

04,11

Рентгеновское и калориметрическое исследование порошковых нанокристаллических систем на основе $ZrO_2(Y)$ и Al_2O_3 со вторым нерастворимым компонентом

© П.В. Королёв¹, А.В. Князев², И.Р. Гаврилов¹, М.Р. Гаврилов¹, А.В. Королёв¹

¹ ООО Научное предприятие „Высокие технологии“, Чебоксары, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

E-mail: staltex25@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 28 июня 2011 г.)

Исследованы четыре нанокристаллических порошка на основе $ZrO_2(Y)$ и на основе Al_2O_3 , синтезированных плазмохимическим способом. Показано, что в системах на основе $ZrO_2(3Y)$ со вторым компонентом Al_2O_3 формируется неравновесный твердый раствор $ZrO_2(3Y,Al)$ с тетрагональной структурой. Показано, что в системах на основе Al_2O_3 присутствие нерастворимого в крупнокристаллическом состоянии компонента ($ZrO_2(Y)$) вызывает задержку $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения и измельчает размер областей когерентного рассеяния формирующихся наноразмерных модификаций Al_2O_3 .

1. Введение

Исследование систем с ограниченной взаимной растворимостью, таких как $ZrO_2-Al_2O_3$ [1] (рис. 1) является актуальной задачей, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Данные системы, благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств, находят широкое применение в различных отраслях техники [2–5].

В равновесных условиях даже при высоких температурах Al_2O_3 в крупнокристаллическом состоянии обладает очень ограниченной растворимостью в решетке диоксида циркония (рис. 1) [1]. В свою очередь, в аналогичных условиях диоксид циркония в крупнокристаллическом состоянии и твердые растворы частично-стабилизированного диоксида циркония, такие как $ZrO_2(Y)$, также обладают малой растворимостью в решетке Al_2O_3 рис. 1 [1]. При этом влияние $ZrO_2(Y)$ на кинетику превращения модификаций Al_2O_3 в α -фазу изучено мало.

В последние два десятилетия наблюдается интерес к получению систем на основе диоксида циркония и оксида алюминия в нанокристаллическом состоянии для расширения сфер их потенциального применения [6], например, для получения конструкционной керамики и композитов с наноструктурой.

Следует отметить, что наноструктурные порошки на основе $ZrO_2(Y)$ и Al_2O_3 могут быть получены различными способами: золь-гель-синтезом, химическим осаждением и т.д. [7–9]. Однако одним из наиболее перспективных является плазмохимический способ [10–14]. При этом для нанокристаллических систем на основе $ZrO_2(Y)$ и Al_2O_3 с ограниченной взаимной растворимостью компонентов, получаемых плазмохимическим синтезом, наблюдается недостаток систематических ис-

следований фазового состава, параметров наноструктуры и характера структурно-фазовых изменений при нагреве.

Целью настоящей работы явилось исследование фазового состава и параметров наноструктуры порошковых систем на основе $ZrO_2(Y)$ и Al_2O_3 , полученных плазмохимическим способом, методом рентгеноструктурного анализа, а также изучение поведения данных систем при нагреве методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

