_2\text{--}\text{Y}_2\text{O}_3]$: $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18} = 78:22$ (C1) и $([\text{78ZrO}_2\text{--}21\text{CeO}_2\text{--}\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3 = 99.75[78:22]:0.25$ (C2). Спеченные образцы композита получены как методом полусухого прессования с обжигом по керамической технологии, так и одноосевым горячим прессованием.

Согласно схеме формирования частиц дисперсной фазы сложного состава, нановолокна Al_2O_3 служат центрами зародышеобразования зерен (агломерированных частиц) по причине протекания адсорбции гидратированных ZrO_2 , CeO_2 и Y_2O_3 на поверхности нановолокон Al_2O_3 с различной скоростью в соответствии с растворимостью гидроксидов металлов, образуя нановолокна типа сердцевина–оболочка [25].

На кинетику фазовых превращений и рост кристаллитов в процессе термической обработки керамических порошков большое влияние оказывает не только вид, но и количество стабилизатора, которое может приводить к изменению границ температурного интервала тетрагонально–моноклин-

Таблица 1. Состав образцов композита

Образец	Состав, мол%
C1 (прототип без волокон Al_2O_3)	$[\text{78ZrO}_2/\text{21CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18} = 78:22$
[Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87. № 10] C2 (прототип с волокнами $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$)	$([\text{78ZrO}_2/\text{21CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}} = 99.75(78:22):0.25$
[Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87. № 10] B1 (композит без волокон Al_2O_3)	$[\text{88ZrO}_2/\text{11CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18} = 78:22$
B2 (композит с волокнами $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$)	$([\text{88ZrO}_2/\text{11CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}} = 99.75(78:22):0.25$
B3 (композит с волокнами $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$)	$([\text{88ZrO}_2/\text{11CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}} = 99.75(78:22):0.25$

ного фазового перехода [26]. Уменьшение почти в два раза количества стабилизирующей добавки CeO_2 , при неизменном содержании Y_2O_3 , приводит к уменьшению энергии активации (E_a) трансформации моноклинной модификации диоксида циркония $m\text{-ZrO}_2$ в высокотемпературную тетрагональную модификацию $c(t)\text{-ZrO}_2$ [$m\text{-ZrO}_2 \rightarrow c(t)\text{-ZrO}_2$] в диапазоне температур 1100–1170°C [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2022, Т. 92, № 8]. Это позволило обосновать уменьшение количества стабилизирующей добавки CeO_2 при одинаковом содержании Y_2O_3 и изменение метода получения нановолокон Al_2O_3 для улучшения характеристик композитов.

В данной работе представлены результаты изучения фазового состава, микроструктуры и характеристик композита состава $[\text{88ZrO}_2/\text{11CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного по керамической технологии с использованием золь-гель состояния компонентов и армированного нановолокнами Al_2O_3 , полученными различными методами.

В данной работе представлены результаты изучения фазового состава, микроструктуры и характеристик композита состава $[\text{88ZrO}_2/\text{11CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного по керамической технологии компонентов, синтезированных золь-гель методом, и армированного нановолокнами Al_2O_3 , полученными различными методами.

В основу разработки положен золь-гель метод синтеза наночастиц, трехкомпонентных по оксидам металлов. Изучаемые композиты получены из одинаковых прекурсоров и при тех же условиях синтеза и спекания, что и композиты C1 и C2 [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87, № 10].

Матрица композита формируется из гидратированных оксидов металлов ZrO_2 , CeO_2 и Y_2O_3 гидролизом оксид-дихлорида циркония и смеси нитратов церия и иттрия. Наполнитель формируется из гидратированных оксидов металлов гидролизом смеси нитратов металлов в соответствии с составом $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ в виде частиц со структурой ядро-оболочка. Нановолокна $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$, полученные из разных прекурсоров и различными методами, имеют один и тот же химический состав, но отличаются по фазовому составу и размерам [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2022, Т. 92, № 8]. Гомогенизация компонентов композита проведена на стадии смешения золь, отвечающих составам $(1-x-y)\text{ZrO}_2-(x-y)\text{CeO}_2-y\text{Y}_2\text{O}_3$, где $x = 0.11$, $y = 0.1$, золь состава $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$, и нановолокон Al_2O_3 , согласно схеме получения композита [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87, № 10].

