

## Распределение добавок церия при получении циркон-муллитовой керамики на основе корундовых порошков различной дисперсности

В. Н. Анциферов, С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, Е. В. Калабина

---

Методами рентгеноструктурного анализа (РСА), спектроскопии комбинационного рассеяния света и сканирующей электронной микроскопии изучено распределение добавки диоксида церия в материалах из стехиометрической смеси циркона и порошков оксида алюминия различной дисперсности. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование дисперсного порошка оксида алюминия способствует формированию жидкой фазы, обогащенной церием, выделению оксида церия при кристаллизации стеклофазы и снижению относительного содержания тетрагонального диоксида циркония. Определены морфологические особенности различных фаз после спекания в течение 2 ч при 1600°C. Установлено, что введение добавки диоксида церия позволяет повысить прочность при сжатии циркон-муллитовых образцов в 1,5 – 3,5 раза в зависимости от дисперсности использованного порошка оксида алюминия.

**Ключевые слова:** циркон, глинозем, дисперсность порошков, диоксид церия, тетрагональный диоксид циркония, прочность.

---

The cerium dioxide additive distribution in investigated in materials made from stoichiometric mixture of zircon and various dispersivity alumina by X-ray crystal analysis, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy methods. The obtained dates testify that using of the dispersed alumina powder promotes to the enriched in cerium liquid phase formation, the cerium dioxide allocation during the glass-phase crystallization, and the reduction of the zirconia tetragonal phase relative content. Morphological features of the various phases are determined after the sintering for 2 hours at 1600°C. It is ascertained that the cerium dioxide additive introduction allows allows to increase the zircon-mullite sample compression strength of 1.5 – 3.5 times depending on the alumina powder dispersivity.

**Keywords:** zircon, powder dispersivity, cerium dioxide, zirconia tetragonal phase, compression strength.

---

### Введение

Одной из основных оксидных систем для получения жаростойких материалов, обладающих одновременно высокими прочностными характеристиками, стойкостью к коррозии и термоудару, является система  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$  [1, 2]. Стехиометрическая смесь оксида алюминия и циркона (45,5 и 54,5 масс. %, соответственно) в процессе термообработки в идеальном случае образует материал, содержащий только муллит и диоксид циркония [3]. При этом диоксид циркония выделяется в виде включений моноклинной или тетрагональной модификации в муллитовой матрице. По данным различных исследователей [3, 4] содержание моноклинной фазы существенно выше, чем тетрагональной. Обычно для

сохранения тетрагональной фазы в диоксиде циркония применяют стабилизирующие добавки различных оксидов, наиболее часто оксидов редкоземельных элементов [5]. Подобный прием используют и в керамике системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$  [3]. Однако распределение вводимых добавок изучено недостаточно. Последние могут повышать, например, прочностные характеристики материала за счет образования тугоплавкой стеклофазы и улучшения спекаемости материала, не стабилизируя тетрагональную фазу выделяющегося диоксида циркония.

Цель проведенного исследования — изучение распределения добавки диоксида церия в материале из стехиометрической смеси циркона и порошков оксида алюминия различной дисперсности и ее влияния на прочность материала.

Таблица 1

Качественный фазовый состав образцов по данным PCA (в скобках указан номер pdf-файла в картотеке International Centre for Diffraction Data. PDF-2)

Разновидность корундового порошка в исходной шихте	Качественный фазовый состав образцов	Соотношение интенсивностей пиков	
		$I_{3,16} / I_{3,38}$	$I_{3,16} / I_{2,95}$
Глинозем ГК	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (6-258); $ZrO_2$ (монокл., 13-307); $ZrO_2$ (тетрагон., 79-1769); $ZrSiO_4$ (83-1375); $Al_2O_3$ — следы	1,4	5,7
Корундовый порошок M03	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (6-258); $ZrO_2$ (монокл., 13-307); $ZrO_2$ (тетрагон., 79-1769); $CeO_2$ (75-76); $Al_2O_3$ — следы	2,0	6,6