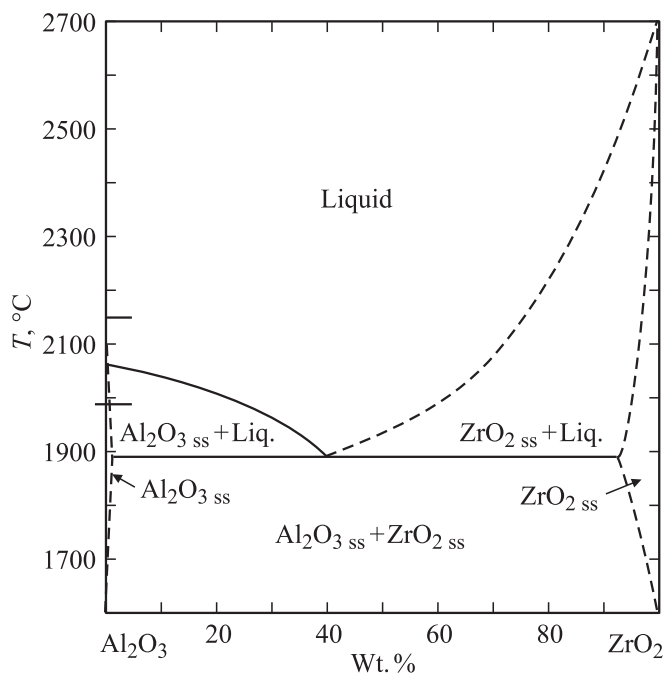


Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма системы $ZrO_2-Al_2O_3$ [1].

Таблица 1. Химический состав и условные обозначения исследуемых порошков

Система	№ состава	Химический состав порошка	Условное обозначение
На основе $ZrO_2(Y)$	1	95 wt.% ZrO_2 + 5 wt.% Y_2O_3	$ZrO_2(3Y)$
	2	76 wt.% ZrO_2 + 4 wt.% Y_2O_3 + 20% Al_2O_3	$ZrO_2(3Y) + 20\%Al_2O_3$
На основе Al_2O_3	3	80 wt.% Al_2O_3 + 17 wt.% ZrO_2 + 3 wt.% Y_2O_3	80% Al_2O_3 +20% $ZrO_2(Y)$
	4	Al_2O_3	Al_2O_3

Таблица 2. Результаты рентгеновского анализа фазового состава и структуры порошков $ZrO_2(3Y)$ и $ZrO_2(3Y) + 20\%Al_2O_3$

Химический состав порошка	Фазовый состав порошков	Параметр a , nm	Параметр c , nm	Тетрагональность, $\frac{c}{a}$	Средний размер ОКР T -фазы, nm
$ZrO_2(3Y)$	87% t + 13% m	0.51008	0.51813	1.016	51(t) 85–86(m)
$ZrO_2(3Y)$ [11,12]	95% t + 5% m	0.51060	0.51740	1.013	23(t)
$ZrO_2(3Y) + 20\%Al_2O_3$	t	0.50972	0.51759	1.015	68*(t), 6**
$ZrO_2(3Y) + 20\%Al_2O_3$ [12]	t	0.50970	0.51630	1.013	30*(t), 4**

Примечание. t — тетрагональная, m — моноклинная фазы диоксида циркония.

* — для „узкой“ составляющей профиля (111) t -фазы; ** — для „широкой“ составляющей профиля (111).

2. Материалы и методика эксперимента

Для исследования были выбраны четыре порошка, табл. 1, полученных на ОАО „Сибирский химический комбинат“ (г. Северск) плазмохимическим синтезом из водных растворов нитратных солей (термическим разложением в плазме высокочастотного разряда капель раствора).

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) порошки состояли из полых сфер, оболочек, пленок, частиц „пенообразного“ строения и других подобных частиц микронного масштаба. Распределение основных элементов (Zr, Y, Al, O) в порошках изучалось методом „карт распределения химических элементов“ в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6390A с рентгеновским микроанализатором. Исследование показало, что основные химические элементы распределены по частицам порошков равномерно.

Фазовый состав порошков определялся методом рентгеновской дифрактометрии. Съемка проводилась на рентгеновском дифрактометре „Shimadzu XRD 6000“ в $Cu-K\alpha$ -излучении. Шаг по углу 2θ составлял 0.02 deg, экспозиция в точке — 20 s.

Содержание кубической (C), тетрагональной (t) и моноклинной (m) фаз диоксида циркония определялось по соотношению интегральных интенсивностей линий типа (111) с использованием формулы из [15].

Оценка среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) фаз диоксида циркония и оксида алюминия в порошках осуществлялась по уширению ближних линий по формуле Селякова–Шерера [16].

Исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили на калориметре

LABSYS фирмы SETARAM в диапазоне температур 20–1300°C при скорости нагрева 10° C/min. В экспериментах использовали платиновые тигли.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Рентгеновское исследование систем на основе $ZrO_2(Y)$. На дифрактограмме порошка № 1 присутствует ряд сильных линий t и m фаз диоксида циркония (рис. 2, кривая 1). На дифрактограмме порошка № 2 присутствуют линии аналогичной T -фазы с асимметрией со стороны больших углов, (рис. 2, кривая 2). Линий, принадлежащих модификациям Al_2O_3 , не наблюдается.

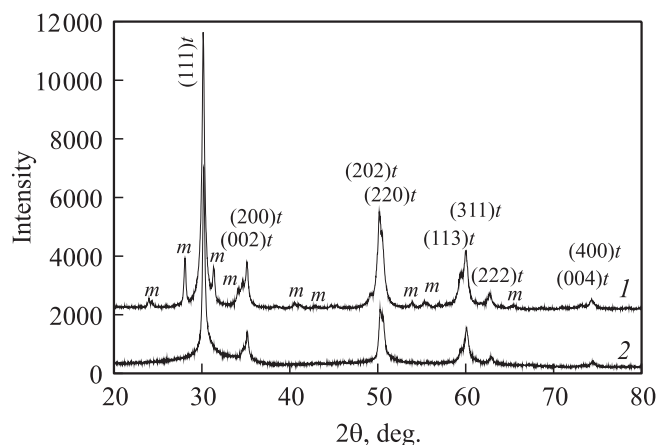


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых плазмохимических порошков: 1 — $ZrO_2(3Y)$; 2 — $ZrO_2(3Y) + 20\%Al_2O_3$ (t — тетрагональная, m — моноклинная фазы диоксида циркония).

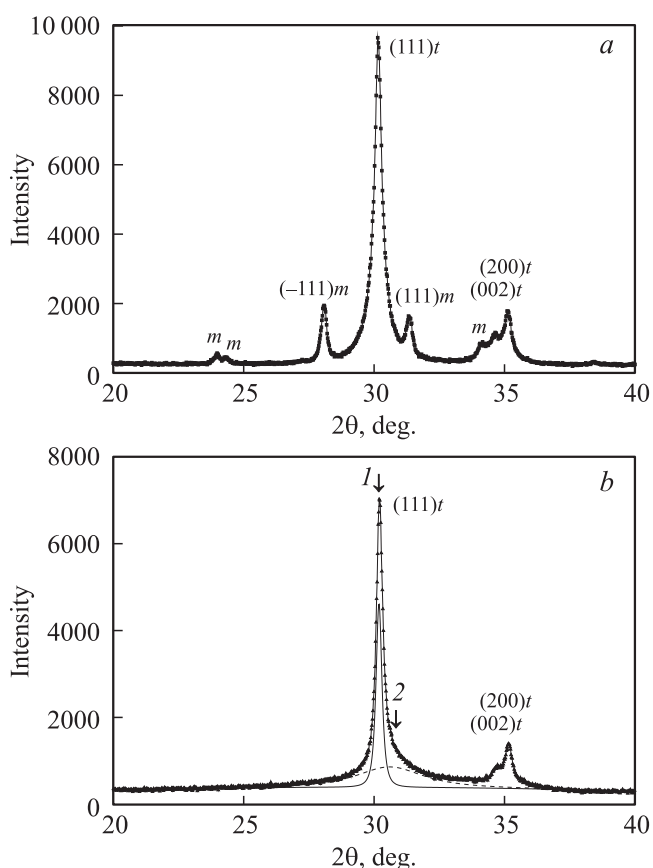


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм исследуемых плазмохимических порошков в области малых углов: *a* — $ZrO_2(3Y)$; *b* — $ZrO_2(3Y) + 20\% Al_2O_3$ (*t* — тетрагональная, *m* — моноклинная фазы диоксида циркония; 1 — „узкая“ составляющая, 2 — „широкая“ составляющая рентгеновского профиля).

