

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ АЭРОГЕЛЯ AlOOH НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

В.И. Воскресенская, П.А. Юдинцев

ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



В работе рассмотрены результаты изучения возможностей изготовления усовершенствованной керамики на основе порошков $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ с добавкой наноструктурного аэрогеля AlOOH в количестве 4,4 мас.% для применения в качестве твердого электролита сенсоров кислорода, кислородных мембран и топливных элементов. Добавка 4,4 мас.% аэрогеля AlOOH в 1,5 раза увеличивает механическую прочность керамических изделий $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальное сочетание высоких механических свойств, устойчивости к воздействию агрессивных сред, электрических свойств обеспечит широкое применение керамики на основе диоксида циркония во всех отраслях промышленности в ближайшем будущем. Длительность использования этих материалов в качестве конструкционной и функциональной керамики зависит от стабильности физико-механических свойств в процессе эксплуатации, что в первую очередь определяется микроструктурой и фазовым составом этой керамики.

Наиболее высокими эксплуатационными свойствами обладают высокотемпературные модификации ZrO_2 (кубическая и тетрагональная) для стабилизации которых, как правило, вводят добавки ионов Ca, Sc, Y, La, Nd [1]. Диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, наилучшим образом подходит в качестве твердого электролита для сенсоров кислорода, кислородных мембран, топливных элементов. Он обладает достаточно высокой кислородоионной проводимостью в температурном диапазоне (350–650°C).

Однако изделия из керамики $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ являются менее прочными, чем изделия, например, из Al_2O_3 или MgAl_2O_4 . Повышение прочности за счет регулирования микроструктуры материалов – одна из наиболее существенных задач улучшения свойств керамики. В технологии получения материала на основе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ очень эффективным средством регулирования микроструктуры является введение оксида алюминия Al_2O_3 [2].

Целью данной работы являлось исследование по повышению прочности керамики на основе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ за счет добавки наноструктурного аэрогеля AlOOH .

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЯ AlOOH

Проведены рентгеноструктурные исследования и высокотемпературный дифференциальный термический анализ (ВДТА) аэрогеля AlOOH . Исследуемый интер-

вал температур – от 100 до 1700°C. На полученных термограммах выявлены два фазовых превращения с эндотермическим эффектом от 320 до 570°C и от 1230 до 1620°C и одно фазовое превращение с экзотермическим эффектом от 680 до 810°C (с максимумом при 780°C). При охлаждении фазовые превращения отсутствовали. У образцов аэрогеля, прокаленных при 350°C на воздухе, фазовых превращений в интервале температур от 320 до 570°C не обнаружено.

Согласно результатам рентгеноструктурных исследований аэрогель AlOON остается ретгеноаморфным веществом вплоть до 1000°C. При более высоких температурах начинается образование кристаллических фаз γ -Al₂O₃ и α -Al₂O₃ [3].

Морфологическая структура образцов аэрогеля AlOON изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Установлено, что представленные на СЭМ-исследование образцы имеют типичное для аэрогеля AlOON слоисто-волокнистое строение и состоят из нескольких наложенных друг на друга слоев одинаково ориентированных волокон (рис. 1). Все волокна вытянуты в направлении, нормальном к плоскости залегания слоя. Внутри слоя волокна объединяются в пучки, ветвятся. Диаметр волокон находится в пределах от 20 до 50 нм (рис. 1) [3, 4].