Известно, что проведение твердофазного синтеза с использованием частиц со структурой ядро-оболочка и нановолокон со структурой сердцевина-оболочка, имеющих различные составы, значительно снижает температуру и время синтеза. Реакции синтеза протекают в объеме частицы [27] или на поверхности нановолокна [25], в которых содержатся все исходные компоненты синтезируемого соединения.

Для серии образцов (табл. 1) с постоянным количеством гидратированных оксидов металлов (в соответствии с составами $\text{88ZrO}_2/\text{11CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$) исследовано совместное влияние доли стабилизирующих добавок в композите и метода получения нановолокон Al_2O_3 на фазовый состав, микроструктуру и свойства композита.

Фазовый состав композита B3 представлен оксидом циркония кубической (тетрагональной)

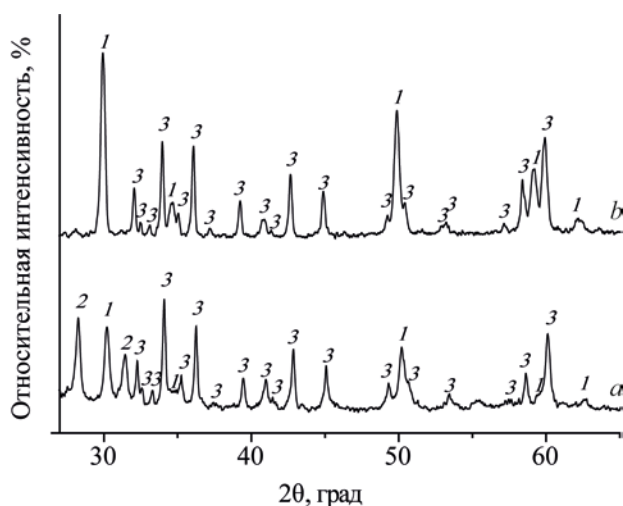


Рис. 1. Дифрактограммы образцов C2 (a) и B3 (b). Фазы: 1 – c(t)-ZrO₂, 2 – m-ZrO₂, 3 – LaAl₁₁O₁₈.

модификаций c(t)-ZrO₂, твердого раствора (1-x-y) ZrO₂-(x-y)CeO₂-yY₂O₃, где x = 0.11, y = 0.1, и гексаалюмината лантана LaAl₁₁O₁₈ (рис. 1). По данным [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87, № 10], в матрице композита C2, полученного с использованием нановолокон Al₂O₃^{АП} по керамической технологии, образовалось только 40% c(t)-ZrO₂. С уменьшением почти в два раза количества стабилизирующей добавки CeO₂, при неизменном содержании Y₂O₃, в матрице изучаемых образцов композита с применением Al₂O₃^{АП} или Al₂O₃^{ОНК} и в их отсутствии формируется 100% c(t)-ZrO₂.

Согласно определения размеров частиц по формуле Селякова–Шеррера, размеры частиц c(t)-ZrO₂ не превышают 25 нм при введении нановолокон Al₂O₃ различного происхождения в состав композита независимо от количества стабилизи-

Таблица 2. Размер частиц фаз образцов композита, обожженного при 1600°C с изотермической выдержкой 20 ч

Образец	Размер частиц ^a , нм	
	c(t)-ZrO ₂	La _{0.85} Y _{0.15} Al ₁₁ O ₁₈
C1	17	46
C2	4.3	44
B1	14	39
B2	25	54
B3	24	42

^a Оценка размера области когерентного рассеяния.

рующей добавки CeO₂ {21 мол% [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87, № 10] или 11 мол% (табл. 2)}. Отметим, что Y₂O₃ в комплексной стабилизирующей добавке (CeO₂-Y₂O₃), количество которого остается постоянным при изменении количества CeO₂, оказывает влияние на размер частиц c(t)-ZrO₂ и препятствует их росту. В отсутствии нановолокон в матрице изучаемых образцов композита размер частиц c(t)-ZrO₂ незначительно уменьшается, а с применением нановолокон Al₂O₃^{АП} увеличивается более чем в 5 раз (табл. 2). При этом размер частиц La_{0.85}Y_{0.15}Al₁₁O₁₈ изменяется разнонаправленно в присутствии нановолокон Al₂O₃, полученных разными методами.

