

УДК 666.7

Ю.Е. Лебедева¹, Н.Е. Щеголева¹, В.А. Воронов¹, С.С. Солнцев¹**КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-4-61-73

Исследованы реологические свойства, процессы структуро- и фазообразования составов системы $Al_2O_3-ZrO_2$, полученных золь-гель методом. Температурный интервал кристаллизации составов составляет 900–1100 °С. С увеличением концентрации диоксида циркония в системе уменьшается температура перехода из тетрагональной в моноклинную фазу. Рассмотрено влияние соотношения компонентов в исходных растворах и температурного режима термообработки гелей на физико-химические свойства нанопорошков и спеченных материалов. Керамические материалы состава эвтектики обладают самой высокой плотностью при сниженных значениях пористости и водопоглощения.

Ключевые слова: оксид алюминия, оксид циркония, керамические материалы, нанопорошки, спекание, золь-гель метод.

Yu.E. Lebedeva¹, N.E. Shchegoleva¹, V.A. Voronov¹, S.S. Solntcev¹ **Al_2O_3 AND ZrO_2 CERAMIC MATERIALS OBTAINED BY SOL-GEL METHOD**

The rheological properties, processes of structure and phase formation of the $Al_2O_3-ZrO_2$ system compositions obtained by the sol-gel method have been investigated. The temperature range of crystallization of the compositions is 900–1100 °C. With an increase in the concentration of zirconium dioxide in the system, the temperature of the transition from the tetragonal to the monoclinic phase decreases. The effect of the ratio of the components in the initial solutions and the temperature regime of heat treatment of gels on the physicochemical properties of nanopowders and sintered materials has been studied. Ceramic materials of eutectic composition give the highest density and lower values of porosity and water absorption.

Keywords: aluminum oxide, zirconium oxide, ceramic materials, nano powders, sintering, sol-gel method.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Интенсификация технологических процессов в металлургии, энергетике, химии, авиа- и автомобилестроении, а также развитие радиоэлектроники, атомной энергетики и космонавтики постоянно требуют создания новых материалов, обладающих рядом специфических свойств. Одними из наиболее перспективных являются оксидные материалы. Они находят широкое применение в тех направлениях техники, где требуется жаростойкость, повышенная прочность, твердость, коррозионная устойчивость. Основная задача, которая ставится в настоящее время при разработке новых материалов, – обеспечение стабильности свойств, что способствует повышению надежности службы изделий в различных условиях, в том числе экстремальных [1–7]. Возрастает интерес к

новым энергосберегающим технологиям, к числу которых относится и золь-гель метод. Золь-гель технология – это перспективный метод получения, позволяющий регулировать структуру и свойства материалов путем изменения условий синтеза [8–16]. Создание материалов с новыми, заранее заданными свойствами возможно на основе химических, коллоидных процессов: золь-гель технология является перспективной в этом отношении. Другой метод, часто относимый к числу золь-гель процессов, – так называемая алкоксотехнология. Она основана на получении порошков (или тонких пленок) при медленном гидролизе смеси растворов алкоколятов металлов. Метод перспективен для получения небольших количеств очень чистых и однородных порошков, а также волокон, пленок, керамики. Успех химических методов, в том числе золь-гель процесса, позволяет предположить их широкое распространение для синтеза многокомпонентных систем, поскольку высокий уровень однородности получаемых составов не идет ни в какое сравнение с традиционными способами, например с механическим смешиванием.

Цель данной работы – исследование свойств и процессов структуро- и фазообразования высокотемпературных керамических материалов системы $ZrO_2-Al_2O_3$, полученных с применением золь-гель метода. Интерес к системе $ZrO_2-Al_2O_3$ обусловлен тем, что доминирующими кристаллическими фазами в ней являются $t-ZrO_2$ и $\alpha-Al_2O_3$, которые обладают высокой температурой плавления: $2750\text{ }^\circ\text{C}$ – для ZrO_2 , $2050\text{ }^\circ\text{C}$ – для Al_2O_3 . Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) составляет $(9-11)\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ и $(7-8)\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ [17] соответственно для ZrO_2 и Al_2O_3 .

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 14.1. «Конструкционные керамические композиционные материалы (ККМ)» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [18].

Материалы и методы

Для введения в состав раствора ZrO_2 использовали цирконил азотнокислый ($ZrO(NO_3)_2\cdot 2H_2O$), Al_2O_3 вводили через изобутилат алюминия (ИБА – $Al(C_4H_9O)_3$). В качестве растворителей применяли дистиллированную воду, азотную кислоту и абсолютированный этиловый спирт.

Для исследований выбраны составы с содержанием оксида циркония от 10 до 50 % (мольн.) (табл. 1).

Таблица 1

Составы системы $Al_2O_3-ZrO_2$, выбранные для исследования

Состав	Содержание оксида, % (мольн.)	
	Al_2O_3	ZrO_2
Zr-10	90	10
Zr-20	80	20
Zr-30	70	30
Zr-35	65	35
Zr-40	60	40
Zr-45	55	45
Zr-50	50	50

Выбранные составы показаны на диаграмме состояния $ZrO_2-Al_2O_3$ (рис. 1).

