

На правах рукописи



**Клевцова Екатерина Владимировна**

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ  $ZrO_2-Y_2O_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ  
ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ  
ВОЗДЕЙСТВИЕМ, И КЕРАМИК НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 05.16.09 Материаловедение (машиностроение)

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук, профессор **Кульков Сергей Николаевич**

**Официальные оппоненты:**

**Клопотов Анатолий Анатольевич** – доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры прикладной механики и материаловедения механико-технологического факультета

**Карагедов Гарегин Раймондович** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, руководитель группы тонкой оксидной керамики лаборатории химического материаловедения

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Защита состоится «8» мая 2020г. в 14<sup>30</sup> на заседании диссертационного совета Д003.038.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН) по адресу: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, д. 2/4.  
e-mail: sbuyakova@ispms.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФПМ СО РАН, а также на официальном сайте ИФПМ СО РАН: <http://www.ispms.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
доктор технических наук, профессор

С.П. Буйкова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Порошки оксидов металлов находят всё большее применение в производстве различных типов керамик. Технологии получения нанопорошков должны позволять синтезировать высококачественные порошки с требуемыми морфологией и размерной однородностью при сохранении чистоты и гомогенности состава. Эти характеристики во многом определяют следующие стадии технологического процесса получения керамик, а в конечном итоге – их микроструктуру. Однородная форма частиц и узкое распределение их по размерам позволяют существенно уменьшить дефектность микроструктуры керамики благодаря улучшению текучести нанопорошка. Однако ни один из известных методов синтеза нанопорошков, в частности, оксидов металлов, не позволяет сочетать высокие показатели требуемого качества получаемого продукта и высокую производительность самого процесса получения. Таким образом, актуальным остается выбор метода получения высокодисперсных порошков оксидов металлов для последующего синтеза керамики на их основе.

Для получения нанокристаллических оксидных порошков в последнее время наиболее часто используют химические методы синтеза. Самым распространенным среди них является метод химического осаждения, заключающийся в совместном осаждении компонентов продукта из раствора солей или гидроксидов. Достоинством данного метода является его доступность (не требуется сложное дорогостоящее оборудование). Полученные этим методом порошки характеризуются широким распределением частиц по размерам от 100 нм и более. Размер будущих кристаллических частиц оксидов металлов закладывается посредством полимеризации в гелеобразном осадке гидроксида, а также в процессе сушки осадка и дегидроксилизации гидроксида металла, когда вследствие самопроизвольного уменьшения объема геля, сопровождающегося отделением жидкости, возникают наиболее «жесткие» агломераты, превращающиеся впоследствии в крупные кристаллические частицы. Поэтому предотвращение или хотя бы минимизация указанных явлений – это важнейшее звено в химической технологии получения наноразмерных порошков.

Одним из наиболее эффективных способов деагломерации частиц порошков, получаемых методом обратного осаждения, является ультразвуковая обработка (УЗО). Данных о влиянии УЗО на стадии введения раствора солей в раствор-осадитель к настоящему времени нет. Применение ультразвукового воздействия в процессе осаждения на стадии введения раствора солей в раствор-осадитель должно предотвратить локальное изменение рН раствора-осадителя, а, следовательно, увеличить однородность по элементному составу получаемых гидрооксидов металлов, увеличить количество зарождающихся частиц и повысить скорость их роста. Это, в свою очередь, должно положительно отразиться на морфологии, структуре и свойствах синтезированных порошков, и керамик на их основе.

Данный способ применим для осаждения порошков диоксида циркония ( $ZrO_2$ ), интерес к которым определяется уникальным сочетанием таких свойств как высокая прочность и вязкость разрушения, коррозионная и износостойкость, огнеупорность, биоинертность и т.д. Усовершенствования технологий синтеза оксидных нанопорошков на основе  $ZrO_2$  позволят значительно облег-

чить решение ряда технологических задач, связанных с получением износостойкого изделия для работы в условиях высоких температур и больших нагрузок. Однако, использование порошков на основе  $ZrO_2$  с различным содержанием оксида иттрия ( $Y_2O_3$ ) (до 10%), в качестве стабилизирующей добавки, ограничено из-за недостаточности экспериментальных данных по их физико-химическим и структурным свойствам. По имеющимся в литературе данным установлено, что структура, фазовый состав и свойства таких порошков зависят от технологических условий процесса их получения, вида и количества стабилизирующей добавки. До сих пор практически нет данных о детальных исследованиях этих зависимостей. Это связано с тем, что в настоящее время усилия исследователей направлены на изучение порошков и керамик на основе  $ZrO_2$  «сложного состава», когда в качестве добавок используется более одного оксидного компонента – стабилизатора. Поэтому для расширения областей практического применения порошка  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$ , всё ещё актуальными остаются исследования, направленные на выявление взаимосвязи «состав – структура – свойства», определение оптимальных технологических режимов синтеза и термообработки порошков для получения на их основе керамики для конкретного применения.

Использование синтезированных порошков на момент их непосредственного приготовления зачастую не представляется возможным из-за географического и других факторов. Так, например, синтез порошковых материалов может осуществляться в одном месте, непосредственное изготовление керамических материалов – в другом. На отгрузку и транспортировку может уходить большое количество времени. Подобные манипуляции сопряжены с нахождением порошков в определенных условиях. Не последнюю роль играет и экономический фактор, связанный с изменением цен на рынке порошковых материалов. Многие организации, занимающиеся изготовлением и изучением керамических материалов на основе оксидов металлов, закупают порошковый материал, так скажем, впрок и используют его по мере необходимости. В свою очередь, длительное хранение таких материалов может существенно изменять их структуру и свойства. Этот факт необходимо учитывать при последующем синтезе керамических изделий на их основе. На сегодняшний день существует множество литературных данных, связанных с изучением структуры и свойств керамических материалов на основе  $ZrO_2$ . Подробного изучения вопроса о влиянии длительного хранения при нормальных условиях (старение) порошков на структуру и свойства керамики, на сегодняшний день, практически не существует, однако является весьма необходимым и актуальным.

**Степень разработанности темы исследования.** Вопросам получения и исследования порошков на основе  $ZrO_2$  посвящено большое количество работ зарубежных и российских ученых – Константиновой Т.Е., Шабановой Г.Н., Young Hwangbo, Qiang Yan, Settu T., Shukla S., Васыльквива О.О., Дудника Е.В., Морозовой Л.В., Франка М.В., Мескина П.Е., Альмяшевой О.В. и др., в которых подробно исследованы структура и свойства оксидных циркониевых порошков, полученных различными химическими способами и их комбинациями.

