

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ
CaO-ZrO₂+Al₂O₃ В УСЛОВИЯХ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРМИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ
НАГРУЗОК**

**Дмитриевский А.А., Тюрин А.И., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г.,
Васюков В.В., Овчинников П.Н., Топчий А.А.**

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

Одним из наиболее действенных и широко применяемых способов упрочнения циркониевой керамики является создание на ее основе композита с корундом, обладающим высокими значениями твердости, модуля Юнга и прочности на сжатие. На фоне трансформационного механизма упрочнения, присущего циркониевой керамике, введение в ее матрицу мелкодисперстных частиц корунда обеспечивает проявление дополнительного дисперсионного механизма упрочнения. Композиты ZrO₂+Al₂O₃, сочетающие лучшие качества своих компонентов, характеризуются высоким соотношением твердость/вязкость разрушения. В [1] были подобраны оптимальные, с точки зрения механических свойств, соотношения концентраций диоксида циркония (стабилизированного оксидом кальция) и корунда для «низкотемпературного» синтеза композитов CaO-ZrO₂+Al₂O₃.

Уникальные механические свойства в сочетании с биоинертностью, химической и радиационной стойкостью обуславливает широчайший спектр практических приложений композиционной керамики ZrO₂+Al₂O₃. В реальных условиях эксплуатации изделия из композитов ZrO₂+Al₂O₃ могут быть подвержены многократным (циклическим) тепловым и механическим воздействиям. В связи с этим, работа была направлена на исследование влияния циклических термических и механических нагрузок на структуру, фазовый состав и механические свойства композиционной керамики CaO-ZrO₂+Al₂O₃.

Образцы изготавливали по методике, детально описанной в [1]. При этом молярная концентрация стабилизатора (CaO) по отношению к химически преципитированному ZrO₂ имела значение $C_{CaO} = 6.5$ мол.%. Доля корунда относительно CaO-ZrO₂ имела значение 5 вес.%. 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 $T_0 = 80$ °С. Образцы формовали одноосным сухим прессованием при нагрузке 500 МПа. Спекание производили в два этапа. Сначала образцы нагревали до температуры $T_1 = 1300$ °С и выдерживали в течение 5 мин. Затем, охлаждали до температуры $T_2 = 1200$ °С и выдерживали в течение 4 ч. Согласно [2] такие условия синтеза образцов композиционной керамики CaO-ZrO₂ + Al₂O₃ (с содержанием корунда 5 вес.%) являются оптимальными с точки зрения механических свойств. Для проведения исследований на малоцикловую усталость (методом трехточечного изгиба) из цилиндрических образцов вырезали параллелепипеды с сечением 2×2 мм.

Термическое циклирование проводили в несколько этапов с последовательным повышением температуры ($T_1 = 150$ °С, $T_2 = 300$ °С, $T_3 = 500$ °С и $T_4 = 800$ °С). Каждый этап (пакет) состоял из 5 циклов нагрева (до температуры, соответствующей данному циклу $T_1 - T_4$), выдержки при данной температуре в течение $t = 1$ ч и охлаждения (до комнатной температуры). Скорость нагрева/охлаждения не превышала 5°С/мин. Фазовый состав (для анализа использовали рентгеновский дифрактометр D2 Phaser), микротвердость (для диагностики использовали автоматизированный микротвердомер Duramin – A300) и вязкость разрушения (длины радиальных трещин измеряли с использованием металлографического инвертированного микроскопа Axio Observer A1m с анализатором изображения Структура 5.0) определяли после каждого цикла термических воздействий. Кроме того, на разных этапах термообработки получали (с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения Merlin) СЭМ-изображения поверхности образцов.

Испытания на малоцикловую усталость проводили методом трехточечного изгиба в режиме мягкой машины (использовали сервогидравлическую установку MTS 870)

Коэффициент асимметрии цикла $k_a=(\sigma_{\min}/\sigma_{\max})$ принимал значения $k_{a1} = 0,7$ и $k_{a2} = 0,1$. Количество циклов при каждом значении σ_{\max} – не менее 5×10^5 , частота следования циклов 20 Гц. Испытания проводили при комнатной температуре.

Установлено, что для разработанной композиционной керамики характерно отсутствие влияния пакетов тепловых воздействий на ее микротвердость, вязкость разрушения и фазовый состав ZrO_2 . Данные о значениях микротвердости H , вязкости разрушения K_C , а также относительных долей моноклинной C_{m-ZrO_2} , тетрагональной C_{t-ZrO_2} и кубической C_{c-ZrO_2} фаз диоксида циркония представлены в Таблице 1.

Таблица 1 - Механические характеристики и относительные доли моноклинной, тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония при разных термических обработках композиционной керамики $CaO-ZrO_2+Al_2O_3$

$T^{\circ}C$	$H, ГПа$	$K_C, МПа м^{1/2}$	$C_{m-ZrO_2} \%$	$C_{t-ZrO_2} \%$	$C_{c-ZrO_2} \%$
0	12,6	5,6	10	87	3
150	12,3	5,75	11	85	2
300	12,75	5,85	10	87	3
500	12,3	5,55	12	86	2
800	12,7	5,7	12	87	1

Из данных, представленных в таблице следует, что термоциклирование не вызывает снижения стабильности тетрагональной фазы диоксида циркония (ее относительная доля сохраняется на уровне 85-87 %), что способствует сохранению высоких значений механических характеристик.

