

О. В. Дуднік, М. С. Глабай, Я. С. Тищенко, В. П. Редько, О. К. Рубан*

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ДИСПЕРСНОГО ПОРОШКУ СИСТЕМИ $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—Al_2O_3—CoO$

Вивчено закономірності зміни фізико-хімічних властивостей дисперсного порошку на основі ZrO_2 системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—Al_2O_3—CoO$, одержаного комбінованим методом гідротермального синтезу та механічного змішування, після термічної обробки в інтервалі 400—1300 °С. Встановлено, що процес утворення $CoAl_2O_4$ супроводжується оборотним фазовим перетворенням $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$. Порошок характеризується високою активністю к спіканню. Одержані дані буде використано для мікроструктурного проектування композитів синього кольору на основі ZrO_2 .

Ключові слова: ZrO_2 , Al_2O_3 , $CoAl_2O_4$, фазові перетворення, кольорові композити, мікроструктурне проектування.

Вступ

Кольорова кераміка на основі ZrO_2 викликає зростаючий інтерес завдяки поєднанню високих механічних властивостей і зносостійкості з яскравим кольором, металевим блиском і відсутністю негативного впливу на живий організм [1]. В даний час кераміка має широкі області застосування для заміни декоративних металевих матеріалів, створення виробів оптичного призначення і ріжучого інструменту, в стоматології і ювелірній промисловості [1—3], для виготовлення зварювальних штифтів та роликів, які використовуються в автомобільній промисловості [4]. Колір кераміки на основі ZrO_2 можна надати різними методами: обробкою матеріалів у відновному середовищі, фарбуванням рідиною або додаванням різних оксидів до вихідних порошків [5, 6].

Забарвленню композитів системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—Al_2O_3—CoO$ у синій колір сприяє утворення алюмінату кобальту $CoAl_2O_4$ після термічної обробки [2, 7]. Алюмінат кобальту синього кольору як пігмент відомий під назвою "синій кобальт" або "синь Тенара". Крім $CoAl_2O_4$, синій пігмент може містити невелику кількість вільного Al_2O_3 . Чистий $CoAl_2O_4$ використовують як пігмент темно-синього кольору, а $CoAl_2O_4$, що містить надлишок Al_2O_3 , — як синій пігмент світлих тонів [8, 9].

Одним з факторів, що забезпечують унікальне поєднання фізико-механічних властивостей кераміки на основі ZrO_2 , є трансформаційне зміцнення внаслідок фазового переходу ZrO_2 з тетрагональної модифікації ($T-ZrO_2$) в моноклінну ($M-ZrO_2$), ініційованого прикладеною напругою [10]. Отже, дослідження впливу $CoAl_2O_4$ на фазові переходи ZrO_2 має науковий і технологічний інтерес.

* О. В. Дуднік — доктор хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувача відділом Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; М. С. Глабай — провідний інженер цієї ж установи; Я. С. Тищенко — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; В. П. Редько — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; О. К. Рубан — науковий співробітник цієї ж установи.

Мета роботи — для мікроструктурного проектування композитів синього кольору на основі ZrO_2 системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—Al_2O_3—CoO$ встановити особливості зміни фазового складу дисперсного порошку, одержаного комбінованим методом гідротермального синтезу та механічного змішування, в процесі термічної обробки до 1300 °С.

Для дослідження використано порошок складу (% (мас.)) $90ZrO_2$ ($3Y_2O_3$, $2CeO_2$)— $10Al_2O_3$, легований $CoAl_2O_4$. Склад твердого розчину на основі ZrO_2 (% (моль))— $95ZrO_2—3Y_2O_3—2CeO_2$; вміст $CoAl_2O_4$ становить 25% (мас.). Позначимо склад порошку як 75ZA25CoA.

Матеріали та методика експерименту

Вихідними речовинами для синтезу дисперсного порошку обрано оксихлорид цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, нітрати ітрію $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, церію $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ та кобальту $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Всі реактиви кваліфікації ХЧ. Використано порошок $\alpha-Al_2O_3$ марки Baikaloх 23810-1 (виробництва Universal Photonics Incorporated, USA) з питомою поверхнею 5,25 м²/г.

