

PACS: 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Cv

Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова,
И.К. Носолев, А.В. Малецкий, В.В. Бурховецкий

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 19 сентября 2019 года

Исследовано влияние легирования оксидом алюминия на структуру и свойства нанопорошков диоксида циркония и керамики на их основе. Обнаружено, что добавка оксида алюминия предотвращает рост частиц тетрагональной фазы диоксида циркония. Установлено, что зависимости плотности, прочности и модуля упругости имеют вид немонотонных кривых с максимумом при концентрации оксида алюминия в области 1%.

Ключевые слова: нанопорошки, диоксид циркония, керамика, оксид алюминия, механические свойства

Введение

Керамические материалы в настоящее время находят широкое применение во многих областях промышленности, техники и медицины. В связи с этим возрастает необходимость поиска новых видов керамики и улучшения свойств уже имеющихся. Особый интерес вызывают материалы, используемые в медицине в качестве имплантов, протезов и средств для локализованной доставки лекарственных препаратов [1–6]. Кроме того, керамика широко применяется в строительстве и промышленности в качестве теплоизоляционных материалов, которые устойчивы к действию коррозионных сред и не выделяют вредные вещества в процессе эксплуатации [7].

Одним из таких материалов является керамика на основе нанопорошков диоксида циркония, обладающая высокими прочностными характеристиками, устойчивостью к радиации, а также, что немаловажно, высокой степенью биосовместимости. Важный аспект ее применения – возможность варьировать режимы получения, предварительно задавать фазовый состав и, соответственно, искомые физико-механические свойства [8].

Цель настоящей работы – изучение свойств керамических материалов на основе нанопорошков $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (Z3Y), легированных добавками оксида алюминия Al_2O_3 .

Материалы и методы исследования

Исходные нанопорошки получали химическим методом совместного осаждения из раствора солей при комнатной температуре, поскольку данный метод позволяет достигать большую степень дисперсности и гомогенности нанопорошковой системы в сравнении с механическим смешиванием [9]. В работе синтезированы порошки состава $ZrY + nAl_2O_3$, где $n = 0, 1, 2, 3, 5\%$, их кристаллизацию проводили на воздухе при температуре $1000^\circ C$ в течение 2 h.

Исследование фазового состава порошков и размера областей когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении с получением результатов в оцифрованном виде. Компактирование порошков проводили в стальных пресс-формах путем одноосного прессования при давлении 15 МПа. Полученные компакты обрабатывали в условиях высокого (300 МПа) гидростатического давления и спекали на воздухе при температуре $1500^\circ C$ в течение 30 min. Образцы имели вид балок размерами $4 \times 4 \times 40$ mm.

Значение модуля упругости определяли резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора. Резонатор состоял из пьезокварца, служащего для возбуждения и приема механических колебаний с частотой около 91 kHz, и исследуемого образца. Плотность и пористость измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AXIS. Прочность исследовали методом четырехточечного изгиба на установке промышленного производства Tinius Olsen.

Результаты исследования

Рентгеновские исследования показали наличие в порошках 100% тетрагонального диоксида циркония при концентрации оксида алюминия 2% и более. При концентрации Al_2O_3 0 и 1% обнаружено наличие моноклинной модификации диоксида циркония в количестве 2.9 и 1% соответственно.

Было обнаружено, с ростом концентрации Al_2O_3 до 5% величина ОКР уменьшалась на 40% по сравнению с исходным порошком и составляла 17.8 nm (рис. 1).

Таблица 1

Фазовый состав исследуемой керамики

Образец	Фазовый состав, %
ZrY	7.5K + 92.5T
ZrY + 1% Al_2O_3	6.5K + 93.5T
ZrY + 2% Al_2O_3	6.5K + 93.5T
ZrY + 3% Al_2O_3	7K + 93T
ZrY + 5% Al_2O_3	7K + 93T

Примечание. Т, К – соответственно тетрагональный и кубический диоксид циркония.

