

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $ZrO_2$ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ $Al_2O_3-ZrO_2$ С ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ ПОДГРУППЫ ЛАНТАНА

И.Ю. Пашкеев

В системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  нет химических соединений, поэтому микроструктура керамики после охлаждения расплава представляет тонкодисперсную смесь оксидов  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  с некоторым количеством первичных кристаллов  $Al_2O_3$ . Диаграмма состояния, построенная по результатам последних исследований, выполненным методом высокотемпературной термографии, представлена на рис. 1 [1].

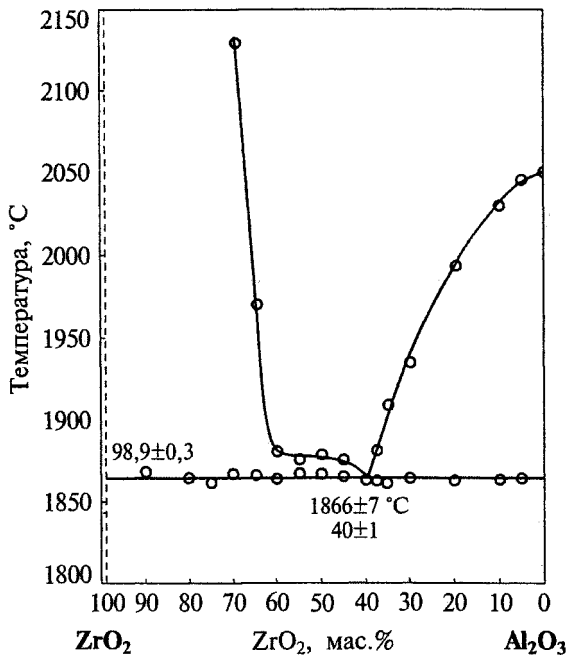
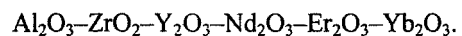


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы  $Al_2O_3-ZrO_2$

Недостатком циркониевого корунда является его чувствительность к нагреву выше 1200 °С. Объясняется это переходом моноклинной кристаллографической модификации  $\alpha-ZrO_2$  в тетрагональную  $\beta-ZrO_2$  с увеличением объема на 7,7...9,0 об.%, возникновением в материале напряжения, что в итоге приводит к его разрушению [2-4]. При введении в чистый  $ZrO_2$  оксидов, катионы которых имеют степень окисленности, отличающуюся от катиона  $Zr^{4+}$ , диоксид циркония сохраняет высокотемпературную кубическую модификацию, что исключает разрушение материала при повторном нагреве. Сведения о способах стабилизации чистого  $ZrO_2$  перенесены и на циркониевый корунд [5, 7]. Особенностью взаимодействия  $ZrO_2$  в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  с добавками оксидов, стабилизирующими высокотемпературную модификацию ( $Ln_2O_3$ , CaO, MgO и др.), является то, что в присутствии  $Al_2O_3$  те же добавки полностью или частично теряют свои стабилизирующие свойства [8, 10]. Результа-

ты исследований взаимодействия стабилизированного  $ZrO_2$  с  $Al_2O_3$  при температуре ниже температуры плавления приведены в работе [10]. В пресованных образцах из смеси стабилизированного  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  при 1750 °С оксиды-стабилизаторы CaO, MgO,  $Nd_2O_3$  провзаимодействовали с  $Al_2O_3$ , что привело к полной дестабилизации  $ZrO_2$ . Стабилизированный  $ZrO_2$  оксидами  $Y_2O_3$  и  $Yb_2O_3$  остался без изменения.

Чтобы выяснить, с каким из компонентов взаимодействует добавляемый оксид  $Ln_2O_3$  (где  $Ln$  – символ любого элемента подгруппы лантана), используется свойство оксида циркония в различной степени сохранять высокотемпературную кубическую модификацию  $ZrO_2$  при взаимодействии с оксидами элементов, имеющих иную степень окисления, чем у катиона  $Zr^{4+}$ . В случае отсутствия взаимодействия между  $ZrO_2$  и добавляемыми оксидами  $Ln_2O_3$  кубический  $ZrO_2$  полностью переходит в тетрагональную модификацию  $\beta-ZrO_2$  и далее в моноклинную  $\alpha-ZrO_2$ . Поэтому по остаточному количеству кубического оксида  $ZrO_2$  можно судить о преимущественном взаимодействии  $Ln_2O_3$  с компонентами керамики. Исследованы две системы:



В основу исследования оксидных систем положен метод Бокса-Уилсона, позволяющий определить влияние каждого из компонентов сложной системы на степень стабилизации  $ZrO_2$ . Известно [8], что в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  только  $Y_2O_3$  сохраняет свои стабилизирующие свойства, в то время как CaO, MgO,  $La_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$  и другие теряют их полностью. Поэтому в каждую из исследованных систем введен  $Y_2O_3$ , на фоне действия которого прослеживается стабилизирующая способность других оксидов подгруппы лантана.

