

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-83-93>
УДК 620.22:620.17; 620.22:620.18

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИК CoTiO_3 ПРИ ВВЕДЕНИИ ОКСИДНЫХ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК

А. Т. Жумажанова*, Р. И. Шакирзянов

НАО «Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева», Астана, Казахстан

** E-mail для контактов: ainashzhumazhanova@gmail.com*

В работе проведено комплексное исследование влияния типа кобальтосодержащей компоненты и стабилизирующих оксидных добавок на фазовый состав, микроструктуру и прочностные характеристики керамик на основе титаната кобальта, полученных методом механохимического твердофазного синтеза. В качестве исходных кобальтосодержащих соединений использовались нитрат, сульфат и хлорид кобальта, смешиваемые с диоксидом титана в эквимольных соотношениях с последующим механохимическим перемалыванием и термическим спеканием при 1000 °С. Методами рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии установлено, что во всех образцах формируется двухфазная система CoTiO_3 - TiO_2 (рутил), при этом соотношение фаз и характер микроструктуры существенно зависят от типа исходной кобальтосодержащей компоненты. Показано, что использование хлорида кобальта способствует увеличению весового вклада фазы CoTiO_3 до ~60 % и формированию более плотной и однородной микроструктуры по сравнению с керамиками, синтезированными с применением нитрата и сульфата кобальта, для которых доминирует фаза рутила. Установлено, что введение стабилизирующих оксидных добавок ZrO_2 , MgO и Y_2O_3 приводит к подавлению роста зерен и увеличению плотности межфазных границ. Добавление оксида иттрия сопровождается формированием вторичной фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и обеспечивает наиболее выраженный эффект структурного упрочнения. Максимальное значение микротвёрдости (742 ± 14 HV) достигнуто для образцов, модифицированных Y_2O_3 . Полученные результаты показывают, что целенаправленный выбор кобальтосодержащей компоненты и стабилизирующих оксидных добавок позволяет эффективно управлять фазовым составом, микроструктурой и прочностными свойствами CoTiO_3 -керамик, синтезированных механохимическим методом.

Ключевые слова. Механохимический синтез, CoTiO_3 -керамики, титанат кобальта, твердофазное спекание, стабилизирующие оксидные добавки, Y_2O_3 , MgO , ZrO_2 , микроструктура, микротвёрдость.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы оксидные керамические материалы на основе титанатов, содержащих катионы переходных металлов, остаются объектом интенсивных исследований благодаря их широкому спектру функциональных свойств и высоким перспективам практического применения в энергетике, электронике и электрохимических устройствах. В частности, такие материалы рассматриваются в качестве электродных и функциональных компонентов твердооксидных топливных элементов, газочувствительных сенсоров, а также элементов, работающих в условиях повышенных температур и агрессивных сред [1,2]. Современные обзорные исследования подчёркивают, что перовскитные и родственные им оксидные структуры обладают высокой чувствительностью свойств к дефектному состоянию кристаллической решётки, включая кислородные вакансии и катионную нестехиометрию, химическому составу и микроструктурным параметрам, что создаёт возможности для целенаправленного управления их характеристиками путём варьирования условий синтеза и модификации состава [2].

Среди титанатных керамик особый интерес представляет титанат кобальта CoTiO_3 - функциональный оксидный материал, содержащий катионы переходного металла кобальта. Наличие ионов кобальта с частично заполненными 3d-орбиталями и способностью к изменению валентного состояния ($\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$) обуславливает формирование дефектно-зависимых структурных состояний, определяющих особенности фазообразования, микроструктуры и механической устойчивости материала [3-6]. Показано, что дефектное состояние CoTiO_3 , связанное с кислородной нестехиометрией и перераспределением валентных состояний кобальта, оказывает существенное влияние на параметры кристаллической решётки и степень искажения октаэдров TiO_6 , что отражается на формировании микроструктуры керамик [7].

Экспериментальные исследования подтверждают тесную взаимосвязь между фазовым составом, микроструктурными параметрами и механическими характеристиками CoTiO_3 -керамик. Размер зерен, плотность межзеренных границ и степень их дефектности оказывают значительное влияние на структурную однородность и устойчивость материала [8,9]. В

частности, уменьшение среднего размера зерен и увеличение плотности межфазных границ способствуют структурному упрочнению керамик, что особенно важно для материалов, предназначенных для эксплуатации в условиях повышенных температур и механических нагрузок.

Одним из эффективных подходов к управлению фазовым составом и микроструктурой оксидных керамик является механохимический синтез, основанный на интенсивном деформационном воздействии на порошковые смеси. Высокоэнергетическое перемалывание и механическое легирование способствуют интенсификации твердофазных реакций, формированию неравновесных дефектных состояний и повышению химической однородности системы [10,11]. Согласно литературным данным, механохимические методы особенно эффективны при синтезе сложных оксидных соединений, включая титанаты с переходнометаллическими катионами, поскольку позволяют снизить температуру последующего спекания и обеспечить тонкий контроль фазообразования и микроструктуры [12].

Дополнительным инструментом целенаправленной модификации свойств CoTiO_3 -керамик является введение стабилизирующих и легирующих оксидных добавок. Экспериментально установлено, что допирование может приводить к изменению фазового состава, подавлению роста зерен, перераспределению дефектов в объёме зерен и межзеренных областях и, как следствие, к повышению прочностных характеристик керамик [13]. Вместе с тем, характер структурных изменений в значительной степени определяется не только типом допанта, но и условиями синтеза материала.

В то же время влияние химической природы кобальтосодержащего исходного соединения на процессы механохимического синтеза CoTiO_3 -керамик остаётся недостаточно изученным. Использование различных солей кобальта (хлорид, нитрат и сульфат) сопровождается различными механизмами разложения и перераспределения дефектов на стадии термообработки, что может оказывать существенное влияние на фазообразование и структурные характеристики конечного материала [14,15]. Однако систематические исследования, направленные на установление взаимосвязи между химической природой кобальтосодержащих компонент, фазовым составом, микроструктурой и механическими свойствами CoTiO_3 -керамик, полученных методом механохимического синтеза, в литературе представлены ограниченно.

В отличие от ранее опубликованных работ, в которых влияние исходных компонент и допантов, как правило, рассматривается отдельно, в настоящем исследовании впервые проведено системное сопоставление влияния химической природы кобальтосодержащих компонент (CoCl_2 , $\text{Co(NO}_3)_2$ и CoSO_4)

и стабилизирующих оксидных добавок (ZrO_2 , MgO , Y_2O_3) на процессы фазообразования, микроструктурной эволюции и механические свойства CoTiO_3 -керамик, полученных механохимическим методом. Особое внимание уделено установлению взаимосвязи «компонент → механизм разложения → фазовый состав → микроструктура → механические свойства», что позволяет выявить ключевые факторы формирования структуры и упрочнения титанатных керамик.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Отработка режимов получения керамик на основе титаната кобальта на первом этапе включала оценку возможности использования различных кобальтосодержащих соединений при их смешивании с диоксидом титана в эквимольных стехиометрических соотношениях с целью определения оптимального состава, обеспечивающего формирование устойчивой фазы титаната кобальта. В качестве исходных компонентов использовались диоксид титана TiO_2 со структурой анатаза и кобальтосодержащие соединения: нитрат кобальта ($\text{Co(NO}_3)_2$), сульфат кобальта (CoSO_4) и хлорид кобальта (CoCl_2). Все реагенты были приобретены у компании Sigma Aldrich (США). Химическая чистота исходных веществ составляла 99.95 %.