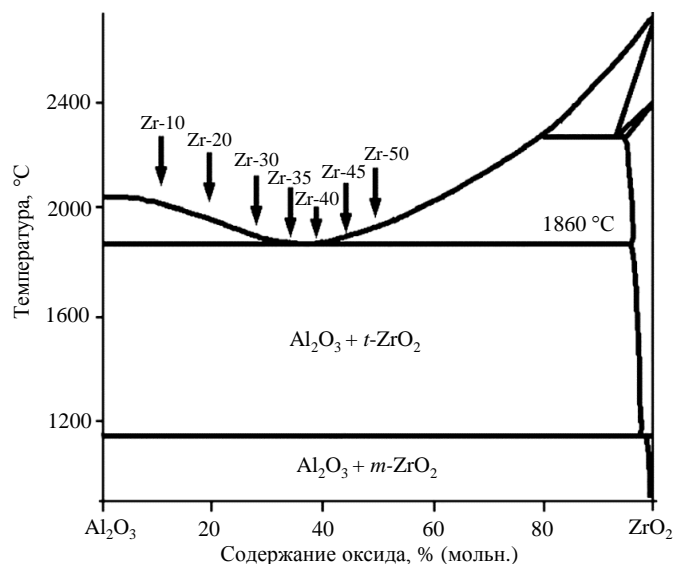
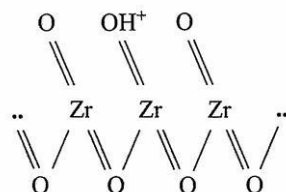
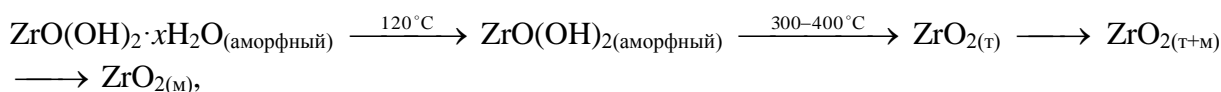
Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы $ZrO_2-Al_2O_3$

Схема приготовления растворов системы $ZrO_2-Al_2O_3$ включает последовательное смешивание компонентов: к соли цирконила азотнокислого добавляют компоненты в следующей последовательности: дистиллированная вода, азотная кислота, этиловый спирт, изобутилат алюминия и этиловый спирт. Перемешивание растворов проводят на магнитной мешалке.

Структурная форма гидроксида циркония представляет собой полимер, основой которого являются фрагменты ZrO_2 , связанные между собой донорно-акцепторной связью и образующие скелет:



Агрегаты, кроме координационно связанной воды удерживают определенное число ее молекул за счет физической адсорбции. При старении они укрупняются, теряют воду и постепенно превращаются в аморфный диоксид. При термообработке геля гидратированного ZrO_2 происходят следующие реакции [19, 20]:



где т, м – соответственно тетрагональная и моноклинная модификации.

Конечные характеристики порошков, включая дисперсность, закладываются еще на стадии приготовления растворов. С использованием результатов, полученных в работе [21], растворы обработаны ультразвуком в течение 15–30 мин, чтобы снизить агрегацию синтезируемых порошков.

Исследование реологических характеристик растворов проводили методом капиллярной вискозиметрии с помощью вискозиметра ВПЖ-1. Инфракрасную (ИК) спектроскопию проводили на приборе Specord IR75. Рентгенофазовый анализ проводили на приборе «Дрон-3М», в котором в качестве источника электронного пучка использовали вольфрамовую нить (катод), в качестве мишени – медь (анод). Исследование процессов фазообразования осуществляли с помощью дериватографа Q-1500.

Определение размера частиц синтезированных порошков выполняли методом флуоресцентной корреляционной спектроскопии на приборе Phtosor, который позволяет определять коэффициент диффузии дисперсных частиц, размер которых находится в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-6} м, путем анализа динамических флуктуаций интенсивности рассеянного света. Для определения размера частиц также использовали метод лазерной гранулометрии на приборе Nanotrac. Исследования структуры синтезированных порошков и материалов проводили на приборе Jeol JSM-6060A.

Результаты и обсуждение

На основании опыта предыдущих работ по синтезу оптимальной температурой сушки гелей выбрана температура $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, так как дальнейшее увеличение температуры ведет к преждевременному растрескиванию гелей.

Зависимость времени гелеобразования раствора от состава системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 2. Минимальное время гелеобразования имеет раствор с содержанием 30 % (мольн.) ZrO_2 .

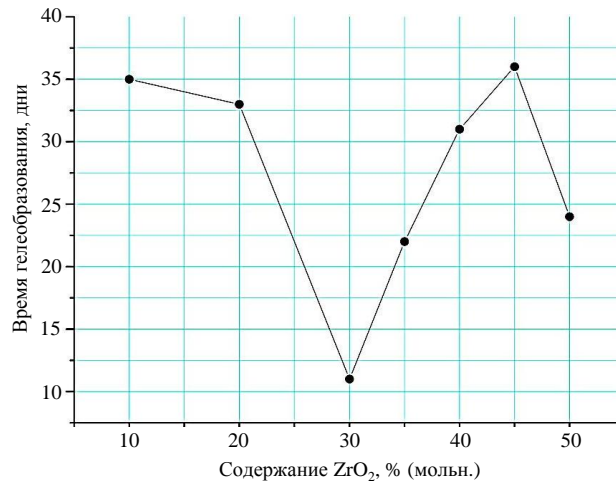


Рис. 2. Зависимость времени гелеобразования раствора от содержания ZrO_2 в его составе

Используя капиллярный метод определения вязкости, изучали влияние кинетики гелеобразования на состав Zr-30 (рис. 3).