Многие из работ посвящены проблеме агломерации частиц порошка  $ZrO_2$ , а точнее способам её предотвращения в процессе синтеза методом обратного осаждения с помощью ультразвука. К настоящему времени изучено влияние УЗО в процессе получения оксидных порошков на основе  $ZrO_2$  методом обратного осаждения на стадиях получения сформировавшегося гелеобразного осадка, сухого осадка  $(Zr, Y)OH$ , отожженных порошков. Анализ литературных данных показал, что использование УЗО на данных стадиях не позволяет достичь полного предотвращения агломерации частиц и добиться высокой гомогенности по гранулометрическому составу, поскольку образование агломератов происходит еще на стадии осаждения частиц.

**Цель диссертационной работы** – изучение структуры, свойств и фазового состава порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , полученных методом обратного осаждения с использованием УЗО на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель, и свойств спеченной керамики на их основе.

**Задачи исследования:**

1) определить параметры (концентрацию и химический состав исходных реагентов, продолжительность реакции, рН процесса осаждения, скорость введения раствора солей в раствор осадитель, частоту колебаний ультразвуковых волн, необходимость введения поверхностно-активных веществ и их количество) метода обратного химического осаждения с применением УЗО для получения нанокристаллических порошков частично стабилизированного  $ZrO_2$ , находящегося в высокотемпературной тетрагональной модификации;

2) изучить морфологию частиц, свойства и структурно-фазовое состояние порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , синтезированных разработанным методом, в зависимости от температуры отжига. Изучить фазовые переходы в системе  $ZrO_2-Y_2O_3$  и процесс роста зерен  $ZrO_2$  при отжигах в широком температурном интервале (473–1373 К);

3) изучить структурно-фазовые состояния порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , синтезированных разработанным методом, после старения;

4) получить керамические материалы  $ZrO_2-Y_2O_3$  из нанокристаллических порошков, синтезированных методом обратного химического осаждения с применением УЗО и без неё, до и после старения, прессованием и последующим спеканием при температурах от 1573 до 1923 К;

5) изучить структуру, фазовый состав и механические свойства керамических материалов, полученных из синтезированных порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

**Научная новизна.** Впервые получены порошки  $ZrO_2-Y_2O_3$  методом обратного химического осаждения с применением УЗО в процессе осаждения, на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель.

Выявлено, что увеличение температуры отжига ( $T_{отж.}$ ) порошков  $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$  приводит к уменьшению среднего размера их частиц, изначально представляющих собой пористые агломераты с большой удельной поверхностью, до монолитных полидоменных частиц, размеры которых соизмеримы с размерами кристаллитов. Рост зерна  $ZrO_2$  при отжиге таких порошков определяется преимущественно поверхностной диффузией.

Определено, что фазовый состав синтезированных порошков представлен тетрагональной модификацией  $ZrO_2$ , причем степень тетрагональности зависит от размера кристаллитов. При низких температурах отжига и размерах кристаллитов менее 10-12 нм происходит увеличение степени тетрагональности кристаллической решетки  $ZrO_2$ , связанное с неоднородным распределением иттрия в процессе синтеза, выравнивающееся при последующих отжигах порошков.

Получены экспериментальные данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамики на основе порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , синтезированных методом обратного химического осаждения, в соответствии с запатентованным способом синтеза. Выявлено, что керамика на основе порошка  $ZrO_2-Y_2O_3$ , синтезированного методом обратного осаждения с применением УЗО, является более устойчивой к термическим и механическим нагрузкам, чем керамики на основе порошков, синтезированных аналогичным методом, но без УЗО.

Получены экспериментальные данные о фазовом составе, размерах частиц синтезированных порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$  после длительного хранения ( $\tau=2*10^8$  с) при комнатной температуре, а также данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамики из состаренных порошков. Установлено, что в процессе длительного хранения гидроксида циркония отсутствует деградация структуры и свойств порошков, закладываемых при осаждении с использованием УЗО на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель. Керамика на основе состаренных порошков обладает высокими механическими свойствами.

**Теоретическая значимость работы.** Результаты диссертационной работы вносят существенный вклад в развитие материаловедения керамических композиционных систем, заключающийся в выявлении влияния УЗО, применяемой на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель при обратном осаждении, на структуру и свойства порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ . На основании этого могут быть определены оптимальные режимы спекания плотных керамических материалов из этих порошков.

**Практическая значимость.** Разработанный метод позволяет получать композиционные керамические порошки  $ZrO_2-Y_2O_3$  с новыми качественно измененными свойствами. Этот метод работает для любых порошковых систем такого композиционного типа.

На основе полученного комплекса экспериментальных данных о фазовом составе, размерах частиц порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , синтезированных разработанным методом, после длительного хранения установлена возможность их практического применения. Определены структура, свойства и механические характеристики керамик на основе порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , находящихся на длительном хранении.

На основе полученных в рамках диссертационной работы результатов могут быть сформулированы технологические условия получения нанокристаллических порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$  с требуемыми свойствами и характеристиками, а также подобраны режимы синтеза керамик на их основе, которые позволят получать керамические материалы под конкретные условия эксплуатации.



Полученные результаты могут быть использованы на предприятиях, выпускающих керамические изделия технического назначения, в НИОКР, направленных на разработку технологии получения керамических материалов, а также использованы в образовательном процессе высших образовательных учреждений в качестве научно-методических дополнений к лекциям и практическим занятиям по курсам «Материаловедение и технологии получения современных материалов», «Физическое материаловедение».

**Методология и методы исследования.** В качестве методологической основы использованы труды отечественных и зарубежных ученых, указанные в диссертации. Для изучения структуры и свойств исследуемых материалов использован комплекс методов исследования: рентгеноструктурный анализ (РСА), растровая электронная микроскопия (РЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), измерение удельной поверхности (метод ВЕТ), термогравиметрический анализ (ТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), механические испытания на сжатия, измерение твердости.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Совокупность экспериментальных данных о влиянии отжига в широком температурном интервале (473–1373 К) на морфологию, структуру и фазовый состав порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$  и структуру, механические свойства спечённых керамик на их основе.

2. Рост зерна при отжиге синтезированного порошка  $ZrO_2-Y_2O_3$  определяется преимущественно поверхностной диффузией, при этом энергия активации зависит от температуры, что является следствием принципиально разного структурного состояния порошка: при низких температурах (до 773 К) – рентгеноаморфное состояние, при высоких (773–1373 К) – кристаллическое.