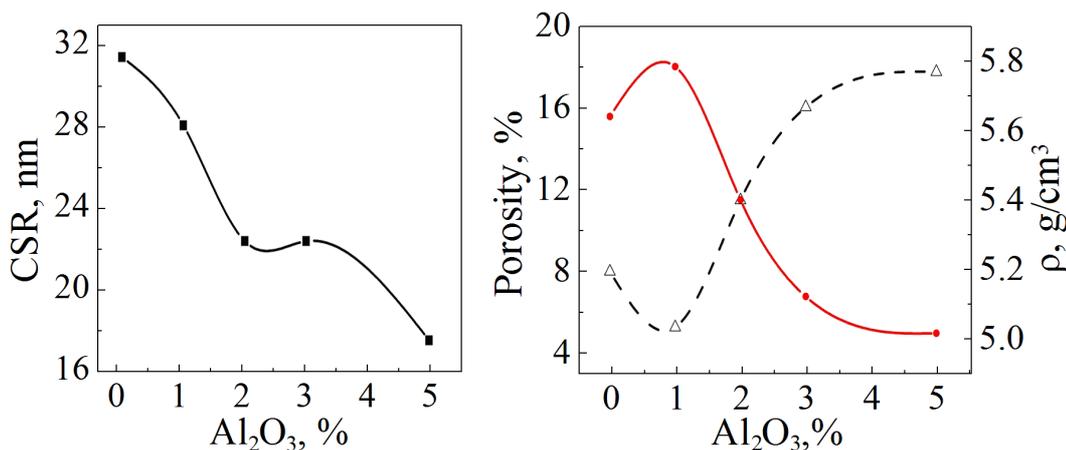


Рис. 1. Изменение размера ОКР с ростом концентрации оксида алюминия, $T = 1000^\circ\text{C}$

Рис. 2. Зависимость плотности (●) и пористости (Δ) керамики от концентрации Al_2O_3

Рентгенофазовый анализ (РФА) спеченных образцов показал (табл. 1), что исследуемая керамика более чем на 90% состояла из тетрагонального диоксида циркония. Кроме того, отмечено образование кубической модификации диоксида циркония (~ 7%).

В зависимости от концентрации оксида алюминия плотность керамики изменялась в диапазоне от 5.8 до 5.0 g/cm^3 , ее максимальное значение имели образцы, легированные 1% Al_2O_3 (рис. 2).

Методом составного пьезоэлектрического вибратора были получены значения резонансных частот и рассчитан модуль упругости в исследуемых образцах (рис. 3,а). Значение модуля упругости в керамике изменялось в диапазоне от 200 до 136.6 GPa. Его максимальное значение также имели образцы, легированные 1% Al_2O_3 .

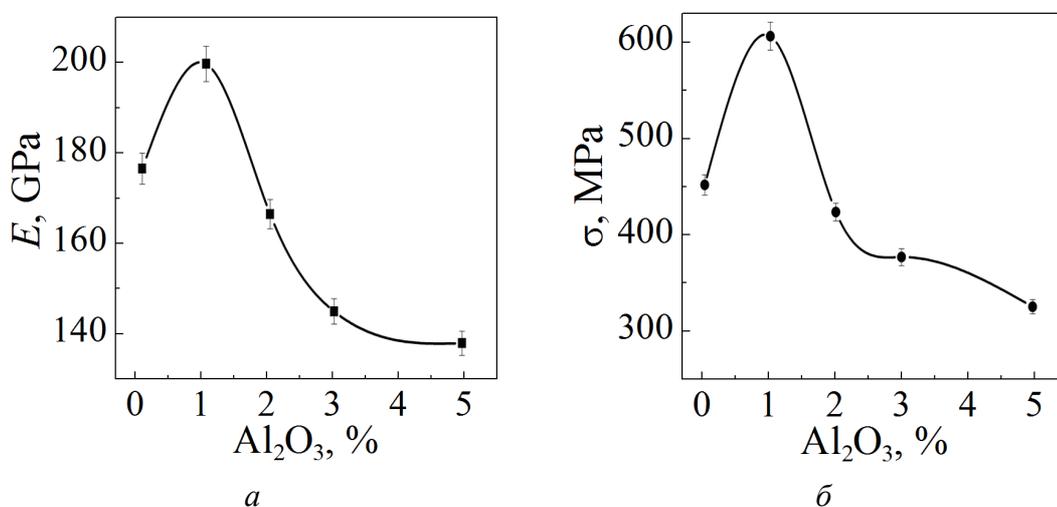


Рис. 3. Зависимости модуля упругости (а) и прочности (б) от концентрации Al_2O_3 в исследуемой керамике, $T = 1500^\circ\text{C}$

Для получения достаточно достоверной статистической картины измерения прочности образцов проводили по 5 раз на образцах, имеющих одинаковую концентрацию оксида алюминия. Прочность исследуемой керамики изменялась в диапазоне от 615 до 315 МПа (рис. 3,б).