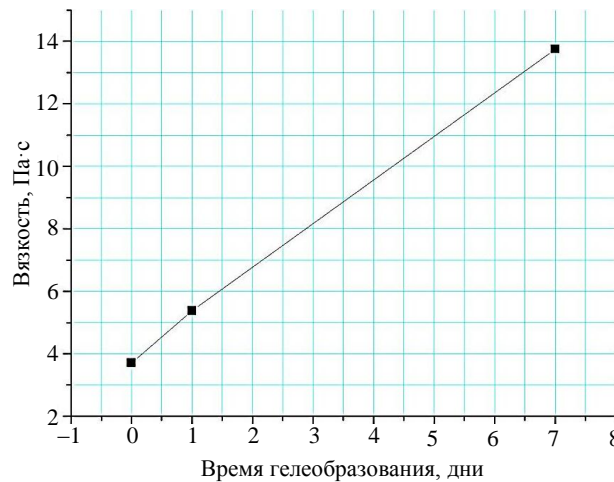


Рис. 3. Зависимость вязкости раствора состава Zr-30 от времени гелеобразования

В муфельной печи при температуре 500 °С проводили кальцинацию гелей для удаления летучих веществ. Термообработка гелей системы $ZrO_2-Al_2O_3$ сопровождалась многократным увеличением их объема (рис. 4).

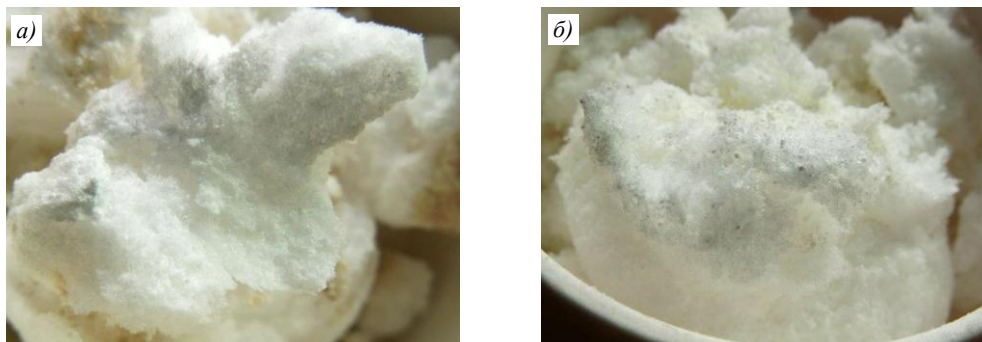


Рис. 4. Внешний вид порошков составов Zr-30 (а) и Zr-50 (б) после кальцинации при температуре 500 °С

Для более детального изучения происходящих процессов синтеза состав Zr-30 исследован с помощью ИК-спектроскопии: спектры образцов снимали до сушки в сушильном шкафу и после кальцинации (табл. 2).

Таблица 2

Данные инфракрасной спектроскопии состава Zr-30

Длина волны, см ⁻¹	Тип колебаний
До проведения сушки	
820	Нитрогруппа NO ₃ ⁻
1050	Колебания Al–O-связи
1310	Валентные колебания этоксигруппы C ₂ H ₅ O ⁻
1390	То же
1620	Деформационные колебания молекул H ₂ O
2320	Колебания Zr–O-связи
3000–3500	Валентные колебания связи OH ⁻
После проведения кальцинации	
1380	Валентные колебания этоксигруппы C ₂ H ₅ O ⁻
1710	Деформационные колебания молекул H ₂ O
2320	Колебания Zr–O-связи

По виду спектров можно проследить постепенные структурные изменения в гелях. Так, в спектрах порошков до сушки присутствуют полосы поглощения, отвечающие деформационным колебаниям молекул воды, нитро- и этоксигруппам. После кальцинации при 500 °С эти полосы поглощения исчезают. Остаются полосы поглощения, свойственные непосредственно изучаемой системе.

Влияние количества оксида циркония в системе на процесс кристаллизации оценивали при помощи дифференциально-термического анализа (ДТА). Результаты ДТА показали, что с увеличением содержания оксида циркония уменьшается температура образования основной кристаллической фазы (табл. 3).

Таблица 3

Результаты дифференциально-термического анализа составов системы $ZrO_2-Al_2O_3$

Состав	Zr-10	Zr-20	Zr-30	Zr-35	Zr-40	Zr-50
Температура экзoeffекта, °С	1045	1040	1050	1050	930	930

Для составов, содержащих >40 % оксида циркония, температура кристаллизации оказалась ниже (930 °С), чем для составов с меньшим содержанием оксида циркония (1050 °С).

Для определения характера кристаллизации проведен рентгенофазовый анализ (РФА) кальцинированных гелей и термообработанных порошков (табл. 4).

Таблица 4

Результаты рентгенофазового анализа для составов системы $ZrO_2-Al_2O_3$ с нестабилизированным ZrO_2

Состав	Идентифицированные кристаллические фазы* при температуре, °С					
	500	800	1000	1200	1400	1550
Zr-10	–	–	$\gamma-Al_2O_3$, $t-ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3$, $t-ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3$, $t-ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3$, $t-ZrO_2$, следы $m-ZrO_2$
Zr-20	–	–	$t-ZrO_2$, $\gamma-Al_2O_3$	$t-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$	$t-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$	$t-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$, $m-ZrO_2$
Zr-30	Аморфное гало	$t-ZrO_2$	$t-ZrO_2$	$t-ZrO_2$	$t-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$, $m-ZrO_2$	$m-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$, $t-ZrO_2$
Zr-35	–	–	$t-ZrO_2$	–	$t-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$, следы $m-ZrO_2$	$m-ZrO_2$, $t-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$
Zr-40	–	–	$t-ZrO_2$	$t-ZrO_2$, следы $m-ZrO_2$	$t-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$, $m-ZrO_2$	$m-ZrO_2$, $t-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$
Zr-45	–	–	–	–	$t-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$, $m-ZrO_2$	–
Zr-50	Аморфное гало	$t-ZrO_2$	$t-ZrO_2$	$t-ZrO_2$	$m-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$, $t-ZrO_2$	$m-ZrO_2$, $\alpha-Al_2O_3$, $t-ZrO_2$

* Представлены в порядке преобладания интенсивности пиков.