3. Способ получения порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$  методом обратного химического осаждения с применением УЗО, подтвержденный Патентом РФ №2425803.

**Достоверность результатов** обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач и использованием апробированных методов и методик исследования, применением статистических методов обработки данных, непротиворечивостью полученных данных и результатов, приведенных в литературе.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях: VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2011 г.), Международной конференции по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (г. Томск, 2011 г.), VIII Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (г. Барнаул, 2011 г.), Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука технологии инновации» (г. Новосибирск, 2011 г.), VI Международной научно-технической конференции (г. Томск, 2011 г.), Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (г. Сыктывкар, 2011 г.),

Thirteenth Annual Conference «YUCOMAT 2011» (Montenegro, 2011), Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении» (г. Белгород, 2011 г), Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум», (г. Улан-Удэ, 2012 г.), III Всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» с элементами научной школы (г. Москва, 2012 г.), Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», (г. Томск, 2018 г.).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 9 работ, из них 2 статьи в журналах из перечня ВАК, 2 статьи в изданиях Web of Science, 5 публикаций в материалах научных конференций различного уровня, а также 1 патент РФ на изобретение.

**Личный вклад** автора состоит в получении порошкового материала разработанным методом; получении керамического материала прессованием и последующим высокотемпературным спеканием; проведении структурных, рентгенофазовых исследований; проведении механических испытаний; сопоставлении полученных результатов с литературными данными; в формулировании основных научных положений и выводов, а также в написании диссертационной работы и научных статей.

**Работа выполнена в рамках** следующих научных проектов и программ:

1. Проект в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

2. Государственный контракт 14.740.11.0049 от 06 сентября 2010 г. «Исследование механизмов формирования фундаментальных физико-механических свойств материалов со структурными превращениями и иерархической внутренней структурой, совершенствование системы подготовки высококвалифицированных специалистов в рамках НОЦ «нанокластер»», 2010–2012 гг.

3. Соглашение №14.584.21.0026 от 18.10.2017 г. о предоставлении субсидии (RFMEFI58417X0026).

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, списка сокращений и условных обозначений, четырех разделов, заключения, списка использованных источников, включающего 195 наименований, и одного приложения. Работа изложена на 171 страницах машинописного текста, имеет 58 рисунков и 10 таблиц.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обоснована актуальность темы исследований, степень ее разработанности, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, положения, выносимые на защиту; определяется научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования. Дается обзор проектов и программ, в рамках которых выполнена работа и ее апробация. Описаны личный вклад соискателя, структура и объем диссертации.

В **первом разделе** представлены результаты аналитических исследований литературных источников, касающихся методов получения ультрадисперсных



порошков оксидов металлов, особенностей влияния ультразвукового воздействия и процесса старения на морфологию, структуру, фазовый состав оксидных порошков, в частности  $ZrO_2-Y_2O_3$ , способов получения керамических материалов на основе  $ZrO_2$ , и особенностей их деформационного поведения.

**Второй раздел** посвящён постановке задачи исследования, обоснованию выбора материалов и методик исследований.

Материалами для исследований служили порошки  $ZrO_2-Y_2O_3$ . В качестве прекурсоров для синтеза системы  $ZrO_2-Y_2O_3$  были выбраны азотнокислый цирконил  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  и азотнокислый иттрий  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , в качестве осадителя использовался 12,5% водный раствор аммиака.

Обратное осаждение гидроксидов циркония проводили следующими образом: в емкость помещали 570 мл 12.5% масс раствора аммиака и осуществляли постепенное (по каплям) добавление раствора осаждаемых солей при постоянном перемешивании посредством магнитной мешалки (300об./мин). Время осаждения составляло в среднем 7 ч.

Модернизация метода заключалась в применении УЗО (частота колебаний  $22 \pm 1,65$  кГц) на стадии введения водного раствора солей металлов в раствор-осадитель с целью предотвращения локального изменения pH раствора-осадителя в объёме не более  $1 \text{ мм}^3$  и обеспечения полноты осаждения. Полученный гелеобразный осадок промывали и высушивали, после чего он был поделен на три части, одна из которых подвергалась механической обработке (МО) в барабанной мельнице в течение 25 ч, другая часть порошка ( $Zr, Y(OH)$ ) выдерживалась в течение длительного времени  $2 \cdot 10^8$  с (~7 лет) при температуре 291–298 К, давлении 748–760 мм рт.ст. и относительной влажности воздуха 45–75%, третья – не подвергалась дополнительным воздействиям. Каждая из трех частей порошка отжигалась при температурах 473–1373 К в течение 1 ч.

Для синтеза керамики, порошок  $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$  отжигали при  $T_{\text{отж.}}=773$  К, после чего прессовали и спекали при температурах  $T_{\text{спек.}}: 1573-1923$  К на воздухе, с изотермической выдержкой в течение 1 ч.

РСА осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с фильтрованным  $CuK\alpha$  излучением. Анализ морфологии исследуемых порошков и образцов осуществляли методом РЭМ на микроскопах Philips SEM 515, Tescan VEGA3 и на JEM JEOL-2100 в режиме ПЭМ. Определение величины удельной поверхности ( $S_{\text{уд.}}$ ) порошков проводили методом BET на приборе СОРБИ 4.1. ДСК и ТГ анализ проводились на дериватографе STA 409 PC/PG. Для анализа механических свойств керамических материалов в данной работе был выбран метод осевого сжатия. Механические испытания образцов керамики осуществляли по стандартной методике на испытательной машине Instron-1185, с постоянной скоростью нагружения 0,2 мм/с. Измерения твердости по Виккерсу проводили на твердомере ТПП-10, с нагрузкой на индентор 10 кг.

