

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2024.i6.04>

Study of the phase formation mechanisms in composite $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramics with the addition of a stabilizing V_2O_5 dopant

G.B. Seitmaganbet¹, A.L. Kozlovskiy^{1,2*}, D.B. Borgekov², A.V. Trukhanov³

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

²Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

³Scientific and Practical Center of the National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science, Minsk, Belarus

*Corresponding author: kozlovskiy.a@inp.kz

Abstract. This article presents the results of the mechanisms of composite $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramics at the addition of a stabilizing V_2O_5 dopant, a change in the concentration of which results in grain size enlargement, porosity reduction, and the formation of a substitution $Zr(V)O_2$ phase in the structure at dopant concentrations greater than 0.10 M. During the conducted studies it was established that the addition of the V_2O_5 dopant to the composition of composite $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramics leads to the enlargement of the ZrO_2 grains in the Al_2O_3 matrix. Moreover, the enlargement of the ZrO_2 grains results in porosity reduction, as well as a change in the grains from a spherical shape to an irregular diamond shape, which is an alloy of smaller grains, the fusion of which is caused by the thermal effect during the melting of the V_2O_5 oxide. Moreover, if the concentration of the stabilizing V_2O_5 dopant in the composition of ceramics grows by more than 0.1 M, this leads to the formation of a finely dispersed fraction of V_2O_5 with an orthorhombic type of crystal lattice in the structure, the weight contribution of which is within 4-9% depending on the stabilizing dopant concentration. The formation of the partial substitution phase of $Zr(V)O_2$ observed at concentrations of the V_2O_5 dopant in the composition of ceramics above 0.1 M is due to the effects of thermal melting of vanadium oxide, which results in the initialization of grain coarsening processes due to sintering, as well as partial substitution of zirconium ions by vanadium ions in the composition of the monoclinic phase.

Keywords: composite ceramics, stabilizing dopant, phase formation, $ZrO_2-Al_2O_3$, grain coarsening.

1. Введение

Интерес к композитным алюмоциркониевым керамикам на основе оксидов соединений ZrO_2 и Al_2O_3 обусловлен возможностью сочетания низкой плотности, высоких показателей прочности и износостойкости, в особенности в случае высокотемпературных испытаниях, низким показателям теплового расширения при длительном воздействии высоких температур, а также устойчивостью к химической коррозии при воздействии агрессивных сред. Высокие показатели температуры плавления делает данный тип керамик одним из перспективных материалов, используемых в качестве огнеупорных конструкционных материалов, способных выдерживать большие механические нагрузки, а также рассматриваемых в качестве материалов для создания катализаторов для производства водорода в альтернативной энергетике. При этом использование композитных керамик в большинстве случаев ограничивается процессами фазовых трансформаций, которые могут возникать в случае высокотемпературных режимов эксплуатации, а также термическим расширением, возникающим в результате изменения амплитуды колебаний атомов в узлах кристаллической решетки при длительном термическом воздействии. В связи с этим немаловажным фактором в выборе типа оксидных компонент и метода получения керамик, является устойчивость к термическому расширению, которое как известно минимально для

диоксида циркония, однако данный тип керамик может подвергаться полиморфным трансформациям, вызванным термически – индуцированной релаксацией деформационных искажений, или же в случае воздействия больших температур (выше $1500^\circ C$).

Изучение механизмов фазообразования, обусловленных термическими процессами при синтезе композитных керамик на основе тугоплавких соединений является одной из ключевых задач в области создания композитных материалов, интерес к которым обусловлен возможностями применения их в экстремальных условиях за счет устойчивости к внешним температурным воздействиям в процессе эксплуатации [1-3]. Работа в экстремальных условиях подразумевает под собой высокие температуры (порядка $1000-1500^\circ C$) при которых возможно инициализация процессов связанных с термошоками (резкие перепады температур в процессе эксплуатации), а также воздействия механического давления или трения, или же радиационное воздействие, в том числе совмещенное с высокими температурами. При этом использование тугоплавких оксидов, как правило, при их синтезе требуются достаточно большие температуры спекания (более $1000^\circ C$) при которых происходит инициализация процессов фазовых трансформаций, а в случае ряда оксидов могут инициироваться процессы полиморфных превращений, которые приводят к изменению структурных и прочностных параметров керамик, играющих определя-

ющую роль в их практическом применении [4-6]. Также немаловажную роль в процессе фазообразования композитных керамик на основе оксидных соединений играет способ их получения. Так, к примеру, в работе [7] с использованием метода микроволнового спекания было установлено, что при температуре 900°C в зависимости от времени спекания происходит инициализация процессов полиморфных трансформаций типа $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$, при этом содержание тетрагональной фазы варьируется при изменении времени спекания. Также в случае вариации условий спекания было установлено дробление зерен, что в данном случае приводило к возникновению эффекта дисперсионного упрочнения.

Использование метода твердофазного синтеза для получения композитных $ZrO_2-Al_2O_3-A_3S_2$ керамик при термическом спекании было рассмотрено в работе [8], в которой было показано, что вариация соотношения компонент в составе керамик при высокотемпературном спекании приводит к увеличению прочности и термостойкости, а также устойчивости к внешним воздействиям за счет равномерного распределения зерен ZrO_2 в составе Al_2O_3 матрицы, а также образованию пор, которые в данном случае служат буферной зоной, сдерживающей распространение трещин в составе при термическом воздействии. Эффект создания бимодальных тепловых барьерных покрытий на основе $ZrO_2-Al_2O_3$ соединений модифицированных углеродными нанотрубками с применением метода атмосферного плазменного напыления было рассмотрено в работе [9]. Согласно проведенным исследованиям было установлено, что наблюдаемый эффект армирования за счет формирования наноструктурированных и микроструктурированных областей позволяет увеличить устойчивость к деформации и фреттинг – износа, а также снижению скорости износа.

