

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

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

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫМ ИТТРИЕМ, НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ θ -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Донецкий физико-технический институт имени А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 8 октября 2020 года

Представлены результаты исследования влияния легирования диоксидом циркония ZrO_2 , стабилизированным оксидом иттрия (3 mol% Y_2O_3) (Z3Y), на структуру и свойства керамики на основе $\theta-Al_2O_3$. Изучены фазовый состав порошков и структура керамики системы Al_2O_3-Z3Y в зависимости от количества легирующей примеси Z3Y. Исследованы три серии керамических образцов, изготовленных при температурах 1450, 1500 и 1550 °С. Определен режим получения плотной корундовой керамики на основе нанопорошков $\theta-Al_2O_3$, соответствующий температуре спекания 1550 °С с выдержкой в течение 2 h. Установлено, что физико-механические свойства керамики $Al_2O_3 + Z3Y$ имеют немонотонный характер и зависят от концентрации стабилизированного диоксида циркония. Максимальные значения физико-механических характеристик достигаются при концентрации легирующего элемента 10 wt%.

Ключевые слова: θ -оксид алюминия, диоксид циркония, нанопорошки, керамика, физико-механические свойства, структура, фазовый состав

Введение

В последние годы керамика занимает ведущее место среди материалов, используемых во многих областях техники, промышленности и медицины. Из всех керамических материалов наиболее широкое распространение получила керамика на основе оксидов алюминия. Она активно применяется в строительстве и промышленности в качестве теплоизоляционных материалов, которые устойчивы к действию коррозионных сред и не выделяют вредных веществ в процессе эксплуатации [1]. В машиностроении корундовая керамика используется для создания огнеупорных и термостойких деталей машин, а в медицине – в качестве материала для создания зубных имплантатов [2].

Благодаря таким физико-механическим свойствам корундовой керамики, как высокая прочность, твердость, износостойкость, огнеупорность, теплопроводность и химическая стойкость, обусловлено широкое применение данного материала. Для керамики на основе α -оксида алюминия характерна

высокая температура спекания, которая для чистого корунда составляет 1700–1800°C, а в присутствии эвтектических добавок – 1550–1650°C [3,4]. Высокие температуры спекания и полиморфизм (существует восемь метастабильных модификаций оксида алюминия) являются определенной научно-технологической проблемой, инициирующей постоянный интерес к вопросам оптимизации технологии получения алюминиевых керамик при одновременном повышении уровня их физико-механических свойств.

Полиморфизм алюмооксидной системы заключается в существовании двух стабильных состояний (кристаллических $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), между которыми находится ряд промежуточных метастабильных фаз, образующихся в процессе термической эволюции алюмооксидной системы (рис. 1).

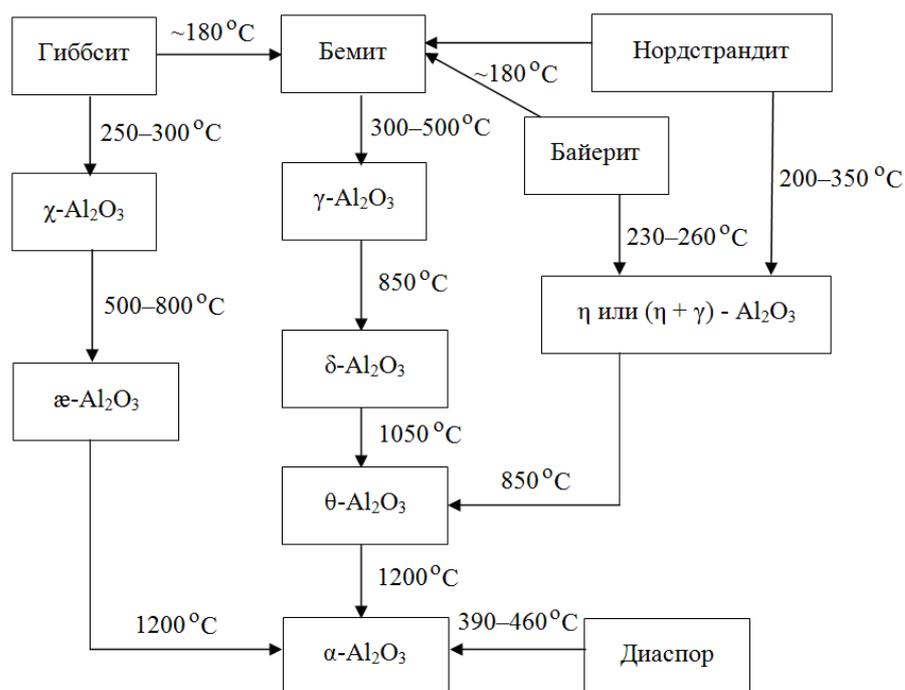


Рис. 1. Схема фазовых превращений в алюмооксидной системе [4]

Имеется несколько точек зрения на природу метастабильных модификаций, так как этот вопрос остается важным в проблеме низкотемпературного полиморфизма. Ряд авторов [5,6] считают, что первопричиной образования метастабильных фаз является наличие примесных ионов в структуре материала (OH^{1-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и др.), удаление которых при термической обработке «дестабилизирует» метастабильное состояние.