На рис. 3, *a, b* представлены фрагменты дифрактограмм исследуемых порошков в области малых углов. Видно, что асимметричные линии порошка № 2 можно описать с помощью двух составляющих: „узкой“ и „широкой“ (рис. 3, *b*). В соответствии с [12] подобный вид дифрактограмм порошка № 2 свидетельствует о формировании в его частицах при синтезе неравновесного твердого раствора $ZrO_2(3Y,Al)$ с переменной концентрацией ионов Al^{3+} в решетке.

Результаты количественной обработки дифрактограмм исследуемых порошков сведены в табл. 2. Здесь же для сравнения приведены аналогичные данные, для подобных плазмохимических порошков, взятые из работы [12]. Размер ОКР кристаллических фаз в исследуемых порошках не превышает 90 нм. Это означает, что частицы микронного размера, наблюдаемые методом РЭМ, являются поликристаллами, состоящими из наноразмерных зерен. Ряд частиц порошка № 2, дающих вклад в „широкую“ составляющую рентгеновского спектра (рис. 3, *b*), очевидно, обладает еще более дисперсной структурой, о чем свидетельствует значительно меньший размер ОКР (табл. 2).

Тетрагональность кристаллической решетки *t*-фазы (отношение параметров $\frac{c}{a}$) в исследуемых порошках (табл. 2) отличается от равновесного значения 1.017–1.018 [12,17]. Уменьшение тетрагональности может быть обусловлено влиянием малого размера кристаллитов на значение параметров кристаллической решетки, отмечавшимся ранее в работах [18,19] для аналогичных порошков.

Появление *m*-фазы в порошке № 1 связано с превышением наиболее крупными кристаллитами в частицах „критического размера“, выше которого наблюдается $t \rightarrow m$ превращение при охлаждении от температуры синтеза [2,11,12]. Об этом свидетельствует более крупный размер ОКР *m*-фазы (табл. 2). Отсутствие *m*-фазы в порошке № 2 и отличие в параметрах решетки между двумя системами, также как и в [12] может быть интерпретировано в терминах дополнительной стабилизации *T*-фазы, за счет образования неравновесного тетрагонального твердого раствора $ZrO_2(3Y,Al)$.

3.2. Рентгеновское исследование систем на основе Al_2O_3 . На рис. 4 представлены дифрактограммы систем на основе Al_2O_3 . Видно, что данным системам присущи более размытые и слабые дифракционные линии, значительно менее заметные на уровне фона, что свидетельствует о более высоком содержании рентгеноаморфного материала в их составе [16].

На дифрактограмме порошка Al_2O_3 (рис. 4, кривая 2) присутствуют пики, которые можно отнести к промежуточным модификациям оксида алюминия: γ (карточка ASTM 29–63) и δ (карточка ASTM 16–394), а также к α -модификации (карточка ASTM 10–173). Наиболее сильны линии γ -модификации, что, по-видимому, указывает на ее доминирование в составе материала. На дифрактограмме порошка $80\% Al_2O_3 + 20\% ZrO_2(Y)$

Таблица 3. Результаты рентгеновского анализа фазового состава и структуры порошков Al_2O_3 и $80\% Al_2O_3 + 20\% ZrO_2(Y)$

Химический состав порошка	Фазовый состав порошков	Средний размер ОКР фазы, nm
Al_2O_3	γ	29
	δ	25
	α	81
Al_2O_3 [14]	γ	20
	α	70
$80\% Al_2O_3 + 20\% ZrO_2(Y)$	γ	20
	δ	16
	<i>C</i>	28
$80\% Al_2O_3 + 20\% ZrO_2(Y)$ [13]	γ	Не сообщается
	θ	> >
	α	> >
	<i>t</i>	19

Примечание. *C* — кубическая, *t* — тетрагональная фазы диоксида циркония ($ZrO_2(Y,Al)$); γ -, δ -, θ -, α -фазы Al_2O_3 .