**В третьем разделе** представлены результаты исследований влияния УЗО, применяемой на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель при обратном осаждении, и влияния старения исходных порошков ( $Zr, Y(OH)$ ) на морфологию частиц, структурно-фазовое состояние и свойства порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

Анализ морфологии частиц порошка  $ZrO_2-Y_2O_3$ , показал, что исследуемые исходные порошки представляют собой плотные монолитные блоки нерегулярной формы, которые, в свою очередь, образуют многочисленные агломераты неправильной формы. МО порошков не изменяет форму частиц, однако их размер уменьшается с 21 мкм до 2.8 мкм. Частицы порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , синтезированных с применением УЗО, в исходном состоянии представляют собой плотные близкие к сферам отдельные частицы и агломераты той же формы, состоящие из них. МО приводит к скатыванию частиц в сферические рыхлые агломераты. При этом наблюдается их намагничивание, связанное, по-видимому, с ультразвуковой активацией образующихся частиц в процессе синтеза. Размер частиц при этом уменьшается с 11.4 мкм до 7 мкм. Отжиги в широком температурном интервале не приводят к значительному изменению формы частиц. Однако размер частиц с увеличением температуры отжига уменьшается: для порошков, синтезированных без применения УЗО с 21 до 4.3 мкм, для порошков, полученных с использованием УЗО с 11 до 7.2 мкм.

Частицы порошка, полученного без УЗО, после старения и отжига при  $T_{отж.}=1273$  К представляют собой рыхлые агломераты размером  $\sim 6.4$  мкм. Полученное значение в 1.5 раза больше значения размера частиц исходного порошка, отожженного при той же температуре, вследствие агломерации исходного порошка в более крупные частицы за счет адсорбции влаги на их поверхности, а затем частичного спекания их в процессе отжига.

Размер частиц порошка, синтезированного с УЗО после старения и отжига при  $T_{отж.}=1273$  К равен 0.4 мкм, что в 18 раз меньше значения размера частиц исходного порошка, отожженного при той же температуре и ниже значения размера частиц порошка, синтезированного без УЗО. Подобная разница в размерах частиц порошков может быть обусловлена тем, что частицы порошка в исходном состоянии имеют более развитую поверхность, чем частицы порошка, синтезированного без применения УЗО. После старения частицы порошка, полученного с применением УЗО адсорбируют на своей поверхности влагу, кислород, которые, проникая в поры и трещины агломерированных рыхлых частиц делят их на отдельные более мелкие. Соответственно в процессе отжигов их спекание между собой не происходит.

Средний размер частиц исходных и механически обработанных порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , а также порошков после старения представлен в таблице 1.

Таблица 1. Средний размер частиц порошка  $ZrO_2-3$  мол.%  $Y_2O_3$ , рассчитанный по данным РЭМ

	Средний размер частиц порошка, D, мкм					
	Обратное осаждение	Обратное осаждение, МО		Обратное осаждение с УЗО		Обратное осаждение с УЗО, МО
исходный	21	2.8		11.4		7
$T_{отж.}=573$ К	14	4		8		7
$T_{отж.}=1273$ К	4.3	2.5	6.4 (после старения)	7.2	0.4 (после старения)	3.4

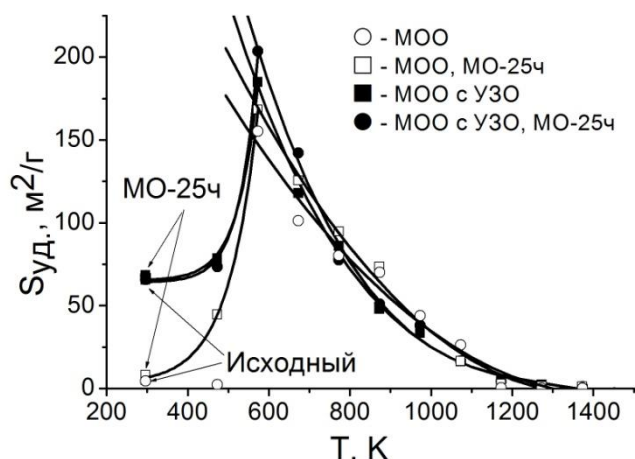


Рисунок 1 – Зависимость величины удельной поверхности порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$  от  $T_{отж.}$  (где МОО – метод обратного осаждения)

увеличение температуры. Увеличение  $S_{уд.}$  связано с удалением адсорбционной воды с поверхности частиц и структурно связанной ОН-группы до  $T_{отж.}=573$  К. Дальнейший рост  $T_{отж.}$  приводит к уменьшению  $S_{уд.}$ , что связано с активной рекристаллизацией и ростом кристаллитов. Установлено, что старение порошка, синтезированного с УЗО, приводит к уменьшению величины удельной поверхности в 3 раза.

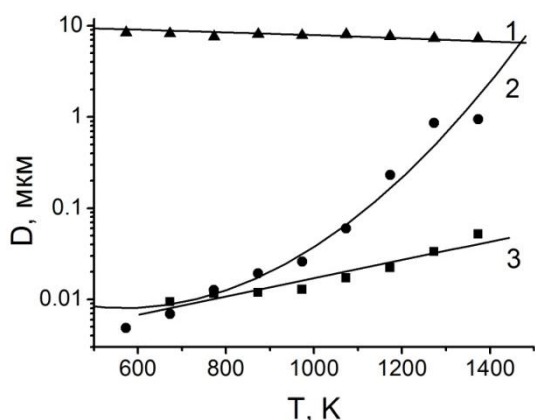


Рисунок 2 - Зависимости размеров частиц порошка от  $T_{отж.}$ : 1 – данные РЭМ, 2 – данные по методу ВЕТ, 3 – ОКР (РСА)

С ростом температуры отжига происходит их разделение на отдельные частицы.

Экстраполяция зависимостей 1 и 2 на область высоких температур, позволила определить температуру, при которой агломераты, имеющиеся в порошковой системе, самопроизвольно распадутся на отдельные монокристаллические частицы, средний размер которых для порошка, синтезируемого с УЗО равен 6.5 мкм, для порошка, синтезируемого без УЗО – 4.5 мкм. Так для порошков, синтезированных без применения УЗО эта температура составила ~1400 К, с УЗО ~1450 К. Разница температур в 50 град. свидетельствует о

Измерения величины удельной поверхности исходных порошков показали, что для порошков, синтезированных с УЗО, значение  $S_{уд.}$  выше, чем для порошка, синтезированного без её применения (рисунок 1). Это означает, что порошок, синтезированный с УЗО, имеет частицы с более развитой поверхностью и меньшим размером. Последующий отжиг в интервале температур 296–573 К приводит к увеличению величины удельной поверхности, которая уменьшается при дальнейшем увеличении температуры.

Анализ зависимостей размеров частиц порошка  $ZrO_2-Y_2O_3$  от температуры отжига (рисунок 2), показал, что для синтезированных порошков характерно уменьшение среднего размера агломератов. Расчет среднего размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния (ОКР)) в исследуемых порошках, произведенный по уширению рентгеновских рефлексов на их полувысоте, показал, что их размер с ростом  $T_{отж.}$  увеличивается экспоненциально. Размер частиц, вычисленный по величине  $S_{уд.}$ , также растет. Такое соотношение свидетельствует о том, что измеренные методом РЭМ агломераты, в порошках являются поликристаллическими.