По результатам рентгенофазового анализа образцов уменьшение количества CeO₂ в присутствии неизменного количества Y₂O₃ приводит к формированию в матрице 100% c(t)-ZrO₂ с нанометровым размером частиц. Следовательно, выполняется одно из необходимых условий синтеза метастабильной модификации c(t)-ZrO₂ для повышения ее устойчивости: уменьшение размеров частиц от субмикро- [28] до нанометрового размера [11] и ограничение их агломерации при нагревании.

Микроструктура образцов композита формировалась на стадии золь-гель состояния исходной коллоидной системы, обладающей высокой однородностью распределения всех компонентов. Композит состоит из кристаллитов оксидных фаз различной формы, равномерно распределенных по всему объему.

Определено, что образцы композитов в отсутствие нановолокон Al₂O₃ (образцы C1 и B1, рис. 2а, в) и в присутствии нановолокон Al₂O₃^{ОНК} (образец B2, рис. 2г) и Al₂O₃^{АП} (образец C2, рис. 2б) пористые. Уменьшение количества стабилизирующей добавки CeO₂ при постоянном содержании Y₂O₃ и введение нановолокон Al₂O₃^{АП} оказывают влияние на формирование практически беспористого композита (рис. 2д).

Элементный состав (ат%) поверхности шлифов композитов, по данным СЭМ/ЭДС, представлен в табл. 3. Отметим, область генерации (луковица генерации) электронного пучка составляет 1.5–2.0 мкм, и не исключен захват окружающей фазы.

Кристаллиты матрицы ZrO₂ и твердых растворов оксидов циркония, церия и иттрия имеют

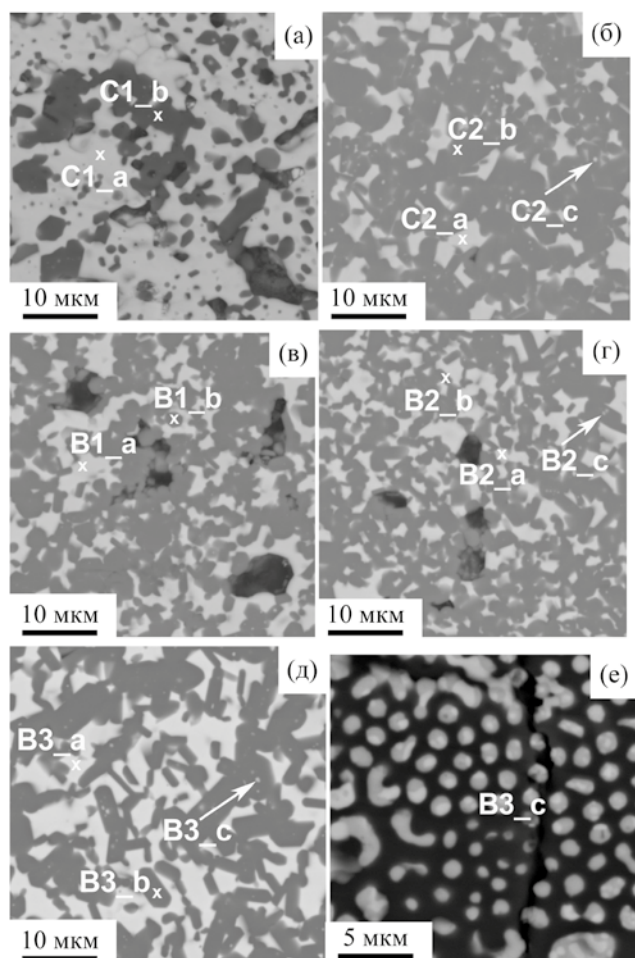


Рис. 2. Изображения сканирующей электронной микроскопии микроstructures образцов компози- тов: C1, $[78\text{ZrO}_2/21\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18} = 78:22$ (а); C2, $([78\text{ZrO}_2/21\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}} = 99.75(78:22):0.25$ (б); B1, $[88\text{ZrO}_2/11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18} = 78:22$ (в); B2, $[88\text{ZrO}_2/11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}} = 99.75(78:22):0.25$ (г); B3, $([88\text{ZrO}_2/11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}} = 99.75(78:22):0.25$ (д); и изображение сканирующей электронной микро- скопии нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ с образовавшимися на их поверхности зернами в составе композита B3 $([88\text{ZrO}_2/11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}} = 99.75(78:22):0.25$ (е) - увеличенный фрагмент области точки B3_c рис. 2д.