Основная цель представленной работы заключается в определении структурных изменений и процессов фазообразования в композитных $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик при добавлении в состав стабилизирующего допанта V_2O_5 [10-13], а также определению взаимосвязи между наблюдаемыми структурными изменениями и морфологическими особенностями данных керамик, изменение которых в данном случае обусловлено процессами фазообразования при термическом спекании. При этом вариация концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5 в данном случае обусловлена возможностью детализации механизмов фазовых трансформаций, как в случае малых концентраций, так и при концентрациях V_2O_5 когда в составе керамик может происходить инициализация процессов фазовых или полиморфных превращений.

Использование оксида ванадия в случае механохимического синтеза, а также последующего термического спекания при высоких температурах в силу особенностей данного оксида позволяет получить металлический ванадий, внедрение которого в структуру керамик путем замещения ионов циркония позволит увеличить прочность и устойчивость керамик к внешним воздействиям. В свою очередь возможность контролируемого изменения структурных особенностей композитных керамик путем введения в них допантов, иницирующих процессы частичного замещения, а также изменения морфологии зерен является одним из перспективных направлений исследований, основная цель которых заключается в подборе оптимальных условий для получения композитных керамик, обла-

дающих высокими прочностными параметрами, а также структурными и диэлектрическими особенностями открывающими перспективы использования их в качестве материалов для альтернативной энергетики [14, 15].

2. Материалы и методы

В качестве метода получения композитных керамик использовался метод механохимического твердофазного синтеза, который заключается в механическом перемалывании исходных порошков оксидов в различных весовых соотношениях, в планетарной мельнице, что позволяет инициировать процессы деформационного напряжения, релаксация которых в результате термического отжига позволяет инициировать фазовые трансформации, в особенности в случае использования стабилизирующих допантов.

Использование метода механохимического твердофазного перемалывания в качестве основного метода для получения композитных керамик обусловлено простотой получения керамических порошков в любом объеме, а также возможностями контролируемого управления размерами зерен за счет вариации скорости перемалывания, и однородностью состава перемалываемых порошков, достижение которой происходит за счет вариации времени помола. При этом, как правило, выбор малых времен перемалывания позволяет достигнуть однородности помола при сохранении размеров зерен порядка 0.5-2 мкм в зависимости от исходных значений твердости исследуемых порошков, используемых для получения композитных керамик.

На рисунке 1 приведена схема основных этапов получения $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик стабилизированных допантом V_2O_5 с указанием используемого оборудования и режимов перемалывания и термического отжига. Для получения $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик использовалось равное весовое соотношение оксидов ZrO_2 и Al_2O_3 , использование которого позволяет исключить эффект полиморфных трансформаций типа $m-ZrO_2 \rightarrow t-Zr(Al)O_2$, возникновение которых происходит при высоких концентрациях оксида алюминия в составе композитных керамик. Добавление стабилизирующей добавки в виде V_2O_5 проводилось в диапазоне от 0.01 до 0.25 М, при этом следует отметить, что особое внимание в работе уделено малым концентрациям допанта, вариация которых приводит к стабилизации кристаллической структуре керамик, без инициализации процессов замещения.

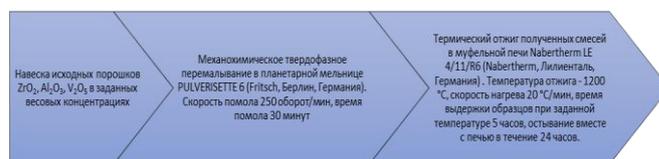


Рисунок 1. Схема получения композитных $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик стабилизированных допантом V_2O_5

Основные этапы получения композитных керамик включают в себя навеску исходных компонент, механохимического перемалывание с целью достижения однородного по составу порошка и последующей его термической обработки с целью инициализации процессов фазовых трансформаций в зависимости от концентрации допанта.

Изучение фазового состава $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик при вариации концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5 в составе керамик, а также определения структурных параметров проводилось путем анализа рентгеновских дифрактограмм, полученных с применением метода рентгеновской дифракции. Эксперименты были проведены на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия). В качестве источника рентгеновского излучения была использована медная трубка с длиной волны 1.54 Å. Дифрактограммы были получены в геометрии Брегг-Брентано, в угловом диапазоне $2\theta = 20-80^\circ$, съемка проводилась с шагом 0.03° , время экспозиции в точке составляло 1 сек, измерения проводились при комнатной температуре. В процессе обработки дифрактограмм было осуществлено вычитание вклада $\kappa\alpha$ -2 из дифрактограмм, что позволило исключить эффект дублетного расщепления дифракционных рефлексов, возникающих в процессе рентгеновской дифракции. Уточнение параметров кристаллической решетки было выполнено с использованием программного обеспечения DiffacEVA v.4.2 в основе которого лежит метод Ритвельда. Уточнение фазового состава было выполнено с применением базы данных PDF-2 (2016).

Исследование морфологических особенностей синтезированных $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации допанта V_2O_5 были изучены с применением метода растровой электронной микроскопии, выполненной с помощью микроскопа Phenom™ ProX (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды). Изображения были получены при одних и тех же условиях съемки с сохранением выдержки рабочего расстояния фокуса с целью избегания эффекта искажения размеров зерен при одних и тех же масштабах. Определение элементного состава, а также распределения элементов в составе керамик было выполнено с применением метода энерго-дисперсионного анализа, выполненного на растровом электронном микроскопе. Однородность распределения элементов в составе керамик была оценена с применением метода картирования.