том, что частицы порошка, синтезированные с УЗО связаны в более прочные агломераты и для их самопроизвольного разрушения требуется более высокая температура.

Установлено, что размеры кристаллитов, определенные по ПЭМ соответствуют размерам ОКР, рассчитанным рентгенографически.

Согласно данным РСА фазовый состав порошков, содержащих до 3 мол.%  $Y_2O_3$  представлен преимущественно низкотемпературной моноклинной фазой ( $M-ZrO_2$ ), увеличение количества стабилизирующей добавки до 3 мол.% и более приводит к формированию тетрагональной решетки ( $T-ZrO_2$ ) диоксида циркония.

Фазовый состав порошков  $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$ , во всем температурном интервале отжига, представлен  $T-ZrO_2$ . Обнаружено, что ширина рентгеновских линий, особенно при низких температурах отжига, велика. Подобное размытие пиков, скорее всего, связано с наличием в исследуемом порошке двух фракций: крупнокристаллической и высокодисперсной.

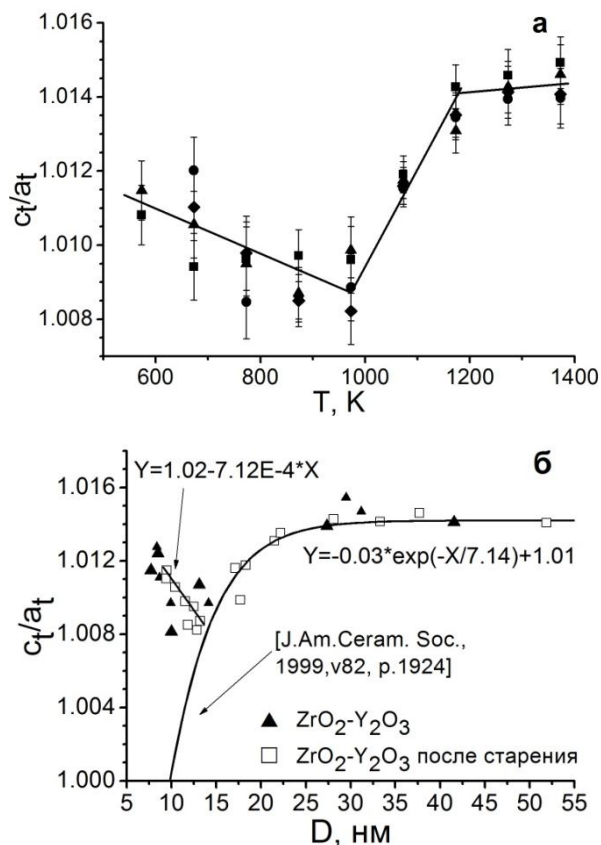


Рисунок 3 – Зависимости степени тетрагональности  $ZrO_2$ : а – от  $T_{отж.}$ , б – от размеров кристаллитов порошков  $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$

На рисунке 3 приведены зависимости степени тетрагональности от температуры отжига и от размера кристаллитов порошков. В целом, изменения степени тетрагональности  $ZrO_2$  от размера кристаллитов  $ZrO_2-Y_2O_3$  согласуются с литературными данными, в соответствии с которыми при уменьшении размеров кристаллитов менее 10-12 нм тетрагональная фаза должна переходить в кубическую фазу. Для порошков, полученных и исследованных в рамках данной работы, установлено, что при уменьшении размеров кристаллитов менее 12 нм наблюдается рост степени тетрагональности. Из рисунка 3а видно, что до  $T_{отж.}=973 \text{ K}$  происходит уменьшение тетрагональности  $ZrO_2$ , однако размер кристаллитов при этом растет (рисунок 3б). Это может быть обусловлено тем, что после синтеза порошков иттрий находится в сегрегированном состоянии вследствие разной скорости осаждения из раствора. Низкотемпературные отжиги приводят к его перераспределению в кристаллиты, что, в свою

очередь, приводит к увеличению кислородных вакансий в решетке и, как следствие, уменьшению степени тетрагональности. Дальнейшее повышение температуры способствует росту зерна, наблюдаемому по ПЭМ и рентгенографиче-

ски, совершенствованию тетрагональной структуры и, соответственно, росту ее тетрагональности.

Фазовый состав порошков  $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$  после старения, отожженных до  $T_{\text{отж.}}=1023 \text{ К}$ , представлен  $T-ZrO_2$ . При  $T_{\text{отж.}}=1023 \text{ К}$  и выше наблюдается появление высокотемпературной кубической фазы ( $C-ZrO_2$ ) (от 5% до 20%). Такое изменение фазового состава может быть обусловлено дополнительной стабилизацией  $ZrO_2-Y_2O_3$  за счет размерного фактора и изменением морфологии частиц в процессе долгого хранения.

УЗО, используемая в процессе осаждения порошков и их длительное хранение приводят к уменьшению размеров кристаллитов, рассчитанных рентгенографически. В процессе хранения частицы исходного порошка распадаются на более мелкие, формируя, тем самым, большее количество центров кристаллизации и образуя в процессе отжига кристаллиты меньшего размера.

По полученным зависимостям изменения размеров ОКР при увеличении температуры оценена энергия активации роста зерна  $ZrO_2$  (рисунок 4), которая составила для порошков, синтезированных без применения УЗО 45 кДж/моль, с УЗО – 55 кДж/моль. Эти энергии на порядок меньше энергии активации, например, для системы  $ZrO_2-CaO$ , для которой энергия активации самодиффузии Zr и Ca равна 390 и 420 кДж/моль соответственно. Это свидетельствует о том, что процесс роста зерна в исследуемой системе определяется поверхностной диффузией.

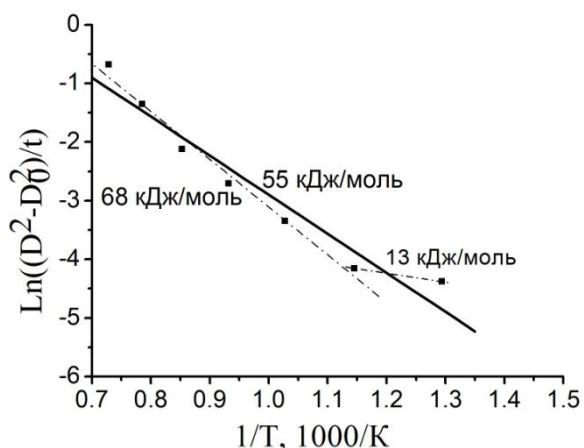


Рисунок 4 - Зависимость изменения размеров ОКР порошка от  $T_{\text{отж.}}$

поверхностная диффузия, а при увеличении температуры рост зерна начинает определяться объемной диффузией.