Составлены и реализованы две матрицы планирования полного факторного эксперимента  $2^4$ , условия проведения экспериментов представлены в табл. 1,2.

Задачу решали для постоянного соотношения  $Al_2O_3/ZrO_2 = 58/42$ , что соответствует эвтектическому составу с температурой плавления  $1866 \pm 7$  °С. В качестве параметра оптимизации у принята степень стабилизации  $ZrO_2$  и определяемая отношением количества кубической модификации к общему количеству оксида циркония в относительных процентах. В качестве изменяемых факторов  $x_i$  взято содержание оксидов лантаноидов в смеси. Керамические образцы в соответствии с матрицами плани-

Условия проведения эксперимента в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-Sm_2O_3-Gd_2O_3-Dy_2O_3$ 

Таблица 1

Факторы, параметр оптимизации	$Y_2O_3$ , мол.%	$Sm_2O_3$ , мол.%	$Dy_2O_3$ , мол.%	$Gd_2O_3$ , мол.%	$\alpha$ , отн.%,
Код	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$y$
Нулевой уровень	1,5	1,5	1,0	1,0	
Интервал варьирования, $\Delta x_i$	0,5	0,5	1,0	1,0	
Верхний уровень, +1	2,0	2,0	2,0	2,0	
Нижний уровень, -1	1,0	1,0	0	0	

Условия проведения эксперимента в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$ 

Таблица 2

Факторы, параметр оптимизации	$Y_2O_3$ , мол.%	$Nd_2O_3$ , мол.%	$Er_2O_3$ , мол.%	$Yb_2O_3$ , мол.%	$\alpha$ , отн.%,
Код	$x_5$	$x_6$	$x_7$	$x_8$	$y$
Нулевой уровень	1,5	2,0	0,5	0,5	
Интервал варьирования, $\Delta x_i$	0,5	0,5	0,5	0,5	
Верхний уровень, +1	2,0	2,5	1,0	1,0	
Нижний уровень, -1	1,0	1,5	0	0	

равания (табл. 3 и 4) получали методом плавления прессовок из приготовленной шихты в молибденовых тиглях в вакуумной печи СШВЛ-0,6.2/25. Полученные образцы подвергали рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-3<sup>1</sup>. В литературе [9] приводится расчетная формула для определения процентного содержания кубического  $ZrO_2$ :

$$\left[ \%ZrO_2 (\text{куб}) \right] = \frac{I_K^{111}}{I_K^{111} + I_M^{111}} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $I_K^{111}$  - интегральная интенсивность пика кубической фазы,  $I_M^{111}$  - интегральная интенсивность пика моноклинной фазы. Результаты количественного анализа образцов исследованных систем приведены в табл. 3, 4.

Связь степени стабилизации  $ZrO_2$  в циркониевом корунде  $y$  и количеством стабилизирующих добавок описывается полиномом

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1, j \neq i}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \dots, \quad (2)$$

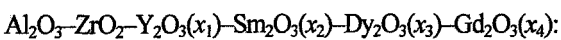
в котором коэффициенты  $b_i$ ,  $b_{ij}$  определяются по экспериментальным результатам:

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N x_{in} y_n, \quad (3)$$

где  $x_{in}$  - значение  $i$ -го фактора в  $n$ -й строке матрицы планирования в кодовом значении;  $y_n$  - экспериментальное значение степени стабилизации  $i$ -й строки матрицы планирования;  $N$  - число опытов матрицы планирования.

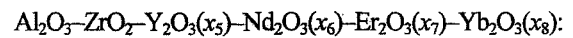
Оценка статистической значимости коэффициентов и адекватности математической модели по критериям Стьюдента и Фишера показали, что можно ограничиться линейной моделью для описания функции отклика:

для системы



$$y = 80,5 + 4,9x_1 + 2,7x_2 + 9,6x_3 + 5,7x_4; \quad (4)$$

для системы



$$y = 80,6 + 5,97x_5 + 0,531x_6 + 8,65x_7 + 9,94x_8. \quad (5)$$

Коэффициенты уравнений (4), (5) отражают влияние факторов на степень стабилизации высокотемпературной модификации  $ZrO_2$  или, иными словами, склонность оксидов подгруппы лантана к взаимодействию с  $ZrO_2$  в сложных системах, содержащих  $Al_2O_3$ . Если в уравнениях (4), (5) принять за единицу сравнения действие  $Y_2O_3$  в качестве стабилизатора высокотемпературной модификации  $ZrO_2$ , то можно оценить суммарное стабилизирующее действие  $D$  смеси оксидов лантаноидов, эквивалентное действию чистого  $Y_2O_3$ :

$$D = 1,0(\text{мас.}\% Y_2O_3) + 0,10(\text{мас.}\% Nd_2O_3) + 0,55(\text{мас.}\% Sm_2O_3) + 0,60(\text{мас.}\% Gd_2O_3) + 0,98(\text{мас.}\% Dy_2O_3) + 1,45(\text{мас.}\% Er_2O_3) + 1,67(\text{мас.}\% Yb_2O_3), \quad (6)$$