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 2 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемых $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5 в составе. Общий вид представленных рентгеновских дифрактограмм образцов $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик при добавлении в них стабилизирующего допанта V_2O_5 свидетельствует о поликристаллической структуре керамик, которая подтверждается наблюдаемыми дифракционными рефлексами, характерными для моноклинной фазы ZrO_2 (со структурой баддеилита) ромбоэдрической фазы Al_2O_3 (со структурой корунда), а также в случае концентраций V_2O_5 более 0.1 М слабовыраженных рефлексов фазы V_2O_5 с орторомбическим типом кристаллической решетки. Формирование слабоинтенсивных дифракционных рефлексов, характерных для фазы V_2O_5 в случае образцов с большой концентрацией допанта, а также увеличение интенсивности данных рефлексов при увеличении концентрации допанта, свидетельствующее об увеличении вклада данной фазы в составе керамик обусловлено эффектом структурной релаксации и заполнением межзеренного пространства при фазовых транс-

формациях вызванных термическим спеканием. При этом анализ формы и положения дифракционных рефлексов для образцов керамик в случае вариации концентрации допанта V_2O_5 показал отсутствие характерных рефлексов для фазы $t-ZrO_2$, что свидетельствует об отсутствии инициализации механизмов полиморфных трансформаций, связанных с ускорением процессов спекания керамик и их уплотнения. При этом следует отметить, что вариация концентрации допанта V_2O_5 , согласно приведенным данным на рентгеновских дифрактограммах не приводит к явно выраженным изменениям соотношения интенсивностей основных установленных фаз: моноклинной ZrO_2 и ромбоэдрической Al_2O_3 , что свидетельствует о стабильности данных фаз к процессам фазовых трансформаций, связанных с изменением соотношения компонент в составе отжигаемых порошков.

Отсутствие регистрируемых дифракционных рефлексов фазы V_2O_5 при малых концентрациях допанта может быть обусловлено тем, что формирование устойчивой фазы происходит только при больших концентрациях, в то время как при малых концентрациях ванадий может замещать ионы циркония в составе моноклинной фазы. Оценка степени кристалличности исследуемых керамик в зависимости от соотношения компонент основных фаз и допанта в состав показала, что вне зависимости от концентрации допанта степень структурного упорядочения (степень кристалличности) составляет порядка 90-93%, что свидетельствует о достаточно хорошем структурном упорядочении керамик в процессе их спекания. Анализ степени структурного упорядочения каждой фазы в составе показал, что обе фазы представляют собой хорошо сформированные структуры, причем зерна фазы Al_2O_3 достаточно большие, о чем свидетельствует форма дифракционных рефлексов данной фазы на дифрактограммах.

Как известно из фазовой диаграммы соединений оксида алюминия и диоксида циркония получение твердых растворов двух оксидов невозможно, а единственной возможной комбинацией данных соединений является получение структур по типу матрица из оксида алюминия с включениями в виде зерен диоксида циркония. При этом механохимический твердофазный синтез позволяет при определенных условиях инициировать процессы полиморфного превращения моноклинной фазы диоксида циркония в тетрагональную фазу $Zr(Al)O_2$, в которой часть ионов циркония может быть замещена ионами алюминия. Однако структура матрицы оксида алюминия с включениями в виде данных зерен сохраняется. При этом добавление в состав данного композита $ZrO_2-Al_2O_3$ оксида ванадия позволяет инициировать процессы частичного замещения ионов циркония ионами ванадия в моноклинной фазе, при этом сдерживая процессы полиморфизма.

Также следует отметить, что добавление оксида ванадия в данном случае рассматривается не только как возможность сдерживания полиморфных трансформаций, но и увеличения устойчивости керамик к внешним воздействиям за счет прочностных и оптических характеристик оксида ванадия, а также возможности создания за счет него ионной проводимости в керамиках, рассматриваемых в качестве кандидатных материалов для топливных элементов.

