

М. И. Теневич^{1,2} (✉), д. т. н. А. П. Шевчик¹, к. т. н. В. Н. Фищев¹

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН «Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе», Санкт-Петербург, Россия

УДК 546.831-31+549.6]:66.046.4

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И СПЕКАНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Объекты исследования – моноклинный диоксид циркония, композиции состава $ZrO_2-Al_2TiO_5$, содержащие 0, 2 и 3,5 мол. % Al_2TiO_5 . Цель работы — исследование влияния добавок титаната алюминия на параметры кристаллической решетки моноклинной модификации диоксида циркония и спекание образующегося материала. С использованием методов РФА и РЭМ подтверждено образование твердых растворов титаната алюминия в моноклинном диоксиде циркония. Показана принципиальная возможность получения спеченных изделий из моноклинного диоксида циркония с добавками титаната алюминия.

Ключевые слова: диоксид циркония, титанат алюминия, твердые растворы, твердофазный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

Фазы, образующие систему $ZrO_2-Al_2TiO_5$, являющуюся частным разрезом тройной системы $Al_2O_3-ZrO_2-TiO_2$, сосуществуют друг с другом [1] и обладают рядом уникальных свойств, что открывает возможности создания высокотемпературных инновационных композиций на их основе.

Единственным устойчивым соединением в системе $Zr-O$ является диоксид циркония. Температура плавления чистого ZrO_2 составляет 2715 °С, температура кипения 4300 °С [2]. Диоксид циркония характеризуется химической инертностью по отношению к кислотам и щелочам, относительно высокой механической прочностью, низкой теплопроводностью, повышенной стекло-, шлако- и металлоустойчивостью, благодаря чему широко используется как огнеупорный материал. Высокая электропроводность диоксида циркония выше 1000 °С позволяет применять его в качестве высокотемпературных проводников и нагревательных элементов. Ядерные свойства диоксида циркония определяют возможность его использования в реакторостроении [3].

Характерным свойством диоксида циркония является его полиморфизм, ZrO_2 может существовать в трех кристаллических модификациях: моноклинной, тетрагональной и кубической. В природе ZrO_2 находится в моноклинной α -модификации плотностью 5,56 г/см³. Структура моноклинной модификации представляет собой деформированную структуру флюорита. При 950–1200 °С происходит переход моноклинной формы в тетрагональную, имеющую плотность 6,10 г/см³, также являющуюся деформированной структурой флюорита. При 2300 °С тетрагональная форма переходит в кубическую плотностью 6,27 г/см³. Кубическая форма имеет структуру типа CaF_2 и сохраняется до плавления [2].

В табл. 1, 2 приведены литературные данные о параметрах элементарной ячейки и ТКЛР модификаций ZrO_2 .

Наименьшим ТКЛР обладает ZrO_2 моноклинной модификации, однако получение изделий на ее основе затруднено вследствие того, что по-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки модификаций ZrO_2

Модификация	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å ³	T, °C	Источник
m- ZrO_2	5,1	5,2	5,3	–	25	[4]
	5,1471	5,2125	5,3129	–	25	PDF000-37-1484
	5,1505	5,2116	5,3173	140,88	25	ICSD 1002078
t- ZrO_2	3,64	–	5,27	–	25	[4]
c- ZrO_2	–	–	5,26	–	2330	[4]



М. И. Теневич

E-mail: chwm420@gmail.com

Таблица 2. ТКЛР (α) модификаций ZrO_2

Модификация	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$				T, °C	Источник
	α_a	α_b	α_c	α_{cp}		
m-ZrO ₂	10,31	1,35	14,68	8,8	20–1400	[5]
	7,4	0,7	16,3	8,0	20–800	[4]
t-ZrO ₂	11,60	–	16,08	13,8	20–1400	[5]
	9,2	–	12,7	10,4	20–990	[4]
c-ZrO ₂	10,5	10,5	10,5	10,5	–	[4]

лиморфные переходы сопровождаются объемными изменениями. При обратимом моноклинно-тетрагональном переходе величина ΔV составляет 6,9–7,7 %, что приводит к растрескиванию изделий при охлаждении в процессе обжига [2].