Результаты РФА свидетельствуют о том, что с повышением температуры термообработки в материале для диоксида циркония происходит перераспределение фаз, которое объясняется несколькими причинами. Во-первых, при повышении температуры усиливается диффузия ионов кристаллической решетки и, как следствие, ее деформация, система стремится к более устойчивому состоянию – стабильной моноклинной структуре. Во-вторых, происходит рекристаллизация зерен при высоких температурах, что также ведет к образованию диоксида циркония моноклинной сингонии. Для оксида алюминия (наблюдается в составах Zr-10 и Zr-20) при синтезе вначале образуется, как правило, фаза $\gamma-Al_2O_3$ (за счет более низкой поверхностной энергии (125 м²/г при комнатной температуре или 75 м²/г при температуре 527 °С), чем у термодинамически стабильной фазы $\alpha-Al_2O_3$ [22]).

Зависимость интенсивности основного пика фазы $t-ZrO_2$ хорошо описывается полиномом третьего порядка (рис. 5). С математической точки зрения, это свидетельствует о том, что всю область выбранных составов можно разделить на две части. Граничными будут составы Zr-30 и Zr-35, области, которых, по-видимому, отличаются механизмами кристаллизации, а точнее – образованием твердых растворов.

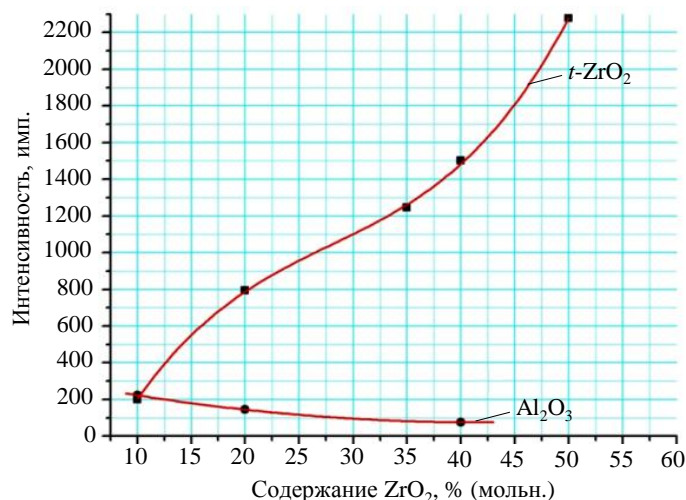


Рис. 5. Зависимость интенсивности дифракционных пиков основных фаз составов при температуре термообработки 1000 °С

На рис. 6 представлены зависимости интенсивности дифракционных пиков и межплоскостного расстояния $D(hkl)$ от температуры термообработки для составов Zr-30 и Zr-50. Результаты анализа для различных составов показывают наличие влияния содержания ZrO_2 на фазовый состав. Следует отметить, что, по-видимому, Al_2O_3 образует твердые растворы с ZrO_2 , этим и объясняется смещение основных пиков фазы $t-ZrO_2$ при отсутствии кристаллического Al_2O_3 и отсутствие аморфного гало на рентгенограммах.

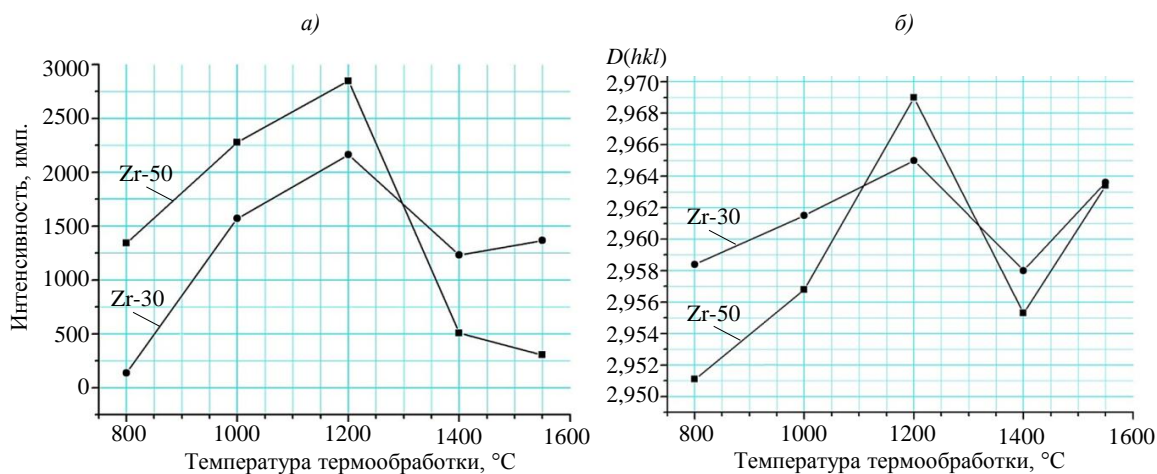


Рис. 6. Зависимости интенсивности дифракционных пиков (а) и межплоскостного расстояния $D(hkl)$ (б) от температуры термообработки для составов Zr-30 и Zr-50

Для более детального изучения механизма кристаллизации для эвтектического состава рассчитаны кристаллографические параметры кристаллической решетки основной фазы (тетрагональная сингония диоксида циркония) в зависимости от температуры. Рентгенограммы снимали с порошка эвтектического состава, термообработанного при температурах 1000, 1200, 1400 и 1550 °С. Для расчета невозможно использовать реперные линии из-за того, что они не подходили по соотношению параметров.