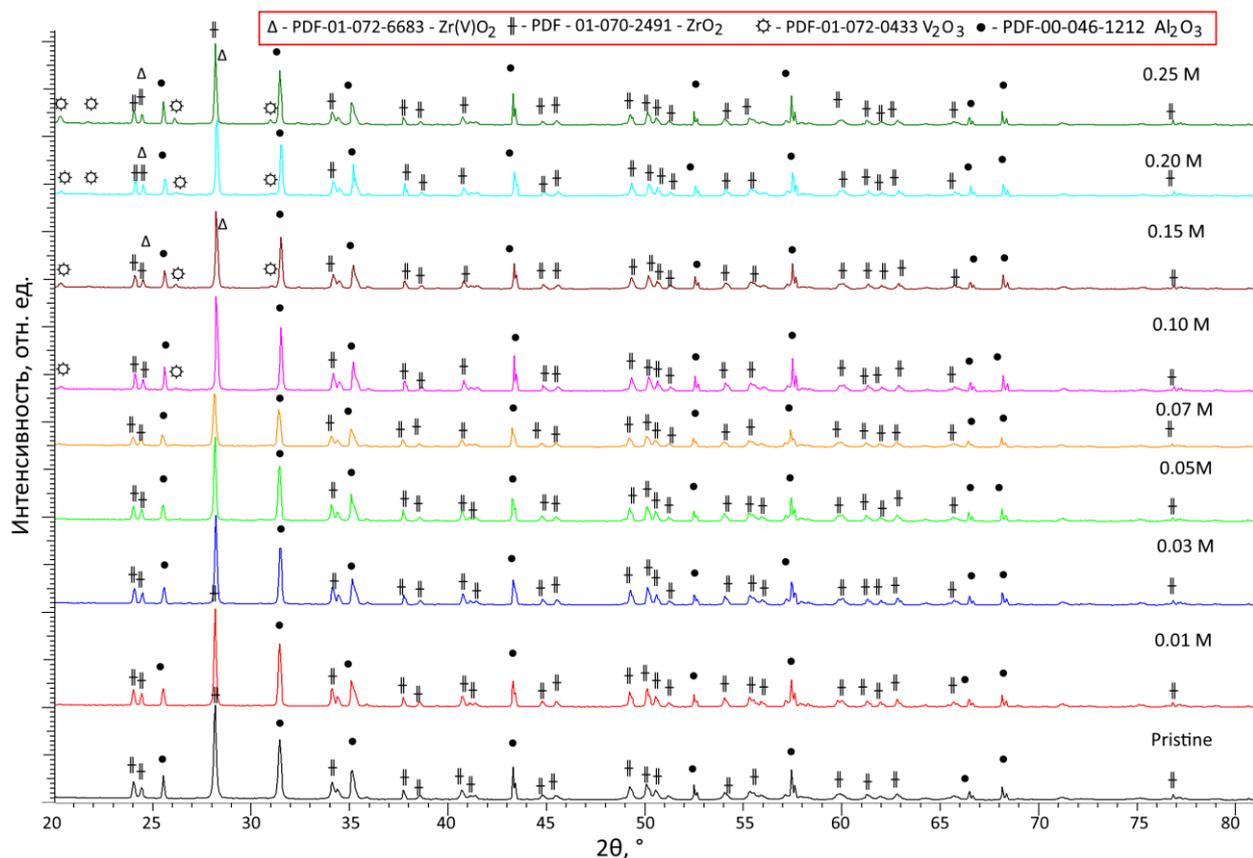


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5 (на вставке приведены символы, которыми отмечены установленные фазы в составе керамик, а также данные карточек из базы данных PDF-2)

На рисунке 3 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемых керамик в зависимости от концентрации допанта V_2O_5 , отражающие изменения соотношения компонент в составе керамик, связанных с процессами фазообразования.

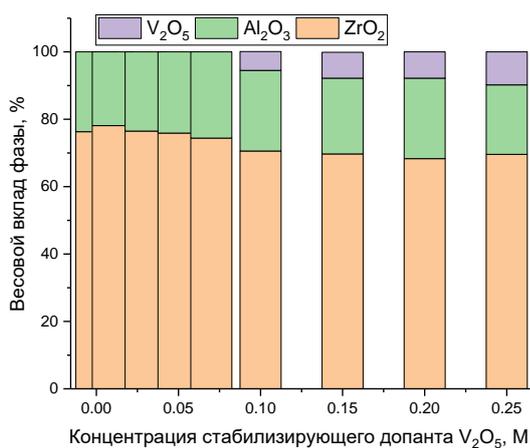


Рисунок 3. Результаты фазового состава $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от концентрации допанта V_2O_5 (на вставках приведено описание основных фаз, установленных в ходе рентгенофазового анализа)

Уточнение весовых вкладов каждой установленной фазы в составе образцов было выполнено путем определения весовых вкладов всех интенсивностей рентгеновских рефлексов на дифрактограмме для каждой установ-

ленной фазы с последующим вычислением их вклада в общую дифрактограмму. При этом измерение весовых вкладов проводилось с учетом вычитания фонового излучения, что позволило увеличить точность измерений, в особенности для включений V_2O_5 фазы, интенсивность рефлексов которой в сравнении с основными рефлексами имеет существенно меньший вклад, при малых значениях которого отделение его от фонового излучения весьма затруднительно.

Согласно представленным данным фазового состава в случае исходных компонент соотношение фаз $ZrO_2-Al_2O_3$ близко к 2:1 с доминирующим вкладом моноклинной фазы ZrO_2 , что может быть объяснено тем, что при механохимическом синтезе деформация фазы Al_2O_3 приводит к менее выраженному структурному упорядочению, что в свою очередь оказывает влияние на соотношение фаз в составе. При концентрациях допанта 0.1 M и выше в составе керамик, согласно данным анализа рентгеновских дифрактограмм наблюдается формирование включений в виде орторомбической фазы V_2O_5 , весовой вклад которой увеличивается с 4 до 9 вес.%, наличие которой может быть объяснено тем, что при больших концентрациях допанта, в случае термического спекания происходит заполнение межпорового пространства, возникающего между зернами ZrO_2 и Al_2O_3 матрицей.

В таблице 1 приведены результаты изменения структурных параметров кристаллической решетки для всех установленных фаз в $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации допанта.

Таблица 1. Результаты изменений структурных параметров кристаллической решетки $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации допанта V_2O_5

Концентрация стабилизирующего допанта V_2O_5 , М	Структурные параметры кристаллической решетки, Å		
	ZrO_2 – моноклинная фаза, Сингония – P21/c(14)	Al_2O_3 – ромбоэдрическая фаза, Сингония – R-3c(167)	V_2O_5 – орторомбическая, Сингония – Pnmm(59)
Без допанта	a=5.5109 b=5.2097 c=5.3159 $\beta=99.219^\circ$	a=4.7625 c=13.0056	-
0.01	a=5.1530 b=5.2056 c=5.3189 $\beta=99.243^\circ$	a=4.7663 c=13.0033	-
0.03	a=5.1485 b=5.2118 c=5.3147 $\beta=99.203^\circ$	a=4.7596 c=13.0113	-
0.05	a=5.1509 b=5.2076 c=5.3168 $\beta=99.243^\circ$	a=4.7663 c=13.0033	-
0.07	a=5.1653 b=5.2159 c=5.3260 $\beta=99.203^\circ$	a=4.7663 c=13.0085	-
0.10	a=5.1335 b=5.1993 c=5.3083 $\beta=99.163^\circ$	a=4.7536 c=12.9773	a=11.4762 b=4.3647 c=3.5567
0.15	a=5.1366 b=5.1993 c=5.3083 $\beta=99.044^\circ$	a=4.7549 c=12.9721	a=11.4870 b=4.3638 c=3.5567
0.20	a=5.1365 b=5.1983 c=5.2977 $\beta=99.145^\circ$	a=4.7541 c=12.9853	a=11.4581 b=4.3510 c=3.5552
0.25	a=5.1419 b=5.1966 c=5.3203 $\beta=99.222^\circ$	a=4.7652 c=12.9981	a=11.4987 b=4.3664 c=5.5721