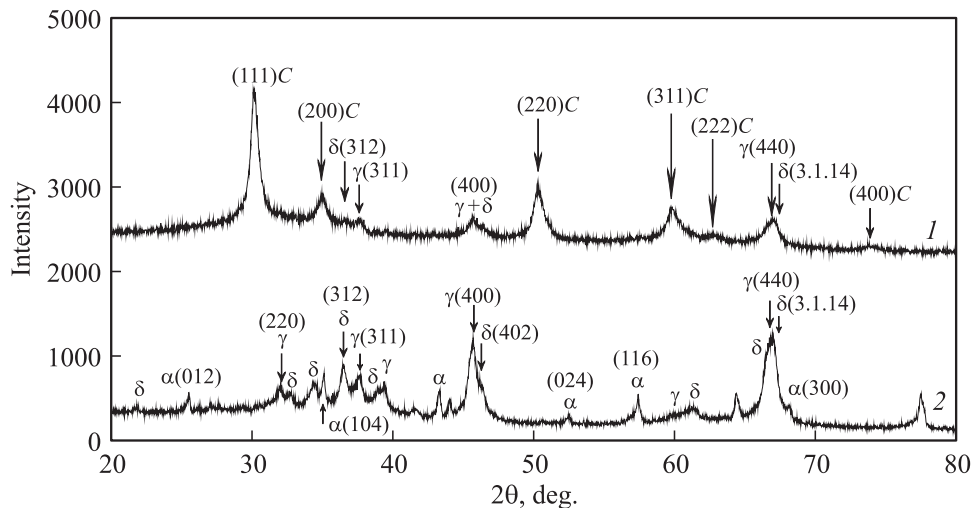


Рис. 4. Дифрактограммы исследуемых порошков: 1 — 80% Al_2O_3 + 20% $\text{ZrO}_2(\text{Y})$; 2 — Al_2O_3 ; C — кубическая фаза диоксида циркония; γ -, δ -, α -фазы Al_2O_3 .

(рис. 4, кривая 1) присутствуют относительно сильные линии высокотемпературной кубической C-фазы диоксида циркония и слабые линии γ - и δ -модификаций Al_2O_3 .

В табл. 3 представлены результаты оценки размера ОКР-фаз, присутствующих в порошках. Видно, что размеры ОКР γ - и δ -модификаций в порошке Al_2O_3 несколько больше, чем в порошке 80% Al_2O_3 + 20% $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. Размер ОКР C-фазы диоксида циркония в порошке 80% Al_2O_3 + 20% $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ несколько выше, чем размеры модификаций ОКР оксида алюминия. Это указывает на то, что фазы диоксида циркония в структуре частиц растут быстрее, чем фазы оксида алюминия.

Наблюдаемое структурно-фазовое состояние оксида алюминия в системах на основе Al_2O_3 позволяет предположить, что оно формируется в результате различной „глубины“ протекания в различных частицах хорошо известной последовательности превращений: аморфное состояние $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [20]. Из полученных данных следует, что в порошке № 3 нерастворимая в крупнокристаллическом состоянии добавка $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ тормозит превращение Al_2O_3 в α -форму и изменяет размер ОКР формирующихся промежуточных фаз Al_2O_3 . Подобное же смещение температуры превращения Al_2O_3 в α -форму к большим значениям наблюдалось ранее в работе [21] для синтезированных методом золь-гель-систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ при содержании добавки ZrO_2 в количестве 3–17 wt.%.

Параметр решетки C-фазы наблюдаемой в порошке № 3 составляет 0.5119 nm. Равновесное же значение параметра для массивного состояния материала C-фазы с аналогичным содержанием Y_2O_3 (порядка 9.4 mol.%) в составе должно составлять порядка 0.5137 nm [17]. Наблюдаемое отличие по аналогии с вышеописанными системами на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ можно рассматривать как свидетельство влияния малого размера кристаллитов, а также как следствие растворения Al_2O_3 в решетке.