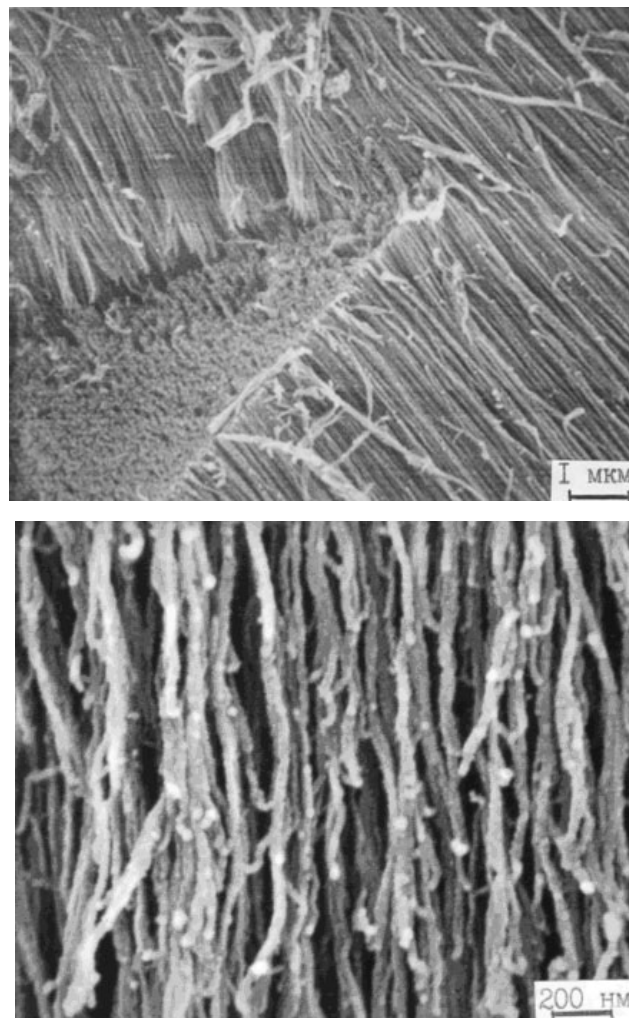


Рис. 1. Фотоснимки морфологической структуры аэрогеля AlOON

Удельная поверхность аэрогеля AlOOH , используемого в настоящей работе, была определена методом БЭТ (Брунауэра, Эммета и Теллера) и составляла $212 \text{ м}^2/\text{г}$.

Метод $S_{\text{БЭТ}}$ – метод низкотемпературной адсорбции газа (жидким азотом) твердой фазы.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКА $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

Как известно, оксид циркония ZrO_2 вплоть до температуры $\sim 1000^\circ\text{C}$ существует в моноклинной форме и при более высоких температурах переходит в тетрагональную фазу. При этом переход из одной фазы в другую сопровождается изменением объема на 7,7%, что приводит к возникновению значительных термических напряжений [5]. Для стабилизации высокотемпературной кубической фазы диоксида циркония проводили его легирование оксидом иттрия (10 мол.%). Механическую смесь порошков подвергали термической обработке при температуре 750°C . После помола полная удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) порошка составила $2,99 \text{ м}^2/\text{г}$.

Параметр кристаллической решетки: $a = 5,143 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

Технологическая схема изготовления изделий из порошков $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ с добавкой аэрогеля AlOOH (в виде порошка) представлена на рис. 2. Добавку аэрогеля AlOOH в количестве 4,4 мас.% механически смешивали с исходным порошком $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$. В качестве пластификатора использовали 10-процентный поливиниловый спирт (ПВС). Изделия в виде таблеток прессовали при давлении $\sim 2000 \text{ кг/см}^2$ и затем спекали при температурах 1700 и 1720°C в течение 1 ч в вакууме (величина вакуума $1 \cdot 10^{-4} \text{ атм.}$). Результаты исследований образцов $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 1.

Были проведены рентгеноструктурные исследования спеченных таблеток. На рис. 3 представлены дифрактограммы спеченных образцов. Добавка 4,4 мас.% аэрогеля AlOOH к порошку $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ приводит к образованию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фазы, уменьшает параметр кристаллической решетки спеченных таблеток $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика образцов керамики на основе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$

Состав	Характеристика таблеток после спекания при 1720°C					
	Плотность		Фазовый состав	Параметр решетки, \AA	Размер зерна, мкм	Микро-твердость, H_{50} , кг/мм^2
	г/см^3	% от теоретической				
$\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$	5,77	96,2	Твердый раствор $(\text{Zr,Y})\text{O}_{2-x}$ кубич. модиф.	$5,144 \pm 0,001$	31–44	1582, 1734, 2027 – светлая фаза; 797, 893 – темная фаза
$\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3 + 4,4\% \text{ AlOOH}$	5,64	95,9	Твердый раствор $(\text{Zr,Y})\text{O}_{2-x}$ кубич. модиф. и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$5,141 \pm 0,001$	44–62	1584, 1786 – светлая фаза; 1100, 1157, 1338 – темная фаза

