

**Кристина Александровна Антропова^{1*}, Георгий Игоревич Кривошеев¹,
Мария Николаевна Жуликова¹**

¹Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, Россия

**antropova.2017@stud.nstu.ru*

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ ОКСИД АЛЮМИНИЯ – ОКСИД ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

В работе исследовали керамические материалы на основе оксида алюминия с церийсодержащей добавкой, полученные методом электроискрового спекания. Установлено, что в материалах сформирован гексаалюминат церия. Формирование различного количества $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ не оказало значительного влияния на плотность и пористость керамических материалов. Эти величины составляют не менее 99 % и не более 0,5 % соответственно. Твердость материалов находится на уровне не ниже $1691 \pm 24 \text{ HV}_2$. Отмечается повышение трещиностойкости на ~30 % при максимальном количестве добавки.

Ключевые слова: алюмооксидная керамика, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, электроискровое спекание, твердофазный синтез, трещиностойкость.

Kristina A. Antropova, Georgy I. Krivosheev, Maria N. Zhulikova

CERAMIC MATERIALS OF THE ALUMINUM OXIDE-CERIUM OXIDE SYSTEM OBTAINED BY ELECTRIC SPARK SINTERING

In this work, ceramic materials based on aluminum oxide with a cerium-containing additive obtained by electric spark sintering were studied. It was found that cerium hexaaluminate was formed in the materials. The formation of various amounts of $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ did not significantly affect the density and porosity of ceramic materials. These values are not less than 99 % and not more than 0.5 %, respectively. The hardness of the materials is at least $1691 \pm 24 \text{ HV}_2$. There is an increase in fracture toughness by ~ 30 % with the maximum amount of additive.

Keywords: alumina ceramics, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, electric spark sintering (SPS), solid-state synthesis, fracture toughness.

Al_2O_3 -керамика активно используется во многих областях промышленности. Высокая твердость, прочность и при этом легкость материалов сочетаются с химической стабильностью, биосовместимостью, диэлектрическими свойствами, теплопроводностью и т.д. Вопрос повышения надежности и, в частности, трещиностойкости этих материалов остается актуальным. С этой целью в алюмооксидную керамику добавляют ZrO_2 , углеродные нанотрубки, усы и волокна и т.д. [1]. Также эффективным методом

повышения трещиностойкости считается формирование соединений, называемых гексаалюминатами [2].

Гексаалюминаты – сложные оксиды, описываемые формулами $MeAl_{11}O_{18}$, $MeAl_{12}O_{19}$, где Me – щелочной, щелочно- или редкоземельный металл. Их строение соответствует гексагональной симметрии с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Соединения имеют слоистые структуры типа $\beta-Al_2O_3$ или магнетоплюмбита, в зависимости от заряда и радиуса катиона Me . В связи с особенностями кристаллического строения, зерна гексаалюминатов представляют собой шестигранные призмы, рост которых происходит преимущественно вдоль плоскости (0001) [2-3]. Эти уплощенные кристаллы способствуют снижению энергии трещины за счет изменения траектории ее распространения, а также при разрушении пластин в поперечном и реже в продольном сечениях. При этом, другие физико-механические характеристики материалов изменяются в зависимости от содержания, распределения и параметров пластин гексаалюминатов [4-5].

Цель данной работы заключается в выявлении влияния различного количества добавки, для формирования гексаалюминат церия ($CeAl_{11}O_{18}$), на физико-механические характеристики Al_2O_3 -керамики, полученной методом электроискрового спекания.

Исходными материалами являлись субмикронный порошок $\alpha-Al_2O_3$ и кристаллогидрат $Ce(NO_3)_3$. Были подготовлены 50-ти % водные суспензии Al_2O_3 , добавку вводили в виде 30-ти % водного раствора. Диспергирование проводили в шаровой мельнице в течение 2 часов с 2 масс. % цитрата аммония. Материалы были подготовлены с расчетом формирования 6 и 9 масс. % $CeAl_{11}O_{18}$. Спекание осуществляли методом электроискрового спекания (установка SPS10-4) в графитовой форме с использованием графитовой бумаги при температуре 1500 °С. Для всех материалов давление прессования составляло 25 МПа, время выдержки – 20 минут. После спекания удалили графитовую бумагу и подготавливали шлифы по стандартной технологии.