### Экспериментальная часть

В качестве сырьевых материалов применяли природный цирконовый концентрат Zircon F Grade (поставка Possen Erzkonter, Германия), глинозем марки ГК и порошок M03, полученный пневмоциркуляционным измельчением глинозема [6]. Измельчение циркона и глинозема ГК и смешивание компонентов проводили в водной среде в планетарной мельнице “Санд” в халцедоновых барабанах с халцедоновыми мелющими телами, при скорости вращения 160 об./мин в течение 5 ч при соотношении порошка, воды и мелющих тел 1:1:2. Оксид церия вводили в виде нитрата церия в количестве 2,5 г (в пересчете на  $CeO_2$ ) на 100 г смеси при смешивании компонентов. Полученные порошки прокаливали до 800°C. Удельная поверхность смесей после прокаливания 4,22 (смесь с глиноземом) и 32,47 м<sup>2</sup>/г (смесь с M03). Смесь с глиноземом ГК в дальнейшем обозначена как смесь № 1, смесь с порошком M03 — как смесь № 2.

Формование образцов осуществляли методом полусухого прессования (связка 4 %-й водный раствор поливинилового спирта) при давлении 200 МПа. Термообработку проводили на воздухе в электропечах с лантанхромитовыми нагревателями при 1600 °С в течение 2 ч.

Качественный фазовый состав проводили на дифрактометре XRD-6000, Shimadzu в  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Обработку дифрактограмм осуществляли с использованием пакета программ для сбора и обработки данных Shimadzu XRD-6000/7000 V5.21. КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света “SENTERRA” (Bruker) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Микроструктуру изломов и микрошлифов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Phenom. Исследования структуры и анализ химического состава элементов структуры проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Ultra 55 Carl Zeiss с

совмещенным EDX-спектрометром Inca Energy 450+. Прочность при сжатии исследовали на разрывной машине Instron.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены КР-спектры образцов из исследуемых смесей. Пики основных фаз у обеих смесей одинаковы, у циркона фиксируется только самая сильная линия (1008 см<sup>-1</sup>). При выделении фрагмента спектра и изменении масштаба по оси ординат могут быть отмечены характеристические пики моноклинной (191 и 179 см<sup>-1</sup>) и тетрагональной (263 см<sup>-1</sup>) модификаций диоксида циркония [7, 8]. Интенсивность этих пиков очень незначительна, что указывает на недостаточно стабильные внешние

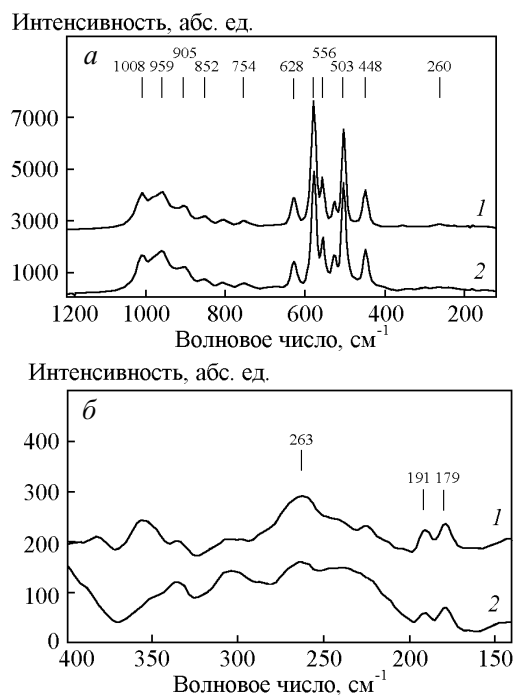


Рис. 1. КР-спектры образцов из смесей № 1 (1) и № 2 (2): а – интервал 120 – 1200 см<sup>-1</sup>; б – фрагменты спектров в интервале 140 – 400 см<sup>-1</sup>.

