

**ОПТИМИЗАЦИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА СПЕКАНИЯ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{CaO-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$**

Дмитриевский А.А., Тюрин А.И., Жигачев А.О., Гусева Д.Г.

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

На сегодняшний день одними из наиболее перспективных инженерных керамик являются композиты диоксида циркония и оксида алюминия в силу уникальности их физико-химических свойств, сочетающих в себе сильные стороны компонентов [1,2]. Так, диоксид циркония, стабилизированный в тетрагональной фазе, обладает высокими значениями трещиностойкости и прочности на изгиб, а корунд (полиморфная модификация оксида алюминия) характеризуется высокой твердостью. Системы $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, как правило, представляет собой сплав зерен частично стабилизированного окисью иттрия или кальция диоксида циркония и корунда. При невысоких концентрациях корунда в таких структурах может реализоваться не только присущий диоксиду циркония механизм трансформационного упрочнения, но и механизм дисперсионного упрочнения, обусловленный присутствием в композите дискретных частиц корунда.

Одним из основополагающих факторов, оказывающих влияние на рабочие характеристики таких композитов, является режим спекания (количество стадий, температура, длительность) [3]. Различие в температурах и кинетике спекания компонентов обуславливает неоднозначность (нелинейность) зависимости механических свойств композитов (тем более с различным соотношением ZrO_2 и Al_2O_3) от температуры и длительности их спекания. В связи с этим, работа была направлена на оптимизацию режимов спекания, способствующих получению композитов $\text{CaO-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ с высоким значением твердости.

Образцы наноструктурированной композиционной керамики готовили следующим образом. Составляющие композита (диоксид циркония, оксид кальция и корунд) смешивали с таким расчетом, чтобы молярная концентрация стабилизатора (CaO) по отношению к ZrO_2 имела значение 6,5 %, а массовую концентрацию Al_2O_3 по отношению к смеси CaO-ZrO_2 варьировали в диапазоне от 2,5 до 25 %. Полученную смесь порошков диспергировали в дистиллированной воде (в массовом соотношении 1:1) и гомогенизировали при помощи ультразвука. Затем производили помол в планетарной мельнице в течение 5 ч. После чего следовала усушка смеси в печи при температуре $T_0 = 80$ °C в течение 24 h. Формовку образцов производили путем одноосного сухого прессования. Спекание образцов осуществляли на воздухе в двухстадийном режиме. Отметим, что двухстадийный режим термической обработки широко используется для спекания циркониевых керамик [4]. На первом этапе образцы нагревали с постоянной скоростью (5 °C/min) до температуры T_1 и выдерживали в течение 5 min. Затем, образцы охлаждали до температуры T_2 и спекали в течение 4 h. Охлаждение до комнатной температуры производили со скоростью, не превышающей 5 °C/min. Температуры T_1 и T_2 варьировали в интервалах от 1250 °C до 1500 °C и от 1150 °C до 1400 °C соответственно (с интервалом в 50 °C). После спекания образцы подвергали механической шлифовке и полировке. Микротвердость по Виккерсу измеряли на автоматизированном микротвердомере Duramin – A300 при нагрузке 50 N (максимальная глубина внедрения индентора $h \sim 15$ μm).

Показано, что варьирование соотношения диоксида циркония (стабилизированного оксидом кальция) и корунда сопровождается немонотонным изменением микротвердости композита (рис. 1). Немонотонность зависимости $H(C_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ может быть обусловлена конкурентным характером откликов компонент (CaO-ZrO_2 и Al_2O_3) композита на термическую обработку (существенное различие в температурах спекания [5]). Действительно, как следует из данных, представленных на рисунке 1 (кривые 1-4), варьирование температур спекания (с сохранением интервала $\Delta T = T_1 - T_2$) сопровождается смещением минимумов/максимумов микротвердости композита по оси абсцисс (концентрации $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$).

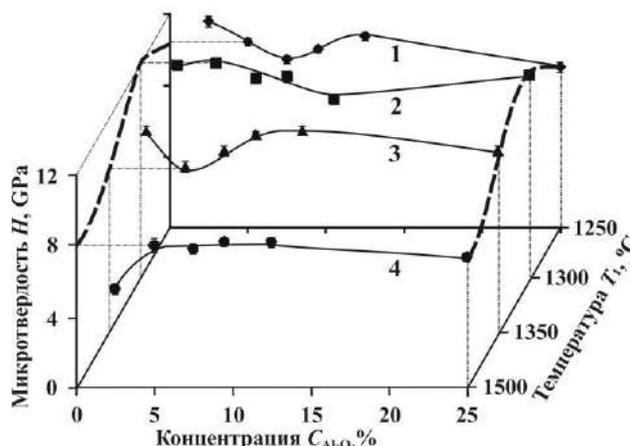


Рисунок 1 – Зависимости микротвердости H композитов $\text{CaO-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ от концентрации в них оксида алюминия $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, спеченных при температурах T_1 в диапазоне от 1250 до 1500 °С

Анализ полученных данных позволяет заключить, что зависимости микротвердости композитов (с содержанием корунда от 2,5 до 25 %) от температуры спекания T_1 также немонотонны (пунктирные линии на рис. 1). Увеличение твердости при повышении температуры T_1 до 1300 °С обусловлено повышением степени тетрагональности циркониевой составляющей композита. Дальнейшее увеличение температуры спекания ($T_1 > 1300$ °С, $T_2 > 1200$ °С), по-видимому, способствует термостимулированному росту среднего размера зерна ZrO_2 , следствием чего является снижение твердости композитов.