Фазовый состав спеченных материалов оценивали по дифрактограммам, полученным на ADVIN POWDIX 600. Плотность и пористость определяли методом Архимеда. Твердость и трещиностойкость материалов измеряли методом индентирования по Виккерсу при нагрузке 2 кг. Расчет трещиностойкости проводили по следующей формуле:

$$K_{Ic} = \frac{0,203 \cdot H_V \cdot a^2}{c^{3/2}}, \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2},$$

где H_V – твердость, ГПа; c – длина радиальной трещины, измеренная из центра отпечатка, мкм; a – полудиagonal отпечатка, мкм.

На всех картинах дифракции присутствуют рефлексы матричного $\alpha-Al_2O_3$. Установлено, что в материалах с гексаалюминатообразующей добавкой сформировано соединение $CeAl_{11}O_{18}$. Не установлено рефлексов промежуточных соединений (оксиды церия, моноалюминат церия), которые могут формироваться в данной системе. Оксид церия (Ce_2O_3 ; Ce^{3+}),

обязующийся при разложении нитрата, взаимодействует с Al_2O_3 , образуя желаемый гексаалюмината церия. В то же время Al_2O_3 не реагирует с Ce^{4+} (CeO_2), поэтому для синтеза алюминатов необходимо обеспечить восстановительную атмосферу при спекании [6]. Несмотря на наличие таких требований для *in situ* синтеза $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, метод является более рациональным, чем введение в материал предварительно синтезированных гексаалюминатов, т.к. кристаллы могут быть разрушены на различных технологических этапах и не вызовут значительного прироста трещиностойкости [7].

Результаты измерения плотности и пористости подготовленных материалов представлены в таблице ниже. Установлено, что введение добавки и формирование различного количества $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ не повлияло на эти характеристики. Обычно наблюдается рост пористости и снижение плотности материалов при формировании гексаалюминатов из-за невозможности уплотнения материала, содержащего пластинчатые кристаллы [8]. Полученные в данной работе результаты можно объяснить приложением давления во время спекания.

Таблица

Плотность и пористость исследованных материалов

	Количество $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$, масс. %		
	0	6	9
Плотность относительно теоретической, %	$99,8 \pm 0,1$	$99,9 \pm 0,1$	$99,9 \pm 0,1$
Открытая пористость, %	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$

Установлено, что твердость Al_2O_3 составила $1691 \pm 24 \text{ HV}_2$. Характеристика возрастает при введении добавки и незначительно изменяется с увеличением ее количества: 1820 ± 18 и $1801 \pm 13 \text{ HV}_2$. Для установления факторов, оказавших влияние на уровень твердости необходимо проведение детальных структурных исследований.

Трещиностойкость материалов линейно увеличивалась от $3,14 \pm 0,19$ до $4,10 \pm 0,18 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для материалов без добавки и с максимальным ее количеством. Т.к. пористость рассмотренных материалов близка к нулю, можно предположить, что основной прирост характеристики связан с формированием $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ в структуре Al_2O_3 -керамики.

Таким образом, сформированный в процессе электроискрового спекания гексаалюмината церия не оказал влияния на плотность и пористость материалов на основе оксида алюминия. Спеченные материалы, содержащие добавку, обладают более высокой твердостью и трещиностойкостью в сравнении с материалом без добавок. При этом увеличение доли $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ практически не влияет на уровень твердости материалов, но сопровождается ростом трещиностойкости. Результаты анализа физико-механических

позволяют рекомендовать введение небольших количеств церийсодержащих добавок в Al_2O_3 -керамику с целью повышения трещиностойкости.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания FSUN-2024-0005 «Структурные преобразования в тонких поверхностных слоях металлических сплавов при экстремальном тепловом и деформационном воздействиях».

Исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» (НГТУ).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Madhankumar A. Influence of oxide based reinforcements in oxide-oxide ceramic matrix composites (CMCs) / A. Madhankumar [et al] // Materials Today: Proceedings. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.712>.
2. Heveling J. La-Doped Alumina, Lanthanum Aluminate, Lanthanum Hexaaluminate, and Related Compounds: A Review Covering Synthesis, Structure, and Practical Importance / J. Heveling // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2023. V. 63. P. 2353–2386. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03007>.
3. Tian M. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance / M. Tian, X. D. Wang, T. Zhang // Catalysis Science and Technology. 2016. V. 6. P. 1984–2004. <https://doi.org/10.1039/C5CY02077H>.
4. Negahdari Z. Mechanical properties of dense to porous alumina/lanthanum hexaaluminate composite ceramics / Z. Negahdari, M. Willert-Porada, C. Pfeiffer // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. P. 3005–3009. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.050>.
5. Rejab N. A. The relationship between microstructure and fracture toughness of zirconia toughened alumina (ZTA) added with MgO and CeO₂ / N. A. Rejab, A. Z. A. Azhar, M. M. Ratnam [et al] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – V. 41. – pp. 522-530.
6. Shi S. Role of CeAl₁₁O₁₈ in reinforcing Al₂O₃/Ti composites by adding CeO₂, / S. Shi, S. Cho, T. Goto [et al] // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2021. V. 18. P. 170–181. <https://doi.org/10.1111/ijac.13629>
7. Naga S.M. Strontium hexaaluminate/ZTA composites: Preparation and characterization / S. M. Naga, M. Elshaer, M. Awaad [et al] // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 232. P. 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.055>.
8. Salomão R. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates / R. Salomão, V. L. Ferreira, I. R. Oliveira [et al] // Journal of the European Ceramic Society. 2016. V. 36. P. 4225–4235. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.026>.

REFERENCES

1. Madhankumar A. Influence of oxide based reinforcements in oxide-oxide ceramic matrix composites (CMCs) / A. Madhankumar [et al] // *Materials Today: Proceedings*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.712>.
2. Heveling J. La-Doped Alumina, Lanthanum Aluminate, Lanthanum Hexaaluminate, and Related Compounds: A Review Covering Synthesis, Structure, and Practical Importance / J. Heveling // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2023. V. 63. P. 2353–2386. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c03007>.
3. Tian M. Hexaaluminates: a review of the structure, synthesis and catalytic performance / M. Tian, X. D. Wang, T. Zhang // *Catalysis Science and Technology*. 2016. V. 6. P. 1984–2004. <https://doi.org/10.1039/C5CY02077H>.
4. Negahdari Z. Mechanical properties of dense to porous alumina/lanthanum hexaaluminate composite ceramics / Z. Negahdari, M. Willert-Porada, C. Pfeiffer // *Materials Science and Engineering A*. 2010. V. 527. P. 3005–3009. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.01.050>.
5. Rejab N. A. The relationship between microstructure and fracture toughness of zirconia toughened alumina (ZTA) added with MgO and CeO₂ / N. A. Rejab, A. Z. A. Azhar, M. M. Ratnam [et al] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2013. – V. 41. – pp. 522-530.
6. Shi S. Role of CeAl₁₁O₁₈ in reinforcing Al₂O₃/Ti composites by adding CeO₂, / S. Shi, S. Cho, T. Goto [et al] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2021. V. 18. P. 170–181. <https://doi.org/10.1111/ijac.13629>
7. Naga S.M. Strontium hexaaluminate/ZTA composites: Preparation and characterization / S. M. Naga, M. Elshaer, M. Awaad [et al] // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V. 232. P. 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.055>.
8. Salomão R. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates / R. Salomão, V. L. Ferreira, I. R. Oliveira [et al] // *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. V. 36. P. 4225–4235. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.026>.