Как видно из рис. 2 и 3, максимальные значения плотности, модуля упругости и прочности характерны для образцов, легированных 1% оксида алюминия. С повышением концентрации Al_2O_3 наблюдается резкое ухудшение исследуемых свойств.

Обсуждение результатов

Результаты РФА свидетельствуют о том, что добавка оксида алюминия к порошку стабилизированного диоксида циркония незначительно изменяет его фазовый состав, но предотвращает рост тетрагональной фазы. Согласно работе [10] уменьшение ОКР нанопорошков ZrO_2 обусловлено включением в его решетку катионов Al^{3+} на этапе синтеза сырья, что, как следствие, является препятствием при кристаллизации порошков. Подтверждением данного механизма поведения оксида алюминия являются изменение параметров решетки в нанопорошковой системе с ростом концентрации легирующего оксида (табл. 2), а также его отсутствие в виде свободной фазы при исследовании методом РФА.

Таблица 2

Изменение параметров решетки в нанопорошках диоксида циркония с ростом концентрации оксида алюминия

Состав порошков	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>V</i> , Å ³	<i>c/a</i>	<i>I</i> _{max} , mm	
	Å				(004)	(400)
ZrY	5.11397	5.17106	135.24	1.011	31	70
ZrY + 1% Al ₂ O ₃	5.10787	5.17684	135.02	1.014	27	64
ZrY + 2% Al ₂ O ₃	5.10583	5.17923	134.95	1.014	24	64
ZrY + 5% Al ₂ O ₃	5.10535	5.17535	134.98	1.013	19	53

Примечание. *a*, *c* – параметры ячейки, *V* – объем элементарной ячейки, *c/a* – степень тетрагональности, *I*_{max} – максимальная интенсивность.

В соответствии с правилом Вегарда добавка в диоксид циркония вещества с меньшим ионным радиусом ($Al^{3+} = 0.57 \text{ \AA}$ против $Zr^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$) должна линейно снижать параметр кристаллической решетки. Тетрагональная ячейка характеризуется параметрами *a* и *c*, при этом рост одного параметра сопровождается уменьшением другого: добавка Al_2O_3 при соосаждении порошков приводит к возрастанию параметра *c* и снижению параметра *a*, что, в свою очередь, сопровождается повышением степени тетрагональности решетки *c/a*. Так как параметр *a* уменьшается более резко, чем параметр *c*, объем ячейки $V = a^2c$ снижается.

Косвенным доказательством присутствия ионов Al в решетке тетрагонального диоксида циркония является значительное (примерно на 40–60%) уменьшение I_{\max} брэгговских пиков (004) и (400).

Следовательно, в порошках стабилизированного диоксида циркония, полученных методом соосаждения, добавка оксида алюминия приводит к изменению параметров решетки и ее объема. Вышеизложенные факты свидетельствуют об образовании твердого раствора замещения алюминия в оксиде циркония.

Зависимость модуля упругости в исследуемой керамике имеет вид немонотонной кривой с максимумом при содержании 1% Al_2O_3 . Поскольку данная величина была получена методом составного пьезоэлектрического вибратора, она пропорционально зависит от скорости распространения акустической волны в образце:

$$E = \rho c^2,$$

где ρ – плотность образца, c – скорость акустической волны в исследуемом образце.

Таким образом, модуль упругости исследуемой керамики зависит от количества и состояния пор в образце, поскольку они выступают преградой для распространения звуковой волны.

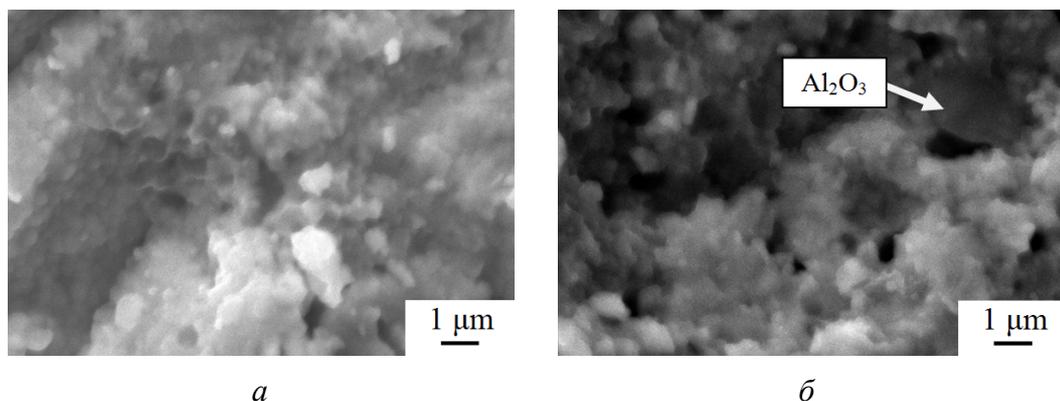


Рис. 4. Структура поверхности излома образцов: *a* – ZrO₂ + 1% Al₂O₃, *б* – ZrO₂ + 2% Al₂O₃; ×10000, SEI