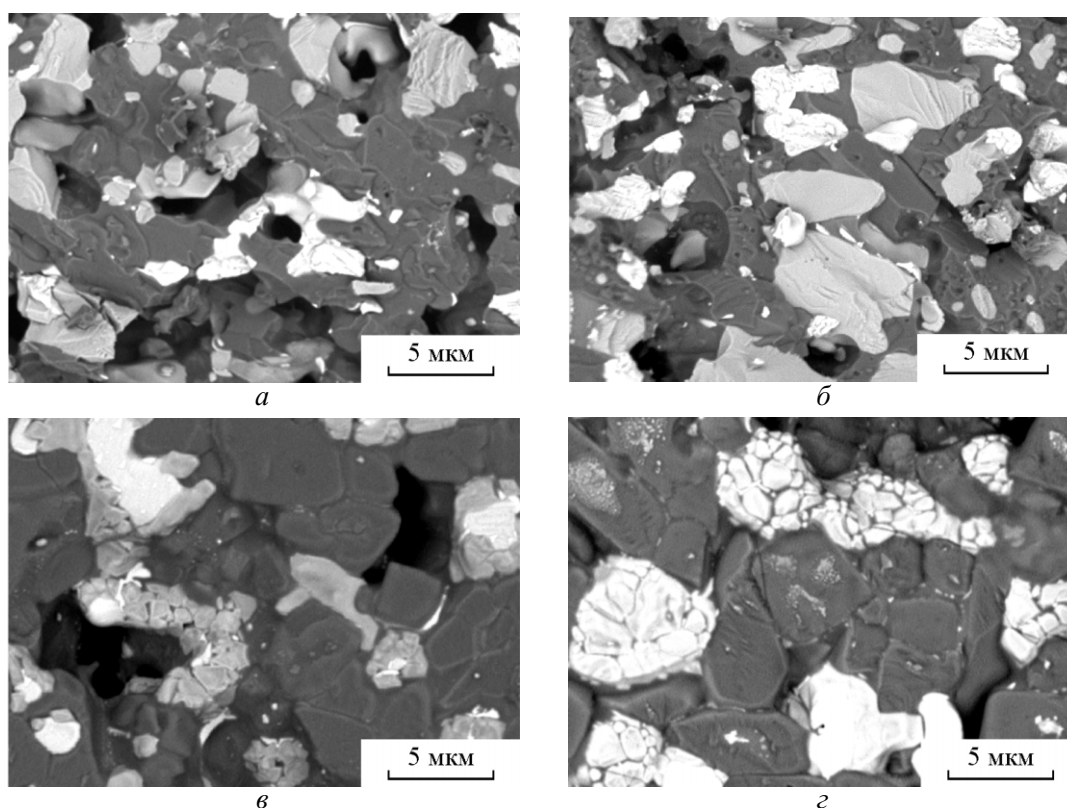


Рис. 2. СЭМ-изображения микроструктуры изломов (а, б) и микрошлифов (в, г) образцов, изготовленных из шихты № 1 (а, в) и шихты № 2 (б, г).

электронные оболочки в молекулах диоксида циркония.

В табл. 1 приведен качественный фазовый состав кристаллических фаз полученных образцов по данным РСА. Изменение относительного содержания основных фаз оценивали по изменению соотношения интенсивностей близлежащих пиков.

Определяли соотношение интенсивностей ( $I_{3,16}/I_{3,38}$ ) пиков моноклинного диоксида циркония с межплоскостным расстоянием 3,16 Å ( $I_{100}$ ) и муллита с межплоскостным расстоянием 3,38 Å ( $I_{100}$ ), а также соотношение интенсивностей пиков моноклинной и тетрагональной модификаций диоксида циркония ( $I_{3,16}/I_{2,95}$ ).

По данным РСА на поверхности спеченных образцов из смеси № 1 не зафиксированы соединения церия. В образцах из смеси № 2 нет пиков циркона, а диоксид церия, по-видимому, выделился при кристаллизации стеклофазы. Относительное содержание муллита и тетрагонального диоксида циркония выше в образцах из смеси № 1.