псевдокубическую форму типа флюорита (табл. 3, C1_a, C2_a, B1_a, B2_a, B3_a). Упрочняющими матрицу элементами являются неизометрические частицы $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$, имеющие слоистую структуру $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ пластинчатого типа. Они распределены либо в виде индивидуальных кристаллов, либо образуют небольшие кластеры и локализованы меж-

ду зернами матрицы – ZrO_2 и твердых растворов оксидов циркония, церия и иттрия (табл. 3, C1_b, C2_b, B1_b, B2_b, B3_b). Согласно результатам рентгеноспектрального анализа (ЭДС) распределения элементов в образцах композита составов C2, B2 и B3 в зернах, образовавшихся на поверхности нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ (центрах зародышеобразования), присутствуют элементы различных металлов (Zr, Ce, Y, Al и La) (табл. 3, C2_c, B2_c, B3_c). На рис. 2д показан общий вид композита B3, а на рис. 2е – изображение сканирующей электронной микроскопии нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ с образовавшимися на их поверхности зернами в составе композита B3 – увеличенный фрагмент области точки (B3_c) рис. 2д.

Микроструктуры композитов составов B1 и C1 [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87, № 10], полученных без применения нановолокон Al_2O_3 , сопоставимы. Определено, что уменьшение количества CeO_2 при постоянном содержании Y_2O_3 в комплексной стабилизирующей добавке в отсутствии нановолокон приводит к снижению размера зерен c(t)-ZrO_2 и $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ (табл. 4).

Следует отметить, что при синтезе керамического материала при температуре 1170°C в присутствии нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ формируется мелкокристаллическая однородная структура [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2022, Т. 92, № 8]. При дальнейшем повышении температуры обжига до 1600°C и при 20-часовой изотермической выдержке происходит незначительный рост размера зерен фаз композита и увеличение количества зерен, меньших по размеру.

В присутствии нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ размер зерен c(t)-ZrO_2 незначительно больше, чем в присутствии нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$, что нельзя сказать об увеличившихся размерах зерен фазы $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ (табл. 4). На поверхности нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ композита B3 образовались зерна, меньшие по размеру, чем зерна на поверхности нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ композита C2 [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87, № 10], вследствие уменьшения количества CeO_2 в комплексной стабилизирующей добавке. Таким образом, совместное присутствие в шихте композита стабилизирующих добавок и нановолокон, полученных разными методами, отразилось на размере и количестве зерен всех фаз.

Таблица 3. Элементный состав (ат%) в разных точках (а–с) поверхности образцов композитов по данным СЭМ/ЭДС^а

Образец	Al	La	Y	Zr	Ce	Hf	O
C1_a	6.02	1.19	3.75	23.24	0.83	0.27	64.70
C1_b	34.93	2.88	2.88	1.36	1.24	–	60.19
C2_a	–	0.23	1.31	30.89	0.39	0.23	66.23
C2_b	36.04	1.49	0.09	0.29	1.66	0.11	60.12
C2_c	29.20	1.49	–	6.41	1.61	0.01	61.28
B1_a	1.02	0.18	0.61	30.07	1.49	0.26	66.37
B1_b	35.94	2.46	1.47	–	0.35	–	59.78
B2_a	1.64	0.30	0.53	29.15	1.72	0.41	66.25
B2_b	35.59	2.55	1.77	–	0.37	–	59.72
B2_c	25.33	2.00	0.30	9.49	0.8	0.15	61.93
B3_a	1.64	0.31	0.71	29.19	1.58	0.35	66.22
B3_b	36.61	2.57	0.55	–	0.32	–	59.95
B3_c	22.22	–	–	5.24	9.58	–	62.96

^а В пересчете на оксиды металлов соотношение компонентов соответствует заданному составу.