Отсутствие следов M-фазы диоксида циркония указывает на то, что наблюдаемая C-фаза является устойчивой по отношению к превращению в M-фазу при охлаждении.

В табл. 3 для сравнения приведены также данные для аналогичных порошков из списка литературы. Видно, что определенные нами значения размеров ОКР несколько отличаются от наблюдавшихся ранее в работах [13,14] размеров ОКР для аналогичных порошков Al_2O_3 и 80% Al_2O_3 + 20% $\text{ZrO}_2(\text{Y})$. Некоторое отличие в размерах ОКР и фазовом составе может быть обусловлено отличием в параметрах плазмохимического синтеза материала.

3.3. Калориметрическое исследование систем на основе $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ и Al_2O_3 . На рис. 5, a, b представлены кривые ДСК исследуемых нанокристаллических порошков при нагреве. При низких температурах существенные тепловые эффекты отмечаются лишь в порошке $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$. Так, в диапазоне 300–450°C наблюдается интенсивный, хотя и сильно размытый экзоэффект (кривая 1). В других исследуемых системах (кривые 2, 3, 4) подобные экзоэффекты выражены незначительно. При более высоких температурах в порошке $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ существенных тепловых эффектов при нагреве не наблюдается (кривая 1). В порошке $\text{ZrO}_2(3\text{Y}) + 20\%\text{Al}_2\text{O}_3$ отмечается размытый экзоэффект в области 840°C (кривая 2). В порошке Al_2O_3 имеет место относительно небольшой экзоэффект при 870°C (кривая 4), а в системе 80% Al_2O_3 + 20% $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ — четкий экзоэффект при 943°C (кривая 3). Все обнаруженные экзоэффекты необратимы и не наблюдаются при охлаждении образцов.

Следует отметить, что при температурах до 380–450°C обычно наблюдаются эффекты кристаллизации диоксида циркония [8], что позволяет интерпретировать низкотемпературный экзоэффект в системе

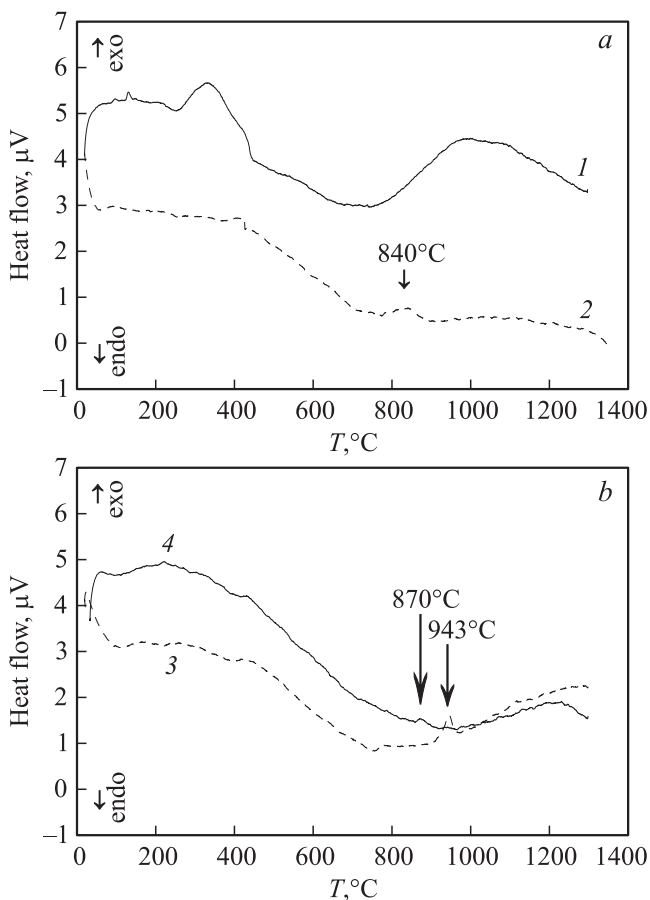


Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии исследуемых порошков при нагреве. 1 — $ZrO_2(3Y)$; 2 — $ZrO_2(3Y) + 20\% Al_2O_3$; 3 — $80\% Al_2O_3 + 20\% ZrO_2(Y)$; 4 — Al_2O_3 .