Цель РФА – идентификация кристаллических фаз. Кристаллическая решетка является совокупностью атомных плоскостей, расстояние между которыми соизмеримо с

длиной волны рентгеновского излучения. Каждая кристаллическая фаза обладает своей кристаллической решеткой и, следовательно, своим набором межплоскостных расстояний. Кристалл является для рентгеновских лучей дифракционной решеткой, отражение от которой возможно только при соблюдении уравнения Вульфа–Брэгга:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta,$$

где n – порядок дифракционного максимума; λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения; d – межплоскостное расстояние; θ – угол падения рентгеновских лучей.

Меняя угол θ , получаем информацию обо всех межплоскостных расстояниях – набор значений параметра d является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества.

Для тетрагональной сингонии справедливо следующее соотношение:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}},$$

где d – межплоскостное расстояние; a, c – кристаллографические параметры кристаллической решетки, hkl – индексы отражающих плоскостей, которые показывают, сколько раз плоскость данного типа пересекает оси кристалла в данной элементарной ячейке.

Таким образом, для эвтектического состава Zr-30 рассчитаны кристаллографические параметры кристаллической решетки ($a, c, c/a$) в зависимости от температуры термообработки (табл. 5).

Таблица 5

Расчетные значения кристаллографических параметров для эвтектического состава Zr-30

Температура термообработки, °С	c , нм	a , нм	c/a
1000	0,5206	0,3568	1,4591
1200	0,5214	0,3606	1,4459
1400	0,5198	0,3598	1,4447
1550	0,5209	0,3599	1,4473

По данным ASTM 81-1550 значения параметров для фазы $t\text{-ZrO}_2$: $c = 5,1758$, $a = 3,6067$, $c/a = 1,4351$. По-видимому, до выделения корунда в системе происходит образование твердых растворов на основе оксида циркония. Этим можно объяснить отклонение значений параметров a и c . Размер ионов Al^{3+} слишком мал для замены ионов Zr^{4+} , чтобы быть скоординированным с восьмью оксидными ионами в тетрагональном оксиде ZrO_2 или девятью оксидными ионами в моноклинном оксиде ZrO_2 . Кажется, что ион Al^{3+} не занимает место иона Zr^{4+} в тетрагональном диоксиде циркония, но есть значительные основания предполагать, что он сосуществует с плохо закристаллизованной фазой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхности (для составов с большим содержанием оксида алюминия это подтверждается и результатами РФА). Диоксид циркония имеет тетрагональную форму из-за размера кристаллита, являющегося меньшим, чем критический объем, который является необходимым, чтобы формировать моноклинную форму. Зерна диоксида циркония не могут стать достаточно большими, чтобы кристаллизоваться в моноклинную форму из-за равномерного распределения оксида алюминия [23, 24]. При достижении температур ~ 1300 °С начинает кристаллизоваться фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом решетка диоксида циркония уже достаточно деформирована (одно из условий образования фазы $m\text{-ZrO}_2$) и начинает образовываться моноклинная фаза.

Изучение дисперсности синтезированных порошков проводили с использованием двух методов: лазерной гранулометрии и флуоресцентной корреляционной спектроскопии. Результаты анализов показали, прежде всего, неоднозначность конечных данных, что, безусловно, объясняется большой агрегативной и седиментационной неустойчивостью порошков на воздухе и в большинстве используемых растворителей (вода, глицерин, этиленгликоль, этиловый спирт).

Результаты измерения размеров частиц методом флуоресцентной корреляционной спектроскопии для состава Zr-30 приведены на рис. 7. Средний размер частиц порошков состава Zr-30 после термообработки при температуре 1000 °С составил 178 нм, после термообработки при температуре 1200 °С: 374 нм.

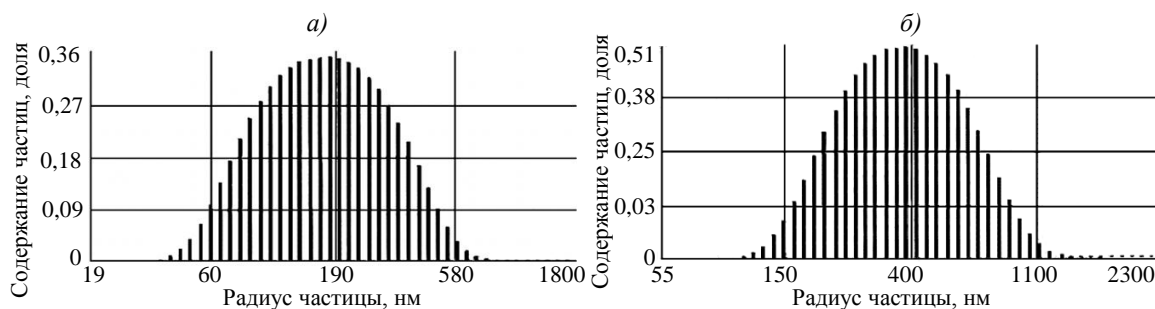


Рис. 7. Определение размеров частиц методом флуоресцентной корреляционной спектроскопии порошка состава Zr-30 после термообработки при температурах 1000 (а) и 1200 °С (б)

Данные измерения размера частиц методом лазерной гранулометрии на приборе Nanotrec приведены на рис. 8.

При сравнении результатов измерений, сделанных на лазерном анализаторе Nanotrec, видно, что порошки с меньшим содержанием циркония более склонны к агрегации и образованию каркасных структур, чем свидетельствует наличие большего числа пиков гауссовского распределения.

По результатам различных анализов прослеживаются две тенденции: с увеличением содержания ZrO_2 в системе и температуры термообработки порошков размер частиц увеличивается, что обусловлено, по-видимому, увеличением скорости роста и количества кристаллов в материале. Следует отметить сложности, связанные с высокой агрегацией частиц, что вызвано высокой поверхностной энергией частиц и стремлением системы к ее уменьшению.