Уточнение параметров проводилось относительно карточных значений PDF-01-070-2491 ZrO_2 , моноклинная фаза, пространственная сингония P21/c(14), PDF-00-046-1212 Al_2O_3 , ромбоэдрическая фаза, пространственная сингония R-3c(167), PDF-01-072-0433 V_2O_5 , орторомбическая фаза, пространственная сингония Pnmm(59). Для определения параметров кристаллической решетки каждой фазы проводилось с учетом возможных эффектов структурного разупорядочения, вызванного механохимическим перемалыванием и последующим термическим отжигом, а также эффектов замещения, характерных для образования новых фаз при больших концентрациях допанта V_2O_5 . Для уточнения эффекта замещения были использованы ионные радиусы Zr – 79 пм, и V – 59 – 74 пм. Различие в значениях ионных радиусов Zr и V в данном случае при замещении ванадием циркония должно приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки, а в случае увеличения параметров, данный эффект может быть объяснен термическим уширением кристаллической структуры за счет изменения интенсивности амплитуды тепловых колебаний.

Наблюдаемые изменения параметров кристаллической решетки для моноклинной фазы ZrO_2 при малых концентрациях допанта V_2O_5 обусловлены процессами термически-индуцированной деформационной релаксации структурных напряжений, вызванных механическим воздействием на кристаллическую структуры при перемалывании. При концентрациях допанта 0.10 М и выше, наблюдаемое уменьшение параметров кристаллической решетки более чем на 0.02-0.03 Å, а также уширением дифракционных рефлексов на дифрактограммах может быть объяснено эффектами формирования фазы по типу замещения $Zr(V)O_2$ с моноклинным типом кристаллической решетки. В данном случае уменьшение параметров обусловлено указанной выше разницей в ионных радиусах циркония и ванадия, различия в которых в случае замещения ванадием циркония приводят к уменьшению параметров и объема кристаллической решетки. В свою очередь, наблюдаемое изменение параметров кристаллической решетки при концентрации допанта V_2O_5 0.25 М обусловлено в данном случае анизотропным термическим уширением за счет процессов фазовых трансформаций.

На рисунке 4 представлены результаты изменения морфологических особенностей композитных керамик в случае вариации соотношения основных компонент $ZrO_2-Al_2O_3$ и стабилизирующего допанта V_2O_5 , полученных с использованием метода растровой электронной микроскопии. В случае недопированных образцов $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик морфология представлена равновероятным распределением зерен ZrO_2 в матрице Al_2O_3 , при этом размеры зерен ZrO_2 варьируются в пределах 0.5-1.2 мкм, в то время как зерна Al_2O_3 матрицы составляют порядка нескольких микрон. Определения типа зерен проводилось с использованием результатов картирования, а также особенностей микроструктурного анализа, согласно которому более тяжелые элементы на РЭМ изображениях имеют более ярко изображение (в данном случае оксид алюминия имеет темное представление, в то время как диоксид циркония более светлые тона на изображениях).

Подобное формирование структуры $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик по типу «зерна ZrO_2 в Al_2O_3 матрице» достаточно распространенный тип получаемых структур в случае тугоплавких композитов, не имеющих фаз растворения друг в друге [16,17]. Добавление стабилизирующего допанта V_2O_5 в состав $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик приводит к укрупнению ZrO_2 зерен, что свидетельствует о том, что при термическом спекании оксидов, добавление оксида ванадия приводит к инициализации процессов укрупнения зерен, а также в случае концентраций выше 0.05-0.07 М к изменению формы зерен при их укрупнении, выражающейся в формировании зерен неправильной ромбовидной формы, состоящей из агломератов сферических или вытянутых пластинчатой формы зерен.

При концентрациях допанта выше 0.1 М наблюдается сдерживание роста зерен ZrO_2 , которое в данном случае может быть объяснено влиянием допанта V_2O_5 , который может заполнять межзеренное пространство и являться буферной зоной между ZrO_2 зернами и Al_2O_3 матрицей.