$ZrO_2(3Y)$ как следствие завершения процесса кристаллизации. При более высоких температурах (до $580\text{--}600^\circ\text{C}$ [8]) обычно проявляются эффекты кристаллизации $\gamma\text{-}Al_2O_3$, однако в случае исследуемых систем сопутствующие этому процессу тепловые эффекты на кривых ДСК (рис. 5, *a, b*, кривые 2, 3, 4) четко наблюдать не удастся. Взаимные превращения модификаций оксида алюминия при нагреве, например: $\gamma\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \delta\text{-}Al_2O_3$ (протекающее при 835°C [8]); $\delta\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \theta\text{-}Al_2O_3$ (при 900°C [8]); $\theta\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3$ (при 1266°C [8]) также либо не отражаются на кривых ДСК, либо оказываются очень размытыми вследствие дисперсной природы исследуемых материалов. Возможно, имеет место их смещение в другой температурный интервал вследствие формирования неравновесных твердых растворов и иного влияния вторых нерастворимых компонентов.

Можно предположить, что экзоэффект при 840°C , выявленный в порошке $ZrO_2(3Y) + 20\% Al_2O_3$ обусловлен началом распада неравновесного твердого раствора $ZrO_2(3Y,Al)$ при нагреве с выделением нанофаз Al_2O_3 . Подтверждением этого является необратимость наблюдаемого эффекта. Экзоэффекты, выявленные в порошках

на основе оксида алюминия (943°C — в порошке $80\% Al_2O_3 + 20\% ZrO_2(Y)$ и 870°C — в порошке Al_2O_3), могут быть обусловлены превращениями промежуточных модификаций Al_2O_3 . Если считать, что оба экзоэффекта связаны с одним и тем же необратимым превращением $\delta\text{-}Al_2O_3 \rightarrow \theta\text{-}Al_2O_3$, то полученные данные свидетельствуют, что добавка диоксида циркония сдерживает осуществление данного превращения (смещая его в область более высоких температур), что было отмечено выше при анализе рентгеновских данных.

В целом данные ДСК подтверждают выводы рентгеноструктурного анализа о неравновесности нанофаз и наноструктур, формирующихся при плазмохимическом синтезе в исследуемых системах и существенном влиянии вторых (нерастворимых) компонентов на структурно-фазовое состояние порошков при нагреве. Эти обстоятельства необходимо учитывать при использовании данных порошков для получения наноструктурных керамических материалов на их основе.

4. Выводы

1. В нанокристаллических плазмохимических системах на основе $ZrO_2(Y)$ второй компонент Al_2O_3 , нерастворимый в крупнокристаллическом состоянии, способствует образованию неравновесного тетрагонального твердого раствора, $ZrO_2(3Y,Al)$ стабильного по отношению к $t \rightarrow t$ превращению.

2. В нанокристаллических плазмохимических системах на основе Al_2O_3 присутствие нерастворимого в крупнокристаллическом состоянии компонента $ZrO_2(Y)$ тормозит $\gamma \rightarrow \alpha$ превращение Al_2O_3 и измельчает размер ОКР формирующихся наноразмерных модификаций оксида алюминия.