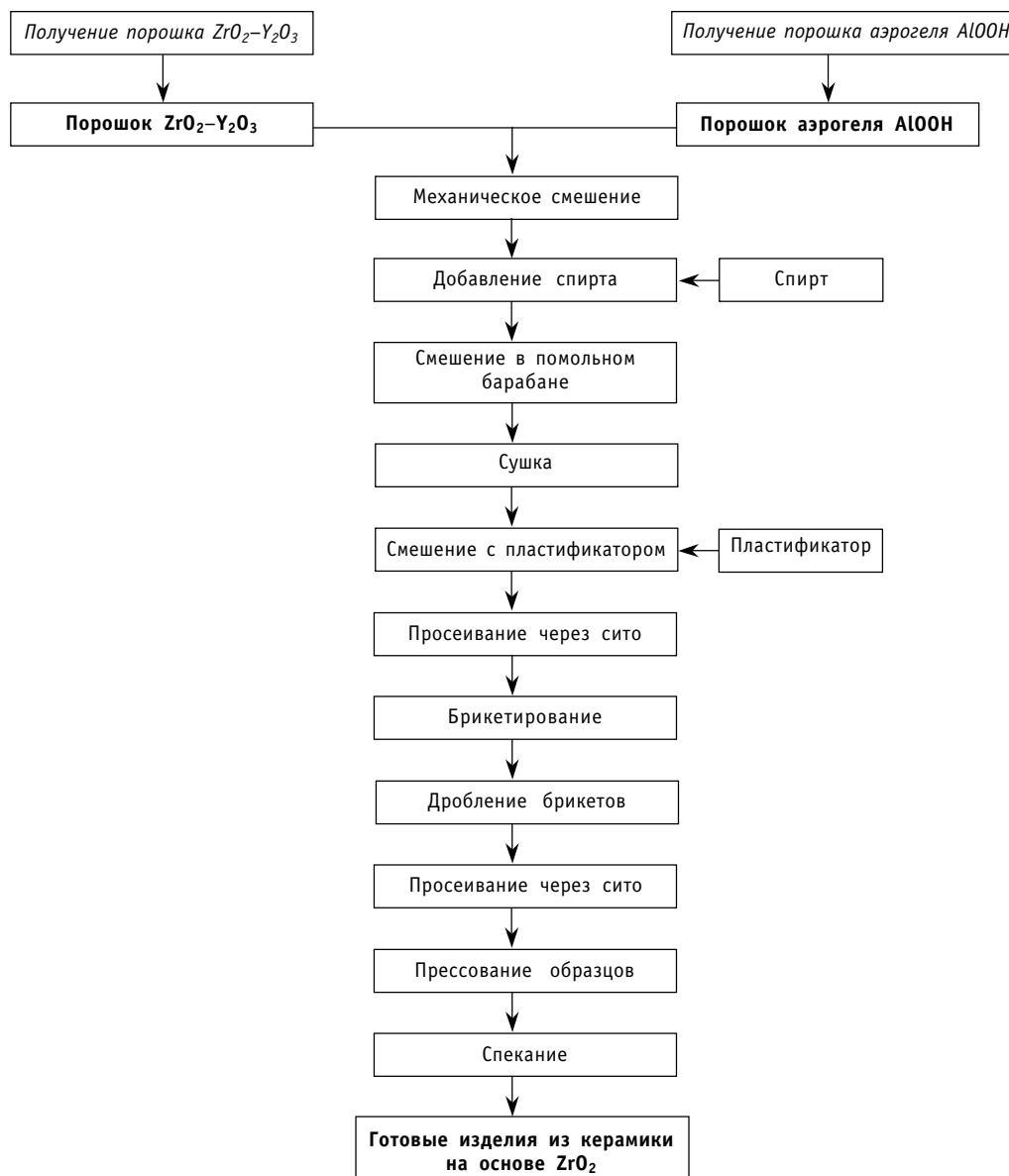


Рис. 2. Технологическая схема изготовления керамики из порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ с добавкой аэрогеля $AlOOH$

На рис. 3 представлены дифрактограмма образцов $ZrO_2-Y_2O_3$ (а) и дифрактограмма образцов $ZrO_2-Y_2O_3 + 4,4 \text{ мас.}\% AlOOH$ (б). Фазовый состав образцов – твердый раствор $(Zr,Y)O_{2-x}$ кубической модификации. Параметр определен по отражению угла (531°). Дифрактограммы получены на аппарате ДРОН-2 в $Si-K_\alpha$ -излучении с Ni фильтром с поверхности спеченных таблеток.

Добавка 4,4 мас.% аэрогеля $AlOOH$ к порошку $ZrO_2-Y_2O_3$ приводит к образованию $\alpha-Al_2O_3$ фазы.

