

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ SiO<sub>2</sub> НА КОМПЛЕКС МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ CaO-ZrO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Тюрин А.И., Ефремова Н.Ю., Григорьев Г.В.,  
Васюков В.М.

Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов, Россия,  
E-mail: aadmitr@yandex.ru

Уникальный комплекс механических свойств композиционной керамики ZrO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сочетании с ее биоинертностью, а также термической, химической и радиационной стойкостью обуславливает широчайший спектр ее практических приложений от машиностроения до медицины. При разработке композитов большое внимание уделяют повышению соотношения прочность/пластичность (твердость/трещиностойкость). Улучшению этих характеристик может способствовать введение дополнительных примесей. В связи с этим, работа посвящена исследованию влияния диоксида кремния на комплекс механических характеристик (микротвердость  $H$ , вязкость разрушения  $K_C$ , предел прочности на сжатие  $\sigma_s$ ) наноструктурированной композиционной керамики CaO-ZrO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При изготовлении образцов компоненты смешивали в определенных пропорциях. Молярную концентрацию стабилизатора (CaO) по отношению к ZrO<sub>2</sub> сохраняли неизменной ( $C_{CaO} = 6.5 \text{ mol. \%}$ ). К полученной смеси добавляли 5 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно [1], такое соотношение концентраций основных компонент обеспечивает одновременно высокие значения  $H$  и  $K_C$  композита. Молярную концентрацию SiO<sub>2</sub> по отношению к смеси основных компонент варьировали в диапазоне от 0 до 10 mol.%. Полученные смеси порошков диспергировали в дистиллированной воде и гомогенизировали при помощи ультразвука. Затем осуществляли помол в планетарной мельнице, после которого смесь высушивали в печи при температуре  $T_0 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Образцы формовали одноосным сухим прессованием при нагрузке 500 МПа. Спекание производили в два этапа. Сначала образцы нагревали до температуры  $T_1 = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 5 min. Затем, охлаждали до температуры  $T_2 = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 4 h. Согласно [2] такие условия синтеза образцов композиционной керамики CaO-ZrO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (с содержанием корунда 5 wt.%) являются оптимальными с точки зрения механических свойств. Для исследования  $\sigma_s$  из цилиндрических образцов вырезали параллелепипеды с сечением 2×2 mm.

Твердость тестировали с использованием автоматизированного микротвердомера Duramin – A300 и наноиндентометра NanoIndenter G200. Длины радиальных трещин измеряли металлографическим инвертированным микроскопом Axio Observer A1m. Величину вязкости разрушения  $K_C$  определяли из выражения:

$$K_C = k \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{l^{\frac{3}{2}}},$$

где  $P$  – максимальная нагрузка на индентор (50 N),  $l$  – длина радиальных трещин около отпечатка,  $k$  – эмпирический калибровочный коэффициент ( $k = 0.016 \pm 0.004$ ). Прочность на сжатие определяли с использованием напольной двухколонной сервогидравлической испытательной машины MTS 870 Landmark. Информацию о фазовом составе получали с использованием рентгеновского дифрактометра D2 Phaser. Визуализацию структуры керамики и элементное картирование проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Merlin.

Установлено, что зависимости  $H(C_{SiO_2})$  и  $K_C(C_{SiO_2})$  композиционной керамики имеют немонотонный характер (Рис. 1, а). Оптимальное соотношение значений микротвердости и вязкости разрушения ( $H = 10,9 \text{ GPa}$ ,  $K_C = 12,43 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) композиционной керамики CaO-ZrO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> достигается при концентрации диоксида кремния  $C_{SiO_2} = 5 \text{ mol. \%}$ . Показано, что зависимости моноклинной  $m$ -ZrO<sub>2</sub> и тетрагональной  $t$ -ZrO<sub>2</sub> фаз диоксида циркония от концентрации SiO<sub>2</sub> в композите также немонотонны (Рис. 1, b). Концентрации этих фаз по мере увеличения содержания диоксида кремния в композите изменяются в противофазе, при этом относительная

доля кубической фазы  $C_{c-ZrO_2}$  остается неизменной в пределах погрешности. Важно отметить, что зависимости  $H(C_{SiO_2})$  и  $C_{t-ZrO_2}(C_{SiO_2})$  имеют синфазный характер. Это свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения  $H$  связаны с влиянием диоксида кремния на трансформационный механизм упрочнения, присущий циркониевым керамикам.