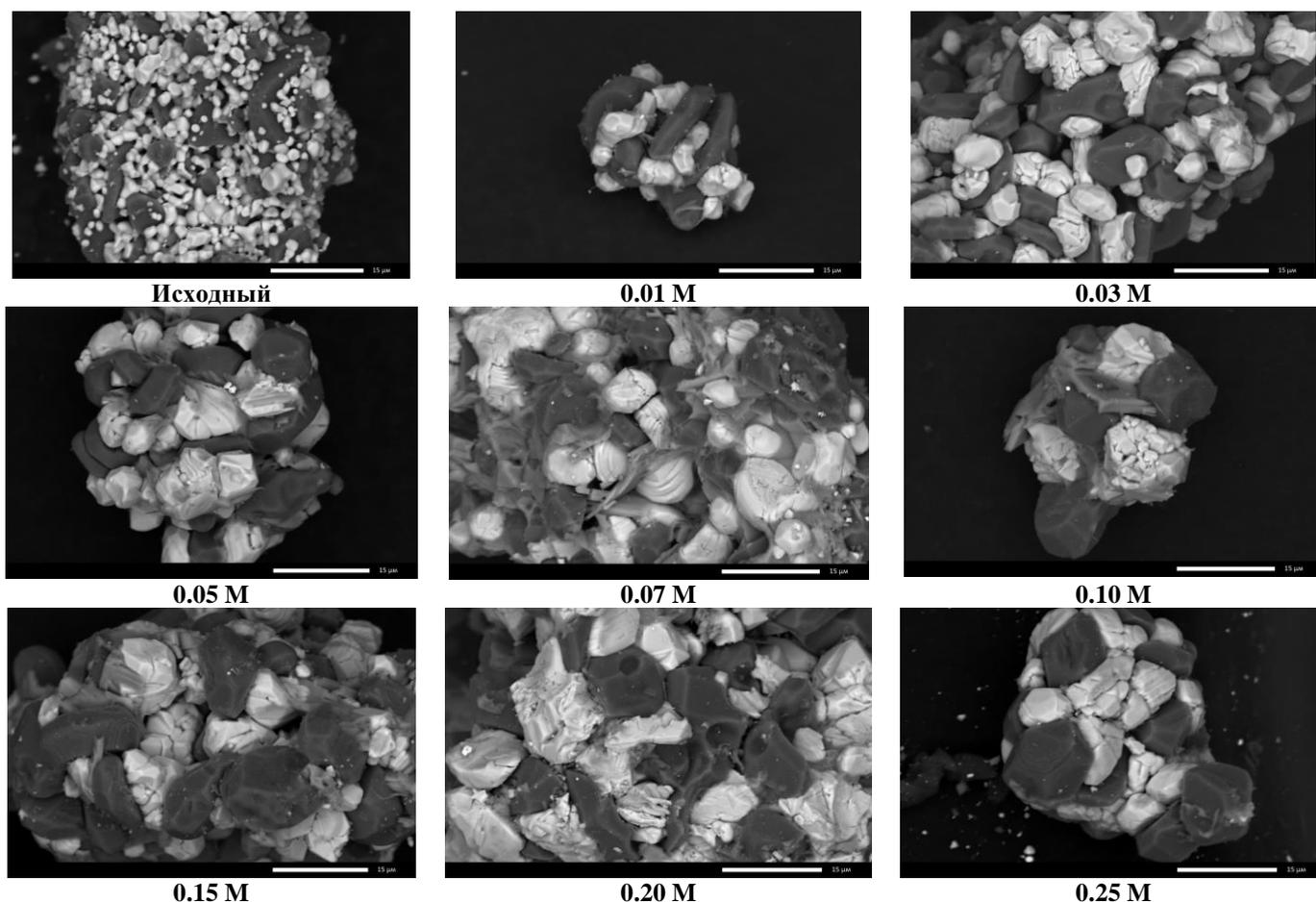


Рисунок 4. Результаты морфологических исследований $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик в зависимости от вариации концентрации стабилизирующего допанта V_2O_5

Согласно представленным данным рентгеновским дифрактограммам исследуемых образцов, было установлено, что при концентрациях допанта V_2O_5 в составе выше 0.1 M на дифрактограммах наблюдается появление слабоинтенсивных рефлексов в области $2\theta=20-33^\circ$, характерных для орторомбической фазы V_2O_5 (PDF-01-072-0433) наличие которого может быть обусловлено не полным растворением V_2O_5 в случае термического спекания или же вытеснению данного оксида в процессе отжига в виде мелкодисперсной фракции, встраиваемой

в структуру Al_2O_3 матрицы. При этом детализация морфологических особенностей полученных керамик с высоким содержанием V_2O_5 в составе с применением метода картирования показала (рисунок 5), что формирование мелкодисперсной фракции происходит в межзеренном пространстве между Al_2O_3 матрицей и крупными зернами ZrO_2 в составе которых также наблюдается присутствие ванадия (согласно распределению элементов на данных картирования).

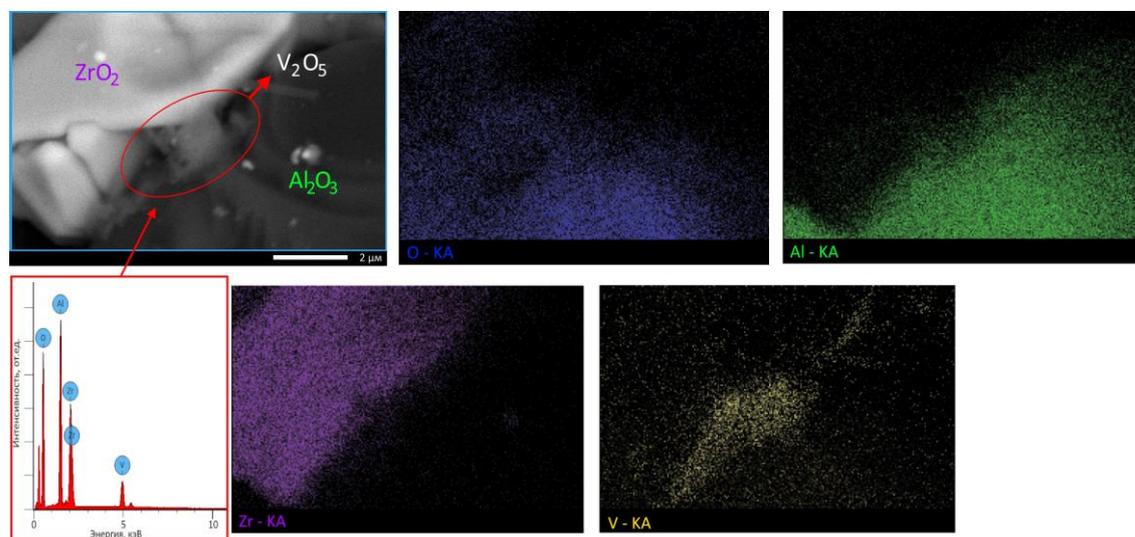


Рисунок 5. Результаты картирования образца $ZrO_2-Al_2O_3$ керамик стабилизированного 0.2 M V_2O_5

Представленные результаты картирования, свидетельствующие о заполнении межзеренного пространства частицами V_2O_5 , отражают эффект снижения пористости и образования буферной зоны, наличие которой в данном случае может привести к упрочнению, сравнимого с эффектом полиморфизма в ZrO_2 [18], заключающимся в том, что наличие мелкодисперсной фракции тетрагонального ZrO_2 в структуре моноклинного ZrO_2 приводит к дисперсионному упрочнению, а также созданию барьерных преград для распространения микротрещин при внешних воздействиях. В данном случае заполнение межзеренного пространства между ZrO_2 и Al_2O_3 включениями в виде зерен V_2O_5 , позволяет сдерживать рост зерен ZrO_2 , а также уменьшить поровое пространство между зёрнами, что в свою очередь сказывается на устойчивости керамик к внешним механическим воздействиям. Также заполнение пор V_2O_5 включениями, в данном случае может рассматривать как дисперсионное упрочнение, создающее дополнительные границы зерен вблизи которых происходит скопление дислокаций, а также препятствующих распространению микротрещин, появление которых обусловлено эффектами внешних воздействий или термического расширения. Также анализ результатов картирования показал, однородное распределение ванадия в структуре ZrO_2 зерен.