Таким образом, величина микротвердости наноструктурированной композиционной керамики $\text{CaO-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ немонотонно изменяется при варьировании содержания Al_2O_3 и температуры спекания, что позволяет выявить оптимальные соотношения переменных ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, а также T_1 и T_2). Установлено, что максимальное значение микротвердости композита ($H = 12,25 \pm 0,25$ GPa) достигается при содержании в нем 5 % Al_2O_3 и температурах спекания $T_1 = 1300$ °С и $T_2 = 1200$ °С. Отметим, что полученная в таких условиях композиционная керамика характеризуется высоким содержанием тетрагональной фазы ($C_{t-\text{ZrO}_2} = 96$ %), имеет достаточно высокую вязкость разрушения ($K_C = 8,47 \pm 0,37$ MPa $m^{1/2}$) и средний размер зерна $d \sim 200$ nm (рис. 2).

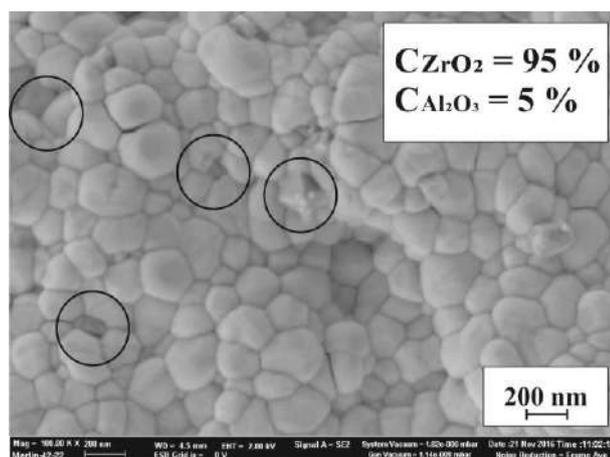


Рисунок 2 – СЭМ-изображение наноструктурированной композиционной керамики $\text{CaO-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ с концентрацией корунда $C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5$ %. Кружками отмечены кристаллиты Al_2O_3

Экспериментально найденные значения оптимальных температур значительно ниже температур, обычно используемых для спекания корунда ($T \sim 1600$ °С [5]). Поскольку в исследуемых композиционных керамиках основным (матричным) материалом являлся CaO-ZrO_2 ($C_{\text{CaO-ZrO}_2} \geq 75$ %), то негативный вклад в изменение микротвердости композита от термостимулированного роста зерна ZrO_2

(при $T_2 \geq 1250$ °С), по-видимому, оказывался больше (значительнее), чем позитивный вклад от спекания корундовой составляющей. Следует отметить, что получение композиционной керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония и корунда с высокими показателями рабочих характеристик при сравнительно низких температурах спекания ($T_1 \leq 1300$ °С) обеспечивает существенную экономическую выгоду не только за счет снижения энергопотребления, но и за счет резкого снижения стоимости используемых печей.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405).

Список литературы:

1. Pulgarin H.L.C., Albano M.P. Sintering, microstructure and hardness of different alumina–zirconia composites. *Ceramics International*. -2014. -V. 40. -P. 5289.
2. Nevarez-Rascon A., González-Llopez S., Acosta-Torres L.S., Nevarez-Rascon M.M., Orrantia-Borunda E. Synthesis, biocompatibility and mechanical properties of ZrO₂-Al₂O₃ ceramics composites // *Dental Materials Journal*. -2016. -V. 35(3). -P. 392.
3. Fan J., Lin T., Hu F., Yu Y., Ibrahim M., Zheng R., Huang Sh., Ma J. Effect of sintering temperature on microstructure and mechanical properties of zirconia-toughened alumina machinable dental ceramics // *Ceramics International*. -2017. -V. 43(4). -P. 3647.
4. Galusek D., Ghillanyova K., Sedlacek J., Kozankova J., Sajgalik P. The influence of additives on microstructure of sub-micron alumina ceramics prepared by two-stage sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* -2012. -V. 32(9). -P. 1965.
5. Surzhikov A.P., Frangul'yan T.S., Gyngazov S.A. Dilatometric research into the sintering processes of composite ceramics made of ZrO₂(Y)-Al₂O₃ system ultradispersed powders under various temperature-time burning conditions // *Systems. Methods. Technologies*.-2012. - № 4(16). - P. 93.