Титанат алюминия плавится при 1860 °C, имеет низкий отрицательный ТКЛР в широком интервале температур ($-0,44 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) и характеризуется высокой стойкостью к воздействию кислых сред, а также силикатных расплавов [6]. Титанат алюминия существует в двух формах: в высокотемпературной (α) и низкотемпературной (β). Структура β -Al₂TiO₅ относится к ромбической сингонии и идентична структурному типу псевдобрукита. Параметры кристаллической решетки: $a = 3,575 \text{ \AA}$, $b = 9,436 \text{ \AA}$, $c = 9,648 \text{ \AA}$ [7]. Имеются сведения [8] о том, что α -форма Al₂TiO₅ относится к моноклинной сингонии титаната алюминия с параметрами кристаллической решетки $a = 2,973 \text{ \AA}$, $b = 8,961 \text{ \AA}$, $c = 9,338 \text{ \AA}$. Установлено [1], что Al₂TiO₅ сосуществует при комнатной температуре с его моноклинным твердым раствором в ZrO₂. С использованием комплекса методов физико-химического анализа выявлены существенные признаки растворимости титаната алюминия в ZrO₂ [6]. Известно [9], что растворимость ZrO₂ в титанате алюминия достигает 5 мас. %, в результате чего образуются твердые растворы Al₂Ti_(1-x)Zr_xO₅, предотвращающие низкотемпературный распад титаната алюминия.

Размер ионных радиусов Zr⁴⁺, Al³⁺ и Ti⁴⁺ составляет 0,072, 0,053 и 0,061 нм соответственно [10]. Согласно правилу Юм-Розери ионы титана и алюминия могут замещать ионы циркония. При этом должно происходить уменьшение средней длины связи катион – анион и отношения ионного радиуса катиона к ионному радиусу кислорода, что в конечном итоге может привести к уменьшению объемных изменений при тетрагонально-моноклинном переходе. Это позволило бы получать оксидциркониевые изделия в моноклинной модификации.

Цель настоящей работы — исследование влияния добавки титаната алюминия на параметры кристаллической решетки моноклинной модификации ZrO₂ и спекание образующегося материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах XRD-7000 компании Shimadzu (Cu K_α-излучение, Ni-фильтр) и SmartLab 3 компании Rigaku. В табл. 3 приведены данные об условиях съемки при комнатной температуре.

Параметры элементарной ячейки рассчитывали с использованием программного комплекса Rietveld To Tensor [11] по методу Ритвельда.

Для определения дисперсности синтезированных порошков, измельченных в вибромельнице в течение 8 ч с использованием корундовых мелющих тел в виде цилиндров в соотношении M : Ш = 1:4, использовали лазерный анализатор размеров частиц LA-950 компании HARBIO. Принцип действия анализатора основан на рассеянии на частицах порошка, распределенных в суспензии, лазерного излучения с длиной волны 650 и 405 нм соответственно. Интенсивность и угол рассеяния излучения фиксируются и преобразуются в показатели распределения частиц по размерам.

Элементный анализ порошков синтезированных композиций выполняли на растровом электронном микроскопе VEGA 3 SB фирмы Tescan. Съемку проводили в режиме обратно рассеянных электронов (BSE) и вторичных электронов (SE), напряжение 30 кВ, увеличение 1000–6000-кратное. Графическое оформление результатов исследования проводили по программе OriginPro.

Объекты исследования

Объекты исследования — композиции диоксида циркония с добавками 3 мас. % (2 мол. %) и 5 мас. % (3,5 мол. %) титаната алюминия — были получены в результате твердофазных реакций. Использовали диоксид циркония квалификации ос. ч. 7–2 по МРТУ 6-09-4837–67 и титанат алюминия, предварительно синтезированный из гидроксида алюминия квалификации ч. д. а. и диоксида титана квалификации Р-02 технический. Смеси исходных материалов, взятых в заданных