4. Выводы

В работе представлены результаты исследований структурных и морфологических особенностей в зависимости от изменения фазообразования в $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамиках стабилизированных допантом V_2O_5 , полученных методом механохимического твердофазного синтеза при термическом спекании при температуре $1200^\circ C$.

С применением метода рентгенофазового анализа была установлена динамика изменения фазового состава в $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамиках стабилизированных допантом V_2O_5 , заключающаяся в превращении типа $m - ZrO_2 \rightarrow m - Zr(V)O_2$, обусловлены эффектом замещения и последующего структурного упорядочения. Формирование в структуре в $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамик включений в виде V_2O_5 зерен приводит к возникновению эффекта буферной зоны, наличие которой может обуславливать упрочение керамик к внешним механическим воздействиям.

Анализ морфологических особенностей $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамик показал укрупнение ZrO_2 зерен, рост которых обусловлен добавлением в состав V_2O_5 , однако при больших концентрациях V_2O_5 в составе, формирование буферной зоны приводит к сдерживанию роста зерен при их термическом спекании. Определено, что при высоких концентрациях V_2O_5 в составе керамик приводит не только к сдерживанию роста ZrO_2 зерен за счет их агломерации в матрице, но и образованию более сложной формы зерен, в виде слоистых структур, наличие которых может быть объяснено формированием фазы замещения $m - Zr(V)O_2$ в составе, наличие которой обусловлено изменениями параметров кристаллической решетки.

Финансирование

Данная работа выполнена в рамках программно-целевого финансирования BR21882390 «Разработка технологии решений создания и модификации высокопроч-

ных, тугоплавких, жаропрочных композитных керамик и ТОТЭ элементов для альтернативной энергетики и приборостроения» при поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования РК.

References / Литература

- [1] Low, I.M. (2018). Advances in ceramic matrix composites. Woodhead publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102166-8.00001-3>
- [2] Chawla, K.K. & Chawla, K. K. (2019). Ceramic matrix composites. *Composite Materials: Science and Engineering*, 251-296. https://doi.org/10.1007/978-3-030-28983-6_7
- [3] Sun, J., Ye, D., Zou, J., Chen, X., Wang, Y., Yuan, J. & Bai, J. (2023). A review on additive manufacturing of ceramic matrix composites. *Journal of Materials Science & Technology*, 138, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.039>
- [4] Schmidt, S., Beyer, S., Knabe, H., Immich, H., Meistring, R. & Gessler, A. (2004). Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications. *Acta Astronautica*, 55(3-9), 409-420. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2004.05.052>
- [5] Sommers, A., Wang, Q., Han, X., T'Joel, C., Park, Y. & Jacobi, A. (2010). Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems-A review. *Applied Thermal Engineering*, 30(11-12), 1277-1291. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.02.018>
- [6] Jacobson, N.S., Opila, E.J. & Lee, K.N. (2001). Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(4), 301-309. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00009-2)
- [7] Huang, W., Zhang, Y., Lu, J., Gao, L., Zhang, F., Chen, J. & Chen, G. (2023). Effect of sintering time on the microstructure and stability of $Al_2O_3-ZrO_2$ composite powders under microwave-assisted sintering. *Ceramics International*, 49(6), 8993-8999. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.11.054>
- [8] Wu, J., Wei, P., Xie, G., Xu, X., Yu, J. & Shen, Y. (2024). Microstructure and thermal shock resistance of $ZrO_2-Al_2O_3-A_3S_2$ composites for casting filter materials. *Ceramics International*, 50(3), 5140-5149. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.258>
- [9] Kushwaha, S., Bhadauria, A., Bajpai, S., Tiwari, A., Pandey, K. K., Keshri, A. K. & Balani, K. (2023). Mechanical, microstructural, and fretting wear behaviour of $Al_2O_3-ZrO_2$ -CNT based bimodal composite coatings. *Wear*, 532, 205127. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.205127>
- [10] Dan, Z. H. A. N. G., Runmei, S. H. A. N. G., Zhentao, Z. H. A. O., Junhua, L. I., & Jinjuan, X. I. N. G. (2022). The Synthesis of Dimethoxymethane through Selective Oxidation of Methanol with $V_2O_5/ZrO_2-Al_2O_3$ Catalysts. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 54(3), 62-71
- [11] Borisevich, A.Y. & Davies, P.K. (2004). Effect of V_2O_5 Doping on the Sintering and Dielectric Properties of M-Phase $Li^{1+}x-yNb^{1-x-3y}Ti^{x+4y}O_3$ Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(6), 1047-1052. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01047.x>
- [12] Muduli, R., Pattanayak, R., Kumar, S., Kar, S.K., Kumar, P., Panigrahi, S. & Panda, R.K. (2016). Dielectric, ferroelectric and impedance spectroscopic study of Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , and V_2O_5 -doped $AgNbO_3$ ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 33-44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.184>
- [13] Bhuyan, R.K., Kumar, T.S., Pamu, D., Renehan, J.M. & Jacob, M.V. (2014). Low temperature and broadband dielectric properties of V_2O_5 doped Mg_2TiO_4 ceramics. *Materials Express*, 4(5), 349-358. <https://doi.org/10.1166/mex.2014.1182>
- [14] Sauder, C. (2014). Ceramic matrix composites: nuclear applications. *Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology*, 609-646. <https://doi.org/10.1002/9781118832998.ch22>