Наряду с этим в работах [7–10] было выдвинуто предположение о влиянии размера частиц на процесс зарождения и существования метастабильных фаз. Полная энергия кристаллов в случае малых частиц меньше, чем у более крупных частиц в стабильном состоянии. В пользу данного предположения говорят факты получения метастабильных фаз при дроблении крупных порошковых материалов, а также их существование в тонких плен-

ках [6]. Но некоторые исследователи считают, что теория поверхностной энергии не может в полной мере объяснить образование метастабильных фаз, и выдвинули предположение о роли в механизме их зарождения микродоменов и мартенситного перехода [11].

Крайне важную роль в качестве структурообразующего фактора играет структурная вода. Большие размеры кристаллов гидроксида алюминия объясняются наличием в его структуре воды в виде координационно-связанных гидроксогрупп ОН. В связи с этим представляет интерес оценка величины областей когерентного рассеяния в разных алюмооксидных фазах. Размеры частиц d_{CSR} в этих областях приведены в таблице.

Таблица

Размеры частиц d_{CSR} в областях когерентного рассеяния в различных фазах Al_2O_3

Фазы Al_2O_3	d_{CSR} , nm
$Al(OH)_3$	23
$\gamma-Al_2O_3$	8
$\theta-Al_2O_3$	12
$\alpha-Al_2O_3$	55

Термическая обработка вызывает гидроксидацию $Al(OH)_3$, уменьшение размеров кристаллов и образование промежуточных метастабильных фаз оксида алюминия [12].

Учитывая приведенные данные, можно заключить, что одним из способов повышения конкурентоспособности корундовой керамики может служить использование в качестве исходного сырья метастабильного $\theta-Al_2O_3$, легированного стабилизированным диоксидом циркония. Модификация $\theta-Al_2O_3$ как сырье для получения корундовой керамики мало изучена ввиду ее метастабильного состояния, низкой плотности и большой пористости [13] в сравнении с термодинамически стабильной модификацией $\alpha-Al_2O_3$ [14].

Следует отметить тот факт, что $\theta-Al_2O_3$ обладает повышенной реакционной способностью по сравнению со стабильными фазами, чем объясняется особое внимание к изучению метастабильных модификаций Al_2O_3 . В связи с этим твердые растворы на основе Z3Y ввиду более низкой температуры спекания [15,16] и более высокой плотности представляют интерес в качестве легирующей добавки для Al_2O_3 -систем. Экспериментальные результаты авторского коллектива, полученные в исследованиях композитных материалов с использованием циркониевого твердого раствора системы Z3Y [17], дают основания полагать, что добавка Z3Y в $\theta-Al_2O_3$ позволит снизить температуру спекания корундовой керамики, повысить ее плотность и другие физико-механические свойства.

Цель настоящей работы – изучение структурообразования и свойств керамики на основе метастабильной модификации $\theta-Al_2O_3$, легированного стабилизированным диоксидом циркония Z3Y.

1. Материалы и методы исследования

Порошки для исследования были получены методом совместного химического осаждения из раствора солей хлорида алюминия $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, хлористого циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и азотнокислого иттрия $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ при комнатной температуре. Данный метод позволяет достигать большей степени дисперсности и гомогенности нанопорошковой системы в сравнении с механическим смешиванием [18]. Прокаливание порошков проводили на воздухе при температурах 1000, 1200 и 1300°C с выдержкой в течение 2 h. Порошки имели состав Al_2O_3 (различных модификаций) + $n\text{Z3Y}$, где $n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$.

Порошки компактировали в стальных пресс-формах методом одноосного прессования при давлении 20 МПа, затем компакты подвергали обработке высоким (400 МПа) гидростатическим давлением и спекали на воздухе при температурах 1450, 1500, 1550°C с выдержкой в течение 2 h. Полученные керамические образцы имели вид балок с размерами $4 \times 4 \times 40 \text{ mm}$.

Исследование фазового состава порошков и керамик осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении с представлением результатов в оцифрованном виде. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах AXIS ANG 220. Твердость по Виккерсу измеряли на установке ТП-7Р-1 с нагрузкой от 5 до 20 kgf с шагом в 2.5 kgf в 3-кратной повторности. Прочность изучали методом 4-точечного изгиба в 3-кратной повторности на установке промышленного производства T-Series Materials Testing Machine H50K-T (Tinius Olsen). Исследование структуры поверхности проводили на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV.

2. Результаты и их обсуждение

Порошки. Для определения фазового состава порошковых смесей исследовали системы $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Z3Y}$, содержащие минимальную (1%) и максимальную (15%) добавки Z3Y. Порошки подвергали отжигу на воздухе при температуре 1000°C с выдержкой в течение 2 h. Дифрактограммы порошков составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{Z3Y}$ ($n = 1, 15\%$) приведены на рис. 2. Методом РСА установлено, что порошковые смеси $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{Z3Y}$ ($n = 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$), отожженные при температуре 1000°C, имеют трехфазную структуру: $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и тетрагональный (Т) ZrO_2 .