где  $D$  - суммарное содержание компонентов добавки, эквивалентное по действию чистому  $Y_2O_3$ , мол.%; символы в скобках - содержание оксидов в смеси, мас.%.

Полученные результаты позволяют рассчитать количество добавки, необходимой для стабилизации  $ZrO_2$  в  $s$  и  $sAl_2O_3-ZrO_2$  с учетом состава смеси оксидов РЗМ, представленных обычно различными концентратами. Количество стабилизирующей добавки вычисляется по формуле:

$$G_{\text{доб}} = \frac{100 \cdot A \cdot m_{ZrO_2} \cdot M_{Y_2O_3}}{M_{ZrO_2} \cdot (100 - A) \cdot D}, \quad (7)$$

где  $G_{\text{доб}}$  - масса стабилизирующей добавки, кг;  $A$  - назначаемое количество стабилизирующей добавки, мол.%;  $m_{ZrO_2}$  - количество  $ZrO_2$  в шихте, кг;  $M_{Y_2O_3}$ ,  $M_{ZrO_2}$  - молярная масса  $Y_2O_3$  и  $ZrO_2$  соответственно;  $D$  - суммарное содержание оксидов в

<sup>1</sup> Рентгенофазовый анализ выполнен Поповой Т.В.

стабилизирующей добавке, эквивалентное по действию чистому  $Y_2O_3$ , мол. %.

После преобразования уравнение (7) принимает окончательный вид:

$$G_{доб} = \frac{183 \cdot A \cdot m_{ZrO_2}}{(100 - A) \cdot D} \quad (8)$$

Матрица планирования в кодовом и натуральном масштабах для исследования системы  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-Sm_2O_3-Dy_2O_3-Gd_2O_3$  и результаты ее реализации

Таблица 3

№ опыта	Концентрация стабилизатора								$\alpha$ , отн. % у
	$Y_2O_3$		$Sm_2O_3$		$Dy_2O_3$		$Gd_2O_3$		
	$x_1$	мол. %	$x_2$	мол. %	$x_3$	мол. %	$x_4$	мол. %	
1	+	2	+	2	+	2	+	2	95,0
2	-	1	+	2	+	2	+	2	94,0
3	+	2	-	1	+	2	+	2	97,0
4	-	1	-	1	+	2	+	2	95,0
5	+	2	+	2	-	0	+	2	87,0
6	-	1	+	2	-	0	+	2	76,0
7	+	2	-	1	-	0	+	2	83,0
8	-	1	-	1	-	0	+	2	63,0
9	+	2	+	2	+	2	-	0	91,0
10	-	1	+	2	+	2	-	0	79,0
11	+	2	-	1	+	2	-	0	91,5
12	-	1	-	1	+	2	-	0	78,5
13	+	2	+	2	-	0	-	0	71,5
14	-	1	+	2	-	0	-	0	72,0
15	+	2	-	1	-	0	-	0	67,5
16	-	1	-	1	-	0	-	0	47,5
17									84,5
18									82,0
19	0	1,5	0	1,5	0	1	0	1	82,0
20									81,0

Матрица планирования в кодовом и натуральном масштабах для исследования системы  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-Nd_2O_3-Er_2O_3-Yb_2O_3$  и результаты ее реализации.

Таблица 4

№ опыта	Концентрация стабилизатора								$\alpha$ , отн. % у
	$Y_2O_3$		$Nd_2O_3$		$Er_2O_3$		$Yb_2O_3$		
	$x_1$	мол. %	$x_2$	мол. %	$x_3$	мол. %	$x_4$	мол. %	
1	+	2,0	+	2,5	+	1	+	1	98,0
2	-	1,0	+	2,5	+	1	+	1	98,5
3	+	2,0	-	1,5	+	1	+	1	98,0
4	-	1,0	-	1,5	+	1	+	1	93,5
5	+	2,0	+	2,5	-	0	+	1	91,0
6	-	1,0	+	2,5	-	0	+	1	76,0
7	+	2,0	-	1,5	-	0	+	1	95,0
8	-	1,0	-	1,5	-	0	+	1	74,5
9	+	2,0	+	2,5	+	1	-	0	88,5
10	-	1,0	+	2,5	+	1	-	0	76,0
11	+	2,0	-	1,5	+	1	-	0	88,0
12	-	1,0	-	1,5	+	1	-	0	73,0
13	+	2,0	+	2,5	-	0	-	0	66,5
14	-	1,0	+	2,5	-	0	-	0	54,5
15	+	2,0	-	1,5	-	0	-	0	69,0
16	-	1,0	-	1,5	-	0	-	0	49,5
17									83,0
18									83,0
19	0	1,5	0	2,0	0	0,5	0	0,5	79,5
20									91,7
21									89,0