Изучение структуры поверхности изломов методом растровой электронной микроскопии показало наличие оксида алюминия на границах зерен (рис. 4, 5). На этапе спекания керамики происходит распределение алюминия по границам зерен диоксида циркония, что приводит к образованию композитной матрицы с включениями оксида алюминия в межзеренном пространстве.

Распределяясь по границам зерен, оксид алюминия при низких (1%) концентрациях улучшает их состояние, что приводит к повышению механических свойств спеченной керамики. Однако экстремальный характер зависи-

мости всех исследованных механических свойств свидетельствует о наличии негативного механизма действия алюминия. В местах тройных и четверных стыков зерен с ростом концентрации легирующего оксида происходит его сегрегация и увеличение пористости, что приводит к ухудшению механических свойств образцов.

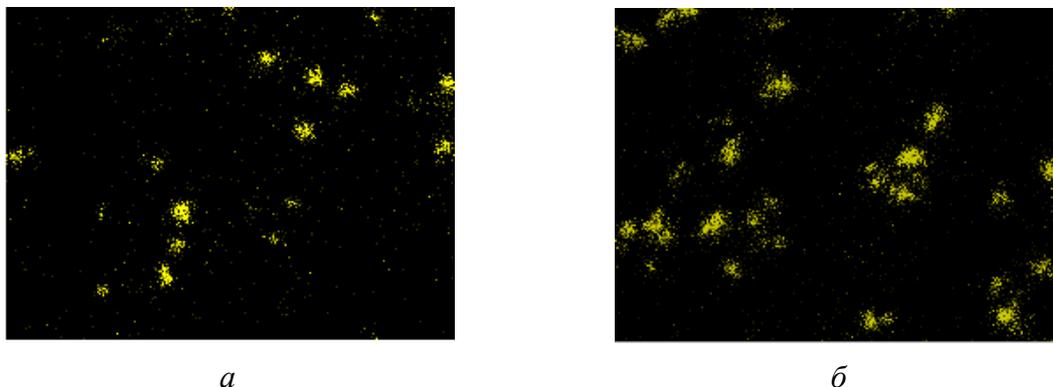


Рис. 5. Качественное распределение оксида алюминия на поверхности излома керамики: *a* – ZrY + 1% Al₂O₃, *б* – ZrY + 2% Al₂O₃

Также следует отметить факт менее резкого снижения значений механических свойств с ростом концентрации легирующего элемента Al₂O₃. При его концентрации 1 и 2% прочность в образцах изменяется более чем на 30%, в то время как при концентрациях 2 и 3% – уже лишь на 11%. Такое же поведение наблюдается на кривых плотности и модуля упругости, а максимальным значениям указанных величин при 1% Al₂O₃ соответствует минимальное значение пористости в керамике. Вероятно, это обусловлено не только образованием пор, но и изменением размеров, формы и их гомогенного распределения в образцах с ростом концентрации Al₂O₃ (рис. 6).

Учитывая совокупность вышеизложенных фактов, можно сделать вывод относительно применения оксида алюминия в качестве легирующего элемента в керамике ZrO₂ на основе нанопорошков. Данный оксид является примером поведения типичной наносистемы, в которой положительный вклад

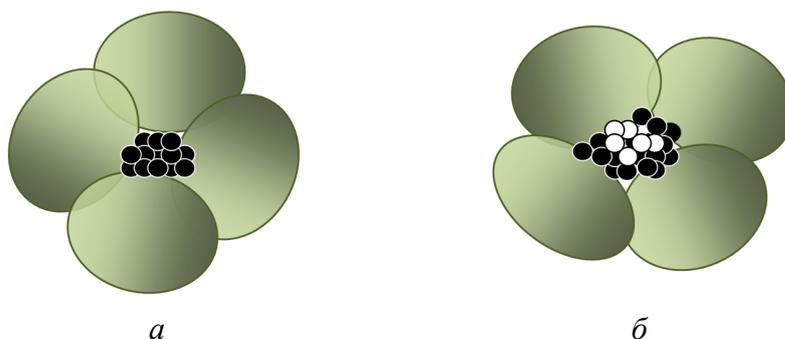


Рис. 6. Схема образования керамического композита ZrY + *n*Al₂O₃: *a* – 1% Al₂O₃, *б* – 5% Al₂O₃; ● – ZrO₂, ● – Al₂O₃, ○ – пора

в свойства этой системы и консолидированной среды на ее основе наблюдается при малых концентрациях Al_2O_3 , в то время как увеличение его концентрации приводит к стремительному ухудшению их свойств.