Таблица 4. Влияние стабилизирующих добавок CeO₂ и Y₂O₃ и нановолокон Al₂O₃ на размеры зерен композита

Образец	Размер зерен c(t)-ZrO ₂ , мкм	Размер зерен La _{0.85} Y _{0.15} Al ₁₁ O ₁₈ , мкм	Размер зерен, образовавшихся на нановолокнах Al ₂ O ₃ , мкм
C1	1.8–3.3	2.5–16.0	0
C2	0.5–1.5	0.7–3.0	0.30–1.00
B1	0.5–1.0	0.7–3.4	0
B2	0.7–0.8	0.5–3.2	0.17–0.51
B3	0.7–1.1	0.7–6.7	0.20–0.55

Таблица 5. Физико-механические свойства полученных керамических композитов

Образец	Кажущаяся плотность, ρ _{каж} , г/см ³	Относительная плотность, %	Водопоглощение W, %	Открытая пористость П, %	Микротвердость по Виккерсу HV _{200/15} , ГПа
C1	5.302±0.002	86.4±0.1	0.7±0.1	3.5±0.1	10.5–13.5
C2	5.769±0.002	94.0±0.1	0.4±0.1	2.3±0.1	10.5–14.5
B1	5.720±0.002	84.6±0.1	4.3±0.1	24.6±0.1	9.5–12.1
B2	3.960±0.002	61.4±0.1	8.2±0.1	32.5±0.1	1.5–4.2
B3	6.134±0.002	92.0±0.1	0	0	10.9–17.7

Исследования, проведенные авторами работы [29], показали заметное увеличение значений механических свойств, благодаря эффекту дисперсионного упрочнения. Известно, что использование в композите кристаллитов различного сочетания разных по форме и размерам кристаллов позволяет минимизировать рост микротрещин и понизить хрупкость композита [30].

В табл. 5 представлены физико-механические свойства композитов, указывающие на взаимо-

связь параметров дисперсность–состав–структура–свойство. Определено, что снижение плотности с введением нановолокон Al₂O₃^{ОНК} в шихту композита делает материал менее напряженным и более подверженным растрескиванию и механическому разрушению. С использованием нановолокон Al₂O₃^{АП} в композите достигнута более высокая относительная плотность, что свидетельствует о более интенсивном процессе массопереноса при спекании композита в присутствии

нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$. Нановолокна $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ химически инертны по отношению к матрице композита и наполнителя. Из-за отсутствия взаимодействия нановолокон с матрицей и наполнителем плотность спеченных образцов уменьшается. Как утверждают авторы [1], спекание смесей с наночастицами сильно зависит от природы и концентрации нанодисперсной добавки. Учитывая, что в нашей работе содержание нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ в композите одинаково, можно утверждать, что на плотность образцов композита повлияли, по-видимому, особенности поверхности нановолокон, полученных различными методами. Различие нановолокон заключается в размерах: длина нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ в 20000–33000 раз больше длины $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$, а диаметр в поперечном сечении нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ меньше в 3–4 раза диаметра в поперечном сечении $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2022, Т. 92, № 8]. Следовательно, поверхность волокна $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ меньше. При малой поверхности нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ количество дефектов будет минимальным, и дополнительных центров концентрации напряжения меньше. Как следствие, прочность возрастет.

Значения величин открытой пористости образцов композита (табл. 5), определенные методом гидростатического взвешивания, согласуются с полученными результатами микроскопического анализа.

Повышенные значения микротвердости связаны с собственной деформируемостью керамики и параметрами микроструктуры, такими как многофазность, размер и ориентация зерен и строение границ [31, 32]. Ранее опубликованные значения микротвердости керамики на основе ZrO_2 , легированной Y_2O_3 [33], и биокерамического композита на основе (Ce,Y)-TZP, армированного равноосными зернами Al_2O_3 , и пластинчатого гексаалюмината (Н6А) [34], а именно ~ 14 ГПа, сопоставимы с полученными нами результатами. Микротвердость композита, усиленного нановолокнами $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$, превышает указанные значения за счет увеличения размера зерен фазы $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ (табл. 4). Следовательно, микроструктура спеченной керамики способствовала достижению высокой микротвердости материала.