Таблица 3. Условия выполнения РФА

Марка дифрактометра	Сила тока, мА	Напряжение, кВ	Диапазон углов 2θ, град	Шаг по углу, град	Скорость, град/мин	Выдержка в точке, с
XRD-7000 (Shimadzu)	30	35	15–70	0,02	2	–
	30	35	80–105	0,02	–	3
	30	35	80–88	0,02	–	40
SmartLab 3 (Rigaku)	30	40	5–80	0,005	1	–

соотношениях, мололи в вибромельнице в течение 8 ч с использованием корундовых мелющих тел цилиндрической формы в соотношении М : Ш = 1 : 4. Полученную смесь увлажняли 5 %-ным раствором ПВС и гранулировали на сите с размером ячейки 0,5 мм. Из полученной массы формовали образцы под давлением 50 МПа. Обжиг до конечной температуры (1600 ± 10) °С проводили в электрической печи в воздушной атмосфере по режиму: нагрев до конечной температуры со скоростью 10 °С/мин, выдержка при конечной температуре 1 ч. Обожженные образцы дробили до прохождения через сито с ячейкой 0,5 мм, после чего подвергали вибропомолу в течение 6 ч при соотношении М : Ш = 1:4.

О полноте протекания реакций судили по результатам РФА, которые показали (рис. 1), что в продуктах синтеза титаната алюминия кроме целевой фазы имеются признаки присутствия корунда, рутил отсутствует. Результаты анализа дисперсности измельченных порошков приведены в табл. 4.

Таблица 4. Результаты анализа дисперсности порошков исследуемых композиций

Показатель	Содержание Al_2TiO_5 в композиции, мол. %	
	2	3,5
Медиана, мкм	5,37	5,73
Средний размер, мкм	5,69	6,17
Мода, мкм	5,50	6,24
d_{50} , мкм	5,37	5,73

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, б, в показаны полнопрофильные дифрактограммы композиций, содержащих 2 и 3,5 мол. % Al_2TiO_5 , полученные на дифрактометре SmartLab 3 при комнатной температуре. Во всех случаях основу составляет фаза, изоморфная моноклинному диоксиду циркония. На дифрактограммах композиций отмечены следы оксида алюминия, рефлексы диоксида титана и титаната алюминия отсутствуют. На рис. 2 в качестве примера показан участок дифрактограмм в диапазоне 2θ от 48 до 52 град. Видно, что добавка Al_2TiO_5 (2 и 3,5 %) приводит к смещению характеристических линий моноклинного диоксида циркония. Изменение межплоскостных расстояний свидетельствует об образовании твердых растворов.

С помощью программного комплекса Rietveld To Tensor были рассчитаны параметры и объем элементарной ячейки моноклинного диоксида циркония, а также композиций на основе моноклинного диоксида циркония с добавками титаната алюминия. Результаты показаны на рис. 3.

Для оценки достоверности обработанных данных РФА использовали взвешенный Rwp-фактор [11]. Численные значения Rwp-фактора