Навеска порошковых компонентов осуществлялась с использованием высокоточных аналитических весов с точностью взвешивания ± 0.0001 г. Механохимическое перемалывание и смешивание проводилось в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия) при скорости вращения 250 об/мин в течение 30 минут. Выбранные режимы соответствуют подходам механохимической активации, широко используемым для интенсификации твердофазных реакций и повышения однородности распределения компонентов, а также согласуются с данными по механохимическому синтезу титанатов на примере CaTiO_3 .

Термический отжиг образцов с целью инициализации фазовых превращений и формирования устойчивой фазы титаната кобальта осуществлялся в муфельной печи Nabertherm LE 4/11/R6 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия). Отжиг проводился в кислородосодержащей атмосфере при температуре 1000 °C в течение 5 часов. Скорость нагрева составляла 20 °C/мин. После выдержки при максимальной температуре нагрев отключался, и образцы охлаждались вместе с печью в течение 20 – 24 часов до достижения комнатной температуры.

Исследование морфологических особенностей полученных керамик проводилось методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа Phenom™ ProX (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды).

Для обеспечения проводимости поверхности образцы перед исследованием подвергались напылению

тонкого слоя золота толщиной ~5-10 нм. Следует отметить, что энергетические линии характеристического излучения золота частично перекрываются с линиями циркония, что может приводить к завышению содержания Zr при EDX-анализе. В связи с этим количественные значения концентрации циркония носят оценочный характер и интерпретируются с учётом данного ограничения метода.

Определение фазового состава проводилось методом рентгеновской дифракции (XRD) в геометрии Брегга-Брентано ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, $2\theta=20-90^\circ$, шаг 0.05° , время накопления 1 секунда) на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker). Количественный фазовый анализ выполнялся методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Diffraс.EVA с уточнением параметров кристаллической решетки, объемных долей фаз, а также параметров профиля рефлексов. Дополнительно оценка весовых вкладов фаз проводилась методом коррундовых чисел, что позволило сопоставить результаты количественного анализа.

Оценка прочностных характеристик (микротвердости) исследуемых керамик проводилась методом микротвердометрии на твердомере Durolinе M1 (Metkon, Бурса, Турция). Значения микротвердости представлены в единицах HV и приведены как средние значения с указанием погрешности ($\pm$).

Пористость образцов определяли методом Архимеда на основе измерения массы в сухом, насыщенном и погружённом состояниях. Перед измерениями образцы высушивали при $100-110^\circ\text{C}$ до постоянной массы и насыщали дистиллированной водой в течение 24 часов. Измерения проводили не менее чем в трёх независимых сериях с расчётом среднего значения и стандартного отклонения. Метод позволяет оценить только открытую пористость.

Открытую пористость P рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса сухого образца,
 m_2 – масса насыщенного образца,
 m_3 – масса в жидкости.

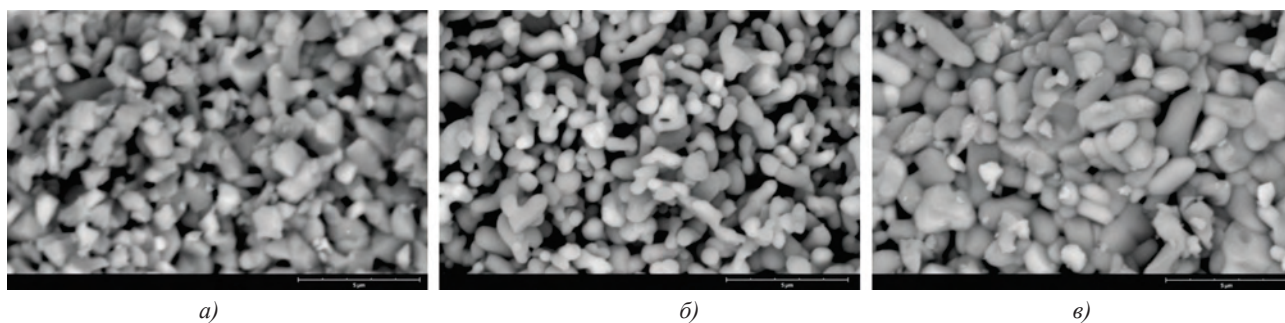
Статистическую обработку данных проводили с использованием t -критерия Стьюдента при уровне значимости $\alpha = 0.05$. Микротвёрдость определяли по результатам пяти измерений ($n = 5$) с расчётом среднего значения и стандартного отклонения (SD). Для оценки воспроизводимости дополнительно рассчитывали относительное стандартное отклонение (RSD). Различия считались статистически значимыми при $p < 0.05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Проведённый анализ морфологических особенностей показал, что тип кобальтосодержащей компоненты оказывает существенное влияние на форму, размер и плотность упаковки зерен. Использование хлорида кобальта обеспечивает наиболее плотную микроструктуру и наибольший весовой вклад фазы CoTiO_3 . Введение стабилизирующих добавок способствует измельчению зерна, увеличению числа межфазных границ и подавлению роста зерен, что положительно влияет на механические свойства. На рисунке 1 приведены РЭМ изображения полученных керамик при вариации кобальтосодержащей компоненты в составе керамик после термического спекания.

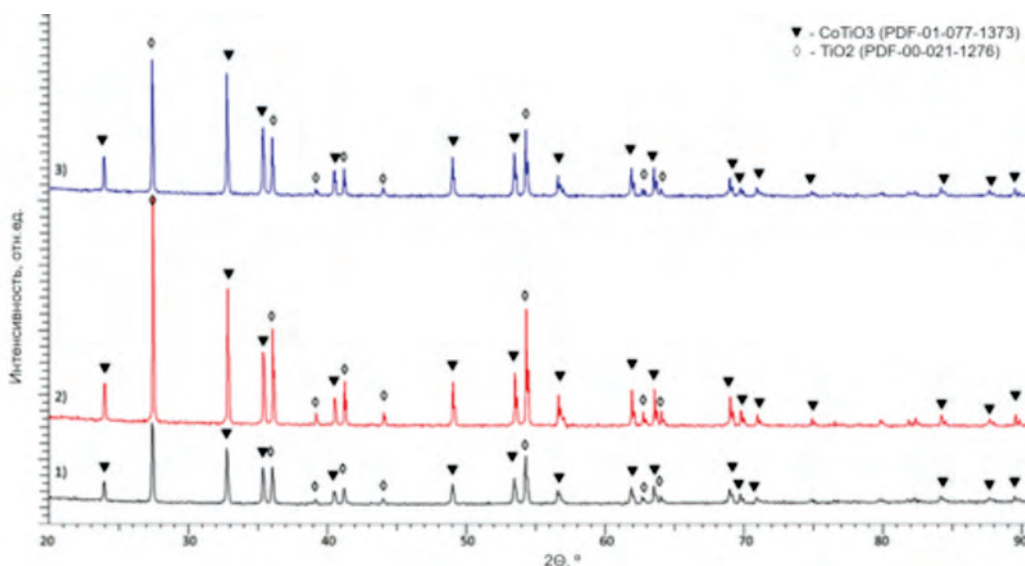
Согласно данным РЭМ изображений исследуемых керамик, в случае использования в качестве кобальтосодержащей компоненты нитрата кобальта, форма получаемых частиц представлена неоднородными ромбовидными частицами с сильно искаженной формой, при этом оценка градации контрастов цветов при формировании электронных изображений отчетливо отражает формирования частиц двух типов, отличающихся фазовым составом.