Таким образом, определено, что количество стабилизирующей добавки CeO_2 влияет как на устойчивость метастабильного $\text{c(t)}\text{-ZrO}_2$, так и на размер его зерен. Вместе с тем дополнительное введение в состав шихты композита нановолокон Al_2O_3 , полученных разными методами, оказывает разнонаправленное влияние на изменение физико-химических характеристик композита. Введение в состав шихты композита нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ привело к уменьшению размера всех зерен композита. Введение в состав шихты композита нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$ привело к уменьшению размера зерен фазы $\text{c(t)}\text{-ZrO}_2$ и к увеличению размера зерен фазы $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ (табл. 4), которое способствовало повышению кажущейся плотности, к снижению водопоглощения и открытой пористости до нуля и увеличению микротвердости (табл. 5).

С использованием золь-гель метода получения исходных компонентов, за исключением нановолокон $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$, по керамической технологии синтезирован беспористый композит $([88\text{ZrO}_2/11\text{CeO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3]:\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}):\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$. Микроструктура композита сформирована нанометровыми частицами матрицы, содержащей полностью стабилизированный диоксид циркония $\text{c(t)}\text{-ZrO}_2$, микронными частицами анизотропных пластинчатых частиц $\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}$ и нановолокнами $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$, поверхность которых модифицирована наночастицами $\text{c(t)}\text{-ZrO}_2$, стабилизированного CeO_2 и Y_2O_3 . Композит обладает следующими эксплуатационными характеристиками: водопоглощение – 0%, открытая пористость – 0%, относительная плотность – 92.0%, микротвердость – 17 ГПа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Компоненты керамического композита сложного состава синтезированы золь-гель методом согласно методике, описанной в работе [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2022, Т. 92, № 8]. Нановолокна Al_2O_3 получены двумя методами из разных прекурсоров: по оригинальной методике из органо-неорганического композита состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--NH}_4\text{Cl--}[\text{CH}_2\text{O}]_n$, где $n = 8\text{--}10$ с использованием золь-гель состояния исходных компонентов [35] и из алюминиевой проволоки методом электровзрыва (ЗАО «Новосибирские наноматериалы») [36] и в дальнейшем обозначены как $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{ОНК}}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{АП}}$,

соответственно. Введение волокон в состав композита осуществлено на конечной стадии получения золя, дисперсная фаза которого включает в себя все компоненты материала, полученного по схеме, предложенной ранее нами и опробованной в работе [Бугаева А.Ю., ЖОХ, 2017, Т. 87, № 10].

Ультрадисперсные порошки получены лиофильной сушкой зольей. Формирование образцов осуществлялось методом полусухого прессования при одноосном нагружении. Обжиг проводили ступенчато на воздухе в электрических печах с карборундовыми нагревателями от 500 до 1600°C. Спеченные образцы композита получены при температуре 1600°C со скоростью нагревания 10 град/мин и изотермической выдержкой в течение 20 часов на воздухе.

Для идентификации фазового состава образцов композита использован метод 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 [37] и базы данных ICSD [38]. Оценка размера области когерентного рассеяния (ОКР) в полученных образцах материала осуществлена по ширине дифракционных линий на половине высоты с использованием формулы Селякова–Шеррера [39]. Ошибка измерений составила $\pm 1\%$. Рентгеновская плотность ρ рассчитана на основе значений параметров элементарной ячейки и использована для расчета относительной плотности, в соответствии с методикой, представленной в работе [39]. Ошибка измерений составила $\pm 1\%$.

Изучение микроструктуры образцов композитов проведено на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 TESCAN и MIRA3 TESCAN в режиме BSE для получения контраста по среднему атомному номеру мишени. Рентгеноспектральный анализ образцов композитов выполнен на рентгеновском спектрометре INCA X-MAX 50 фирмы OXFORD INSTRUMENTS.

Величины кажущейся плотности, водопоглощения и открытой пористости образцов композита определялись методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-2014. Микро-

твердость по Виккерсу образцов определяли по ГОСТу 2999-75.