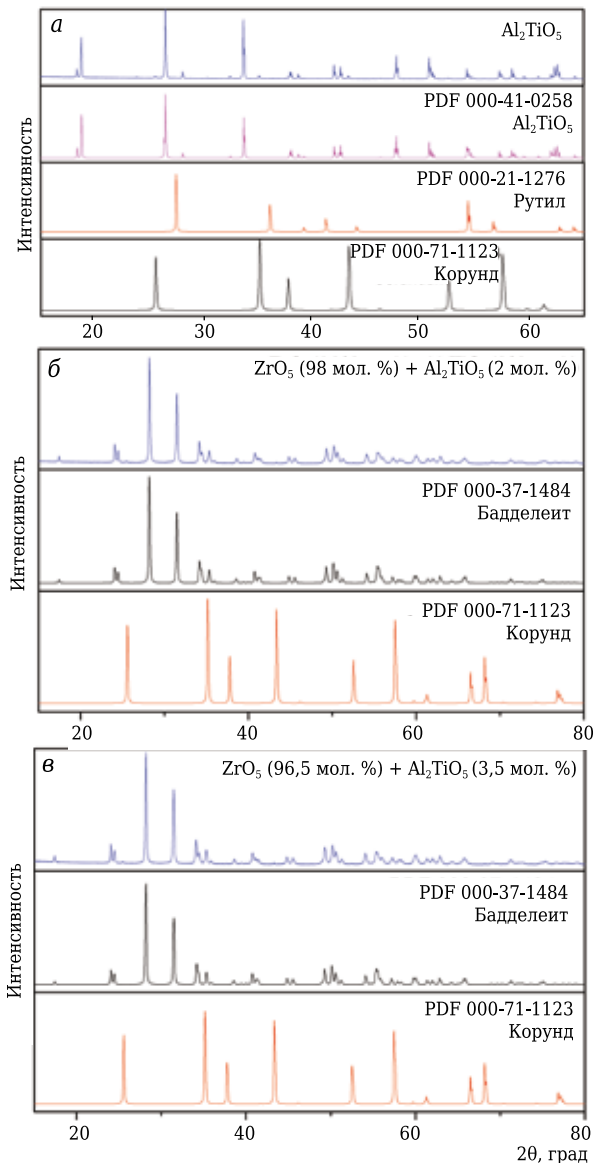


Рис. 1. Результаты РФА продуктов синтеза: а — титанат алюминия; б — ZrO_2 + 2 мол. % Al_2TiO_5 ; в — ZrO_2 + 3,5 мол. % Al_2TiO_5

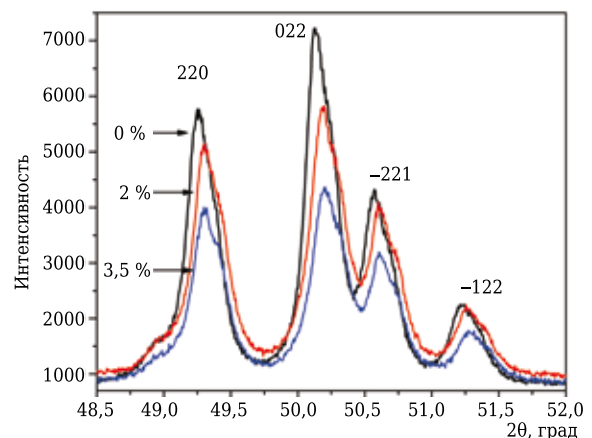


Рис. 2. Участок дифрактограмм композиций в диапазоне 2θ от 48 до 52 град

составили: в диапазоне 2θ 5–80 град 5,16, 15–70 град 10,82, 80–88 град 1,29, 88–105 град 4,12, что свидетельствует о согласованности между кристаллографической моделью и экспериментальным массивом рентгеновских данных.

Экспериментальные значения параметров элементарной ячейки, полученные для моноклинного диоксида циркония ($a = 5,1484 \text{ \AA}$, $b = 5,2053 \text{ \AA}$, $c = 5,3206 \text{ \AA}$), хорошо согласуются с