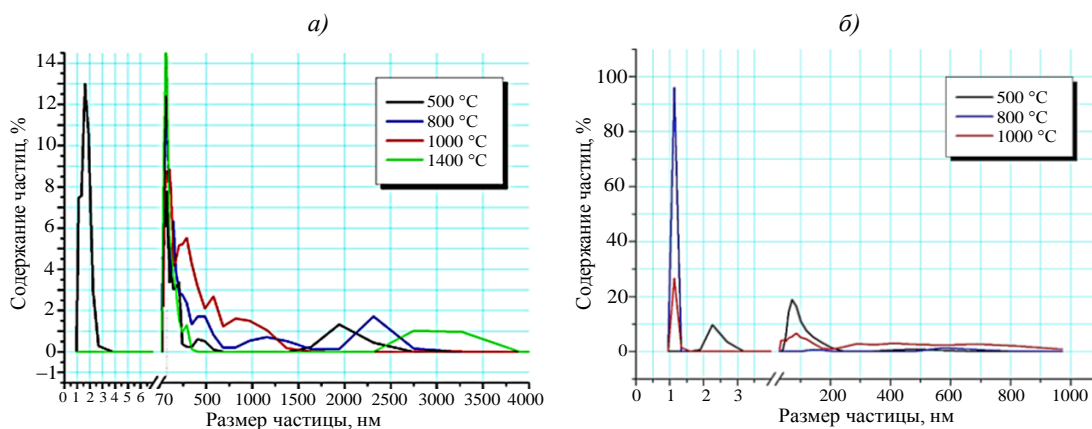


Рис. 8. Анализ дисперсности порошков состава Zr-30 (а) и Zr-50 (б) при разной температуре термообработки при помощи прибора Nanotrec

С помощью растрового электронного микроскопа получены снимки с увеличением $\times(120-10000)$ поверхности частиц, определена структура поверхности. На снимках хорошо видно, что частицы сильно агрегированы, имеют большое количество пор. При сравнительном анализе снимков порошков, термообработанных при разных температурах, видно, как структура постепенно упорядочивается и частицы значительно увеличиваются в размерах (рис. 9, 10).

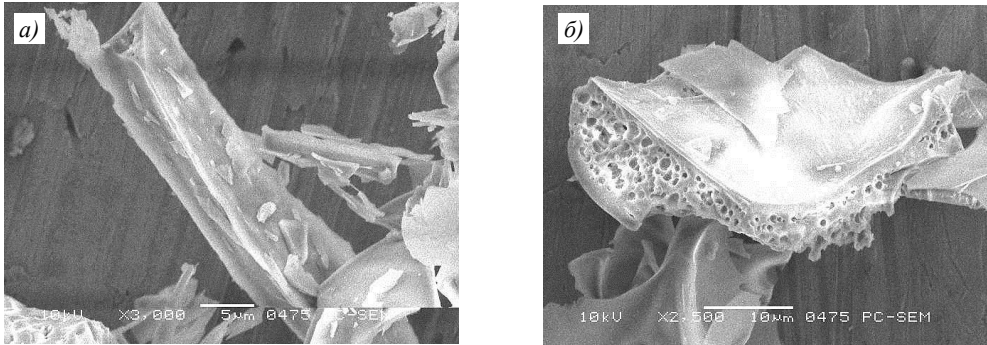


Рис. 9. Растровая электронная микроскопия порошков составов Zr-30 (а) и Zr-50 (б) после термообработки при температуре 500 °С

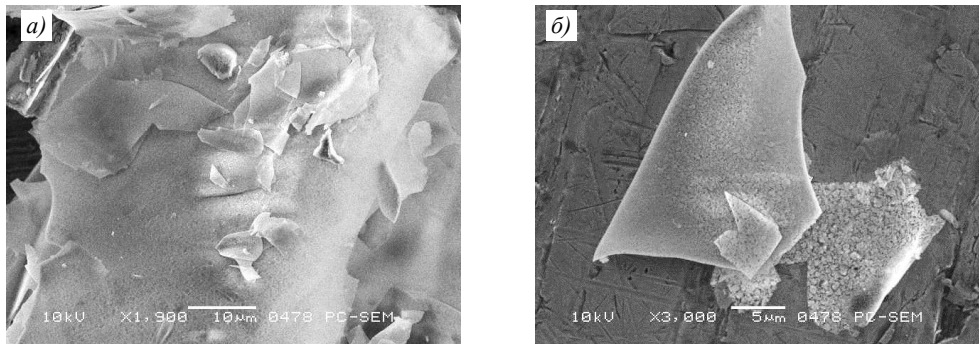


Рис. 10. Растровая электронная микроскопия порошка состава Zr-50 после термообработки при температуре 800 (а) и 1200 °С (б)

Эти снимки также подтверждают два немаловажных факта. Во-первых, порошки, полученные золь-гель методом, действительно склонны к образованию каркасных структур [25] и сильной агрегации частиц. Во-вторых, видна структура, напоминающая «усы» (короткие волокна), которая оказывает влияние при спекании композиционного материала на основе синтезированного порошка.

Из синтезированных порошков составов Zr-10, Zr-30 и Zr-50 спеканием в воздушной атмосфере при температуре 1550 °С получены образцы и исследованы их физико-химические свойства, такие как ТКЛР, плотность и пористость. Полученные свойства представлены в табл. 6.