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>

Уткин Александр Андреевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1843-7617>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках научного проекта научно-образовательного центра (рег. № 122040100040-0) и по теме научно-исследовательской работы (рег. № 1021051101544-1-1.4.3) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии и «Геонаука» Института Геологии Федерального исследовательского центра «Коми научный центр УрО РАН» и Сыктывкарского государственного университета им. Питирима Сорокина.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анциферов В.Н., Анциферова И.В. // Вестн. ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2015. Т. 17. №2. С. 66.
2. Шуклина А.И., Альмяшева О.В. // ЖНХ. 2022. Т. 67. №6. С. 843. doi 10.31857/S0044457X22060216; Shuklina A. I., Almjashева O. V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. N 6. P. 904. doi 10.1134/S0036023622060201
3. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. 224 с.
4. Keyvani A., Bahamirian M., Esmaili B. // Ceram. Int. 2020. Vol. 46. N 13. P. 21284. doi 10.1016/j.ceramint.2020.05.219
5. Sirotinkin V., Podzorova L., Il'icheva A. // Mater. Chem. Phys. 2022. Vol. 277. P. 125496. doi 10.1016/j.matchemphys.2021.125496
6. 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
7. Грищенко Д.Н., Голуб А.В., Курявый В.Г., Шлык Д.Х., Медков М.А. // ЖНХ. 2021. Т. 66. № 10. С. 1497. doi 10.31857/s0044457x21100068; Grishchenko D.N., Golub A. V., Kuryavyy V.G., Shlyk D.Kh., Medkov M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66. N 10. P. 1592. doi 10.1134/S0036023621100065
8. 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., Baikin A.S., Sirotinkin V.P. // Inorg. Mater. 2021. Vol. 57. N 2. P. 192. doi 10.1134/S0020168521020102
9. Смирнов В.В., Смирнов С.В., Оболкина Т.О., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Баринов С.М. // Докл. АН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 494. С. 37. doi 10.31857/S268695352005012X; Smirnov V.V., Smirnov S.V., Obolkina T.O., Antonova O.S., Goldberg M.A., Barinov S.M. // Doklady Chem. 2020. Vol. 494. N 2. P. 159. doi 10.1134/S0012500820100043
10. Viazzi C., Bonino J.P., Ansart F., Barnabé A. // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 452. N 2. P. 377.
11. Вольхин В.В., Жарныльская А.Л., Казаков Д.А., Леонтьева Г.В. // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. 2010. Т. 53. № 7. С.3.
12. Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Поздеева Т.Ю., Шоков В.О. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2020. № 4. С. 4. doi 10.17073/1997-308X-2020-4-4-13; Porozova S.E., Kul'met'eva V.B., Pozdeeva T.Y., Shokov V.O. // Russ. J. Non-Ferr Met. 2021. Vol. 62. N 2. P. 226. doi 10.3103/S1067821221020103
13. Duangsupa C., Kulkov S.N. // J. Adv. Res. Dyn. Control Syst. 2020. Vol. 12. N 4. P. 733.
14. 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. P. 789. doi 10.1134/S003602362105003X
15. 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
16. Kurapova O.Y., Shugurov S.M., Savelev D.A., Konakov V.G., Lopatin S.I., Vasil'eva E.A. // Ceram. Int. 2021. Vol. 47. N 8. P. 11072. doi 10.1016/j.ceramint.2020.12.230
17. Федоренко Н.Ю., Калинина М.В., Мякин С.В., Хамова Т.В., Ефимова Л.Н., Шилова О.А. // Материаловедение. 2021. № 11. С. 41. doi 10.31044/1684-579X-2021-0-11-41-48; Fedorenko N.Yu., Kalinina M.V., Myakin S.V., Khamova T.V., Efimova L.N., Shilova O.A. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2022. Vol. 13. N 4. P. 1005. doi 10.1134/S207511332204013X
18. Oladipo Lawal S., Takahashi Yu., Nagasawa H., Tsuru T., Kanezashi M. // J. Solgel Sci. Technol. 2022. Vol. 104. P. 566. doi 10.1007/s10971-022-05800-5
19. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
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. P. 693.
22. Pfeifer S., Demirci P., Duran R., Stolpmann H. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. Vol. 36. N 3. P. 725. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.028
23. Yuan L.-J., Zhang P.-J., Zuo F., Luo R.-X., Guo Z.-L., Plucknett K.P., Jiang B.-B., Nie G.-L., Meng F., Valca'rcel-Jua'rez V., Maitre A., Lin H.-T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. Vol. 41. N 1. P. 706. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.08.026
24. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М: Наука, 1993. 187с.
25. Wang L., Yan J., Zhang R., Li Y., Shen W., Zhang J., Zhong M., Guo Sh. // ACS Appl. Mater. Interfaces 2021. Vol. 13. N 8. P. 9875. doi 10.1021/acsami.0c20854
26. Betz U., Sturm A. Loeffler J.F. Wagner W., Wiedenmann A., Hahn H. // Nanostruct. Mater. Vol. 12. N 5–8. 1999. P. 689.
27. Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю., Зайнуллин Г.Г. // Изв. Коми НЦ УрО РАН. № 2(6). 2011. С. 19.
28. Messing G.L., Kumagai M. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72. N 1. P. 40. doi 10.1111/j.1151-2916.1989.tb05950.x
29. Гордеев Ю.И., Абкарян А.К., Зеер Г.М., Лепешев А.А. // Вестн. СибГАУ. №3(49). 2013. С. 174.
30. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: СО РАН, 2011. 262 с.
31. Moraes M.C., Elias C.N., Filho J.D., Oliveira L.G. // Mater. Res. 2004. N 7. P. 643. doi 10.1590/s1516-14392004000400021
32. Tekeli S. // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 391. P. 217. doi 10.1016/j.jallcom.2004.08.084
33. Arun A, Kumar K., Chowdhury A. // J. Mater. Res. 2022. Vol. 37. P. 1953. doi 10.1557/s43578-022-00792-y
34. Ferreira Coutinho I., Cipriano da Silva P., Pessanha Moreira L., Strecker K., Rodrigues Pais Alves M.F., Dos Santos C. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. Vol. 129. N 17. P. 105171. doi 10.1016/j.jmbbm.2022.105171
35. 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 10.1134/S1061933X08010043