На рис. 2 приведены микроструктуры изломов и микрошлифов (высокотемпературное травление) образцов из исследуемых смесей, полученные на сканирующем электронном микроскопе Phenom при

увеличении  $\times 10000$ . Особенно обращают на себя внимание неоднородная структура светлых включений (рис. 2г) и наличие дисперсных светлых образований между темно-серыми зёрнами алюмосиликатной фазы (рис. 2б, г).

На рис. 3 представлены структуры микрошлифов, полученные на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Ultra 55 Carl Zeiss, в табл. 2 приведены данные химического анализа элементов микроструктуры.

Округлая форма зёрен обеих фаз в образцах из смеси № 1 свидетельствует об участии жидкой фазы в процессе их формирования. При введении в состав шихты крупного порошка оксида алюминия после спекания идентифицированы алюмосиликатные соединения переменного состава (темно-серые зёрна), циркон (серые крупные зёрна) и диоксид циркония (белые включения на поверхности зёрен циркона и по их границам). Соединения церия обнаружить не удалось.

При введении в состав шихты дисперсного порошка оксида алюминия в материале образуются циркон, алюмосиликатные фазы переменного состава, диоксид циркония и сложная алюмосиликатная фаза, содержащая церий. Последняя может быть

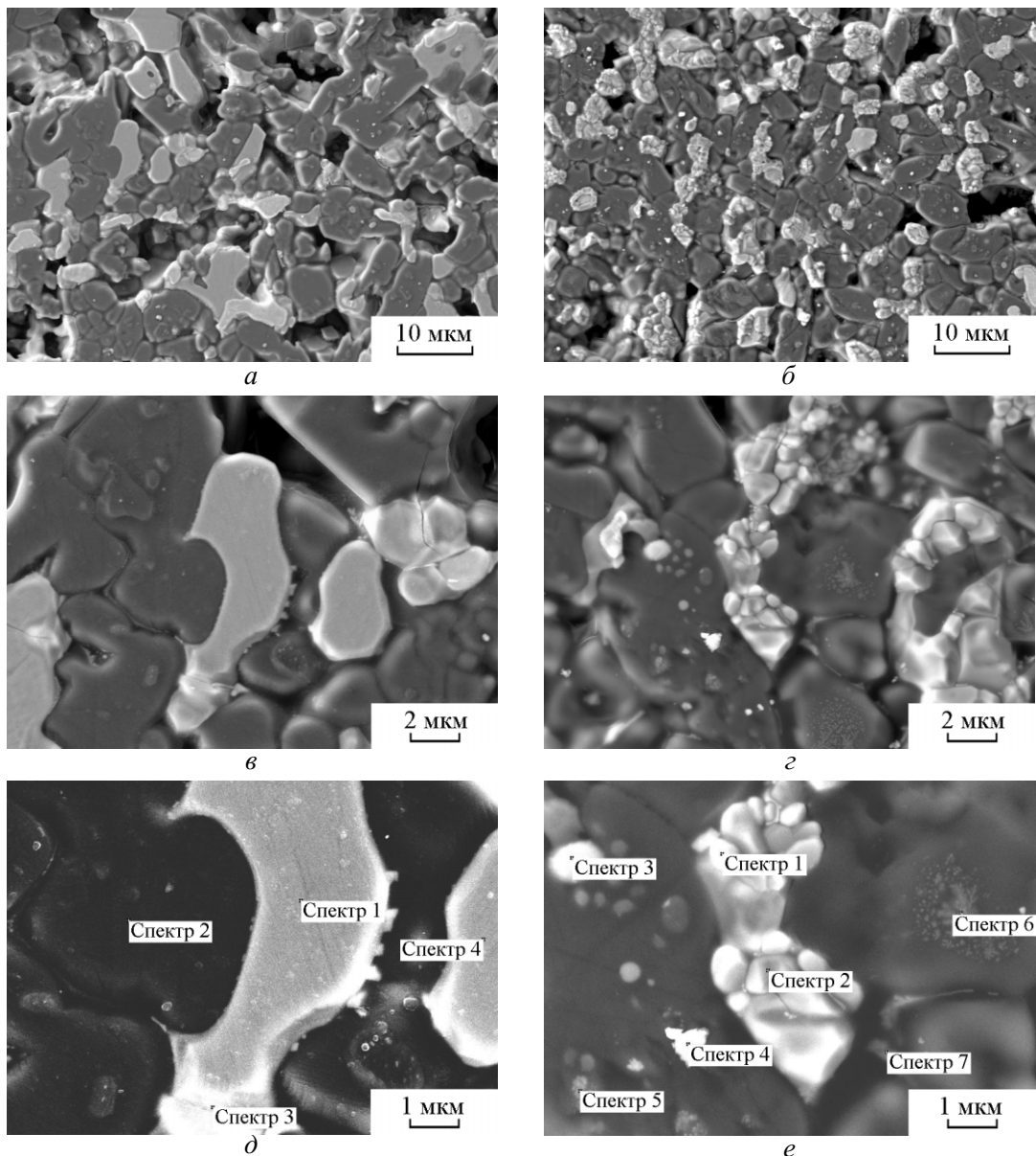


Рис. 3. СЭМ-изображения структуры микрошлифов (высокотемпературное травление) образцов циркон-муллитовой керамики с добавкой диоксида церия: а, в, д – смесь с глиноземом ГК; б, г, е – смесь с порошком М03.

представлена как закристаллизовавшаяся в межзеренном пространстве стеклофаза. Циркон выделяется в виде конгломератов мелких округлых зерен с прожилками закристаллизовавшейся стеклофазы, а диоксид циркония представлен в основном субмикронными зернами округлой формы, расположенными между зернами муллита и, по-видимому, выкристаллизовавшимися из состава стеклофазы.