Процес одержання вихідної суміші комплексного складу розділено на три етапи: гідротермальний синтез у лужному середовищі нанокристалічного порошку твердого розчину на основі ZrO_2 ; механічне змішування одержаного порошку з порошком $\alpha-Al_2O_3$; додавання до суміші механічним змішуванням компонентів, необхідних для утворення $CoAl_2O_4$. Детально процес отримання вихідного порошку представлено в роботі [11]. Термічну обробку (ТО) одержаного дисперсного порошку проведено за температур 400, 550, 700, 850, 1000, 1150 та 1300 °С у лабораторній електропечі SNOL 7.2/1100 та муфельній печі. Витримка 1,5 год за кожної температури.

Дослідження процесів, що відбуваються в дисперсному порошок після термічної обробки, проведено методами рентгенофазового (РФА), електронно-мікроскопічного та мікроструктурного аналізів. Рентгєнівські дослідження виконано на дифрактометрі ДРОН-1,5 (CuK_{α} -випромінювання, швидкість сканування 1—4 град / хв). Розмір первинних частинок розраховано за формулою Шеррера. Електронно-мікроскопічні дослідження проведено на приладі Camebax SX-50. Мікроструктурний і фазовий аналізи здійснено петрографічним методом на мікроскопі МІН-8 з використанням стандартного набору імерсійних рідин (збільшення 60-620). Питома поверхня визначена за методом теплової адсорбції азоту (БЕТ).

Результати досліджень та їх обговорення

За даними РФА, у вихідній суміші виявлено низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO_2 (F- ZrO_2) та $\alpha-Al_2O_3$. Мікроструктурний аналіз показав, що у суміші утворилися агломерати двох типів: прозорі ізотропні неправильної форми та дрібнозернисті округлої форми, практично непрозорі. Крім того, присутні дрібнозерниста фаза з високим рельєфом та одиничні анізотропні зерна з високим рельєфом. Тобто в процесі механічного змішування суміші розпочався фазовий перехід F- $ZrO_2 \rightarrow$ T- ZrO_2 .

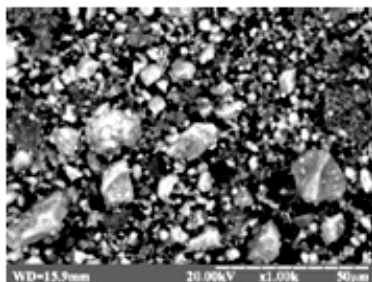


Рис. 1. Морфологія вихідного нанодисперсного порошку 75ZA25CoA

Fig. 1. Morphology of the starting fine-grained powder 75ZA25CoA

Питома поверхня вихідної суміші — 96 м²/г. Морфологія суміші представлена на рис. 1. В порошок сформувалися “м’які” поруваті агломерати неправильної форми та щільніші агломерати багатогранної та округлої форм. Розмір всіх вказаних агломератів змінюється від 5 до 15 мкм.

Вихідна суміш — це термодинамічна нерівноважна система, до складу якої входять два твердих розчини на основі ZrO₂: метастабільний F-ZrO₂ та T-ZrO₂; α-Al₂O₃ та 25% (мас.) суміші для синтезу CoAl₂O₄, до складу якої входять α-Al₂O₃ та Co₃O₄ [12]. Відомо, що термодинамічно нерівноважна система за будь-яких умов прагне до рівноважного стану, яке визначається мінімумом вільної енергії. За умовами експерименту основний зовнішній чинник, який діє на вихідний порошок 75ZA25CoA, — температура. Отже, зменшення вільної енергії системи за умов експерименту обумовлено процесами фазоутворення і спікання.