3. В системах $ZrO_2(3Y) + 20\% Al_2O_3$ и $(1-X\%) Al_2O_3 + X\% ZrO_2(Y)$, где $X = 0$ и $20\text{ wt.}\%$, при нагреве, при температурах 840 , 943 и 870°C соответственно, наблюдаются экзоэффекты, связанные с распадом неравновесных твердых растворов $ZrO_2(Y,Al)$ и фазовыми превращениями промежуточных модификаций Al_2O_3 .

Авторы выражают благодарность сотрудникам ОАО „СХК“ (г. Северск) — С.П. Андрийцу и А.М. Селиховкину — за предоставление порошков для исследования и сотрудникам СамГТУ (г. Самара) — Е.А. Амосову и А.А. Ермошкину — за помощь в проведении РЭМ исследований порошков.

Список литературы

- [1] A.M. Apler. Science ceramics. V. 3 / Ed. G.H. Stewart. Academic Press, London (1967). 339 p.
- [2] L. Nettlehip, R Stevens. J. High Tech. Ceram. 3, 1 (1987).
- [3] J. Wang, R. Stevens. J. Mater. Sci. 24, 3421 (1989).
- [4] В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов, И.Я. Гузман, Е.С. Лукин, Д.Н. Полубораинов, Р.Я. Попильский. Керамика из высокоогнеупорных окислов. Металлургия, М. (1977). 304 с.

- [5] Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Металлургия, Челябинск (1989). 368 с.
- [6] G.L. Messing, S.-C. Zhang, G.V. Jayanthi. J. Amer. Ceram. Soc. **76**, 2707 (1993).
- [7] T. Kumagai, K. Hongo, H. Kimura. J. Amer. Ceram. Soc. **87**, 644 (2004).
- [8] А.Л. Жарныльская, В.В. Вольхин. Вестн. Башкир. ун-та. **14**, 753 (2009).
- [9] О.В. Альмяшева, Э.Н. Корытков, А.В. Маслов, В.В. Гусаров. Неорган. материалы **41**, 1 (2005).
- [10] В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Ю.И. Краснокутский, П.Н. Цибулаев, В.Г. Верещак, А.И. Максимов, А.Л. Моссэ, А.Б. Амбразевичус. Плазмохимическая технология. Наука, Новосибирск (1991). 392 с.
- [11] П.В. Королев, С.Н. Кульков. Перспективные материалы **1**, 67 (1998).
- [12] П.В. Королев. Фазовые и структурные состояния в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония. Автореф. канд. дис. Томск (1998).
- [13] И.Н. Севостьянова, С.Н. Кульков. В сб. научных трудов IV Межрегиональной научно-практической конференции Волжского филиала МАДИ „Дорожно-транспортный комплекс: состояние, проблемы и перспективы развития“ Волжский филиал МАДИ, Чебоксары (2010). 254 с.
- [14] С.П. Андриец, Н.В. Дедов, Э.М. Кутявин, А.М. Селиховкин, В.Н. Серенков, Н.И. Ситников, И.А. Степанов, Ю.Ф. Иванов, Э.В. Козлов. Изв. вузов. Цветная металлургия, **3**, 64 (2008).
- [15] R.C. Garvie, P.S. Nicholson. J. Am. Ceram. Soc. **55**, 303 (1972).
- [16] Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [17] N.G. Scott. J. Mater. Sci. **10**, 1527 (1975).
- [18] В.Ф. Петрунин. Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. **36**, 146 (1991).
- [19] В.Ф. Петрунин, А.Г. Ермолаев, А.В. Бурханов, Е.В. Князев, Л.И. Трусов, А.И. Зеликман, С.А. Васильев. Порошковая металлургия **3**, 47 (1989).
- [20] Y. Shoji, R. Matsuzaki, Y. Saeki. Bull. Chem. Soc. Jpn. **55**, 437 (1982).
- [21] P. Nair, J. Nair, E.B.M. Doesburg, J.G. Van Ommen, J.R.H. Ross, A.J.A. Burggraaf, Y. Oosawa, F. Mizukami. J. Porous Mater. **6**, 69 (1999).