При использовании в составе керамик сульфата кобальта, форма частиц после термического спекания, представлена сфероподобными агломератами, представляющими собой скопление более мелких частиц и их слияния в агломерации дендритоподобной формы. При этом оценка градации контраста изображений также свидетельствует о различии в фазовом составе получаемых керамик.



а) при добавлении нитрата кобальта; б) при добавлении сульфата кобальта; в) при добавлении хлорида кобальта

Рисунок 1. Морфология исследуемых керамик на основе титаната кобальта в случае вариации кобальтосодержащей компоненты в составе керамик



1) при добавлении нитрата кобальта; 2) при добавлении сульфата кобальта; 3) при добавлении хлорида кобальта

Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов керамик при вариации типа кобальтосодержащей компоненты

При использовании для синтеза керамик в качестве кобальтосодержащей компоненты хлорида кобальта, керамики представлены смесью овальных вытянутых частиц с включениями в виде сферических мелких зерен. При этом плотность упаковки частиц в случае использования хлорида кобальта наибольшая среди всех используемых составов.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что во всех образцах формируется двухфазная система CoTiO_3 - TiO_2 (рутил), при этом соотношение фаз определяется типом исходного кобальтосодержащего соединения. Полученные результаты согласуются с экспериментальными и теоретическими данными о структурной устойчивости CoTiO_3 . Добавление стабилизирующих допантов приводит к дополнительным структурным и фазовым изменениям, включая формирование вторичной фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при введении Y_2O_3 . На рисунке 2 приведены серии дифрактограмм, отражающих вариации фазового состава при изменении состава исходных смесей порошков, подвергнутых спеканию. Согласно представленным данным рентгеновских дифрактограмм, вне зависимости от типа используемой кобальтосодержащей компоненты полученные керамики характеризуются наличием двух фаз в составе: ромбоэдрической фазой CoTiO_3 (PDF-01-077-1373) с пространственной сингонией R-3(148) и тетрагональной фазой TiO_2 – рутила (PDF-00-021-1276) с пространственной сингонией P42/mnm(136). Наличие включений в виде фазы TiO_2 – рутила в составе керамик на основе титаната кобальта обусловлено процессами фазовых трансформаций при термическом воздействии выше 700 °C, которые происходят при большой концентрации анатаза в со-

ставе исходных смесей, подвергнутых механическому деформационному воздействию, и возникающих при этом полиморфных трансформаций типа анатаз → рутил. Основной фазой в составе керамик является фаза CoTiO_3 с различным весовым вкладом, изменение которого напрямую связано с типом используемых кобальтосодержащих компонент при механохимическом твердофазном перемалывании.

На рисунке 3 приведены результаты оценки изменений весовых вкладов установленных фаз CoTiO_3 и TiO_2 – рутила в составе исследуемых керамик в зависимости от вариации типа кобальтосодержащей компоненты в составе. Согласно представленным данным, использование нитрата кобальта для синтеза приводит к доминированию фазы рутила в составе, а весовой вклад фазы титаната CoTiO_3 составляет не более 41 %. При использовании в качестве кобальтосодержащей компоненты сульфата кобальта весовой вклад фазы CoTiO_3 составляет менее 40 %, а доминирующую роль в составе керамик играет фаза рутила. При использовании хлорида кобальта весовой вклад фазы CoTiO_3 составляет порядка 60 %. Сопоставление с данными РЭМ показывает, что использование CoCl_2 приводит к формированию более плотной микроструктуры с равномерным распределением фаз, тогда как системы на основе нитрата и сульфата характеризуются повышенной пористостью и неоднородностью. Наблюдаемые различия в фазовом составе обусловлены особенностями термического разложения используемых кобальтосодержащих компонент. Нитрат и сульфат кобальта разлагаются с выделением газообразных продуктов (NO_x и SO_x), что приводит к формированию пористой структуры, локальной нестехиометрии

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИК CoTiO_3 ПРИ ВВЕДЕНИИ ОКСИДНЫХ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК

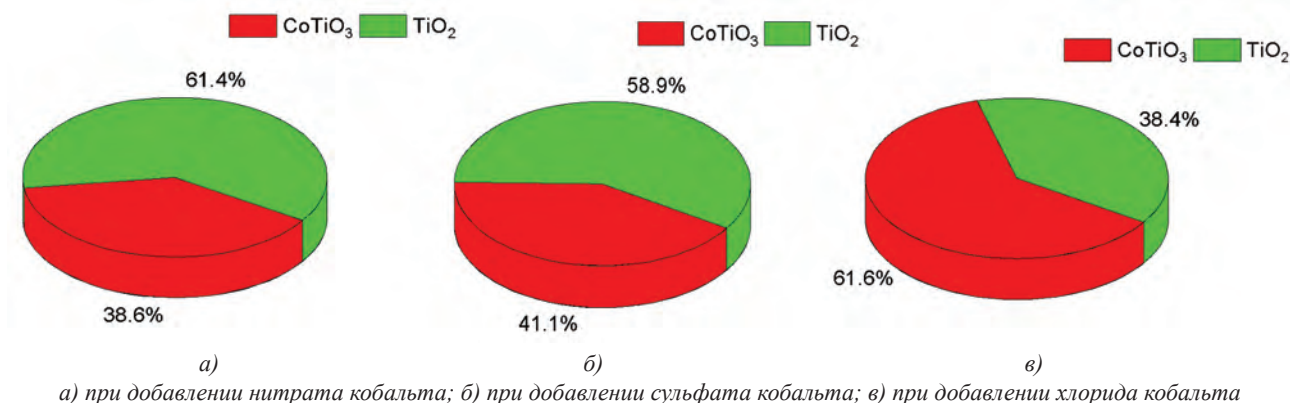


Рисунок 3. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов керамик при вариации типа кобальтосодержащей компоненты

и ухудшению контакта реагентов, вследствие чего реакция взаимодействия с TiO_2 протекает неполно и сохраняется значительное количество фазы рутила. В отличие от этого, хлорид кобальта характеризуется более равномерным распределением кобальта в объеме смеси и более простой схемой разложения, что обеспечивает: эффективный контакт с TiO_2 ; интенсификацию твердофазной реакции $\text{CoO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CoTiO}_3$; снижение остаточного содержания TiO_2 . Кроме того, высокая диффузионная подвижность хлоридных соединений при термической обработке способствует ускорению процессов фазообразования, что приводит к увеличению доли фазы CoTiO_3 и формированию более плотной микроструктуры.