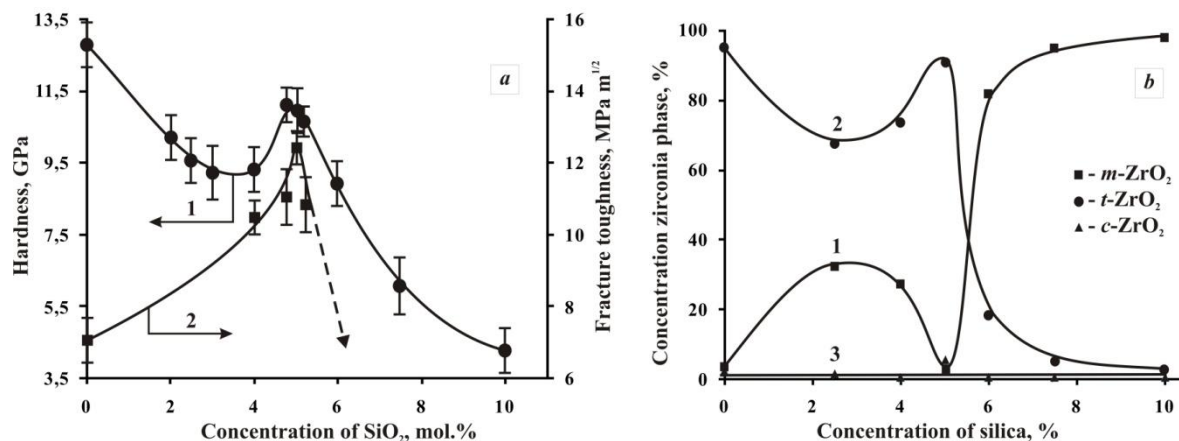


Рисунок 1 - Зависимости микротвердости  $H$  (кривая 1) и вязкости разрушения  $K_C$  (кривая 2) (а), а также относительных долей моноклинной  $C_{m-ZrO_2}$  (кривая 1), тетрагональной  $C_{t-ZrO_2}$  (кривая 2) и кубической  $C_{c-ZrO_2}$  (кривая 3) фаз диоксида циркония (b) от концентрации диоксида кремния  $C_{SiO_2}$  в композиционной керамике  $CaO-ZrO_2+Al_2O_3+SiO_2$

Увеличение вязкости разрушения  $K_C$  на 43% при введении в композит диоксида кремния в концентрации  $C_{SiO_2} = 5$  mol.%, с учетом снижения доли тетрагональной фазы  $t-ZrO_2$  на 4 %, свидетельствует о снижении энергетического порога для  $t \rightarrow m$  фазовых превращений диоксида циркония под индентором (в условиях сосредоточенной нагрузки). Это подтверждается обнаруженным (методом многоциклового наноиндентирования) уменьшением средних контактных напряжений под индентором на  $\sim 16$  %, вызванным введением в композит диоксида кремния ( $C_{SiO_2} = 5$  mol.%).

Показано, что введение диоксида кремния в синтезируемую композиционную керамику, вызывает дисбаланс между соотношением концентраций  $ZrO_2$  и стабилизатора  $CaO$ , что в свою очередь, приводит к соответствующему снижению стабильности тетрагональной фазы  $t-ZrO_2$ . Результатом взаимодействия диоксида кремния и оксида кальция является образование аморфного силиката кальция. Анализ данных элементного картирования поверхности сколов позволяет заключить, что силикат кальция распределен тонким слоем по границам зерен  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ . К подобному заключению приходили авторы [3], исследуя влияние концентрации  $SiO_2$  на фазовый состав и механические свойства керамик  $CaO-ZrO_2$ . Образование ультратонкого слоя аморфного  $SiO_2$  и  $CaSiO_3$  на границах зерен  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  приводит к снижению механических напряжений на их стыках. Это благоприятно отражается на таких характеристиках как вязкость разрушения и прочность на сжатие.