В смеси № 1 после спекания в течение 2 ч при 1600°C остается циркон, уверенно определяемый любым из использованных методов. Диоксид циркония выделяется на поверхности и по границам зерен

циркона. Наличие соединений церия не удалось зафиксировать. Относительное содержание муллита и тетрагонального диоксида циркония выше, чем в образцах из смеси № 2.

В образцах из смеси № 2 после спекания в течение 2 ч при 1600°C по данным РСА нет пиков циркона, по данным EDX-анализа циркон фиксируется в виде сильно раздробленных зерен, разделенных промежутками стеклофазы, КР-спектроскопия также подтверждает наличие реликтов циркона. Диоксид циркония распределен между зернами муллита и циркона в виде округлых образований. Диоксид церия зафик-

Состав элементов микроструктуры

Спектр	Содержание элемента, масс. %					Формула соединения
	O	Al	Si	Zr	Ce	
Состав с глиноземом						
1	37,51	—	11,36	51,13	—	Zr <sub>0,56</sub> Si <sub>0,40</sub> O <sub>2,34</sub>
2	54,10	34,21	11,70	—	—	Al <sub>1,27</sub> Si <sub>0,42</sub> O <sub>3,38</sub>
3	33,85	—	2,04	64,11	—	Zr <sub>0,70</sub> Si <sub>0,07</sub> O <sub>2,12</sub>
4	36,98	—	12,53	50,49	—	Zr <sub>0,55</sub> Si <sub>0,45</sub> O <sub>2,31</sub>
Состав с корундовым порошком М03						
1	41,33	—	12,09	46,58	—	Zr <sub>0,51</sub> Si <sub>0,43</sub> O <sub>2,58</sub>
2	35,55	—	12,68	51,76	—	Zr <sub>0,57</sub> Si <sub>0,45</sub> O <sub>2,22</sub>
3	29,70	1,11	—	69,19	—	Zr <sub>0,76</sub> Al <sub>0,04</sub> O <sub>1,86</sub>
4	61,48	19,18	19,34	—	—	Al <sub>0,71</sub> Si <sub>0,69</sub> O <sub>3,84</sub>
5	56,14	30,69	13,18	—	—	Al <sub>1,14</sub> Si <sub>0,47</sub> O <sub>3,51</sub>
6	53,03	32,53	14,44	—	—	Al <sub>2,03</sub> Si <sub>0,51</sub> O <sub>3,31</sub>
7	48,24	13,10	19,04	—	19,62	Al <sub>0,49</sub> Si <sub>0,68</sub> O <sub>3,02</sub> Ce <sub>0,14</sub>