Результати РФА суміші після термічної обробки в інтервалі 400—1300 °С представлено на рис. 2. Після 400 °С в суміші 75ZA25CoA ідентифіковано два твердих розчини на основі ZrO₂ та α-Al₂O₃ (рис. 2, а). З підвищенням температури до 700—850 °С додатково з’являються відбиття Co₃O₄ та M-ZrO₂ (рис. 2, б, в). Алюмінат кобальту CoAl₂O₄ можна ідентифікувати вже після ТО за 1000 °С (рис. 2, з). За результатами мікроструктурного аналізу встановлено, що окремі частинки CoAl₂O₄ блакитного кольору утворюються у порошок вже після ТО за 850 °С.

Дослідження вихідної суміші для синтезу CoAl₂O₄ показали, що процес утворення алюмокобальтої шпінелі в ній проходить за температури 1000 °С. В цьому разі маємо порошок яскраво-блакитного кольору, до складу якого входить вже суміш Co₃O₄ та CoAl₂O₄, а завершується процес після витримки за 1200 °С [12].

Характер поведінки залежності питомої поверхні порошку 75ZA25CoA в інтервалах ТО 400—850, 850—1000 та 1000—1300 °С обумовлений фазовими переходами ZrO₂, перетвореннями оксидів кобальту, утворенням CoAl₂O₄ та спіканням порошку (рис. 3). Поява CoAl₂O₄ обумовлює і перегин на залежності від температури ТО 850 °С.. Характер залежності свідчить про активність порошку 75ZA25CoA до спікання за температури вище 1000 °С.

Процес утворення CoAl₂O₄ супроводжується оборотним фазовим перетворенням T-ZrO₂ → M-ZrO₂ (рис. 2). Фазовий склад твердого розчину на основі ZrO₂ в процесі термічної обробки змінюється немонотонно: максимального вмісту (48% (мас.)) M-ZrO₂ досягає після ТО за 1000 °С, після чого його кількість зменшується до 6% (мас.) після ТО за 1300 °С (рис. 4). Розмір первинних частинок T-ZrO₂ збільшується від 8 до 25 нм, а розмір первинних частинок M-ZrO₂ (16—20 нм)