Действительно, установлено, что при добавлении диоксида кремния ( $C_{SiO_2} = 5$  mol.%) в композиционную керамику наблюдается улучшение ее макромеханических характеристик (Рис. 2). Образцы композиционной керамики с добавлением  $SiO_2$  не только более пластичны (относительная деформация достигает значений  $\epsilon = 7,3$  %), но и, что более важно для инженерных керамик, имеют более высокий предел прочности на сжатие ( $\sigma_S = 2,73$  GPa).

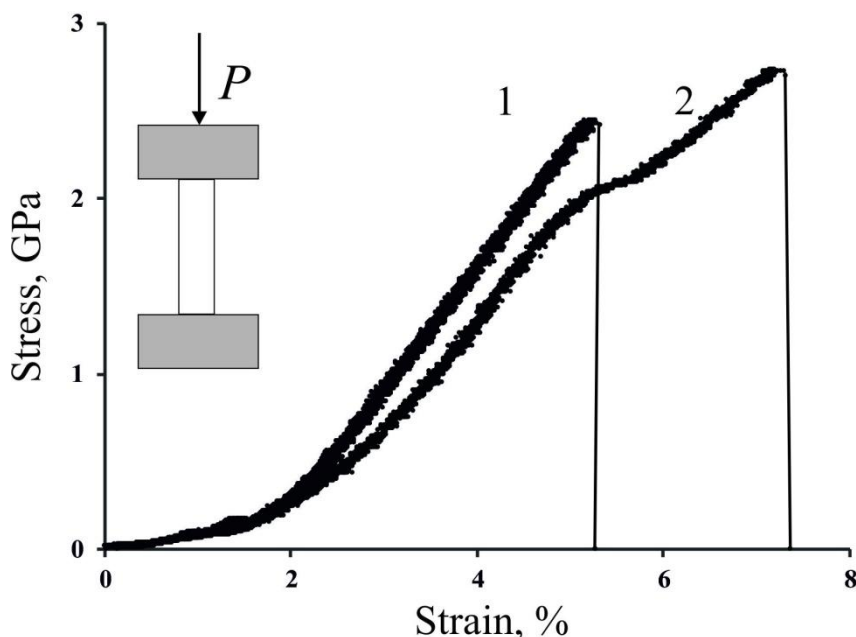


Рисунок 2 - Зависимости напряжений  $\sigma$  от относительной деформации  $\epsilon$  образцов композиционной керамики  $\text{CaO-ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $C_{\text{SiO}_2} = 0 \text{ mol.}\%$ ) – кривая 1 и  $\text{CaO-ZrO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$  ( $C_{\text{SiO}_2} = 5 \text{ mol.}\%$ ) кривая 2. На врезке представлена схема проведения испытаний на сжатие

Таким образом, показано, что улучшение механических характеристик исследуемых композиционных керамик вызвано: во-первых, формированием ультратонких пленок аморфного  $\text{SiO}_2$  и/или  $\text{CaSiO}_3$  на границах зерен  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , снижающих механические напряжения на их стыках, во-вторых, снижением энергетического барьера для фазовых превращений  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ , обеспечивающим более интенсивный  $t$ - $m$ -переход в вершине развивающейся трещины. Достигнутые показатели представляют интерес для практических приложений инженерной керамики, в том числе биомедицинского назначения.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405). Результаты были получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина. Авторы благодарят Александра Жигачева за помощь в получении СЭМ-изображений.*

#### Цитируемая литература

1. Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Тюрин А.И., Структура и механические свойства композиционной керамики  $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  при малых концентрациях корунда // Журнал технической физики. - 2019. - Т. 89, № 1. - С. 107-111.
2. Дмитриевский А.А., Тюрин А.И., Жигачев А.О., Гусева Д.Г., Овчинников П.Н., Влияние содержания корунда и температуры спекания на механические свойства керамических композитов  $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  // ПЖТФ. - 2018. - Т. 44, № 4. - С. 25-33.
3. Zhigachev A.O., Rodaev V.V., Umrikhin A.V., Golovin Yu.I., The effect of silica content on microstructure and mechanical properties of calcia-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramic // Ceramics International. - 2019. - V. 45. - P. 627–633.