Отметим, что термоциклирование (в исследованном температурном интервале) не оказывает заметного влияния на структуру поверхности образцов разработанной композиционной керамики. Об этом свидетельствует анализ СЭС-изображений поверхности образцов композиционной керамики $CaO-ZrO_2+Al_2O_3$ до и после многоциклового термообработки.

Таким образом, показано, что разработанная композиционная керамика $CaO-ZrO_2+Al_2O_3$ демонстрирует высокую стойкость к циклическим тепловым воздействиям. Стабильность механических свойств композита в условиях термоциклирования, по-видимому, обусловлена стойкостью фазового состава (стабильностью тетрагональной фазы $t-ZrO_2$) диоксида циркония к циклическим тепловым нагрузкам (в исследованном температурном интервале). При этом следует отметить, что исследованный интервал тепловых воздействий существенно превышает значения температур, достигаемых в не экстремальных условиях эксплуатации керамических изделий.

Проведенные исследования свидетельствуют о высокой стойкости разработанной композиционной керамики к циклическим механическим нагрузкам (в режиме малоциклового усталости). Так, было установлено, что синтезируемые образцы композитов не обнаруживают усталости и заметного (в пределах погрешности измерений) изменения своих характеристик в процессе механоциклирования с нагрузками до $\sigma_{\max1} = 1600 \pm 50$ МПа (при коэффициенте асимметрии цикла $k_{a1} = 0,70 \pm 0,05$) и $\sigma_{\max2} = 1500 \pm 80$ МПа (при коэффициенте асимметрии цикла $k_{a2} = 0,1 \pm 0,02$). Отметим, что при $\sigma_{\max1} = 1600$ МПа и $\sigma_{\max2} = 1500$ МПа образцы выдерживают несколько сотен циклов, после чего наступает разрушение. В качестве примера, на Рис. 1 представлены типичные диаграммы усталости разработанной композиционной керамики при $k_{a1} = 0,70 \pm 0,05$.

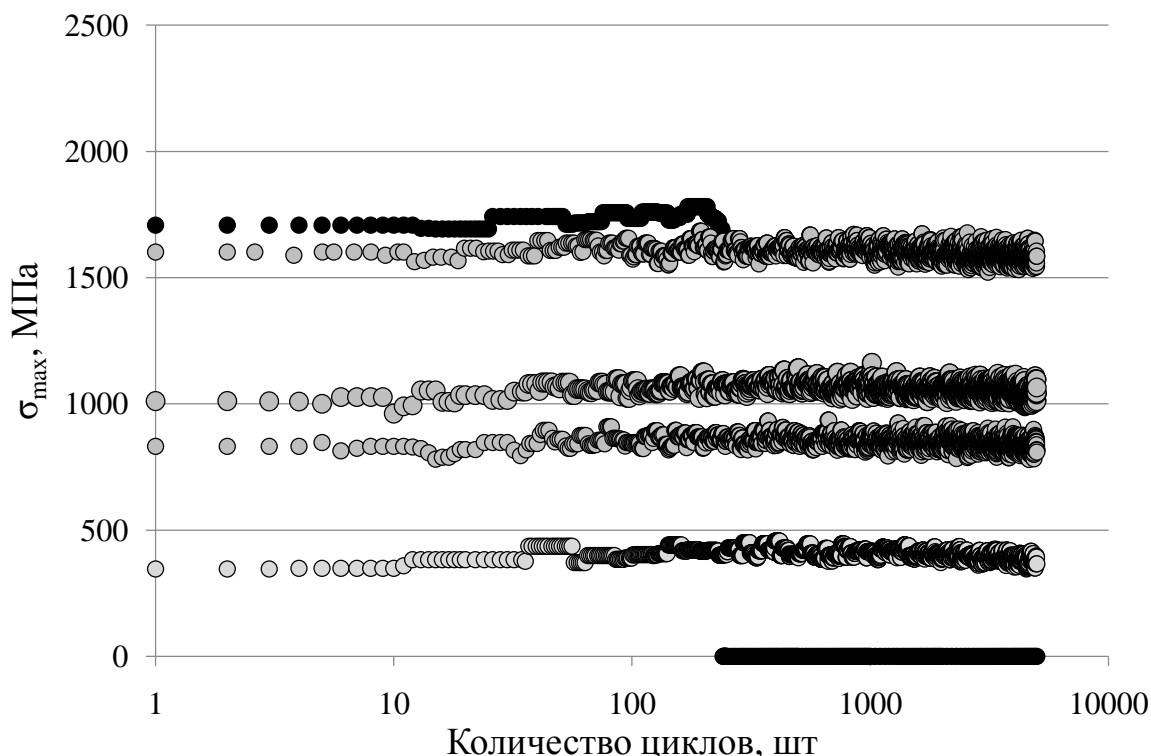


Рисунок 1 - Типичные диаграммы усталости композиционной керамики CaO-ZrO₂+Al₂O₃ при коэффициенте асимметрии цикла $k_{a1} = 0,70 \pm 0,05$

Полученные значения σ_{max1} и σ_{max2} свидетельствуют о высокой устойчивости образцов разработанной композиционной керамики к циклическим нагрузкам, и значительно (в 5 раз!) превышают значение $\sigma_{max} = 320$ МПа, указанное в ГОСТ Р ИСО 6474-2- 2014, для испытаний циркониевых керамик на малоцикловую усталость.

Достигнутые показатели (стойкость структуры, фазового состава и механических свойств по отношению к циклическим тепловым и механическим воздействиям) 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 CaO-ZrO₂-Al₂O₃ 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 CaO-ZrO₂-Al₂O₃ // ПЖТФ. - 2018.- Т. 44, № 4. - С. 25-33.