- [15] Katoh, Y., Snead, L.L., Nozawa, T., Morley, N.B. & Windes, W.E. (2006). Advanced radiation-resistant ceramic composites. *Advances in Science and Technology*, 45, 1915-1924. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.1915>
- [16] Tuan, W.H., Chen, R.Z., Wang, T.C., Cheng, C.H. & Kuo, P.S. (2002). Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(16), 2827-2833. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00043-2)
- [17] Lin, J.T. & Lu, H.Y. (1988). Grain growth inhibition and mechanical property enhancement by adding ZrO₂ to Al₂O₃ matrix. *Ceramics International*, 14(4), 251-258. [https://doi.org/10.1016/0272-8842\(88\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0272-8842(88)90029-6)
- [18] He, W., Ai, Y.L., Liu, C.H., Zhang, J.P. & Ding, J.Y. (2011). Microstructure and properties of Al₂O₃-ZrO₂ (n) composite ceramics prepared by microwave sintering. *Advanced Materials Research*, 177, 364-368.

V₂O₅ тұрақтандырушы допантын қосқандағы ZrO₂ – Al₂O₃ композитті керамикалардағы фаза пайда болу механизмдерін зерттеу

Г.Б. Сейтмағанбет¹, А.Л. Козловский^{1,2*}, Д.Б. Боргеков², А.В. Труханов³

¹Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

³Материалтану бойынша Беларусьяның Ұлттық ғылым академиясының Ғылыми-тәжірибелік орталығы, Минск, Беларусь

*Корреспонденция үшін автор: kozlovskiy.a@inp.kz

Андатпа. Бұл мақалада құрамына V₂O₅ тұрақтандырушы допант қосқанда, концентрацияның өзгеруі дәндердің іріленуіне, кеуектілігінің төмендеуіне, сонымен қатар допанттың концентрациясы 0.10 М көп болғанда фаза құрылымында Zr(V)O₂ орынбасудың қалыптасуына әкелетін ZrO₂-Al₂O₃ композитті керамикалардың механизмдер нәтижелері көрсетілген. Жүргізілген зерттеулер барысында V₂O₅ допантын композитті ZrO₂-Al₂O₃ керамикалар құрамына қосқанда Al₂O₃ матрицалар құрамындағы ZrO₂ дәндерінің іріленуіне әкелетіні анықталды. Бұл сәтте ZrO₂ дәндерінің іріленуі кеуектіліктің төмендеуіне, сонымен қатар V₂O₅ оксидінің балқуы кезіндегі термиялық әсерінің салдарынан балқу орын алған ұсақ дәндер құйындысы ретінде танылатын сфералық пішіннен дұрыс емес ромб тәріздес пішінге ауысады. Керамика құрамында V₂O₅ тұрақтандырушы допант концентрациясы 0.1 М-нен артатын болса, құрамында салмақтық үлесі тұрақтандырушы допант концентрациясына тәуелділікте 4-9% шамасын құрайтын, кристалдық торы орторомбтық типте болатын V₂O₅ ұсақ дисперсті фракцияның құрылуына әкеледі. 0.1 М жоғары керамикалар құрамындағы V₂O₅ допант концентрацияларында бақыланатын Zr(V)O₂ ішінара орынбасу фазасының құрылуы пісірудің арқасында дәндердің ірілену процесінің инициализациясына, сонымен қатар моноклинді фаза құрамында цирконий иондарының ванадий иондарымен орынбасуына әкелетін, ванадий оксидінің термиялық балқу эффектілеріне негізделген.

Негізгі сөздер: композитті керамикалар, тұрақтандырушы допант, фазаның құрылуы, ZrO₂-Al₂O₃, дәндердің іріленуі.

Исследование механизмов фазообразования в композитных ZrO₂ – Al₂O₃ керамик при добавлении стабилизирующего допанта V₂O₅

Г.Б. Сейтмағанбет¹, А.Л. Козловский^{1,2*}, Д.Б. Боргеков², А.В. Труханов³

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

³Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

*Автор для корреспонденции: kozlovskiy.a@inp.kz

Аннотация. В данной статье представлены результаты механизмов фазообразования композитных ZrO₂-Al₂O₃ керамик при добавлении в состав стабилизирующего допанта V₂O₅, изменение концентрации которой приводит к укрупнению размеров зерен, снижению пористости, а также формированию в структуре фазы замещения Zr(V)O₂ при концентрациях допанта более 0.10 М. В ходе проведенных исследований было установлено, что добавление в состав композитных ZrO₂-Al₂O₃ керамик допанта V₂O₅ приводит к укрупнению зерен ZrO₂ в составе матрицы Al₂O₃. При этом укрупнение зерен ZrO₂ приводит к снижению пористости, а также изменению зерен со сферической формы к неправильной ромбовидной, представляющей собой сплав более мелких зерен, сплавление которых вызвано термическим воздействием при плавлении оксида V₂O₅. При этом в случае увеличения концентрации стабилизирующего допанта V₂O₅ в составе керамик более 0.1 М приводит к формированию в структуре мелкодисперсной фракции V₂O₅ с орторомбическим типом кристаллической решетки, весовой вклад которой составляет в пределах 4-9% в зависимости от концентрации стабилизирующего допанта. Формирование фазы частичного замещения Zr(V)O₂, наблюда-

емое при концентрациях допанта V_2O_5 в составе керамик выше 0.1 М обусловлено эффектами термического плавления оксида ванадия, что приводит к инициализации процессов укрупнения зерен за счет спекания, а также частичного замещения ионов циркония ионами ванадия в составе моноклинной фазы.

Ключевые слова: композитные керамики, стабилизирующий допант, фазообразование, $ZrO_2-Al_2O_3$, укрупнение зерен.

Received: 14 September 2024

Accepted: 16 December 2024

Available online: 31 December 2024