Таблица 6

Свойства составов после спекания при температуре 1550 °С

Свойства	Значения свойств для порошков состава		
	Zr-10	Zr-30	Zr-50
Плотность, г/см ³	2,82	3,38	2,89
Открытая пористость, %	37,16	31,1	41,1
ТКЛР: $\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$	9,2	9,2	9,1
Прочность при трехточечном изгибе, МПа (средние значения)	40,6	47,6	18,9

Видно, что для составов с различной концентрацией диоксида циркония самую высокую плотность и низкую пористость имеют образцы эвтектического состава.

Для термообработанных при температурах 1400 и 1550 °С образцов эвтектического состава, содержащих 3 % (мольн.) иттрия, введенного через два различных прекурсора (оксид иттрия и нитрат иттрия), также определены физико-механические свойства (табл. 7).

Таблица 7

Свойства керамического композиционного материала состава Zr-30, стабилизированного Y_2O_3 , после обработки при различных температурах

Свойства	Значения свойств для состава Zr-30– Y_2O_3 , введенного в виде			
	оксида		нитрата	
	после термообработки при температуре, °С			
	1400	1550	1400	1550
Плотность, г/см ³	2,48	3,11	2,16	3,05
Открытая пористость, %	59,2	40,2	64,7	43,4
Прочность при трехточечном изгибе, МПа (средние значения)	31,9	38,7	41,3	65,2

В образцах ККМ с оксидом иттрия, введенным в виде нитрата иттрия, плотность меньше, а пористость больше, чем в образцах с оксидом иттрия, введенным в виде оксида иттрия. Но несмотря на это, за счет стабилизации моноклинной модификации диоксида циркония более высокую прочность при изгибе 65,2 МПа имеют образцы ККМ с оксидом иттрия, введенным в виде нитрата и термообработанные при температуре 1550 °С.

Проведен эксперимент по деформации образцов ККМ под собственной массой при температурах 1500 и 1600 °С. Все образцы ККМ выдерживают температуру 1600 °С на деформацию под собственной массой. Материалы с подобными характеристиками рекомендуется использовать в качестве высокотемпературной изоляции.

Проведено исследование излома спеченных образцов ККМ состава Zr-30 с помощью растровой электронной микроскопии (рис. 11).

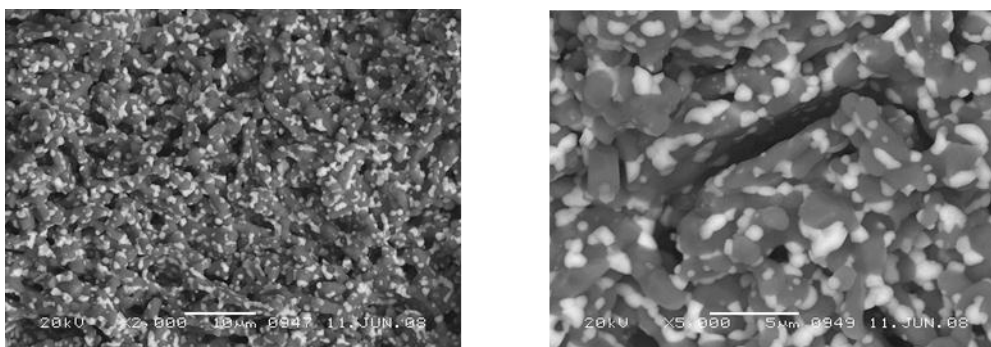


Рис. 11. Растровая электронная микроскопия образца состава Zr-30 после спекания при температуре 1550 °С

Видно равномерное распределение двух фаз. Съемка проводилась в обратнорассеянных электронах, чувствительных к номеру химического элемента, – более светлые области соответствует более тяжелым элементам. На рис. 12 приведен микрорентгено-спектральный анализ темных и светлых фаз. Видно, что светлая фаза обогащена оксидом циркония, а темная – оксидом алюминия.

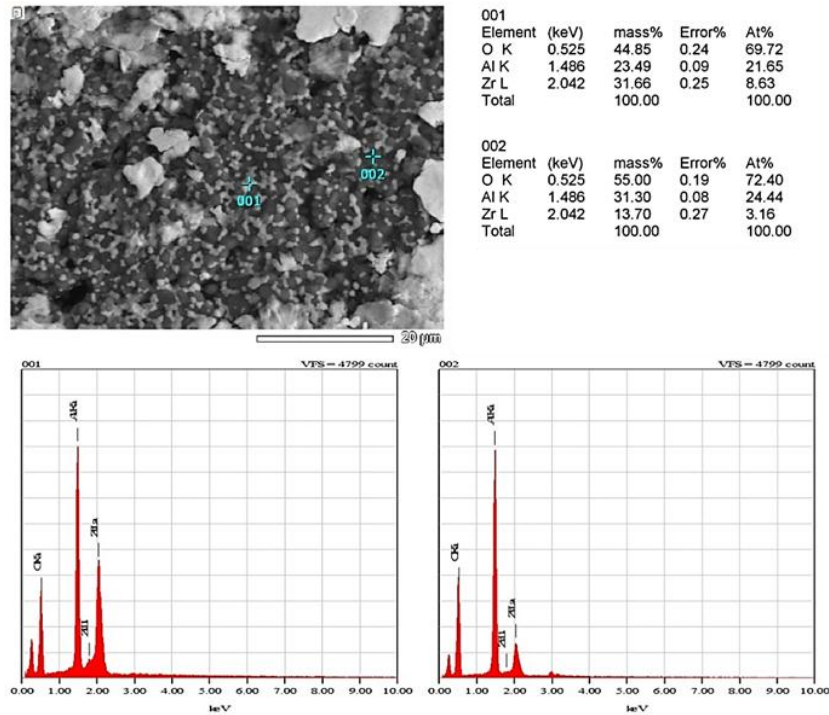


Рис. 12. Микрорентгеноспектральный анализ образца состава Zr-30 после спекания при температуре 1550 °С

Заключения

В данной работе золь-гель методом получены кристаллические материалы на основе оксидов алюминия и циркония. С помощью метода ДТА установлено, что температурный интервал кристаллизации составов системы $ZrO_2-Al_2O_3$ составляет 900–1100 °С.