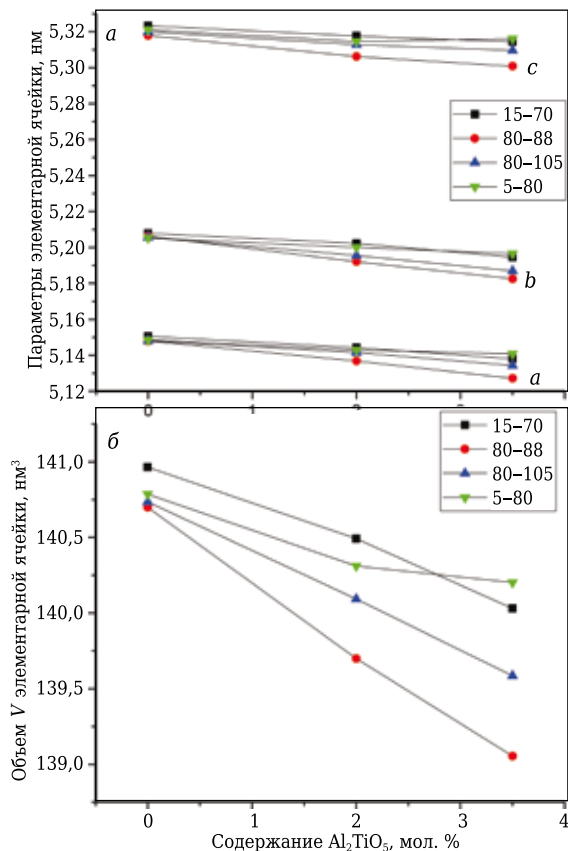


Рис. 3. Параметры (а) и объем (б) элементарной ячейки исследуемых композиций

Таблица 5. Коэффициенты линейного уравнения $y = p + qx$

Параметры и V элементарной ячейки	Диапазон углов 2θ , град	Коэффициент		Экспериментальные данные
		p	q	
a	5–80	5,1484	–0,00161	5,1486
	15–70	5,1509	–0,00248	5,1506
	80–88	5,1483	–0,00412	5,1480
	88–105	5,1484	–0,00271	5,1480
b	5–80	5,2053	–0,00161	5,2053
	15–70	5,2084	–0,00258	5,2078
	80–88	5,2063	–0,00477	5,2064
	88–105	5,2058	–0,00370	5,2056
c	5–80	5,3206	–0,00126	5,3211
	15–70	5,3232	–0,00179	5,3233
	80–88	5,3175	–0,00346	5,3180
	88–105	5,3196	–0,00208	5,3199
V	5–80	140,753	–0,12003	140,786
	15–70	140,987	–0,18429	140,964
	80–88	140,696	–0,32934	140,699
	88–105	140,748	–0,22895	140,736

литературными данными и данными карточек-стандартов (см. табл. 1).

Из рис. 3 следует, что влияние добавки Al_2TiO_5 на параметры и объем элементарной ячейки моноклинного ZrO_2 может быть описано линейным уравнением $y = p + qx$. Наибольшее изменение значений параметров характерно для осей a и b , причем сжатие наблюдается больше по оси b ; для оси c изменения минимальны. Общее изменение объема порядка 1 %. В программе OriginPro были рассчитаны коэффициенты уравнений, характеризующие зависимость параметров элементарной ячейки от содержания добавки титаната алюминия (табл. 5). Нулевое слагаемое уравнения имеет смысл параметра элементарной ячейки моноклинной модификации ZrO_2 . Высокая степень совпадения указанных величин, полученных экспериментальным и расчетным путем, и их соответствия литературным данным дает основания считать линейное уравнение адекватным.

Рефлексы на дифрактограммах, расположенные в разных участках рентгеновского спектра, соответствуют межплоскостным расстояниям в кристаллической решетке, имеющим разные наборы индексов Миллера. Тот факт, что коэффициент q в линейном уравнении неодинаков в разных диапазонах углов 2θ , указывает на то, межплоскостные расстояния в кристаллической решетке при образовании твердого раствора изменяются по-разному в зависимости от направления.

О химическом составе объектов исследования судили по результатам элементного анализа порошков синтезированных композиций (табл. 6). Содержание компонентов по результатам элементного анализа соответствует в пределах погрешности составам, заданным при синтезе. Карты распределения элементов показаны на рис. 4 и 5. Анализ карт распределения показывает, что ионы алюминия и титана наряду с ионами циркония равномерно распределены по всей площади шлифов, что подтверждает предположение об образовании твердых растворов титаната алюминия в диоксиде циркония. Наличие скоплений ионов алюминия согласуется с данными РФА.

Показатели спекания и возможность получения спеченных изделий из композиций на основе моноклинного диоксида циркония исследовали на образцах-цилиндрах диаметром 15 и 25 мм. Молотые порошки твердых растворов, содержащих 2 и 3,5 мол. % титаната алюминия (см. табл. 4), увлажняли 5 %-ным раствором ПВС и гранулировали на сите № 05. Часть образцов прессовали на гидравлическом прессе под давлением 50 МПа и обжигали по режиму, описанному выше. Другую часть образцов подвергали дополнительному обжатию в гидростатическом прессе под давлением 150 МПа, после чего обжигали по режиму: нагрев до 900 °С со скоро-