Данные результаты дополнительно подтверждают ранее установленные закономерности, согласно которым механохимический синтез оксидных керамик характеризуется высокой чувствительностью к химической природе исходных соединений [8,10]. В частности, показано, что использование соединений, сопровождающихся газовой выделением при разложении, может приводить к формированию неоднородных фазовых систем. В отличие от этих работ, в настоящем исследовании дополнительно установлена взаимосвязь между типом кобальтосодержащей компоненты, микроструктурной плотностью и механическими свойствами CoTiO_3 -керамик. Это расширяет существующие представления о роли кобальтосодержащих компонент в механохимическом синтезе титанатных систем.

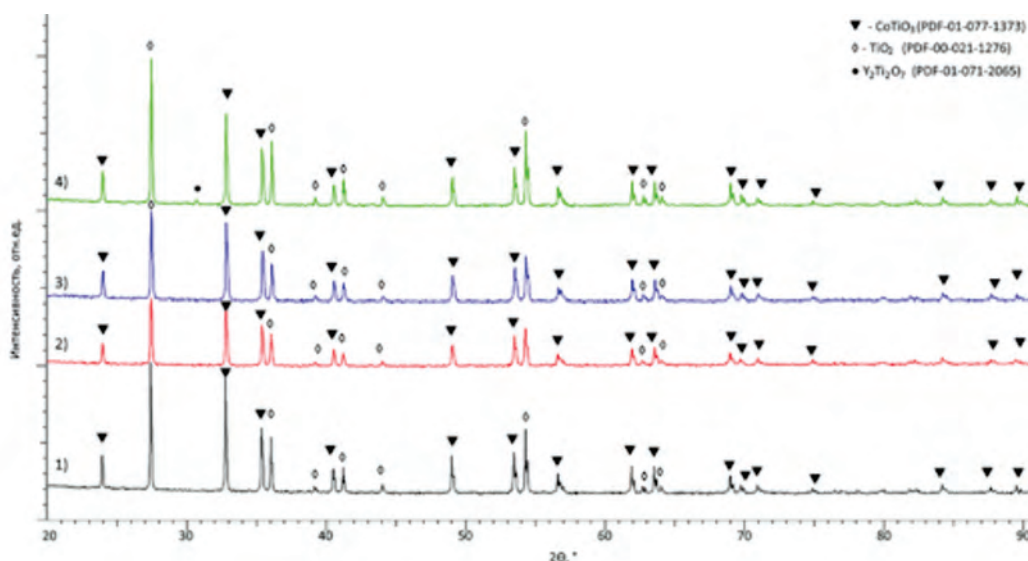
Следует отметить, что высокая фазовая стабильность CoTiO_3 подтверждена также в работах, посвященных разработке оксидных пигментных систем, где материал демонстрирует устойчивость структуры при термическом воздействии [16,17]. Добавление стабилизирующих допантов ZrO_2 , MgO и Y_2O_3 приводит к дополнительным структурным и фазовым изменениям. При введении Y_2O_3 наблюдается формирование вторичной фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

В таблице 1 приведены результаты оценки структурных параметров исследуемых образцов керамик в зависимости от вариации типа кобальтосодержащей компоненты. Согласно полученным данным видно, что изменение параметров кристаллической решетки не имеет прямой зависимости от типа кобальтосодержащей компоненты в составе, а характер изменений параметров имеет явно деформационный характер, обусловленный механическим воздействием при перемалывании образцов.

Таким образом, анализируя полученные данные можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальным кобальтосодержащим компонентом для синтеза керамик на основе титаната с применением метода механохимического синтеза является использование хлорида кобальта при использовании которого доминирующей фазой в составе является титанат кобальта CoTiO_3 , а плотность упаковки частиц наиболее прочная и представлена структурой сфероподобных частиц вытянутой формы с заполненным межзерненным пространством частицами рутила.

Таблица 1. Данные структурных параметров исследуемых керамик

Фаза	Параметры кристаллической решетки		
	Тип кобальтосодержащей компоненты		
	CoNO_3	CoSO_4	CoCl_2
CoTiO_3	$a = 5.0679 \text{ \AA}$, $c = 13.9448 \text{ \AA}$, $V = 310.18 \text{ \AA}^3$	$a = 5.0653 \text{ \AA}$, $c = 13.9149 \text{ \AA}$, $V = 309.19 \text{ \AA}^3$	$a = 5.0682 \text{ \AA}$, $c = 13.9424 \text{ \AA}$, $V = 310.15 \text{ \AA}^3$
TiO_2 – рутил	$a = 4.5996 \text{ \AA}$, $c = 2.9609 \text{ \AA}$, $V = 62.64 \text{ \AA}^3$	$a = 4.5905 \text{ \AA}$, $c = 2.9552 \text{ \AA}$, $V = 62.27 \text{ \AA}^3$	$a = 4.6016 \text{ \AA}$, $c = 2.9593 \text{ \AA}$, $V = 62.66$



1) исходный образец; 2) добавление в состав диоксида циркония;
3) добавление в состав оксида магния; 4) добавление в состав оксида иттрия

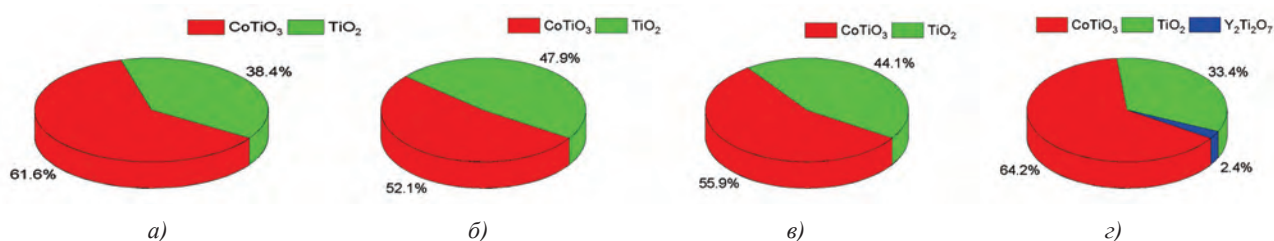
Рисунок 4. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов керамики на основе титаната кобальта при добавлении в состав стабилизирующих допантов

На рисунке 4 приведены рентгеновские дифрактограммы, позволяющие оценить влияние добавления в состав керамики различных стабилизирующих допантов в виде оксидов циркония, магния и иттрия в концентрации 0.05 M от общей массы, добавление которых направлено на оценку возможностей модификации структурных и прочностных свойств керамики без внесения существенных изменений в фазовый состав с сохранением основной фазы керамики. В качестве исходных образцов использовались керамики, полученные путем механохимического смешивания диоксида титана и хлорида кобальта, использование которого, как показали ранее проведенные эксперименты, приводит к формированию двухфазных керамики с доминированием фазы CoTiO_3 в составе. Согласно представленным данным видно, что основные изменения на дифрактограммах наблюдаются только для образцов с добавлением в состав оксида иттрия и связаны с появлением новых слабоинтенсивных

рефлексов, характерных для кубической фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (PDF-01-071-2065). При этом основные изменения на дифрактограммах двух других образцов связаны только с изменением интенсивности рефлексов и их формой, изменение которой свидетельствует о деформационном характере структурных изменений, связанных с процессами катионного замещения.