36. Назаренко О.Б., Ильин А.П., Тихонов Д.В. Электрический взрыв проводников. Получение нанопорошков металлов и тугоплавких неметаллических соединений. LAP Lambert Academic Publishing, 2012. 284 с.
37. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Cryst. 1996. Vol. 29. P. 301. doi 10.1107/S0021889895014920
38. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V.L., Luksch P. // Acta Crystallogr. (B). 2002. Vol. 58. N 3. P. 364. doi 10.1107/s0108768102006948
39. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография. М.: КДУ, 2005. 592 с.

Preparation, Microstructure and Properties of Ceramic Composite Based on Stabilized Zirconium Oxide

A. Yu. Bugaeva^{a,*}, L. Yu. Nazarova^a, E. M. Tropnikov^b, D. A. Shushkov^b,
A. A. Utkin^c, and Yu. I. Ryabkov^a

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

^b Institute of Geology, Federal Research Center "Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences", Syktyvkar, 167982 Russia

^c Syktyvkar State University named after Pitirim Sorokin, Syktyvkar, 167001 Russia

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

Received September 11, 2023; revised October 11, 2023; accepted October 23, 2023

A pore-free ceramic composite $[88\text{ZrO}_2\text{-}11\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3]/\text{La}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{Al}_{11}\text{O}_{18}/\text{Al}_2\text{O}_3$ with a matrix based on zirconium dioxide stabilized with cerium and yttrium oxides, filled with layered particles of lanthanum hexaaluminate and reinforced with aluminum oxide nanofibers, was obtained. The components of the composite were synthesized by the sol-gel method, with the exception of aluminum nanofibers obtained by electric explosion. The phase composition, microstructure and properties of the composite were studied depending on the combined influence of stabilizing additives and aluminum oxide nanofibers obtained by different methods. The composite is intended to be used as a ceramic material for structural and instrumental purposes.

Keywords: sol-gel, composite, zirconium dioxide, stabilizing additives, nanofibers, microstructure, properties