сирован методом PCA. По данным EDX-анализа выделяется сложная алюмосиликатная церийсодержащая фаза.

Таким образом, диоксид церия идентифицирован только в образцах с порошком оксида алюминия М03, полученным пневмоциркуляционным измельчением, при этом отмечено более низкое относительное содержание тетрагонального диоксида циркония, чем в образцах с глиноземом. Полученные данные

свидетельствуют о том, что использование дисперсного порошка оксида алюминия способствует появлению жидкой фазы, обогащенной церием. Роль диоксида церия как стабилизирующей тетрагональную фазу диоксида циркония добавки в данном случае сведена к минимуму.

В работе [9] установлено, что лимитирующей фазой муллитообразования в смеси оксида алюминия и циркония является растворение оксида алюминия в силикатном расплаве. Полученные авторами [9] снимки кристаллизации муллита из алюмосиликатной фазы переменного состава совпадают с нашими данными (рис. 3е, спектр б). Таким образом, использование дисперсного порошка оксида алюминия интенсифицирует образование муллита, но одновременно и способствует увеличению количества стеклофазы при температуре спекания материала. На рис. 4 представлены гистограммы, иллюстрирующие влияние дисперсности порошка оксида алюминия и добавки оксида церия на кажущуюся плотность и прочность при сжатии полученных материалов.

При получении материала из стехиометрической смеси циркония и оксида алюминия дисперсность порошка оксида алюминия оказывает существенное влияние на кажущуюся плотность и прочность материала. Введение добавки диоксида церия практически не влияет на кажущуюся плотность образцов с дисперсным порошком оксида алюминия и незначительно влияет при использовании более крупного порошка оксида алюминия, однако в обоих случаях позволяет в 1,5 – 3,5 раза в зависимости от дисперсности использованного порошка оксида алюминия повысить прочность образцов.

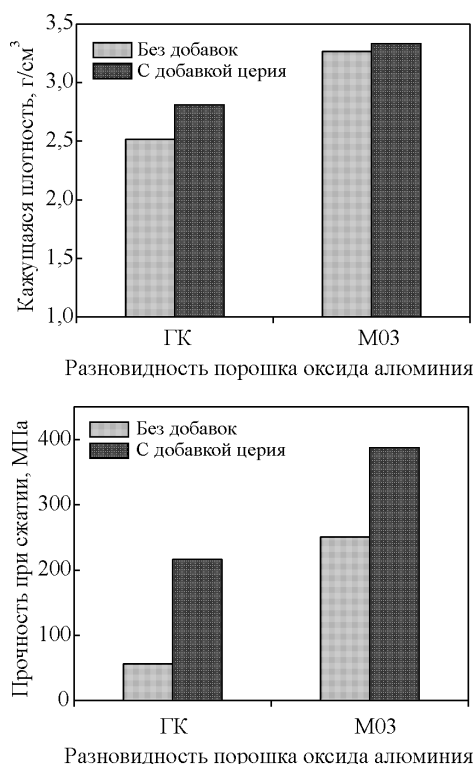


Рис. 4. Влияние дисперсности порошка оксида алюминия и добавки оксида церия на кажущуюся плотность и прочность при сжатии керамики из стехиометрической смеси циркония и оксида алюминия.