На рисунке 5 приведены результаты оценки весовых вкладов установленных фаз в составе керамики, полученных путем добавления различных типов стабилизирующих допантов. Данные представлены в виде круговых диаграмм, расчеты выполнены с применением метода оценки весовых вкладов всех дифракционных рефлексов на дифрактограмме с использованием коррундовых чисел.

Согласно полученным данным установлено, что добавление в состав диоксида циркония приводит к увеличению весового вклада фазы рутила в составе керамики с 38.4 % до 47.9 %, при этом оценка струк-



а) исходный образец; б) добавление в состав диоксида циркония;
в) добавление в состав оксида магния; г) добавление в состав оксида иттрия

Рисунок 5 – Результаты рентгенофазового анализа исследуемых керамики на основе титаната кобальта при добавлении в состав стабилизирующих допантов

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИК CoTiO_3 ПРИ ВВЕДЕНИИ ОКСИДНЫХ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Таблица 2. Результаты локального EDX-анализа исследуемых керамик (средние значения)

Образец	O (ат.%)	Ti (ат.%)	Co (ат.%)	Mg (ат.%)	Y (ат.%)	Zr (ат.%)	O (мас.%)	Ti (мас.%)	Co (мас.%)	Mg (мас.%)	Y (мас.%)	Zr (мас.%)
$\text{CoTiO}_3 + \text{MgO}$	53.13	31.65	14.35	0.87	–	–	26.43	46.80	26.10	0.67	–	–
$\text{CoTiO}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	59.02	31.59	8.85	–	0.55	–	31.20	50.00	17.20	–	1.60	–
$\text{CoTiO}_3 + \text{ZrO}_2$	58.75	29.31	10.63	–	–	1.31	30.43	45.47	20.23	–	–	3.87

турных параметров, результаты которой приведены в таблице 2, свидетельствуют об уплотнении основной фазы CoTiO_3 (параметры кристаллической решетки для стабилизированного образца меньше, чем для образца керамик без стабилизатора).

Подобные изменения могут быть объяснены эффектом замещения, а также различиями в ионных радиусах, что, в свою очередь, приводит к изменению параметров и объема кристаллической решетки. При использовании в качестве допанта оксида магния, весовой вклад фазы CoTiO_3 увеличивается по сравнению с результатами, полученными для системы с диоксидом циркония, при этом уменьшение параметров кристаллической решетки свидетельствуют об уплотнении и замещении катионов кобальта и титана магнием в составе основной фазы. При использовании в качестве стабилизирующей добавки оксида иттрия в составе керамик наблюдается формирование включений в виде мелкодисперсных зерен, распределённых в объёме матрицы. Оценка РЭМ-изображений показывает наличие двух типов частиц: крупных зерен основной фазы и мелких сферических включений, локализованных преимущественно в межзеренном пространстве. Результаты локального EDX-анализа показали, что мелкодисперсные включения характеризуются повышенным содержанием иттрия (~ 0.55 ат.% / ~ 1.6 мас.%) и титана (~ 31.6 ат.% / ~ 50 мас.%), что характерно для областей, обогащённых фазой $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. При этом наличие данной фазы достоверно подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА). Следует подчеркнуть, что EDX используется для анализа локального элементного состава, тогда как фазовая идентификация выполнена на основе данных РФА.

Результаты локального EDX-анализа, представленные в таблице 2, отражают элементный состав исследуемых керамик в зависимости от типа стабилизирующей добавки. Установлено, что во всех образцах основными элементами являются O, Ti и Co, соответствующие фазе CoTiO_3 , при этом присутствие добавок фиксируется в виде незначительных концентраций Mg, Y и Zr. Для образцов, модифицированных MgO, содержание магния составляет ~ 0.87 ат.% (~ 0.67 мас.%), что свидетельствует о его распределении в структуре без образования отдельных фаз. Введение Y_2O_3 сопровождается появлением иттрия (~ 0.55 ат.% / ~ 1.6 мас.%), локализованного в отдельных областях, что согласуется с формированием вторичной фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, подтверждённой методом РФА. Для об-

разцов с добавлением ZrO_2 фиксируется наличие циркония (~ 1.31 ат.% / ~ 3.87 мас.%), однако полученные значения носят оценочный характер вследствие возможного перекрытия спектральных линий Zr и Au. В целом, данные EDX-анализа подтверждают наличие легирующих элементов в исследуемых системах и согласуются с результатами рентгенофазового анализа и морфологических исследований.

Подобные изменения могут быть объяснены эффектом замещения, а также различиями в ионных радиусах, что в свою очередь приводит к изменению параметров и объема кристаллической решетки. При использовании в качестве допанта оксида магния, весовой вклад фазы CoTiO_3 увеличивается по сравнению с результатами, полученными для системы с диоксидом циркония, при этом уменьшение параметров кристаллической решетки (см. данные в таблице 3) свидетельствуют об уплотнении и замещении катионов кобальта и титана магнием в составе основной фазы. При использовании в качестве стабилизирующей добавки оксида иттрия в составе керамик наблюдается формирование включений в виде кубической фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (PDF-01-071-2065), весовой вклад которой составляет порядка 2.4 %. При этом в составе доминирующей фазой является CoTiO_3 , весовой вклад которой составляет 64.2%.