**В четвертом разделе** приведены результаты исследований структуры, фазового состава и свойств керамик, полученных из синтезированных порошков  $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$ .

Установлено, что спекание керамики  $ZrO_2-3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$  при  $T_{\text{спек.}}=1923 \text{ К}$  позволяет получить материал с плотностью  $4.8 \text{ г/см}^3$ . УЗО, применяемая при синтезе порошков, приводит к увеличению плотности образцов до  $5.0 \text{ г/см}^3$ , а

Из рисунка 4 можно заметить, что начальный и конечный участок зависимости имеют разные углы наклона. Это определяет тот факт, что энергия активации зависит от температуры. Её оценка показала, что при низких температурах она равна 40 и 13 кДж/моль, а при высоких – 70 и 68 кДж/моль, соответственно для порошков, синтезированных без применения УЗО и с её использованием. Возможно, это связано с тем, что при низких и высоких температурах реализуются разные механизмы диффузии: при низких температурах –



старение порошка способствует формированию еще более плотного керамического материала с плотностью  $5.7 \text{ г/см}^3$ .

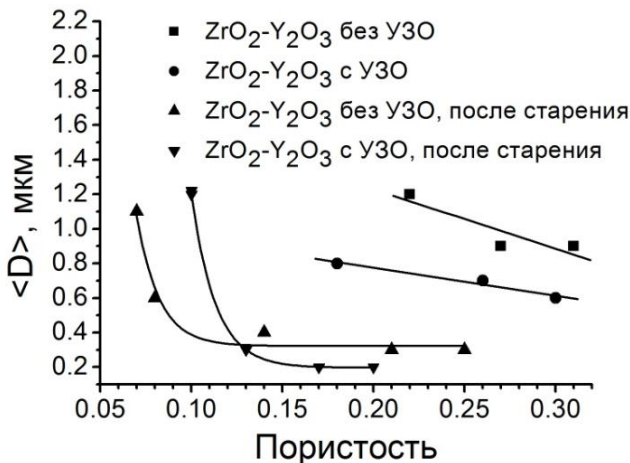


Рисунок 5 - Зависимости среднего размера зерна от пористости в керамиках  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Для керамик из порошка, синтезированного без УЗО, значения среднего размера зерна в сравниваемом диапазоне температур выше, чем для керамики из порошка, полученного с УЗО. Это связано с тем, что, несмотря на больший средний размер агломератов и более прочную связь частиц в них, размер этих частиц меньше по сравнению с размером частиц порошка, синтезированного без УЗО. Уменьшение пористости и сдвиг ее величин в сторону меньших значений связан с уменьшением размеров частиц исходных порошков в процессе хранения, что, обуславливает формирование более плотного керамического материала после спекания.

Рентгенофазовые исследования образцов керамики показали, что их фазовый состав представлен двумя модификациями  $\text{ZrO}_2$ : преимущественно (80-90%)  $T\text{-ZrO}_2$  и моноклинной ( $M\text{-ZrO}_2$ ) (рисунок 6а). Известно, что для  $\text{ZrO}_2\text{-3 мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , интервал температур спекания  $1673\text{--}1873 \text{ К}$  является интервалом температур существования  $T\text{-ZrO}_2$ . Таким образом, присутствие  $M$ -фазы в полученном керамическом материале является превышением критического размера зерна  $T\text{-ZrO}_2$ .

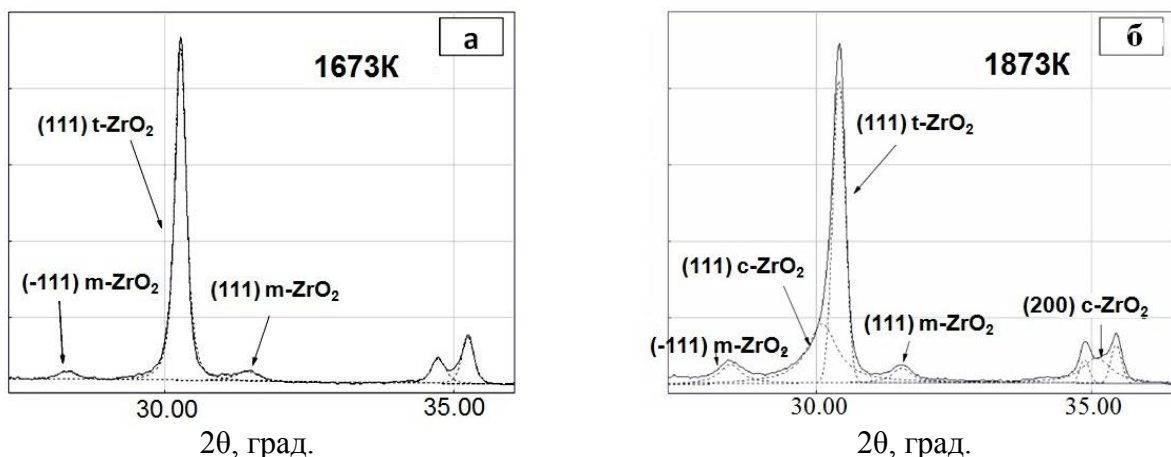


Рисунок 6 - Фрагменты рентгенограмм образцов керамики  $\text{ZrO}_2\text{-3 мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , синтезированных из: а – исходного порошка, б – состаренного порошка

В процессе разрушения керамики наблюдается приращение  $M$ -фазы на поверхности излома по сравнению с ее содержанием на полированной поверхности, что является следствием прошедшего в процессе деформирования тетрагонально-моноклинного превращения. Однако, для керамики, полученной из по-

Показано, что средний размер зёрен керамик, с ростом пористости и уменьшением температуры спекания незначительно уменьшается (рисунок 5). Для керамик из порошка, синтезированного без УЗО, значения среднего размера зерна в сравниваемом диапазоне температур выше, чем для керамики из порошка, полученного с УЗО. Это связано с тем, что, несмотря на больший средний размер агломератов и более прочную связь частиц в них, размер этих частиц меньше по сравнению с размером



рошка, синтезированного с УЗО, такого приращения практически не наблюдается. Это свидетельствует о стабильности данной керамики к температурным и механическим нагрузкам.

