

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ  
ZrO<sub>2</sub>(CaO) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КОРУНДА**

**Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Жигачев А.О., Тюрин А.И.,  
Вишняков А.Д., Топчий А.А.**

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

Разработка композиционных нанокерамических материалов с улучшенными рабочими характеристиками является важной материаловедческой задачей. Одновременное повышение твердости и вязкости разрушения может быть достигнуто посредством варьирования соотношения концентраций исходных компонент и технологических параметров синтеза керамик. Наилучшие успехи на этом пути получены путем комбинирования стабилизированного диоксида циркония (обладающего рекордно высокими для оксидных керамик прочностью на изгиб и ударной вязкостью) и корунда, характеризующегося высокой твердостью [1-2]. Уникальный комплекс механических и трибологических свойств наряду с высокой химической стойкостью и биосовместимостью композиционной керамики ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает ей широчайший спектр практических приложений от производства износостойких подшипников до создания хирургических инструментов и имплантатов. В связи с этим, цель работы заключалась в исследовании механических характеристик композиционной керамики ZrO<sub>2</sub>(CaO) - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (спекаемой при температурах, характерных для циркониевой керамики) в зависимости от концентрации корунда.

Компоненты композита (в виде порошков синтетического ZrO<sub>2</sub>, CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) смешивали следующим образом. Молярную концентрацию стабилизатора (CaO) по отношению к ZrO<sub>2</sub> сохраняли неизменной  $C_{CaO} = 6,5 \text{ mol. \%}$ , а массовую концентрацию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по отношению к смеси CaO-ZrO<sub>2</sub> изменяли в диапазоне от 0 до 25 wt. %. Помол производили в планетарной мельнице в течение 5 h. Формовку образцов осуществляли путем одноосного сухого прессования при нагрузке 5000 kg в течение 30 s. Спекание образцов проводили на воздухе в двухстадийном режиме. На первом этапе образцы нагревали до температуры  $T_1 = 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживали в течение 5 min. Затем, образцы охлаждали до температуры  $T_2 = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$  и спекали в течение 4 h. Согласно данным [2] такой режим спекания является оптимальным (с точки зрения механических свойств) для композиционной керамики ZrO<sub>2</sub>(CaO) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с малым содержанием корунда. Более подробно информация о процедуре подготовки образцов описана в [2]. Микротвердость  $H$  тестировали на автоматизированном микротвердомере Duramin – A300 при нагрузке 50 N. Для визуализации отпечатков индентора, радиальных трещин и измерения их длин использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss). Прочность на изгиб определяли методом трехточечного нагружения с использованием разрывной машины MTS 870 Landmark.

Показано, что при описанных выше условиях синтеза композиционных керамик ZrO<sub>2</sub>(CaO) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависимость микротвердости  $H$  от концентрации в них корунда  $C_{Al_2O_3}$  имеет нелинейный характер (Рис.1, а, кривая 1). В диапазоне концентраций корунда  $2,5 \% \leq C_{Al_2O_3} \leq 10 \%$  зависимость  $H(C_{Al_2O_3})$  имеет особенность. При  $C_{Al_2O_3} = 5 \%$  микротвердость существенно превышает значение  $H$ , прогнозируемое с точки зрения аддитивного вклада корундовой составляющей композита. При  $C_{Al_2O_3} > 10 \%$  наблюдается увеличение  $H$  пропорциональное содержанию корунда.

Установлен «нетипичный» характер зависимости вязкости разрушения  $K_C$  синтезируемых керамик ZrO<sub>2</sub>(CaO) - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от концентрации в них корунда  $C_{Al_2O_3}$  (Рис.1, а, кривая 2). В диапазоне концентраций корунда  $2,5 \% \leq C_{Al_2O_3} \leq 10 \%$  наблюдается максимум на зависимости  $K_C(C_{Al_2O_3})$ . Важно отметить совпадение концентраций корунда в композите ( $C_{Al_2O_3} \sim 5 \%$ ), при которых наблюдаются улучшенные значения микротвердости и вязкости разрушения (Рис. 1, а).