Полученные результаты согласуются с литературными данными, согласно которым механохимический синтез оксидных керамик характеризуется высокой чувствительностью к химической природе исходных соединений [8,10]. В частности, показано, что использование соединений, сопровождающихся газовыделением при разложении, может приводить к формированию неоднородных фазовых систем. В настоящем исследовании дополнительно установлена

Таблица 3. Результаты оценки параметров кристаллической решетки

Фаза	Параметры кристаллической решетки		
	Тип стабилизирующего допанта		
	ZrO_2	MgO	Y_2O_3
CoTiO_3	$a = 5.0672 \text{ \AA}$, $c = 13.9068 \text{ \AA}$, $V = 309.24 \text{ \AA}^3$	$a = 5.0622 \text{ \AA}$, $c = 13.9044 \text{ \AA}$, $V = 308.58 \text{ \AA}^3$	$a = 5.0672 \text{ \AA}$, $c = 13.9174 \text{ \AA}$, $V = 309.47 \text{ \AA}^3$
TiO_2	$a = 4.5944 \text{ \AA}$, $c = 2.9627 \text{ \AA}$, $V = 62.54 \text{ \AA}^3$	$a = 4.5907 \text{ \AA}$, $c = 2.9575 \text{ \AA}$, $V = 62.33 \text{ \AA}^3$	$a = 4.5889 \text{ \AA}$, $c = 2.9569 \text{ \AA}$, $V = 62.27 \text{ \AA}^3$
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	-	-	$a = 10.0837 \text{ \AA}$, $V = 1025.31 \text{ \AA}^3$

взаимосвязь между типом стабилизирующего допанта, микроструктурной плотностью и механическими свойствами CoTiO_3 -керамик.

Рисунок 6 показывает морфологические особенности исследуемых керамик в зависимости от вариации типа стабилизирующего допанта в их составе. Как видно из представленных данных, при добавлении в состав керамик оксида циркония, морфология полученных керамик характеризуется формированием ромбовидных зерен, имеющих большое количество граней, при этом наблюдается агломерация зерен с образованием дендритных включений, состоящих из трех – пяти ромбовидных зерен.

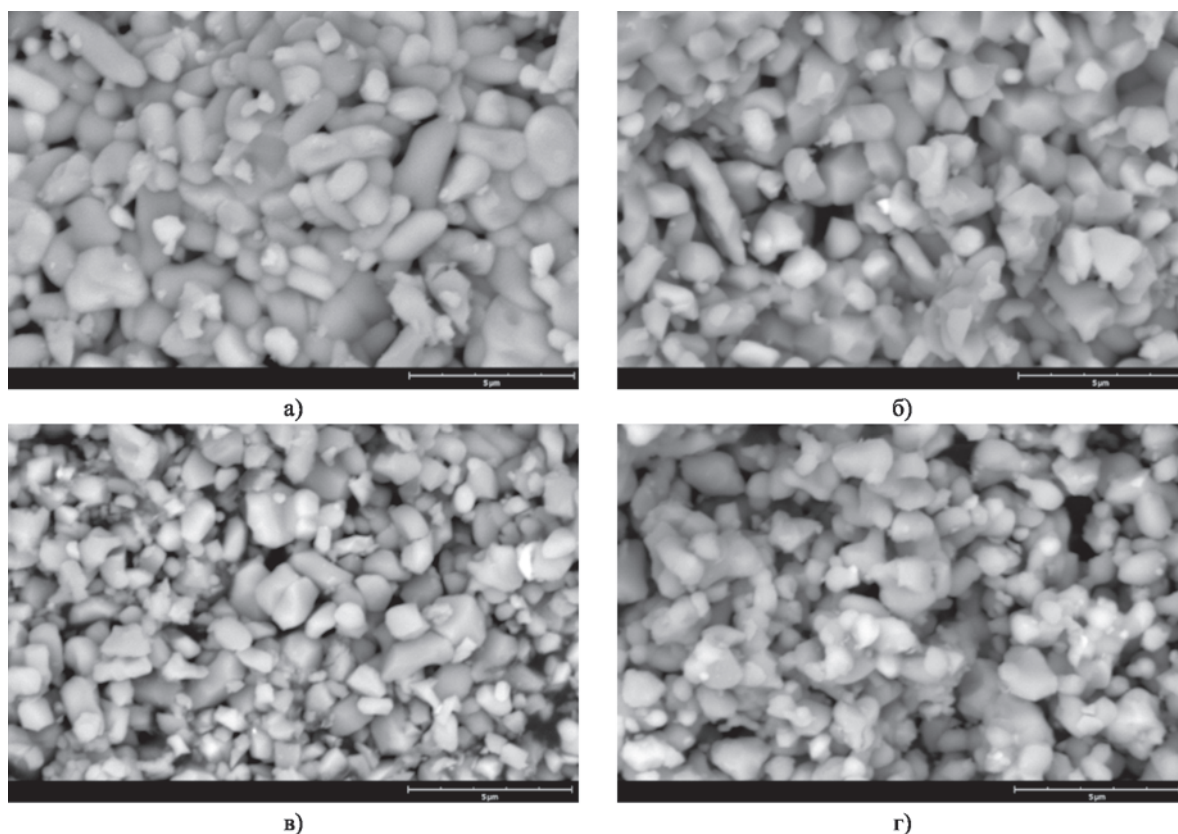
Согласно оценке контраста изображений видно, что более мелкие зерна представляют собой включения фазы оксида титана, которые располагаются в межзеренном пространстве, создавая эффект упрочнения, обусловленного формированием дополнительных межфазных границ и различий в размерах зерен в составе керамик. Добавление в состав оксида магния приводит к увеличению мелкодисперсной фракции в составе керамик, которая состоит из частиц ромбовидной или сфероподобной формы. Согласно полученным данным можно сделать вывод о том, что добавление в состав керамик оксида магния приводит к

сдерживанию процессов роста зерен с образованием мелкодисперсной фракции в составе.

Оценка РЭМ изображений показала, что при добавлении в состав керамик оксида иттрия структура керамик может быть представлена двумя типами частиц – сферическими или ромбовидными зернами с включениями в виде мелких сферических зерен, вкраплениями включенными в крупные частицы. Оценка элементного состава данных вкраплений позволила сделать вывод о том, что данные включения представляют собой зерна фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, формирование которых происходит при замещении кобальта иттрием в составе основной фазы CoTiO_3 .

Полученные данные согласуются с результатами исследований магнитной анизотропии и колебательных свойств CoTiO_3 , указывающих на чувствительность материала к структурным искажениям и дефектному состоянию. Дополнительное подтверждение роли катионного замещения и локальных искажений кристаллической решетки приводится в рамановских исследованиях твердых растворов на основе CoTiO_3 .

Оценка прочностных характеристик показала, что введение стабилизирующих оксидных добавок в состав CoTiO_3 – керамик приводит к заметному росту твердости по сравнению с исходным образцом



а) исходный образец; б) добавление в состав диоксида циркония;
в) добавление в состав оксида магния; г) добавление в состав оксида иттрия

Рисунок 6. РЭМ-изображения морфологии поверхности исследуемых керамик при добавлении в состав различных стабилизирующих допантов

(580 ± 16 HV). Добавление диоксида циркония обеспечивает увеличение твердости до 663 ± 12 HV, тогда как введение оксида магния приводит к росту твердости до 656 ± 16 HV. Наиболее выраженный эффект упрочнения достигается при добавлении оксида иттрия, при котором твердость возрастает до 742 ± 14 HV, что обусловлено фазовыми и морфологическими изменениями, связанными с формированием вкраплений вторичной фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и увеличением плотности межфазных границ. Наблюдаемое повышение микротвёрдости коррелирует с увеличением доли фазы CoTiO_3 и плотности межфазных границ, что подтверждает реализуемый механизм структурного упрочнения. Следует подчеркнуть, что взаимосвязь «фазовый состав – микроструктура – механические свойства» для CoTiO_3 -керамик, полученных механохимическим методом, установлена впервые.