На рис. 4 представлены фотографии микроструктуры спеченных образцов $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3 + 4,4 \text{ мас.}\% AlOOH$. В табл. 1 представлены результаты металлографического анализа образцов $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3 + 4,4 \text{ мас.}\% AlOOH$. Средний

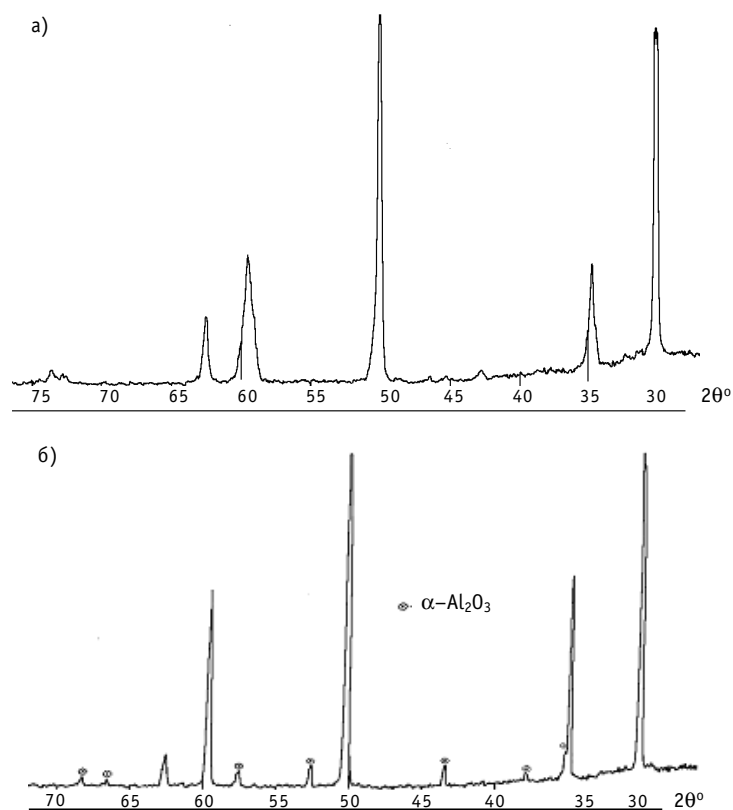


Рис. 3. Дифрактограммы таблеток, спеченных при температуре 1720°C: а) $ZrO_2-Y_2O_3$; б) $ZrO_2-Y_2O_3 + 4,4 \text{ мас. \% AlOOH}$

размер зерна спеченных таблеток $ZrO_2-Y_2O_3$ колеблется от 31 до 62 мкм. Таблетки $ZrO_2-Y_2O_3 + 4,4 \text{ мас. \% AlOOH}$ имеют размер зерна в среднем от 44 до 62 мкм, причем размер отдельных зерен выше 80 мкм. Таким образом, добавка аэрогеля AlOOH приводит к увеличению размера зерна керамики $ZrO_2-Y_2O_3$ при спекании. Кроме того, добавка аэрогеля в $ZrO_2-Y_2O_3$ повышает микротвердость спеченных изделий (табл. 1).

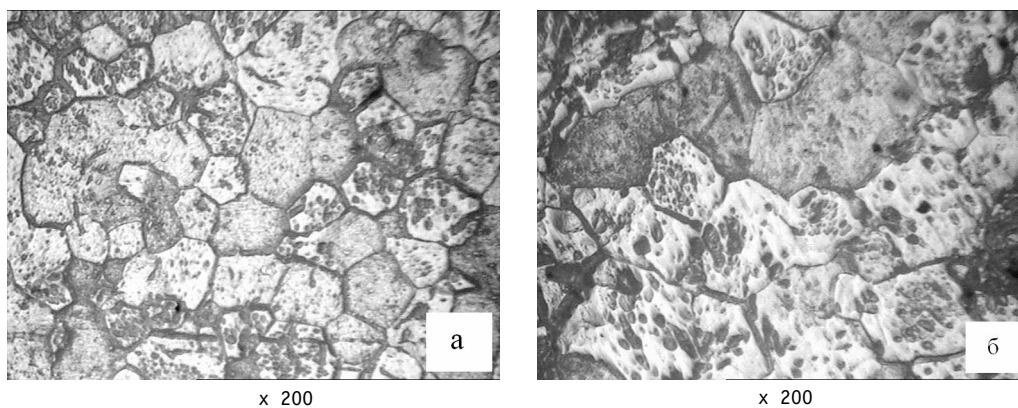
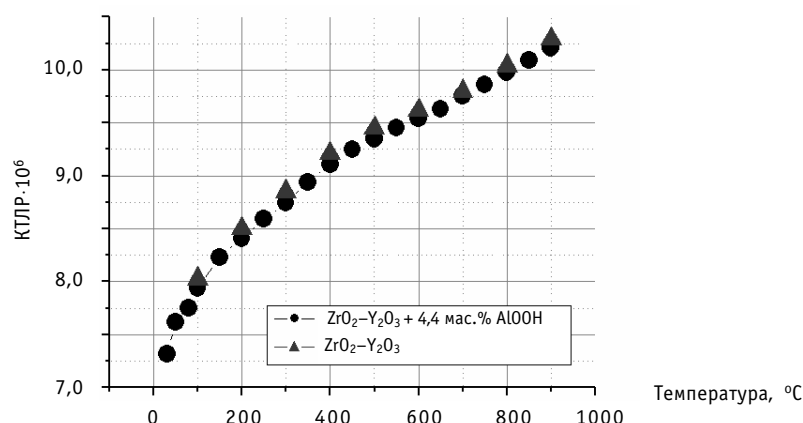