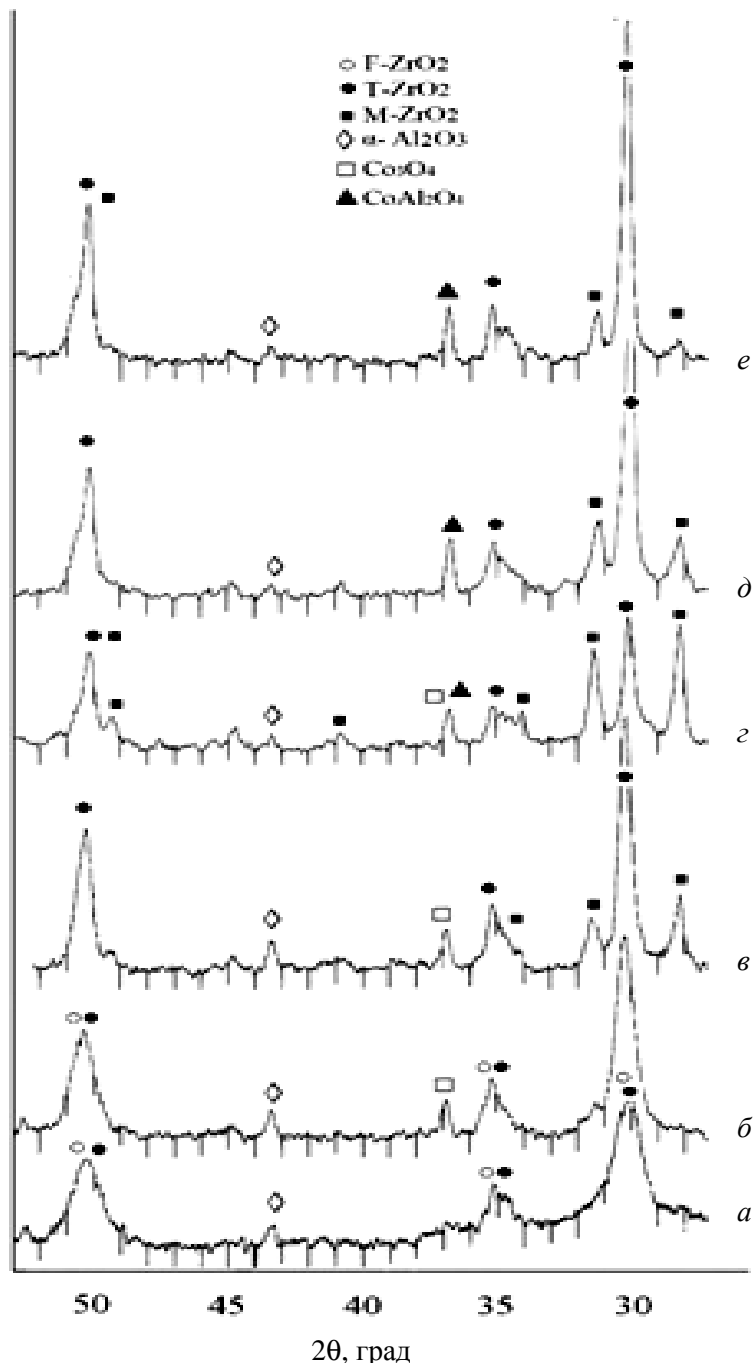


Рис. 2. Рентгенограми порошку 75ZA25CoA після термічної обробки за температури 400 (а), 700 (б), 850 (в), 1000 (г), 1150(д) та 1300 °С (е)

Fig. 2. XRD patterns of the 75ZA25CoA powder after heat treatment at 400 (a), 700 (b), 850 (v), 1000 (z), 1150 (d) and 1300 °C (e)

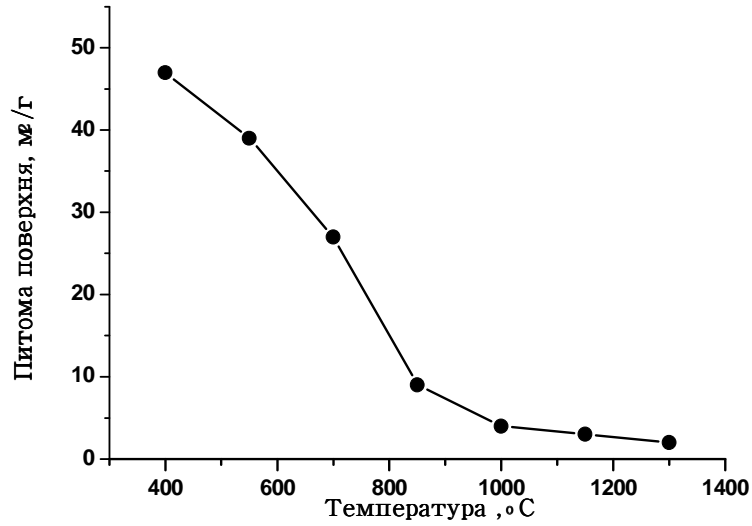


Рис. 3 Залежність питомої поверхні порошку 75ZA25CoA від температури термічної обробки

Fig. 3. Effect of heat treatment on the specific surface area of the fine — grained 75ZA25CoA powders