Для объяснения наблюдаемого упрочнения проведена оценка пористости методом Архимеда (таблица 4). Установлено, что образцы, полученные с использованием CoCl_2 , характеризуются более низкой открытой пористостью (~10-12%) по сравнению с образцами на основе нитрата и сульфата кобальта (~16-20%). Минимальные значения пористости (~8-10%) наблюдаются для образцов, модифицированных Y_2O_3 , что сопровождается повышением относительной плотности до ~90-92%. Снижение пористости коррелирует с ростом микротвёрдости, что подтверждает влияние микроструктурной плотности на механические свойства. Полученные результаты хорошо согласуются с данными РЭМ-анализа, свидетельствующими о формировании более плотной и однородной микроструктуры.

Для количественной оценки значимости различий между исследуемыми образцами был проведён статистический анализ с использованием t-критерия Стьюдента. Установлено, что различия в значениях микротвёрдости между исходным образцом и образцами, модифицированными стабилизирующими добавками, являются статистически значимыми ($p < 0.001$). При этом различия между образцами с добавками ZrO_2 и MgO статистически незначимы ($p > 0.05$), тогда как введение Y_2O_3 приводит к достоверному увеличению твёрдости по сравнению со всеми остальными составами ($p < 0.001$). Это подтверждает то, что основной вклад в упрочнение связан с формированием вторичной фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и увеличением плотности межфаз-

ных границ. Полученные результаты подтверждают корректность предложенной интерпретации механизма упрочнения.

Синтез каждого состава проводился в пяти сериях ($n = 5$). Воспроизводимость оценивали по результатам измерения микротвёрдости, представленным в виде среднего значения, стандартного отклонения (SD) и относительного стандартного отклонения (RSD). Для всех образцов RSD не превышает 2.0%, что подтверждает хорошую воспроизводимость синтеза и стабильность полученных свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено комплексное исследование влияния типа кобальтосодержащей компоненты и стабилизирующих оксидных добавок на фазовый состав, микроструктуру и механические свойства CoTiO_3 -керамик, полученных методом механохимического синтеза. Установлено, что химическая природа кобальтосодержащей компоненты определяет характер фазообразования. Показано, что использование CoCl_2 обеспечивает более полное протекание твердофазной реакции, увеличение доли фазы CoTiO_3 до ~60% и формирование более плотной и однородной микроструктуры по сравнению с системами на основе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и CoSO_4 , разложение которых сопровождается газовыделением, повышенной пористостью и сохранением фазы TiO_2 . Установлено, что добавки ZrO_2 и MgO способствуют измельчению зерна и уплотнению структуры, тогда как введение Y_2O_3 приводит к формированию вторичной фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, увеличению плотности межфазных границ и наиболее выраженному эффекту упрочнения. Максимальное значение микротвёрдости (742 ± 14 HV) получено для образцов с Y_2O_3 . Показано, что снижение открытой пористости (до ~8-10%) и увеличение относительной плотности (до ~90-92 %) напрямую коррелируют с ростом микротвёрдости, что подтверждает ключевую роль микроструктурной плотности в формировании механических свойств. Статистический анализ подтвердил значимость различий ($p < 0.001$), при этом добавление Y_2O_3 обеспечивает достоверное повышение твёрдости по сравнению с другими составами.

Впервые для CoTiO_3 -керамик, полученных механохимическим методом, установлена взаимосвязь «тип компоненты → механизм разложения → фазовый состав → микроструктура → механические свой-

Таблица 4. Воспроизводимость результатов измерения микротвёрдости исследуемых образцов

Образец	HV1	HV2	HV3	HV4	HV5	Среднее значение, HV	SD	RSD, %
Исходный $\text{CoTiO}_3\text{-TiO}_2$	564	578	585	596	577	580	11.7	2.02
$\text{CoTiO}_3\text{-TiO}_2\text{+ZrO}_2$	648	659	671	676	661	663	11.2	1.69
$\text{CoTiO}_3\text{-TiO}_2\text{+MgO}$	639	652	661	674	654	656	12.7	1.94
$\text{CoTiO}_3\text{-TiO}_2\text{+Y}_2\text{O}_3$	724	736	744	758	748	742	13.2	1.78

ства», что позволяет целенаправленно управлять характеристиками материала.

Полученные результаты расширяют представления о механизмах фазообразования и структурного упрочнения титанатных систем и могут быть использованы при разработке функциональных оксидных материалов для высокотемпературных и конструктивных применений.

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (No. BR28713365).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Carter C. B., Norton M. G. Ceramic materials: science and engineering. – Springer., 2007. – Vol. 716.
2. Barsoum M. Fundamentals of ceramics. – CRC press, 2019.
3. West A. R. Solid state chemistry and its applications. – John Wiley & Sons, 2022.
4. Moos R., Hardtl K. H. Defect chemistry of donor-doped and undoped strontium titanate ceramics between 1000 and 1400 °C //Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Vol. 80. – №. 10. – P. 2549-2562. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03157.x>
5. Mohamed M. J. S. et al. Surface oxygen vacancy defects induced CoTiO_3 -x perovskite nanostructures for highly efficient catalytic activity from acidic and seawater electrolysis //Results in Physics. – 2023. – Vol. 44. – P. 106179. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2022.106179>
6. Dubrovina R. M. et al. Lattice dynamics and spontaneous magnetodielectric effect in ilmenite CoTiO_3 //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 858. – C. 157633. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157633>
7. Shi M. et al. Effects of oxygen vacancy on bond ionicity, lattice energy, and microwave dielectric properties of CeO_2 ceramics with Yb^{3+} substitution //Journal of Advanced Ceramics. – 2024. – Vol. 13. – №. 2. <https://doi.org/10.26599/jac.2024.9220848>
8. Zhang Y. et al. Mechanochemical synthesis of nanostructured and composite oxide ceramics: From mechanisms to tailored properties //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2024. – Vol. 21. – №. 2. – P. 616-654. <https://doi.org/10.1111/ijac.14598>
9. Mohanty H. S. et al. Insight of the Influence of Cobalt Substitution on the Structural, Microstructural, Optical and Electrical Properties of Tetragonal Barium Titanate Ceramics //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2023. – Vol. 12. – №. 9. – P. 093001. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/acf2c7>
10. Shakirzyanov R. I. et al. Study of the Relationship Between Microstructure, Phase Composition and Strength Characteristics in Composite Ceramics Based on $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System //Journal of Composites Science. – 2025. – Vol. 9. – №. 10. – P. 519. <https://doi.org/10.3390/jcs9100519>
11. Wang K. et al. A defect-chemistry-informed phase-field model of grain growth in oxide ceramics: application to Fe-doped SrTiO_3 //arXiv preprint arXiv:2407.17650. – 2024. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2407.17650>
12. Shin Y. B. et al. Novel transparent high-entropy sesquioxide ceramics with high physicochemical plasma etching resistance //Journal of Advanced Ceramics. – 2025. – Vol. 14. – №. 1. –P. 9221013. <https://doi.org/10.26599/JAC.2024.9221013>
13. De Souza R. A. et al. Defect chemistry of grain boundaries in proton-conducting solid oxides //Solid State Ionics. – 2011. – Vol. 196. – №. 1. –P. 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.07.001>
14. Suryanarayana C. Mechanical alloying: a novel technique to synthesize advanced materials //Research. – 2019. – Vol. 2019. –P. 4219812. <http://doi.org/10.34133/2019/4219812>
15. Boldyrev V. V., Tkáčová K. Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects //Journal of materials synthesis and processing. – 2000. – Vol. 8. – №. 3. – P. 121-132. <https://doi.org/10.1023/A:101134770672116/>
16. Przepiera A. et al. Preparation of cobalt titanates via co-precipitation while using industrial intermediates as titanium precursors //Polish Journal of Chemical Technology. – 2009. – Vol. 11. – №. 2. – P. 51-54. <https://doi.org/10.2478/v10026-009-0024-z>
17. Klemme S. et al. New thermodynamic data for CoTiO_3 , NiTiO_3 and CoCO_3 based on low-temperature calorimetric measurements //Chemistry Central Journal. – 2011. – Vol. 5. – №. 1. – P. 54. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-54>