Таблица 6. Результаты элементного анализа исследуемых композиций, мас. %

Al ₂ TiO ₅ , мол. %	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zr	Hf	Σ
2	26,0	0,0	0,2	0,9	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	69,6	2,5	100,0
3,5	26,7	0,0	0,1	1,5	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	68,2	2,2	100,0
Al ₂ TiO ₅ , мол. %	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Σ	
2	0,0	0,3	1,6	0,0	0,0	0,0	1,3	0,0	94,0	3,0	100,2	
3,5	0,0	0,2	2,8	0,0	0,0	0,0	2,3	0,0	92,1	2,5	99,9	

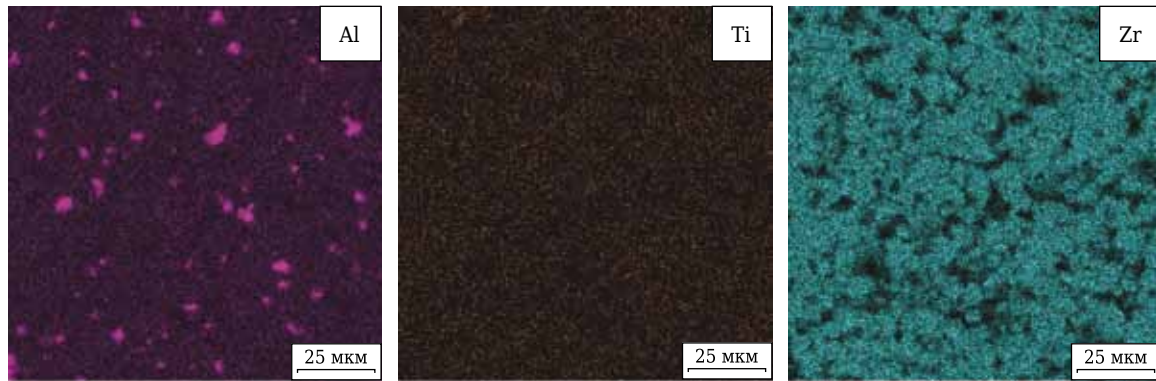


Рис. 4. Карты распределения элементов в композиции, содержащей 2 мол. % Al₂TiO₅

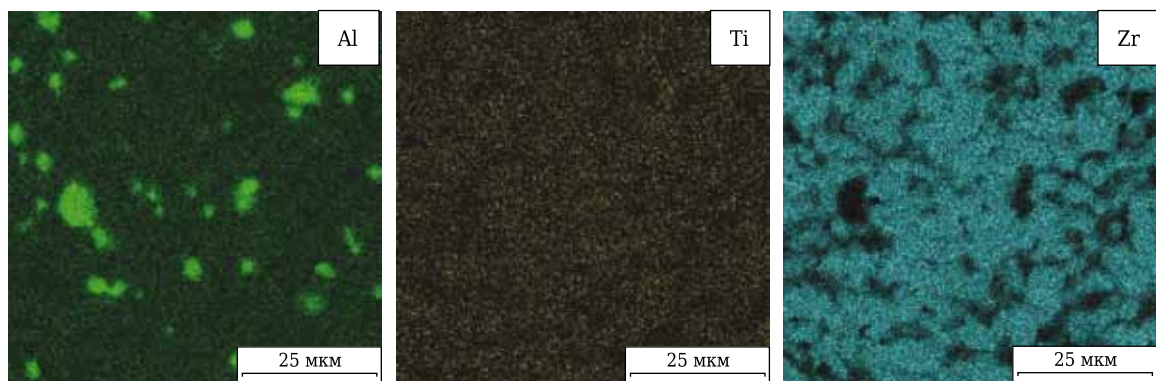


Рис. 5. Карты распределения элементов в композиции, содержащей 3,5 мол. % Al₂TiO₅

Таблица 7. Показатели спекания исследуемых композиций

Содержание Al ₂ TiO ₅ , мол. %	d, мм	W, %	П _{отк} , %	ρ, г/см ³	Усадка, %
2	15	4,26±0,36	16,7±1,3	3,92±0,05	7,91±0,25
3,5	15	4,19±0,17	16,8±0,7	4,01±0,03	8,21±0,37

стью 3 °С /мин, от 900 до 1600 °С со скоростью 2,3 °С/мин с выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч.