Дальнейшая проверка уравнения (7) показала полное соответствие расчетного количества стабилизирующей добавки сложного стабилизатора, определенного по уравнению (6), фактически необходимому, экспериментально установленному по степени стабилизации циркониевого корунда.

Способность оксидов подгруппы лантана стабилизировать высокотемпературную модификацию  $ZrO_2$  в присутствии  $Al_2O_3$  приведена на рис. 2.

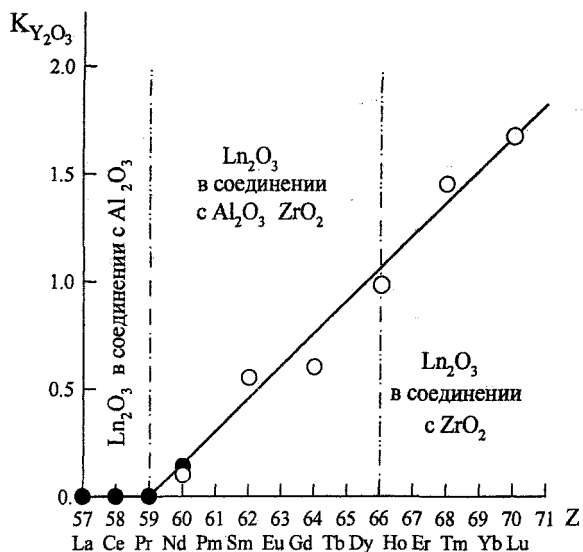


Рис. 2. Способность оксидов элементов подгруппы лантана стабилизировать высокотемпературную модификацию  $ZrO_2$  в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-Ln_2O_3$  в сравнении с  $Y_2O_3$ :

- – данные настоящей работы;
- – данные работы [8]

Сопоставляя результаты наших исследований с литературными данными, можно сделать вывод о том, что оксиды элементов с 57 по 71 по своему взаимодействию с  $ZrO_2$ , делятся на три подгруппы. В системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  оксиды элементов 57-59

образуют алюминаты, оксиды элементов 60-65 частично соединяются с  $Al_2O_3$  и частично с  $ZrO_2$ , а оксиды элементов 66-71 преимущественно образуют цирконаты.

### Литература

1. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G., Sverdina S.V. Phase diagram of the system:  $Al_2O_3-ZrO_2$ // *Ceramics International*. -2000. -N 26. -P. 821-823.
2. Керамика из высокоогнеупорных оксидов/ И.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов и др.; Под ред. Д.Н. Полубояринова и Р.Я. Попильского. — М.: Металлургия, 1977. - 304 с.
3. Тонкая техническая керамика/ Под ред. Х. Янагида. — М.: Металлургия, 1986. — 279 с.
4. Производство и применение плавнелитых огнеупоров/ О.Н. Попов, П. Т. Рыбалкин, В.А. Соколов, С.Д. Иванов. -М.: Металлургия, 1985. -256 с.
5. Способ изготовления керамического материала для режущего инструмента/ Япония, заявка. Кл. С 04В 35/10, N56-26767, опубл. 14.03.81.
6. Высокопрочная и высокотвердая керамика на основе  $Al_2O_3$ / Япония, заявка. Кл. С 04 В 35/10, N57-38370, опубл. 03.03.82.
7. Абразивные зерна из плавленной смеси  $Al_2O_3-ZrO_2-Ce_2O_3$ , Патент США, Кл. С 04 С 1/68, С 04 В 31/16, N3881282, опубл. 6.05.75.
8. Исследование процесса стабилизации  $ZrO_2$  в циркониевом электрокорунде/ Ю.С. Кузнецов, В.Т. Иващенко, Г.Г. Михайлов, В.А. Квитко и др.// *Вопросы производства и обработки стали: Сб. научн. тр.* - Челябинск: ЧПИ. -1979. -№ 229. - С. 122-128.
9. Уманский Я.С., Скоков Ю.А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. - М.: Металлургия, 1982. — 632 с.
10. Фазовые преобразования в композициях стабилизированный  $ZrO_2-Al_2O_3$  и свойства циркониевых огнеупоров/ В.И. Страхов, Е.А. Павлова, СИ. Гершкович//*Огнеупоры*. —1995. -№12.- С. 5-8.