ОКСИДТІ ТҰРАҚТАНДЫРҒЫШ ҚОСПАЛАРДЫ ЕНГІЗУ КЕЗІНДЕГІ CoTiO_3 КЕРАМИКАСЫНЫҢ ҚАЛЫПТАСУЫ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІ

А. Т. Жұмажанова*, Р. И. Шакирзянов

«Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан.

* Байланыс үшін E-mail: ainashzhumazhanova@gmail.com

Бұл жұмыста механохимиялық қатты фазалық синтез әдісі мен алынған кобальт титанаты негізіндегі керамикалардың фазалық құрамы, микроструктурасы және беріктік сипаттамаларына кобальт құрамды компоненттің түрі мен тұрақтандырғыш оксидтік қоспалардың әсері жан-жақты зерттелді. Бастапқы кобальт құрамды қосылыстар ретінде кобальт нитраты, сульфаты және хлориді пайдаланылып, олар титан диоксидімен эквимольерлік қатынаста араластырылды, кейіннен механохимиялық ұнтақтау және 1000 °C температурада термиялық күйдіру жүргізілді. Рентгендік дифракция және растрлық электрондық микроскопия әдістерінің нәтижелері бойынша барлық үлгілерде $\text{CoTiO}_3\text{-TiO}_2$ (рутил) екі фазалы жүйесінің қалыптасатыны анықталды, бұл ретте фазалардың арақатынасы мен микроструктуралық ерекшеліктері бастапқы кобальт құрамды компоненттің түріне айтарлықтай тәуелді екені көрсетілді. Кобальт хлоридін қолдану CoTiO_3 фазасының массалық үлесінің шамамен ~60 масс.%

дейін артуына және кобальт нитраты мен сульфаты қолданылған керамикалармен салыстырғанда тығызырақ әрі біртекті микроструктураның қалыптасуына ықпал ететіні анықталды; соңғы жағдайда рутил фазасы басым болады. ZrO_2 , MgO және Y_2O_3 тұрақтандырғыш оксидтік қоспаларын енгізу дәндердің өсуін тежеуге және фазалар арасындағы шекаралардың тығыздығын арттыруға әкелетіні көрсетілді. Иттрий оксидін қосу $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ екіншілік фазасының түзілуімен қатар жүреді және құрылымдық упрочнениенің ең айқын әсерін қамтамасыз етеді. Микротвёрдылықтың максималды мәні (742 ± 14 HV) Y_2O_3 -пен модификацияланған үлгілер үшін тіркелді. Алынған нәтижелер кобальтқұрамды компоненттер мен тұрақтандырғыш оксидтік қоспаларды мақсатты түрде таңдау механохимиялық әдіспен синтезделген CoTiO_3 -керамикалардың фазалық құрамын, микроструктурасын және беріктік қасиеттерін тиімді басқаруға мүмкіндік беретінін көрсетеді.

Түйін сөздер: Механохимиялық синтез, кобальт титанаты, CoTiO_3 -керамикалар, қатты фазалық күйежентектеу, тұрақтандырушы оксидтік қоспалар, Y_2O_3 , MgO , ZrO_2 , микроқұрылым; микрокаттылық.

FORMATION AND PROPERTIES OF CoTiO_3 CERAMICS WITH THE INTRODUCTION OF OXIDE STABILIZING ADDITIVES

А. Т. Жұмажанова*, Р. И. Шакирзянов

NJSC «L.N. Gumilyov Eurasian National University», Astana, Kazakhstan

* Байланыс үшін E-mail: ainashzhumazhanova@gmail.com

A comprehensive study was carried out to investigate the influence of the type of cobalt-containing component and stabilizing oxide additives on the phase composition, microstructure, and mechanical properties of cobalt titanate-based ceramics synthesized by mechanochemical solid-state processing. Cobalt nitrate, cobalt sulfate, and cobalt chloride were used as cobalt-containing precursors and mixed with titanium dioxide in equimolar ratios, followed by mechanochemical milling and thermal sintering at 1000 °C. X-ray diffraction and scanning electron microscopy revealed that a two-phase CoTiO_3 - TiO_2 (rutile) system is formed in all samples, while the phase ratio and microstructural features strongly depend on the type of the initial cobalt-containing component. The use of cobalt chloride was shown to increase the weight fraction of the CoTiO_3 phase up to ~60 wt.% and to promote the formation of a denser and more homogeneous microstructure compared with ceramics synthesized using cobalt nitrate and cobalt sulfate, in which the rutile phase dominates. It was established that the introduction of stabilizing oxide additives ZrO_2 , MgO , and Y_2O_3 suppresses grain growth and increases the density of interphase boundaries. The addition of yttrium oxide is accompanied by the formation of a secondary $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ phase and provides the most pronounced structural strengthening effect. The maximum microhardness value (742 ± 14 HV) was achieved for Y_2O_3 -modified samples. The obtained results demonstrate that a targeted selection of the cobalt-containing components and stabilizing oxide additives enables effective control over the phase composition, microstructure, and mechanical properties of CoTiO_3 -ceramics synthesized by the mechanochemical method.

Keywords: Mechanochemical synthesis, cobalt titanate, CoTiO_3 -ceramics, solid-state sintering, stabilizing oxide dopants, Y_2O_3 , MgO , ZrO_2 , microstructure, microhardness.