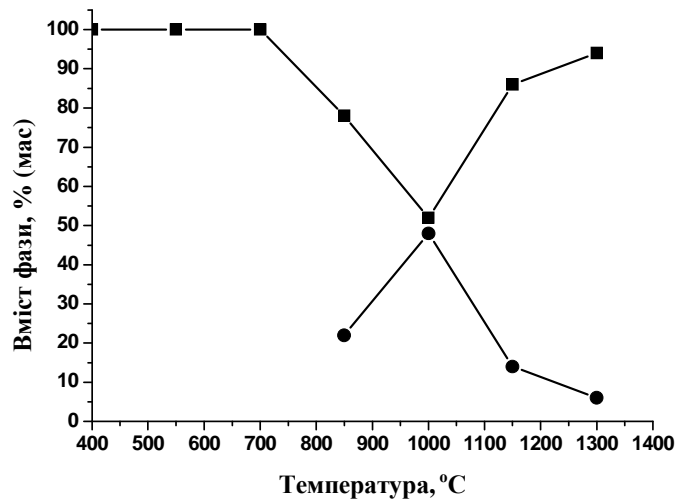


Рис. 4. Зміна вмісту T-ZrO₂ (■) та M-ZrO₂ (●) у порошку 75ZA25CoA після ТО в інтервалі 400—1300 °C

Fig. 4. The content variations of T-ZrO₂ (■) and M-ZrO₂ (●) in the powder 75ZA25CoA at heat treatment in the range from 400 to 1300 °C

Зміна об'ємів елементарних комірок твердих розчинів на основі ZrO_2 після ТО в інтервалі 400—1300 °С

Variations in the elemental cell volumes of solid solutions based on ZrO_2 at heat treatment in the range from 400 to 1300 °C

| Фаза | Об'єм комірки $V \cdot 10^{-3}$ (нм) ³ за температури (°С) | | | | | | |
|------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 400 | 550 | 700 | 850 | 1000 | 1150 | 1300 |
| F- ZrO_2 | 131,55 | 131,25 | 131,03 | - | - | - | - |
| T- ZrO_2 | 136,89 | 136,64 | 136,69 | 137,01 | 137,38 | 137,03 | 137,13 |
| M- ZrO_2 | - | - | - | 138,82 | 139,61 | 139,60 | 139,01 |

майже не змінюється в процесі ТО. Об'єми елементарних комірок F- ZrO_2 , T- ZrO_2 та M- ZrO_2 наведено у таблиці.

Фазове перетворення T- $ZrO_2 \rightarrow$ M- ZrO_2 відноситься до мартенситного типу, характеризується великою швидкістю за низьких температур. Мартенситне перетворення бездифузійне і проявляє атермальну кінетику. Лимітуючою стадією перетворення є утворення зародків, тому що кристали виростають майже миттєво. Перетворення досить швидко зупиняється з вичерпанням місць зародкоутворення і для його відновлення потрібен термодинамічний стимул [13]. Розміри частинок M- ZrO_2 , що утворилися, практично не змінилися в інтервалі 850—1300 °С. Можна припустити, що в умовах експерименту припинилося утворення нових зародків зерен M- ZrO_2 . Це стало одним з факторів гальмування мартенситного фазового перетворення T- $ZrO_2 \rightarrow$ M- ZrO_2 за умов експерименту.

Дія мартенситного механізму перетворення тим імовірніше, чим менше структурних дефектів міститься в початковій фазі [13]. Твердий розчин на основі T- ZrO_2 є твердим розчином заміщення. За умовами збереження електронейтральності зі зміщенням іонами ітрію і церію іонів цирконію утворюються кисневі вакансії. Кількість цих вакансій залежить від хімічного складу твердого розчину, але не залежить від температури. Дефектність структури — основний фактор, що визначає стійкість метастабільних фаз ZrO_2 [14].

В вихідній суміші для синтезу $CoAl_2O_4$ використано Co_3O_4 , отриманий з $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. За цих умов Co_3O_4 здатний розчиняти надмірну кількість кисню, який видаляється з нагріванням вище 850 °С [15]. За температури 900 °С утворюється α -фаза закису кобальту з надлишком кисню ($\sim CoO_{1,07}$), яка повністю втрачає надлишковий кисень вище 1000 °С [15]. Присутність цього надлишкового кисню, ймовірно, зменшує концентрацію аніонних вакансій, що впливає на стабільність T- ZrO_2 в інтервалі 850—1150 °С. Крім того, в указаному інтервалі відбувається утворення $CoAl_2O_4$ за участю CoO. Зниження об'єму елементарної комірки T- ZrO_2 після ТО за 1150 °С (таблиця), мабуть,

зумовлено збільшенням кількості кисневих вакансій в процесі утворення CoAl_2O_4 , що підвищує стабільність T-ZrO_2 .