Наличие кубической $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и моноклинной $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаз оксида алюминия объясняется тем, что при термической обработке $\text{Al}(\text{OH})_3$, который представляет собой смесь байерита $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ и нордстрандита $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, происходит перекристаллизация кристаллической решетки через два промежуточных состояния:

1) в интервале 180–250°C из $\text{Al}(\text{OH})_3$ удаляется 0.5 молекулы H_2O и частично образуется бемит, а при полной дегидратации (300–500°C) – низкотемпературный кубический $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При дальнейшем повышении температуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и т.д.;

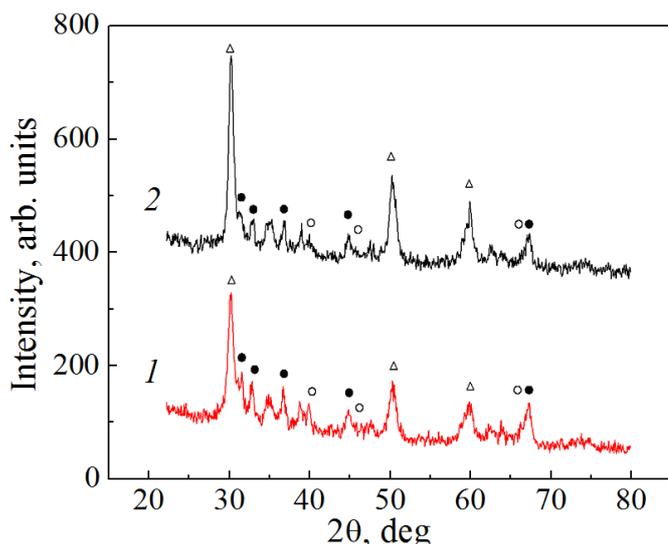


Рис. 2. Дифрактограммы порошковых смесей $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{ZrO}_2$ (кривая 1) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{ZrO}_2$ (кривая 2), отожженных при 1000°C ; \circ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, \bullet – $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, Δ – ZrO_2 (Т)

2) в интервале $200\text{--}350^\circ\text{C}$ из $\text{Al}(\text{OH})_3$ удаляется 1.5 молекулы H_2O и образуются η -фаза Al_2O_3 и 1 молекула H_2O , а при полной дегидратации – моноклинный $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [13].

Поскольку соотношение ионных радиусов ($\text{Al}^{3+} = 0.57 \text{ \AA}$ и $\text{Zr}^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$) составляет $\sim 69\%$, наличие тетрагонального диоксида циркония как свободной фазы даже при его минимальном (1%) количестве указывает на отсутствие образования раствора замещения в системе Al_2O_3 и ZrO_2 и фиксирует образование порошка указанного композиционного состава. Присутствие 1% ZrO_2 объясняется сильной рассеивающей способностью диоксида циркония.

Для определения температуры фазового перехода исследовали порошки составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$ ($n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$), отожженные при температурах 1200 и 1300°C . Дифрактограммы порошковых смесей составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$ ($n = 0, 5\%$) приведены на рис. 3. Как видно, в порошках без добавки ZrO_2 фазовый переход в стабильную фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) осуществился при 1200°C (кривая 1), в то время как с добавкой 5% ZrO_2 при этой же температуре такой переход не произошел, и порошок остался 3-фазным (кривая 2). В этом порошке фазовый переход обнаружен при 1300°C (кривая 3). Подобная картина наблюдается во всех порошках составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$, где $n = 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$.

Анализ экспериментальных результатов свидетельствует о том, что добавление диоксида циркония в порошки оксида алюминия задерживает процесс фазовых превращений и повышает температуру перехода метастабильного оксида алюминия в стабильное состояние $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: для систем $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$ ($n = 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$) фазовый переход соответствует температуре 1300°C , а для $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0\% \text{ZrO}_2$ – температуре 1200°C .