Заключение

1. Обнаружено уменьшение величины ОКР нанопорошковой системы $\text{ZrO}_2 + n\text{Al}_2\text{O}_3$ с ростом концентрации Al_2O_3 . Отмечено наличие кубического диоксида циркония в спеченных образцах.

2. Установлены немонотонные зависимости исследуемых механических характеристик керамики с максимумом, который соответствует концентрации Al_2O_3 , равной 1%.

3. В процессе получения керамики можно выделить два этапа: на первом (порошковом) катионы оксида алюминия растворяются в решетке диоксида циркония по типу замещения, тем самым препятствуя росту величины ОКР при кристаллизации, и меняют параметры решетки. На втором этапе за счет существенного различия между катионами Al^{3+} и Zr^{4+} при росте зерен последнего происходит распределение Al_2O_3 на границах зерен керамики при ее спекании.

4. Ухудшение свойств керамики с ростом концентрации оксида алюминия обусловлено его сегрегацией в межзеренном пространстве и, как следствие, увеличением количества пор, изменением их формы и размеров.

1. *K.A. Hing, S.M. Best, K.A. Tanner, W. Bonfield, P.A. Revell*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **10**, 663 (1999).
2. *A. Krajewski, A. Ravaglioli, E. Roncari, P. Pinasco, L. Montanari*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **11**, 763 (2000).
3. *W. Paul, C.P. Sharma*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **10**, 383 (1999).
4. *L. Vaz, A.B. Lopes, M. Almeida*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **10**, 239 (1999).
5. *D. Lio*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **8**, 227 (1997).
6. *M. Itokazu, M. Esaki, K. Yamamoto, T. Tanemori, T. Kasai*, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **10**, 249 (1999).
7. *И.А. Рыбьев*, Строительное материаловедение, Высшая школа, Москва (2003).
8. *Д.Р. Беличко, И.К. Носолев, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова*, ФТВД **27**, № 2, 118 (2017).
9. *I. Danilenko, S. Prokhorenko, T. Konstantinova, L. Ahkozov, V. Burkhovetski, V. Glazunova*, World Journal of Engineering **11**, 9 (2014).
10. *L.M. Navarro, P. Recio, P. Duran*, J. Mater. Sci. **30**, 1931 (1995).

*D.R. Belichko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova,
I.K. Nosolev, A.V. Maletskii, V.V. Burkhovetski*

EFFECT OF ALUMINA DOPING ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF ZIRCONIA NANOPOWDERS

The effect of alumina doping on the structure and the properties of zirconia nanopowders and ceramics is studied. It is found that an addition of alumina prevents from the growth

of the particles of tetragonal phase of zirconia. It is registered that the concentration dependences of density, strength and modulus of elasticity are non-monotonic curves with the maxima at the alumina content about 1%.

Keywords: nanopowders, zirconia, ceramics, alumina, mechanical properties

Fig. 1. Alumina concentration dependence of the coherent scattering region, $T = 1000^\circ\text{C}$

Fig. 2. Al_2O_3 concentration dependence of ceramics density (\bullet) and porosity (Δ)

Fig. 3. Al_2O_3 concentration dependence of the modulus of elasticity (a) and strength ($\bar{\sigma}$) in the tested ceramics, $T = 1500^\circ\text{C}$

Fig. 4. Fracture surface of the samples: $a - \text{Z3Y} + 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $\bar{\sigma} - \text{Z3Y} + 2\% \text{Al}_2\text{O}_3$; $\times 10000$, SEI

Fig. 5. Qualitative distribution of alumina over the fracture surface of the ceramics: $a - \text{Z3Y} + 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $\bar{\sigma} - \text{Z3Y} + 2\% \text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 6. Scheme of formation of the ceramics composite of $\text{Z3Y} + n\text{Al}_2\text{O}_3$: $a - 1\% \text{Al}_2\text{O}_3$, $\bar{\sigma} - 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$; $\bigcirc - \text{ZrO}_2$, $\bullet - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\circ - \text{pore}$