## Выводы

1. Микроструктура и качественный фазовый состав образцов из стехиометрической смеси циркона и оксида алюминия с добавкой диоксида церия зависят от дисперсности порошка оксида алюминия. Диоксид церия идентифицирован только в образцах с порошком оксида алюминия  $\text{M03}$ , полученным пневмоциркуляционным измельчением, при этом отмечено более низкое относительное содержание тетрагонального диоксида циркония, чем в образцах с глиноземом.

2. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование дисперсного порошка оксида алюминия способствует формированию жидкой фазы, обогащенной церием. Роль диоксида церия как стабилизирующей тетрагональную фазу диоксида циркония добавки в данном случае сведена к минимуму.

3. Дисперсность порошка оксида алюминия оказывает существенное влияние на кажущуюся плотность материала. Введение добавки диоксида церия практически не влияет на кажущуюся плотность образцов с дисперсным порошком оксида алюминия и незначительно влияет при использовании более крупного порошка оксида алюминия.

4. Введение добавки диоксида церия позволяет повысить прочность при сжатии циркон-муллитовых образцов в 1,5 – 3,5 раза в зависимости от дисперсности использованного порошка оксида алюминия.

*Работа проведена при поддержке гранта Президента Российской Федерации НШ-4239.2010.3.*

## Литература

1. Awaad M., Zawrah M.F., Khalil N.M. In situ formation of zirconia–alumina–spinel–mullite ceramic composites. *Ceramics International*, 2008, v. 34, p. 429 – 434.
2. Порозова С.Е., Беккер В.Я., Кульметьева В.Б. Получение мелкозернистого композиционного материала на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ . *Огнеупоры и техн. керамика*, 2000, № 2, с. 6 – 8.
3. Garrido L.B., Aglietti E.F. Reaction-sintered mullite–zirconia composites by colloidal processing of alumina–zircon– $\text{CeO}_2$  mixtures. *Materials Science and Engineering*, 2004, v. A369, p. 250 – 257.
4. Порозова С.Е., Кульметьева В.Б., Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б. Фазообразование в материалах системы  $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  на основе цирконового концентрата и глинозема. *Перспективные материалы*, 2010, № 2, с. 63 – 67.
5. Tadokoro S.K., Muccillo E.N.S. Physical characteristics and sintering behavior of ultrafine zirconia–ceria powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, v. 22, p. 1723 – 1728.
6. Анциферова И.В., Кульметьева В.Б., Бирюков Ю.А. Влияние поверхностно-активных веществ при механической активации ультрадисперсных порошков оксида алюминия, полученных пневмоциркуляционным измельчением. *Новые огнеупоры*, 2009, № 6, с. 29 – 33.
7. Орлов Р.Ю., Вигасина М.Ф., Успенская М.Е. Спектры комбинационного рассеяния минералов (справочник). М.: ГЕОС, 2007, 142 с.
8. Bo Liang, Chuanxian Ding, Hanlin Liao, Christian Coddet. Study on structural evolution of nanostructured 3 mol % yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, v. 29, p. 2267 – 2273.
9. Bradecki A., Jonas S. Investigation of high-temperature reactions within the  $\text{ZrSiO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  system. *Ceramics International*, 2010, v. 36, p. 211 – 214.

*Анциферов Владимир Никитович — Научный центр порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО “Пермский национальный исследовательский политехнический университет” (г. Пермь), академик РАН, доктор технических наук, профессор, научный руководитель центра. Специалист в области порошкового материаловедения.*

*Порозова Светлана Евгеньевна — Научный центр порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО “Пермский национальный исследовательский политехнический университет” (г. Пермь), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области исследования и разработки керамических материалов на основе оксидных систем. E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru.*

*Кульметьева Валентина Борисовна — Научный центр порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО “Пермский национальный исследовательский политехнический университет” (г. Пермь), кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области исследования и разработки керамических материалов на основе оксидных систем.*

*Калабина Елена Владимировна — ФГБОУ ВПО “Пермский национальный исследовательский политехнический университет” (г. Пермь), магистр 6 курса. Область научных интересов: исследование керамических материалов на основе алюмосиликатных систем.*