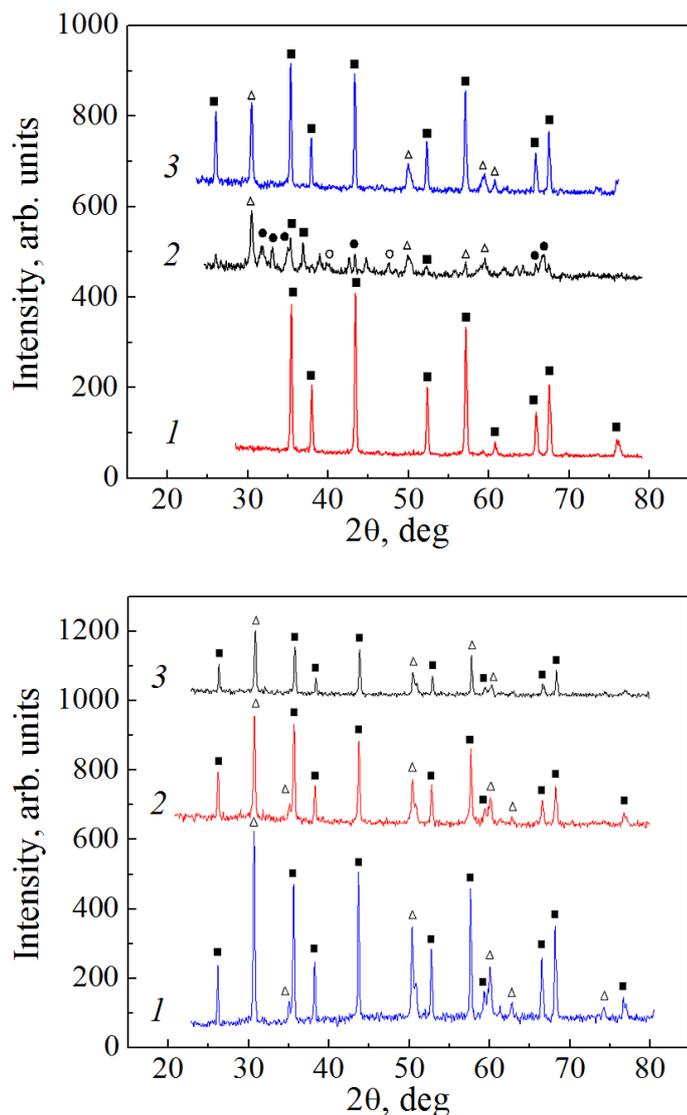


Рис. 3. Диффрактограммы порошковых смесей: 1 – Al₂O₃ + 0% ZrO₂ (1200°C), 2 – Al₂O₃ + 5% ZrO₂ (1200°C), 3 – Al₂O₃ + 5% ZrO₂ (1300°C); ■ – α-Al₂O₃, ○ – γ-Al₂O₃, ● – θ-Al₂O₃, △ – ZrO₂ (T)

Рис. 4. Диффрактограммы керамических материалов состава Al₂O₃ + 10% ZrO₂, спеченных при разных температурах, °C: 1 – 1550, 2 – 1500, 3 – 1450; ■ – α-Al₂O₃, △ – ZrO₂ (T)

Керамика. Образцы системы Al₂O₃ + nZrO₂ (n = 1, 5, 10, 15 wt%) были изготовлены при температурах 1450, 1500 и 1550°C на основе трехфазных порошков указанных составов, отожженных на воздухе при 1000°C. Полученный материал представляет собой двухфазную композитную керамику, включающую матрицу α-Al₂O₃ и наполнитель ZrO₂.

На рис. 4 приведены диффрактограммы керамики состава Al₂O₃ + 10% ZrO₂, спеченной при указанных температурах, которые отражают типовые особенности керамик системы Al₂O₃ + nZrO₂ (n = 1, 5, 10, 15 wt%).