Изучены процессы фазообразования составов системы $ZrO_2-Al_2O_3$. С увеличением концентрации диоксида циркония в системе уменьшается температура перехода из тетрагональной в моноклинную модификацию ZrO_2 . В интервале температур 800–1400 °С подтверждается наличие твердых растворов.

Для уменьшения агрегации частиц необходимо проводить ультразвуковую обработку растворов. При помощи лазерного анализатора для составов двойной системы установлено влияние состава на дисперсность частиц – с увеличением оксида циркония дисперсность частиц увеличивается.

Исследование свойств образцов ККМ, полученных из синтезированных порошков, показало, что материалы состава эвтектики имеют самую высокую плотность. Получены образцы ККМ с температурой деформации под собственной массой до 1600 °С и прочностью 65 МПа. Концентрация ZrO_2 незначительно влияет на значения ТКЛР для ККМ из синтезированных порошков: полученное значение $9,1 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ близко по величине к значению ТКЛР для оксида циркония.

Библиографический список

1. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. № 2 (14). С. 16–21.
2. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. информ. матер. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
4. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // Труды ВИАМ. 2018. № 12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.

5. Гращенко Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 264–271. DOI: 10.8577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
6. Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю. Особенности спекания высокопористых керамических материалов на основе оксида алюминия // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. № 4 (45). С. 40–46. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-40-46.
7. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Щеголева Н.Е. и др. Радиопрозрачная стеклокерамика на основе стронцийалюмосиликатного стекла // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2016. № 6. С. 31–38.
8. Лебедева Ю.Е., Попович Н.В., Орлова Л.А., Чайникова А.С., Гращенко Д.В. Исследование реологических свойств растворов при золь-гель синтезе материалов в системе $Y_2O_3-SiO_2$ // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S6. С. 67–72. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s6-67-72.
9. Чайникова А.С., Ковалева В.С., Забелин Д.А., Беляченков И.О. Процессы геле-, фазообразования и спекания при получении золь-гель методом алюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной тугоплавкими оксидами гафния и циркония // *Стекло и керамика*. 2019. № 6. С. 5–12.
10. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Production of 8 % Y_2O_3 – 92 % ZrO_2 (8YSZ) Thin Films by Sol-Gel Technology // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 60. No. 7. P. 795–803.
11. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. Preparation of Nanostructured Thin Films of Yttrium Iron Garnet ($Y_3Fe_5O_{12}$) by Sol-Gel Technology // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 61. No. 7. P. 805–810.
12. Simonenko N.P., Nikolaev V.A., Simonenko E.P. et al. Influence of the Composition of $[Ti(OC_4H_9)_{4-x}(O_2C_5H_7)_x]$ Complexes and Hydrolysis Conditions on the Synthesis of Titania by Sol-Gel Technology // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 61. No. 8. P. 929–939.
13. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al. How Xerogel Carbonization Conditions Affect the Reactivity of Highly Disperse SiO_2-C Composites in the Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline Silicon Carbide // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 61. No. 11. P. 1347–1360.
14. Simonenko E.P., Derbenev A.V., Simonenko N.P. et al. Gel Formation during Sol-Gel Synthesis of Silicon Dioxide // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. Vol. 60. No. 12. P. 1444–1451.
15. Simonenko N.P., Nikolaev V.A., Simonenko E.P. et al. Preparation of Nanostructured Titania Thin Films by Sol-Gel Technology // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2016. Vol. 61. No. 12. P. 1505–1511.
16. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенко Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н. Функционально градиентный композиционный материал $SiC/(ZrO_2-HfO_2-Y_2O_3)$, полученный с применением золь-гель метода // *Композиты и наноструктуры*. 2011. № 4. С. 52–64.
17. Макаров Н.А. Композиционный материал в системе оксид алюминия–диоксид циркония // *Стекло и керамика*. 2007. № 4. С. 12–15.
18. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
19. Гузев В.В., Хоробрая Е.Г. Термический способ получения микроволокон диоксида циркония // *Стекло и керамика*. 2002. № 10. С. 18–21.
20. Каракчиев Л.Г., Ляхов Н.З. Термообработка геля диоксида циркония // *Неорганические материалы*. 1998. Т. 34. № 5. С. 575–579.
21. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Токий В.В., Глазунова В.А. Получение нанопорошков диоксида циркония. От новации к инновации // *Наука и инновации*. 2005. Т. 1. № 3. С. 76–87.
22. McHale J.M., Auroux A., Perrotta A.J., Navrotsky A. Surface Energies and Thermodynamic Phase Stability in Nanocrystalline Aluminas // *Journal Science*. 1997. Vol. 277. No. 5327. P. 788–791.
23. Kikkawa S., Kijima A., Hirota K., Yamaguchi O. Soft solution preparation methods in a $ZrO_2-Al_2O_3$ binary system // *Journal of Solid State Ionics*. 2002. Vol. 151. P. 359–364.
24. Klimova T., Rojas M., Castillo P. et al. Characterization of $Al_2O_3-ZrO_2$ mixed oxide catalytic supports prepared by the sol-gel method // *Journal Microporous and Mesoporous Materials*. 1998. Vol. 20. Is. 4–6. P. 293–306.
25. Беляков А.В., Першиков С.А., Сухожак А.Н. Хемосорбция и каталитическое снижение температуры спекания керамики // *Стекло и керамика*. 1996. № 6. С. 16–18.