Зниження кількості M-ZrO_2 (рис 4) після ТО дисперсного порошку 75ZA25CoA в інтервалі 1000—1300 °С зумовлено і тим, що у цьому інтервалі стабільною фазою є T-ZrO_2 відповідно до кількості стабілізаторів у вихідному твердому розчині на основі ZrO_2 . Це відповідає зниженню вільної енергії термодинамічно нерівноважної системи, якою є дисперсний порошок 75ZA25CoA, в напрямку руху до рівноважного стану.

Активність твердофазних реагентів залежить не тільки від їх хімічної і фазової індивідуальності, але і від відмінності в стані кристалічної ґратки завдяки утворенням в ній різних видів дефектів. Тверді тіла під час або в результаті фазових перетворень мають підвищену реакційну здатність (ефект Хедвала) [16]. Це пояснює наступне спостереження. Дослідження вихідної суміші для синтезу CoAl_2O_4 показало, що процес утворення шпінелі завершується за температури 1200 °С, порошок набуває насиченого блакитного кольору [12]. На рис. 2 видно, що в процесі ТО CoAl_2O_4 утворилася в порошок 75ZA25CoA вже після 1150 °С, а окремі кристали CoAl_2O_4 , як вже було зазначено, виявлено вже після ТО за 850 °С. Таким чином, після ТО процеси фазового перетворення ZrO_2 та утворення CoAl_2O_4 характеризуються взаємним впливом, що приводить до зниження температури утворення CoAl_2O_4 у дисперсному порошок 75ZA25CoA.

Висновки

Визначено, що термічна обробка дисперсного порошку системи ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 — Al_2O_3 — CoO внаслідок утворення CoAl_2O_4 супроводжується оборотним фазовим перетворенням тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 в моноклінний ZrO_2 . Встановлені закономірності дозволяють прогнозувати особливості фазових перетворень та утворення мікроструктури композитів на основі ZrO_2 , забарвлених у синій колір, у процесі спікання.

РЕЗЮМЕ. Изучены закономерности изменения физико-химических свойств дисперсного порошка на основе ZrO_2 системы ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 — Al_2O_3 — CoO , полученного комбинированным методом гидротермального синтеза и механического смешивания, при термической обработке в интервале 400—1300 °С. Установлено, что процесс образования CoAl_2O_4 сопровождается обратимым фазовым превращением $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$. Порошок характеризуется высокой активностью к спеканию. Полученные данные будут использованы для микроструктурного проектирования композитов синего цвета на основе ZrO_2 .

Ключевые слова: ZrO_2 , Al_2O_3 , CoAl_2O_3 , фазовые превращения, цветные композиты, микроструктурное проектирование.