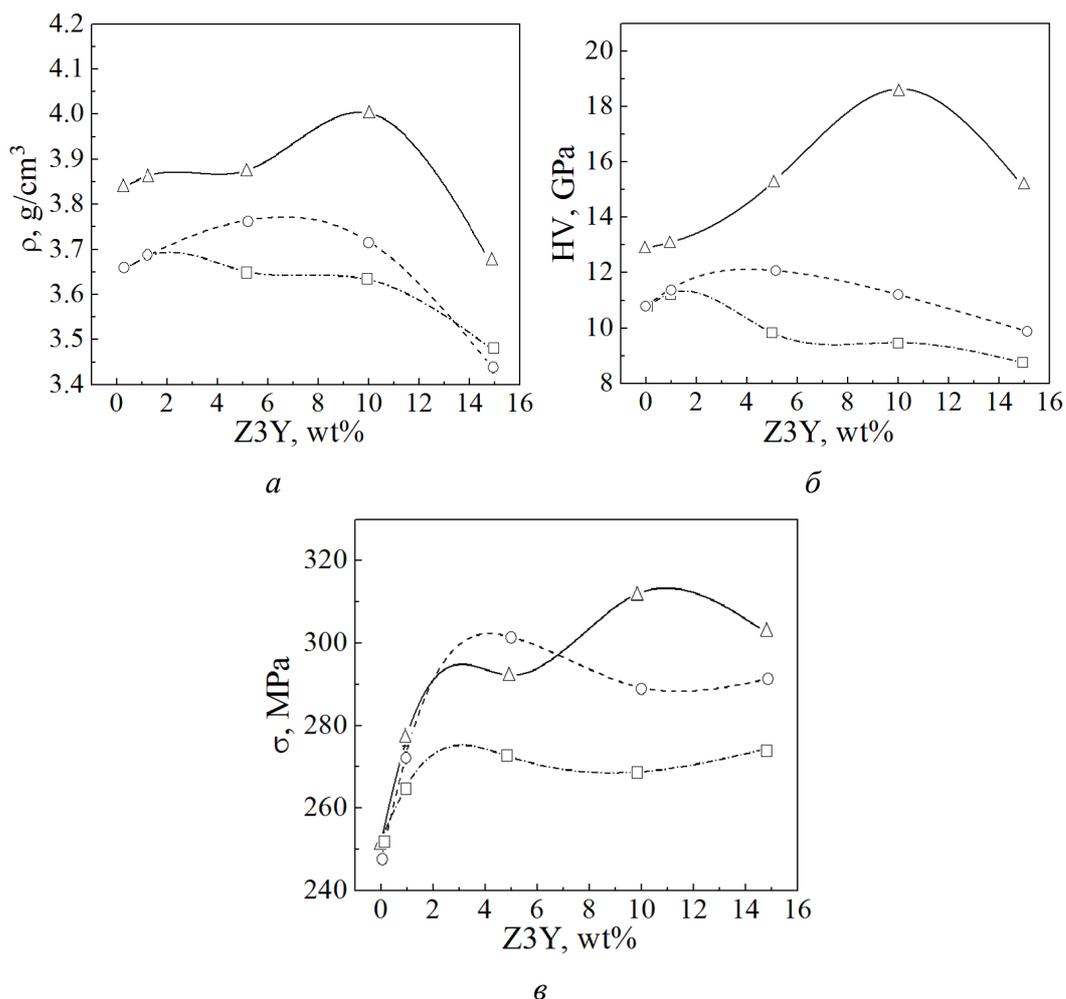


Рис. 5. Зависимости от концентрации диоксида циркония плотности (а), твердости (б) и прочности (в) алюмоциркониевой керамики, полученной при разных температурах спекания, °С: □ – 1450, ○ – 1500, △ – 1550

Физико-механические свойства композитной керамики изменяются в зависимости от концентрации ZrO₂ и температуры спекания. Влияние разных концентраций диоксида циркония при разных температурах спекания на плотность исследуемой керамики показано на рис. 5,а. Максимальное значение (4.04 g/cm³) плотности спеченной керамики было достигнуто при концентрации диоксида циркония 10% и температуре спекания 1550°C (2 h), что составляет 96.3% от теоретической плотности (4.19 g/cm³) алюмоциркониевого композита.

Для сравнения была изготовлена керамика на основе двухфазного порошка α -Al₂O₃ + nZrO₂ (n = 0, 1, 5, 10, 15 wt%), отожженного при температуре 1300°C в течение 2 h. Спекание проходило при температуре 1550°C с выдержкой в течение 2 h. Плотность керамики изменялась в диапазоне от 2.05 до 2.84 g/cm³, а пористость – в диапазоне от 35 до 50%, что свидетельствует о преимуществе использования метастабильных фаз оксида алюминия для получения плотной корундовой керамики при температурах спекания 1450–1550°C.

Результаты исследования твердости керамических образцов приведены на рис. 5,б. Как видно, в зависимости от концентрации Z3Y и температуры спекания твердость HV керамики изменяется в диапазоне от 8 до 19.5 GPa. Максимальная ее величина соответствует концентрации Z3Y 10% и температуре спекания 1550°C.

Влияние концентрации диоксида циркония и температуры спекания на прочность исследуемой керамики показано на рис. 5,в. Представленные кривые свидетельствуют, что максимального значения (315 МПа) достигают образцы, легированные 10 и 15% Z3Y и спеченные при 1550°C, а также легированные 5% Z3Y и спеченные при 1500°C. С увеличением концентрации диоксида циркония до 5% происходит значительный рост прочности керамических образцов, а при дальнейшем повышении содержания Z3Y она значительно не изменяется.

Микроструктура полученной керамики. На рис. 6 приведены изображения микроструктуры поверхности образцов составов $Al_2O_3 + nZ3Y$ ($n = 10, 15\%$), полученных на воздухе при температуре 1550°C с выдержкой в течение 2 h. Данные СЭМ иллюстрируют наличие диоксида циркония на границах зерен оксида алюминия. Вероятно, на этапе спекания керамики по границам зерен оксида алюминия происходит распределение диоксида циркония, что приводит к образованию композитной матрицы с его включениями в межзеренном пространстве (рис. 6,а).