Для керамик из состаренных порошков фазовый состав представлен тремя фазами:  $T\text{-ZrO}_2$ ,  $M\text{-ZrO}_2$  и  $C\text{-ZrO}_2$  (рисунок 6б). В керамике, из состаренного порошка присутствие  $C$ -фазы может быть связано с сегрегацией иттрия на границах синтезированных частиц вследствие неравномерной скорости осаждения их из раствора солей металлов. Высокотемпературное спекание керамики из порошков  $T\text{-ZrO}_2$ , имеющих на своих границах сегрегированный итрий, приводит к формированию зерен  $C$ -фазы. Также установлено, что фазовый состав порошка после старения и отжигов выше  $T_{\text{отж.}}=1073\text{ К}$  имеет от 5 до 20%  $C$ -фазы, которая образуется из-за уменьшения размера кристаллитов ниже критического  $\sim 10\text{ нм}$ , что возможно является еще одной причиной стабилизации  $\text{ZrO}_2\text{-}3\text{ мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  и роста объемной доли кубической фазы. Появление  $M$ -фазы обусловлено реализацией механизма трансформационного упрочнения. Таким образом, структура керамики становится композитной.

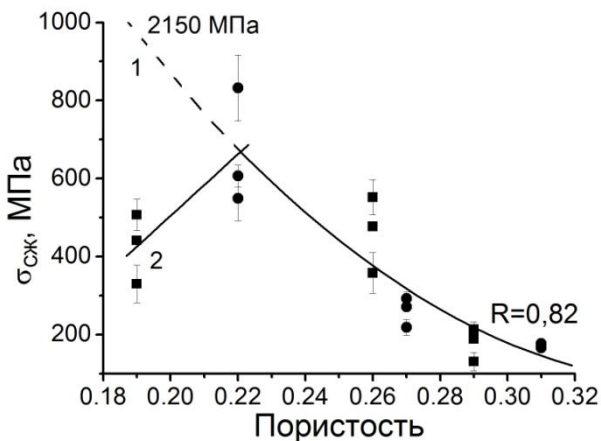


Рисунок 7 – Зависимости предела прочности на сжатие от пористости керамик из порошков, синтезированных: 1 – без УЗО, 2 – с УЗО

В процессе механических испытаний керамических образцов были определены значения предела прочности на сжатие ( $\sigma_{\text{сж}}$ ), эффективного модуля упругости ( $E_{\text{эф.}}$ ) и твердости (HV). Для керамики из порошка, полученного без УЗО, максимальное значение  $\sigma_{\text{сж}}$  составило  $\sim 660\text{ МПа}$  (при  $T_{\text{спек.}}=1873\text{ К}$  и пористости 22%), для керамик из порошка, синтезированного с УЗО –  $460\text{ МПа}$  (при  $T_{\text{спек.}}=1773\text{ К}$  и пористости 26%) (рисунок 7). Полученные значения  $\sigma_{\text{сж}}$  в 2–4 раза ниже значений  $\sigma_{\text{сж}}$  беспористой керамики  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

Построенные для данных керамик зависимости предела прочности от пористости имеют экспоненциальный вид, а при экстраполяции их на беспористое состояние значение прочности составляет  $2150\text{ МПа}$ . При пористости меньше  $22\pm 2\%$  предел прочности для керамики из порошков, полученных с применением УЗО, убывает. Это связано с тем, что структура данной керамики, при  $T_{\text{спек.}}=1873\text{ К}$  содержит меньшее количество превращаемой  $T$ -фазы и является более стабильной к фазовому  $T\text{-}M$  переходу, в результате чего не происходит её упрочнение.

При экстраполяции зависимостей, описывающих механическое поведение керамик из состаренных порошков, на беспористое состояние были получены следующие значения:  $\sigma_{\text{сж}}=2.9\text{ ГПа}$ ,  $E_{\text{эф.}}=115\text{ ГПа}$ , а  $\text{HV}=21\text{ ГПа}$ . Полученные значения  $\sigma_{\text{сж}}$  и  $E_{\text{эф.}}$  согласуются с известными из литературы данными для образцов компактной керамики. Значение твердости несколько превосходит зна-

чения HV, известные из литературы. Такую твердость керамике может обеспечить композитная структура, механизм образования которой описан выше.

В приложении приведены сведения о применении керамических материалов на основе  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

## ВЫВОДЫ

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Показано, что методом обратного осаждения получены порошки  $ZrO_2-3$  мол.%  $Y_2O_3$  находящиеся полностью в *T*-фазе. Фазовый состав порошка, содержащего до 3 мол.%  $Y_2O_3$  представлен преимущественно *M*-фазой, увеличение количества стабилизирующей добавки более 3 мол.% приводит к формированию тетрагональной решетки, что соответствует литературным данным. Показано, что частицы исходного порошка представляют собой крупные поликристаллические агломераты размером ~21 мкм, которые состоят из кристаллитов с характерным размером порядка 10–12 нм. При этом  $S_{уд.}$  порошка с ростом содержания  $Y_2O_3$  до 10 мол.% уменьшается более чем в 10 раз, с 54 до 4 м<sup>2</sup>/г. МО исходного порошка, синтезированного обратным осаждением, приводит лишь к существенному изменению размеров частиц, а именно – уменьшению до 2,8 мкм, при этом размер кристаллитов и величина  $S_{уд.}$  остаются неизменными.

2. Показано, что использование УЗО при осаждении приводит к уменьшению агломератов до размера ~11.4 мкм, при этом размер кристаллитов не изменяется,  $S_{уд.}$  увеличивается до значения порядка 70 м<sup>2</sup>/г. В свою очередь МО порошка позволяет только незначительно уменьшить размер агломератов до ~7 мкм. Таким образом, использование УЗО позволяет синтезировать порошок более однородный по гранулометрическому составу, чем порошок, синтезированный без её использования.

3. Установлено, что отжиг исходного порошка приводит к уменьшению средних размеров агломератов, в то время как размер кристаллитов (ОКР) и размер частиц, рассчитанный по величине удельной поверхности, экспоненциально увеличиваются. Для порошков  $ZrO_2-3$  мол.%  $Y_2O_3$  определена температура, равная 1400 К, при которой происходит уменьшение размеров агломератов на порядок с 21 мкм до 4.5 мкм. Для порошка, полученного с УЗО при осаждении, эта температура на 50 К выше, при этом размер агломератов изменяется с 11.4 мкм до 6.5 мкм. Таким образом, УЗО способствует образованию более прочных агломератов. Выше этих температур происходит изменение внутренней структуры частиц, обусловленное ростом размеров кристаллитов.