После охлаждения образцы, полученные без гидростатического прессования, были полностью разрушены. За счет применения дополнительного обжата в гидростатическом прессе и снижения скорости подъема температуры удалось повысить степень сохранности образцов, в результате чего в образцах диаметром 15 мм трещины не обнаруживались, у образцов диаметром 25 мм трещины наблюдались, однако полного разрушения не происходило. Водопоглощение W , открытая пористость $П_{отк}$, кажущаяся плотность ρ и усадка по диаметру образцов при-

ведены в табл. 7; показатели спекания образцов диаметром 25 мм не определяли из-за наличия трещин. Из табл. 7 следует, что при добавке титаната алюминия к моноклинному диоксиду циркония можно получить уплотненные спеченные изделия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием методов РФА и РЭМ подтверждено образование твердых растворов титаната алюминия в моноклинном диоксиде циркония. По данным РФА при комнатной температуре композиций, содержащих 2 и 3,5 мол. % Al₂TiO₅, при увеличении содержания титаната алюми-

ния происходит линейное уменьшение размеров элементарной ячейки фазы, изоморфной с моноклинным ZrO_2 .

Получены свидетельства неравномерного изменения расстояний между плоскостями в кристаллической решетке, имеющими разные наборы индексов Миллера, при образовании твердых растворов Al_2TiO_5 в моноклинном ZrO_2 .

Библиографический список

1. **Бережной, А. С.** Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1970. — 544 с.
2. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 752 с.
3. **Рутман, Д. С.** Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Д. С. Рутман. — М. : Metallurgia, 1985. — 136 с.
4. **Филатов, С. К.** Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований / С. К. Филатов. — Л. : Недра, 1990. — 288 с.
5. **Patil, R. N.** Axial thermal expansion of ZrO_2 and HfO_2 in the range room temperature to 1400 °C / R. N. Patil, E. C. Subbarao // J. Appl. Crystallogr. — 1969. — Vol. 2, № 6. — P. 281–288.
6. **Фищев, В. Н.** О растворимости титаната алюминия в диоксиде циркония // Тезисы докладов 10-го Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», 7–11 сентября 2015 г., СПб. / В. Н. Фищев, Л. П. Руденко, А. А. Комлев, Т. В. Фирсанова. — СПб. : ФТИ имени А. Ф. Иоффе РАН, 2015. — С. 187.

Показана принципиальная возможность получения спеченных изделий из моноклинного ZrO_2 с добавками титаната алюминия.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХС РАН Бубновой Римме Сергеевне и Фирсовой Вере Александровне за помощь в работе, часть которой была освещена в этой статье.

7. **Austin, A. E.** The crystal structure of aluminum titanate / A. E. Austin, C. M. Schwartz // Acta Crystallogr. — 1953. — Vol. 6. — P. 812, 813.
8. **Lang S. M.** The system beryllia–alumina–titania : phase relations and general physical properties of three-component porcelains / S. M. Lang, C. L. Fillmore, L. H. Maxwell // J. Res. Nat. Bur. Stand. — 1952. — Vol. 48, № 4. — P. 298–312.
9. **Ishitsuka, M.** Synthesis and thermal stability of aluminum titanate solid solutions / M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada // J. Am. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70, № 2. — P. 67–71.
10. **Урысов, В. С.** Теория изоморфной смесимости / В. С. Урысов. — М. : Наука, 1977. — 168 с.
11. **Bubnova, R. S.** Rietveld to tensor: program for processing powder X-ray diffraction data under variable conditions / R. S. Bubnova, V. A. Firsova, S. N. Volkov, S. K. Filatov // Glass Phys. Chem. — 2018. — Vol. 44, № 1. — P. 33–40. ■

Получено 07.04.20

© М. И. Теневич, А. П. Шевчик,
В. Н. Фищев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

3rd European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция



<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/materialresearch>