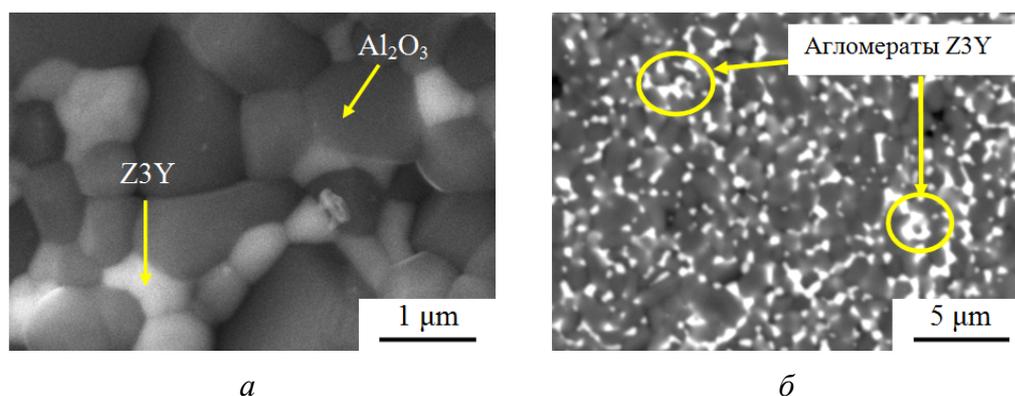


Рис. 6. Структура поверхности керамических образцов, спеченных при температуре 1550°C: а – $Al_2O_3 + 10\% Z3Y$, б – $Al_2O_3 + 15\% Z3Y$

Исходя из поведения физико-механических характеристик исследуемых керамик (см. рис. 5), можно предположить, что при малых количествах добавки легирующего элемента Z3Y ($n = 1-5\%$) он равномерно заполняет межзеренное пространство, образуя демпфирующую прослойку, наличие которой способствует повышению устойчивости композитной керамики к механическим воздействиям, росту плотности и уменьшению пористости. При концентрации диоксида циркония $n \geq 10\%$ происходит его агломерация (размер агломератов до 1.5 μm), что приводит к снижению степени спекаемости керамики.

Заполняя межзеренное пространство, диоксид циркония препятствует росту зерен оксида алюминия, о чем свидетельствует их эффективный размер d_{eff} . Для $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0\% \text{ZrO}_2$ $d_{\text{eff}} = 3.5\text{--}4 \mu\text{m}$, при увеличении количества диоксида циркония до 5% $d_{\text{eff}} = 0.8\text{--}2 \mu\text{m}$, а при концентрации ZrO_2 $n = 10\%$ $d_{\text{eff}} = 1\text{--}1.8 \mu\text{m}$. При повышении концентрации диоксида циркония до 15% эффективный размер зерен Al_2O_3 не уменьшается и составляет $0.8\text{--}1.6 \mu\text{m}$.

Таким образом, в алюмооксидной керамике $d_{\text{eff}} = 3.5\text{--}4 \mu\text{m}$, а при добавлении легирующего элемента в виде диоксида циркония величина d_{eff} уменьшается в два раза. В это же время эффективный размер зерен диоксида циркония увеличивается с ростом его концентрации в алюмооксидной матрице. В керамике состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ZrO}_2$ средний размер зерен диоксида циркония составляет $0.2\text{--}0.3 \mu\text{m}$, а при его концентрации $n = 10\%$ d_{eff} увеличивается до $0.5\text{--}0.75 \mu\text{m}$ (рис. 6,а).

Приведенные данные говорят о том, что при добавлении в алюмооксидную керамику до 10% диоксида циркония снижется разнотелность керамического композитного материала, зерна диоксида циркония равномерно распределяются по границам зерен оксида алюминия и, как следствие, улучшаются его физико-механические свойства.

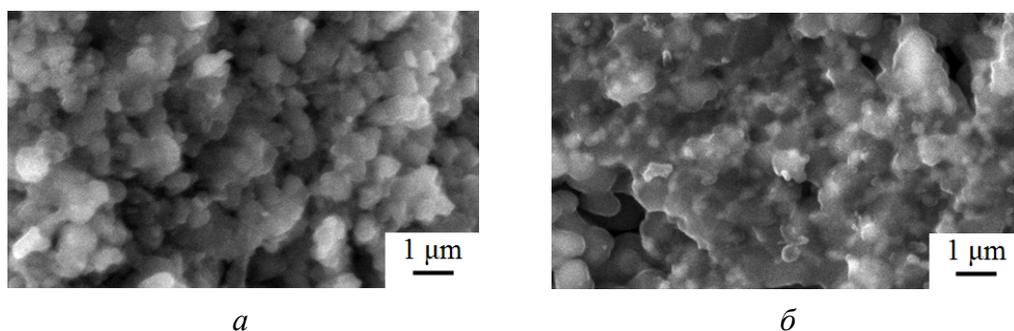


Рис. 7. Структура поверхности излома керамики составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ZrO}_2$ (а) и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{ZrO}_2$ (б), спеченной при температуре 1550°C

В алюмоциркониевой керамике, легированной 15% ZrO₂, наблюдается ухудшение физико-механических характеристик. На рис. 6,б представлена структура поверхности керамики составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{ZrO}_2$. При такой концентрации легирующего элемента происходит образование агломератов, которые заполняют межзеренное пространство, что приводит к ухудшению физико-механических свойств исследуемой керамики.

Важной характеристикой керамики является структура излома. Как видно из рис. 7, излом алюмоциркониевой керамики состава $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$ ($n = 5, 10\%$) имеет интеркристаллитный характер и не изменяется при повышении концентрации ZrO₂. Отмечается уплотнение структуры алюмоциркониевой керамики, что сопровождается повышением ее физико-механических свойств.