Рис. 4. Фотографии микроструктуры спеченных образцов $ZrO_2-Y_2O_3$ (а) и $ZrO_2-Y_2O_3 + 4,4 \text{ мас. \% AlOOH}$ (б)

Рис. 5. Зависимость КТЛР образцов керамики $ZrO_2-Y_2O_3$ от температуры

Были проведены измерения коэффициента термического линейного расширения (КТЛР) спеченных изделий. На рис. 5 приведена зависимость КТЛР от температуры для образцов керамики двух составов: $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3 + 4,4$ мас.% AlOOH, спеченных при температуре 1720°C. Согласно этой зависимости добавка 4,4 мас.% аэрогеля практически не приводит к изменению КТЛР.

Проведены испытания таблеток на осевое сжатие до полного разрушения. Результаты испытаний представлены в табл. 2. Полученные результаты показали увеличение прочности ($\sigma_{сж}$) образцов с добавкой аэрогеля AlOOH в 1,5 раза.

Таблица 2

**Результаты испытаний
(средние значения) на осевое сжатие спеченных
образцов $ZrO_2-Y_2O_3$**

Количество образцов	Состав	$\sigma_{сж}$, МПа
5	$ZrO_2-Y_2O_3$	481
10	$ZrO_2-Y_2O_3 + 4,4$ мас.% AlOOH	697

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен ряд исследований по изучению влияния добавки аэрогеля AlOOH на свойства спеченных керамических изделий из $ZrO_2-Y_2O_3$.

Данный процентный состав добавки выбран в качестве начального приближения по исследованию аэрогеля AlOOH на прочность керамики. Необходимо дальнейшее исследование процентного содержания добавки аэрогеля AlOOH и ее влияние на прочность керамики.

В результате исследований на сжатие до полного разрушения установлено, что добавка 4,4 мас.% аэрогеля AlOOH в 1,5 раза увеличивает механическую прочность керамических изделий $ZrO_2-Y_2O_3$. Столь существенное увеличение прочности делает возможным значительное расширение области применений изделий из рассматриваемой керамики.

В результате исследований также установлено, что добавка AlOOH уменьшает параметр кристаллической решетки $ZrO_2-Y_2O_3$ и приводит к образованию $\alpha-Al_2O_3$

фазы; укрупняет размер зерна и повышает микротвердость спеченных изделий; практически не влияет на КТЛР.

Необходимо продолжить исследования упрочненной керамики $ZrO_2-Y_2O_3$, включая измерения электропроводности и ионной проводимости данной керамики в широком спектре условий испытаний, таких как температура, парциальное давление кислорода, проводимость, среда испытаний и т.д.

Литература

1. Химия и технология редких и рассеянных элементов/Под ред. К.А. Большакова. – М: Высшая школа, 1976. – Т.2.
2. Шевченко В.Я., Баринев С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. – С. 197.
3. Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Курина И.С. и др. Изучение синтеза аэрогеля моногидрата оксида алюминия из расплава Ga–Al и исследование влияния малых добавок $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ в керамику/Сб.: Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. – Вып. 6. – 2004. – С. 252–265.
4. Курина И.С., Асхадуллин Р.Ш., Мартынов П.Н. и др. Использование добавок аэрогеля $Al(OH)_3$ при изготовлении топливных таблеток UO_2 , а также функциональной и конструкционной керамики ЯЭУ/Сборник трудов конференции МАЯТ-2 (п. Агой 19-23 сентября 2005). – С. 69.
5. Петрунин В.Ф., Попов В.В. и др. Образование высокотемпературных фаз в наночастицах диоксида циркония//Инженерная физика – 2003. – №4. – С. 10.

Поступила в редакцию 14.05.2006