1. Wang Wei. Fabrication of blue-colored zirconia ceramics via heterogeneous nucleation method / [Wei Wang, Zhipeng Xie, Guanwei Liu, and Weiyong Yang] // *Crystal Growth & Design*. — 2009. — **9**, No. 10. — P. 4373—4377.
2. Dudnik E. V. Nanocrystalline powders in ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3 - CoO system for microstructural design of ZrO_2 -based color composites / [E. V. Dudnik, V. V. Tsukrenko, M. S. Glabai et al.] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 2017. — **56**, No. 7—8. — P. 407—415 .
3. Willems E. Iron oxide colouring of highly-translucent 3Y-TZP ceramics for dental restorations / [E. Willems, F. Zhanga, B. Van Meerbeek, J. Vleugels] // *J. Eur. Ceram. Soc.*, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.043>
4. Arife Yurdakul. One-step hydrothermal synthesis of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline nanopowders for blue-colored zirconia-cobalt aluminate spinel composite ceramics / Arife Yurdakul, Hasan Gocmez // *Ceram. Int.* <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.240>
5. Holz L. Effect of Fe_2O_3 doping on colour and mechanical properties of Y-TZP ceramics / [L. Holz, J. Macias, N. Vitorino et al.] // *Ibid.* <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.273>
6. Willems E. Iron oxide colouring of highly-translucent 3Y-TZP ceramics for dental restorations / [E. Willems, F. Zhang, B. Van Meerbeek, J. Vleugels] // *J. Eur. Ceram. Soc.* <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.043>
7. Shevchenko A. V. * Microstructural design of bioinert composites in the ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3 - CoO system / [A. V. Shevchenko*, E. V. Dudnik, V. V. Tsukrenko et al.] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 2013. — **51**, No. 11—12. — P. 724—733.
8. Бельский Е. Ф. Химия и технология пигментов. — Л. : Гос. науч.-техн. изд-во хим. лит-ры, 1960. — 756 с.
9. Aguilar-Elguézabal. Vocanegra-bernal synthesis of $CoAlO$ / AlO nanoparticles for ceramic blue pigments / [Aguilar-Elguézabal, M. Román-Aguirre, L. De la Torre-Sáenz, P. Pizá-Ruiz] // *Ceram. Int.* — 2017. — **43**, is. 17. — P. 15254—15257.
10. Hannink R. H. J. Transformation toughening in zirconia – containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2000. — **83**, No. 3. — P. 461—487.
11. Глабай М. С. Синтез і властивості нанокристалічних порошків складу 90% (мас.) ZrO_2 ($3Y_2O_3$, $2CeO_2$)—10% (мас.) Al_2O_3 , легованих $CoAl_2O_4$ / [М. С. Глабай, В. П. Редько, В. В. Цукренко та ін.] // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. — 2017. — **15**, № 2. — С. 319—328.
12. Глабай М. С. Визначення умов синтезу порошку $CoAl_2O_4$ для створення кольорових композитів системи ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2 - Al_2O_3 - CoO / М. С. Глабай, В. П. Редько, О. В. Дуднік // *Современные проблемы физического материаловедения*. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2017. — Вып. 26. — С. 37—42.

13. Курдюмов А. В. Фазовые превращения в материалах // Т. 1. Неорганическое материаловедение. — Киев : Наук. думка, 2008. — С. 550—567.
14. Стрекаловский В. Н. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения / В. Н. Стрекаловский, Ю. М. Полежаев, С. Ф. Пальгуев. — М. : Наука, 1987. — 160 с.
15. Атанасян Т. К. Неорганическая химия: Часть I. Поверхностные явления на границе оксид/электролит в кислых средах / Т. К. Атанасян, И. Г. Горичев, Е. А. Якушева. — М. : Прометей, 2013. — 166 с.
16. Олейник Г. С. Микроструктурные особенности контактного взаимодействия в системе частиц алмаза и вюртцитного нитрида бора при высоких давлениях и температуре / [Г. С. Олейник, В. М. Волкогон, С. К. Аврамчук и др.] // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. — К. : Ин-т сверхтвердых материалов НАН Украины. — 2012. — Вып. 15. — С. 315—320.

Надійшла 22.09.18

Dudnik O. V., Glabai M. S., Tishchenko Ya. S., Red'ko V. P., Ruban O. K.

**Phase transformations at the heat treatment of disperse powder in the
ZrO₂—Y₂O₃—CeO₂—Al₂O₃—CoO system**

The varying of the physico-chemical properties of fine-grained powder based on ZrO₂ in the ZrO₂—Y₂O₃—CeO₂—Al₂O₃—CoO system, produced by the combined method of hydrothermal synthesis / mechanical mixing with heat treatment in the range from 400 to 1300 °C was investigated. It was found that the formation of CoAl₂O₄ was accompanied by a reversible phase transformation of T-ZrO₂ → M-ZrO₂. The powder is characterized by high activity to sintering. The research results will be used for microstructural designing of blue composites based on ZrO₂.

Keywords: ZrO₂, Al₂O₃, CoAl₂O₃, phase transformations, color composites, microstructural design.