Для изучения влияния температуры спекания на структуру композитной керамики исследовали образцы, содержащие 5% ZrO₂ (рис. 8).

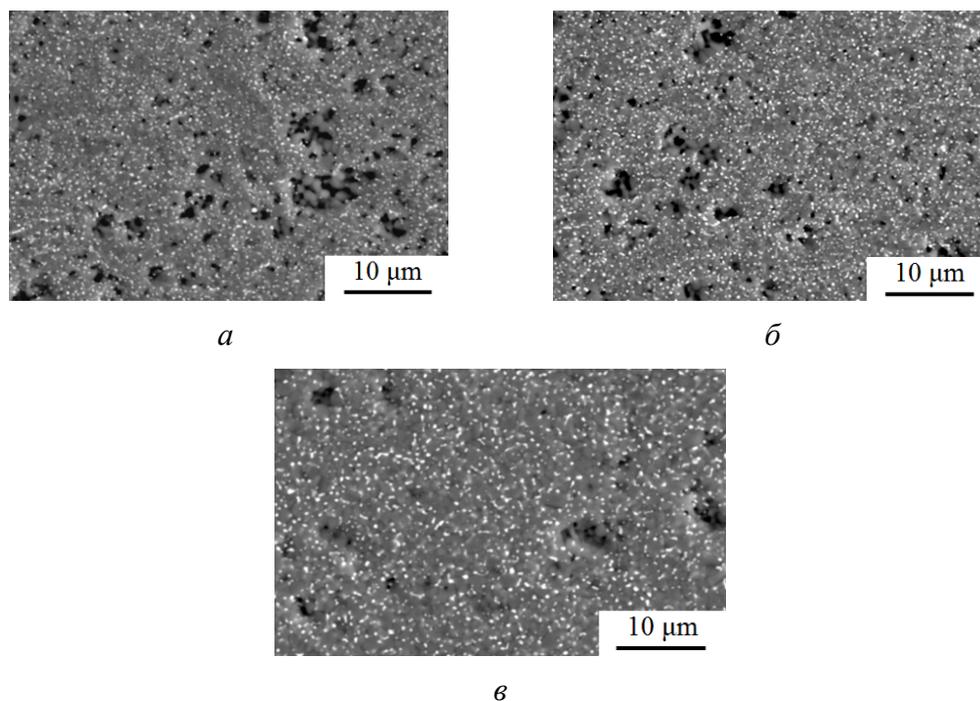


Рис. 8. Структура поверхности образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{ZrO}_2$ в зависимости от температуры спекания, °С: *a* – 1450, *б* – 1500, *в* – 1550

При температуре спекания, равной 1450°С, наблюдается большое количество поверхностных пор разного размера и формы (рис. 8,*a*). Плотность керамики, полученной при 1500°С, $\rho = 3.68 \text{ g/cm}^3$ (рис. 8,*б*). При повышении температуры спекания до 1550°С наблюдаются значительное уменьшение количества поверхностных пор и увеличение плотности керамики ρ до 3.90 g/cm^3 (рис. 8,*в*).

Выводы

1. Методом совместного химического осаждения получен композитный порошок составов $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$, где $n = 0, 1, 5, 10, 15 \text{ wt}\%$.
2. Установлено, что максимальные величины физико-механических характеристик ($\rho = 4.04 \text{ g/cm}^3$, $\text{HV} = 19.5 \text{ GPa}$, $\sigma = 315 \text{ MPa}$) достигаются в керамике на основе порошка из метастабильного $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, отожженного при 1000°С, спеченного при температуре 1550°С в течение 2 h и легированного 10 wt% ZrO₂. При этом зависимости ρ , HV и σ носят немонотонный характер.
3. Зафиксирован факт задержки фазового перехода в порошках из $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в присутствии ZrO₂.
4. Изучена структура поверхности и вид излома композитной керамики $\text{Al}_2\text{O}_3 + n\text{ZrO}_2$. Излом композитной алюмоциркониевой керамики имеет интеркристаллитный характер и не изменяется при повышении концентрации ZrO₂.
5. Методом СЭМ показано равномерное распределение зерен ZrO₂ по границам зерен $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и образование большого количества агломератов при 15% ZrO₂, вызывающих ухудшение механических характеристик алюмоциркониевой керамики.