4. Определено влияние  $T_{отж.}$  и изменения размеров кристаллитов на степень тетрагональности  $ZrO_2$ . Показано, что при размерах кристаллитов более 10-12 нм и отжигах выше температуры  $T_{отж.}=973$  К степень тетрагональности решетки  $ZrO_2$  увеличивается, что согласуется с литературными данными. При размерах кристаллитов менее 12 нм наблюдается сохранение тетрагональной структуры, обусловленное, по-видимому, вторичным перераспределением иттрия в объем кристаллитов в процессе отжигов.

5. Показано, что длительное хранение синтезированных порошков в нормальных условиях приводит к изменению строения порошков. Так для порошка, синтезированного без УЗО, размер частиц увеличивается более чем в 2 раза с 2,8 мкм до 6,4 мкм, при этом величина  $S_{уд.}$  увеличивается в 2 раза. В свою очередь, для порошка, синтезированного с УЗО при осаждении, старение приводит к существенному уменьшению среднего размера частиц с 7,2 мкм до 0,4 мкм и снижению величины  $S_{уд.}$  практически в 3 раза. При этом для обоих порошков размер кристаллитов, рассчитанный рентгенографически, уменьшается с 12 нм до 9 нм.

6. Установлено, что фазовый состав состаренного порошка после отжига в интервале температур 473–1023 К представлен  $T$ -модификацией. Повышение  $T_{отж.}$  приводит к появлению высокотемпературной  $C$ -фазы, связанному с дополнительной стабилизацией структуры порошка за счет размерного фактора.

7. На основании данных, полученных методом РСА, определены размеры кристаллитов (ОКР) синтезированных порошков, отожженных в широком температурном интервале. Изменение размеров кристаллитов при увеличении температуры позволило оценить энергию активации роста зерна  $ZrO_2$ , которая составила 45-55 кДж/моль, что соответствует поверхностной диффузии.

8. Показано, что спекание керамики  $ZrO_2$ –3 мол.%  $Y_2O_3$  позволяет получить материал с плотностью 4.2–4.80 г/см<sup>3</sup> и размером зерна  $T$ -фазы ~1 мкм, при этом  $\sigma_{сж}$  равен ~660 МПа. Применение УЗО при осаждении порошка приводит к получению более плотной керамики – 4.3–5.0 г/см<sup>3</sup> и уменьшению размера зерна до ~0,7 мкм, однако  $\sigma_{сж}$  снижается до ~460 МПа. Такая связь структуры и свойств для синтезированных керамик обусловлена работой механизма трансформационного упрочнения, при этом чем меньше размер зерна  $T$ -фазы спеченной керамики, тем вклад этого упрочнения меньше и прочность в 1.5 раза ниже при практически одинаковой пористости.

9. Показано, что порошок  $ZrO_2$ –3 мол.%  $Y_2O_3$  после старения пригоден для получения керамик. При этом установлено, что прочностные свойства таких керамик выше, чем для керамик из исходного порошка. Так спекание порошков после старения позволило получить более плотную керамику с плотностью 4.6–5.7 г/см<sup>3</sup>, обусловленную существенным уменьшением размеров частиц исходного порошка во время хранения. Фазовый состав такой керамики представлен тремя фазами: моноклинной, тетрагональной и кубической. Формирование  $C$ -фазы обусловлено изменением структурно-фазового состояния исходного порошка после старения, а моноклинной – реализацией механизма трансформационного упрочнения, что подтверждается повышением значения  $\sigma_{сж}$  в 2 раза по сравнению с  $\sigma_{сж}$  керамики из исходного порошка.

#### **Публикации по теме диссертации:**

##### ***В рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК***

1. Кульков С.Н. Структура и свойства нанокристаллических порошков  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  / С.Н. Кульков, **Е.В. Клевцова** // Изв. вузов. Физика. – 2011. – №11/3. - С. 257-261.

2. Кульков С.Н. Структура и свойства  $ZrO_2-Y_2O_3$  и их изменение после низкотемпературных отжигов / С.Н. Кульков, **Е.В. Клевцова** // Перспективные материалы. – 2012. – №2. – С.51-54.

***В зарубежных журналах, цитируемых Scopus и Web of Science***

1. Kulkov, S.N. Zirconia – based nanopowders synthesized by the chemical precipitation method / S.N. Kulkov, **E.V. Klevtsova**, E.S. Dedova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, Bristol. – 2013.

2. **Klevtsova, E.V.** Properties of the zirconia nanopowders synthesized by the chemical precipitation method after long-time keeping / Ekaterina V. Klevtsova, Sergey N. Kulkov // AIP Conference Proceedings 2051, 020124-1 – 020124-4, (2018).

***В сборниках материалов конференций***

1. **Клевцова, Е.В.** Структура и свойства порошков  $ZrO_2(Y)$ , синтезированных методом обратного осаждения с применением ультразвукового диспергирования / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // Труды VI Международной научно-технической конференции. – Томск. – 2011. – С. 511–515.

2. **Клевцова, Е.В.** Структура и свойства порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ , синтезированных методом обратного осаждения / Е.В. Клевцова // Сборник материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – М.: ИМЕТ РАН, 2011. – С. 376–378.

3. **Клевцова, Е.В.** Свойства порошков  $ZrO_2(Y)$ , синтезированных методом обратного осаждения / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // Сборник трудов VIII Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение». – Барнаул, 2011. – С. 197–201.

4. **Клевцова, Е.В.** Особенности получения порошков диоксида циркония / Е.В. Клевцова // Материалы всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука технологии инновации». – Новосибирск. – 2011. – С. 64–68.

5. **Клевцова, Е.В.** Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрические исследования наносистемы  $ZrO_2-Y_2O_3$  / Е.В. Клевцова, С.Н. Кульков // Сборник материалов III Всероссийской молодежной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» с элементами научной школы. – М., 2012. – С. 311–313.

***Патент***

1. Патент РФ на изобретение № 2425803 от 10.08.2011г. Способ получения нанокристаллических порошков оксидов металлов / **Клевцова Е.В.**, Буякова С.П., Кульков С.Н. и др. – 5 с.