1. *И.А. Рыбьев*, Строительное материаловедение, Высшая школа, Москва (2004).
2. *M.M.S. Wahsh, R.M. Khattab, M. Awaad*, *Materials & Design* **41**, 31 (2012).
3. *В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов и др.*, в кн.: *Керамика из высокоогнеупорных окислов*, Д.Н. Полубояринов, Р.Я. Попильский (ред.), *Металлургия*, Москва (1997).
4. *И.Л. Кнунянц*, *Химическая энциклопедия*. Т. 1, Советская энциклопедия, Москва (1988).
5. *N.T. Mc Devitt, D.L. Braun*, *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 622 (1964).
6. *J.E. Bailey, P.M. Bills, D.A. Lewis*, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **74**, 25 (1975).
7. *R.C. Garvie*, *J. Phys. Chem.* **69**, 1238 (1965).
8. *Ю.М. Полежаев*, *Жур. Физ. Хим.* **41**, 2958 (1976).
9. *В.П. Чалый*, *Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства)*, Наукова думка, Киев (1972).
10. *R. Naumann, K. Koekuke*, *Thermochim. Acta* **64**, 15 (1983).
11. *T. Mitsushashi, M. Ichihara, U. Tatsuke*, *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 97 (1971).
12. *Г.Д. Чукин*, *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций, Типография Паладин, ООО «Принта», Москва (2010).*
13. *И.А. Троицкий, В.А. Железнов*, *Металлургия алюминия*, *Металлургия*, Москва (1984).
14. *Пат. RU2626004C1* Российская Федерация, МПК⁷ В 01 J 37/08, В 01 J 21/04, В 82 В 3/00, С 01 F 7/02. Способ получения оксида алюминия, Г.А. Зенковец, А.А. Шутилов, Д.А. Яценко, С.В. Цибуля; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук». – № 2016132023/08; заявл. 03.08.2016; опубл. 21.07.2017.
15. *Д.Р. Беличко, И.К. Носолев, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова*, *ФТВД* **27**, № 2, 118 (2017).
16. *С.В. Матренин, А.П. Ильин, Л.О. Толбанова, Е.В. Золотарева*, *Известия ТПУ* **317**, № 3, 24 (2010).
17. *Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, И.К. Носолев, Г.К. Волкова*, *Сборник научных материалов Всероссийской с международным участием Школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова* № 17 (2019), с. 97–98.
18. *I. Danilenko, S. Prokhorenko, T. Konstantinova, L. Ahkozov, V. Burkhovetski, V. Glazunova*, *World Journal of Engineering* **11**, 9 (2014).

*A.V. Maletsky, T.Ye. Konstantinova, D.R. Belichko,
G.K. Volkova, V.V. Burkhovetskii, I.I. Brukhanova, G.N. Golovan'*

EFFECT OF DOPING BY YTTRIUM-STABILIZED ZIRCONIA ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF THE CERAMICS BASED ON θ -ALUMINA

The results of the study of the effect of doping by zirconium dioxide (ZrO_2) stabilized by three molar percent of yttrium oxide (3 mol% Y_2O_3) (Z3Y) on the structure and the properties of ceramics based on θ -alumina ($\theta-Al_2O_3$) are presented. The phase composition of the powders and the structure of the Al_2O_3 -Z3Y ceramics system have been studied with respect to the amount of the dopant Z3Y. Three series of ceramic samples produced at temperatures of 1450, 1500, and 1550°C have been tested. The mode of obtaining dense

corundum ceramics based on the θ - Al_2O_3 nanopowders is derived that implies sintering at the temperature of 1550°C with holding for 2 h. It has been found that the physical and mechanical properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Z3Y}$ ceramics are non-monotonic and depending on the concentration of stabilized zirconia. The maximum values of the physical and mechanical characteristics are achieved at the doping element concentration of 10 wt%.

Keywords: θ -alumina, zirconium dioxide, nanopowders, ceramics, physical and mechanical properties, structure, phase composition

Fig. 1. Scheme of phase transformations in an alumina system [4]

Fig. 2. Diffractograms of powder blends $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\% \text{Z3Y}$ (curve 1) and $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{Z3Y}$ (curve 2) annealed at 1000°C ; \circ – γ - Al_2O_3 , \bullet – θ - Al_2O_3 , Δ – Z3Y (T)

Fig. 3. Diffractograms of powder blends: 1 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0\% \text{Z3Y}$ (1200°C), 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Z3Y}$ (1200°C), 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Z3Y}$ (1300°C); \blacksquare – α - Al_2O_3 , \circ – γ - Al_2O_3 , \bullet – θ - Al_2O_3 , Δ – Z3Y (T)

Fig. 4. Diffractograms of ceramic materials $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Z3Y}$ sintered at varied temperature, $^\circ\text{C}$: 1 – 1550, 2 – 1500, 3 – 1450; \blacksquare – α - Al_2O_3 , Δ – Z3Y (T)

Fig. 5. Zirconia concentration dependences of density (a), hardness (b) and strength (c) of alumina-zirconia ceramics produced at varied sintering temperature, $^\circ\text{C}$: \square – 1450, \circ – 1500, Δ – 1550

Fig. 6. Surface structure of ceramic samples sintered at the temperature of 1550°C : a – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Z3Y}$, b – $\text{Al}_2\text{O}_3 + 15\% \text{Z3Y}$

Fig. 7. Fracture surface structure of ceramic samples of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Z3Y}$ (a) and $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Z3Y}$ (b) sintered at the temperature of 1550°C

Fig. 8. Surface structure of the samples of $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Z3Y}$ with respect to the sintering temperature, $^\circ\text{C}$: a – 1450, b – 1500, c – 1550