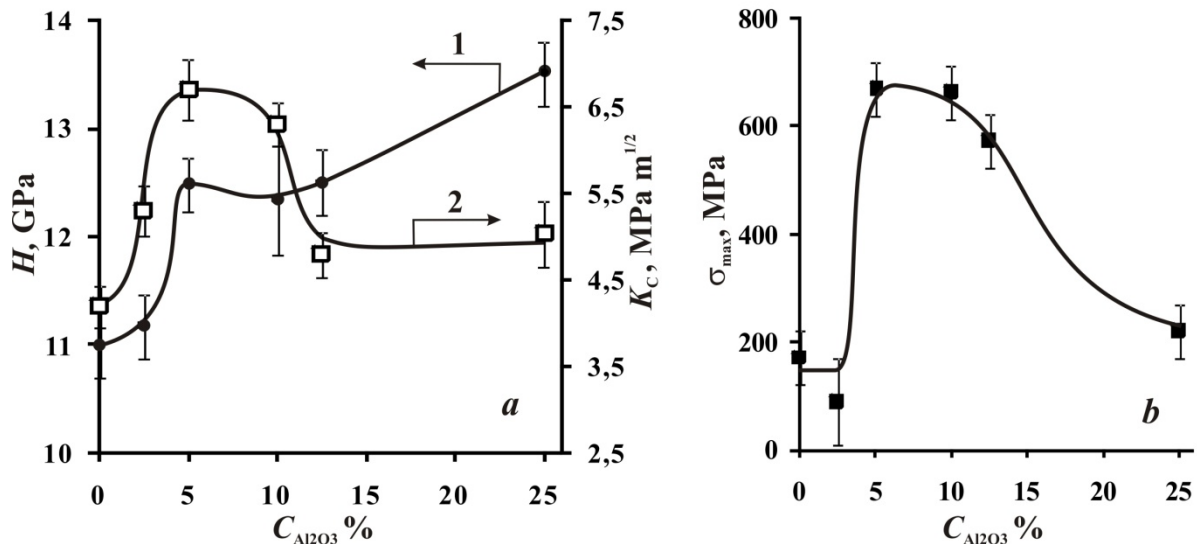


Рисунок 1- Зависимости микротвердости и вязкости разрушения (а), а также прочности на изгиб (b) от концентрации корунда в композите  $ZrO_2(CaO) - Al_2O_3$

Показано, что для синтезируемых в условиях низкотемпературного спекания композиционных керамик  $ZrO_2(CaO) - Al_2O_3$  немонотонный характер зависимости механических свойств от концентрации корунда проявляется и на макроуровне. Так, на Рис. 1, b представлена зависимость прочности на изгиб  $\sigma_{max}$  синтезируемых композитов  $ZrO_2(CaO) - Al_2O_3$  от концентрации в них корунда  $C_{Al_2O_3}$ . Видно, что максимальное значение прочности на изгиб ( $\sigma_{max} = 670 \pm 50$  МПа) достигается в композитах, содержащих 5 % корунда.

Наблюдаемые немонотонности зависимостей  $H(C_{Al_2O_3})$ ,  $K_C(C_{Al_2O_3})$  и  $\sigma_{max}(C_{Al_2O_3})$ , нехарактерные для исследуемых композитов, по-видимому, связаны с выбранными условиями спекания. Используемые в проведенных исследованиях температуры спекания ( $T_1 = 1300$  °С и  $T_2 = 1200$  °С) существенно ниже, обычно используемых для термообработки корундовой керамики и композитов  $ZrO_2 - Al_2O_3$  ( $T > 1500$  °С [3]). С одной стороны, это препятствует ожидаемому росту микротвердости композита по мере увеличения содержания в нем более твердого корунда. С другой стороны, спекание при относительно низких температурах не вызывает существенного роста среднего размера зерна диоксида циркония. По данным рентгеновской дифрактометрии, средний размер кристаллитов диоксида циркония  $D_{ZrO_2} \sim 85$  нм. Это положительно сказывается на величине микротвердости синтезируемых композитов.

Вязкость разрушения композиционных керамик  $ZrO_2 - Al_2O_3$  напротив, как правило, снижается пропорционально увеличению содержания в них корунда. Обнаруженные нами «нетипичные» максимумы на зависимостях  $K_C(C_{Al_2O_3})$  и  $\sigma_{max}(C_{Al_2O_3})$  в области малых концентраций корунда ( $C_{Al_2O_3} \sim 5$  %), по-видимому, обусловлены проявлением дисперсионного механизма упрочнения композитов. Подтверждением этому являются данные сканирующей электронной микроскопии. В качестве примера, на Рис. 2 представлены СЭМ-изображения вершин радиальных трещин, образующихся при внедрении индентора в композиционные керамики  $ZrO_2(CaO) - Al_2O_3$  с содержанием корунда 5 % и 25 %. Видно, что радиальные трещины, распространяющиеся по границам зерен, периодически «упираются» в кристаллиты  $Al_2O_3$ . Линейные размеры кристаллитов корунда (темные участки на СЭМ-изображениях) существенно превышают размеры кристаллитов диоксида циркония. Это вызывает отклонения в направлениях распространения трещин, что в свою очередь, сопровождается диссипацией энергии и, соответствующим увеличением вязкости разрушения  $K_C$  даже при малых концентрациях корунда ( $C_{Al_2O_3} = 5$  %). Повышение содержания корунда в композите пропорционально увеличивает частоту отклонений трещин при их «столкновениях» с кристаллитами  $Al_2O_3$  (Рис. 2). Это

должно вызывать увеличение значения  $K_C$ , пропорциональное концентрации корунда. Однако увеличение  $C_{Al_2O_3}$  достигается за счет уменьшения в композите концентрации стабилизированного диоксида циркония. Это приводит к уменьшению вклада трансформационного упрочнения, присущего  $ZrO_2(CaO)$ . Таким образом, взаимно противоположные отклики влияния концентрации корунда на дисперсионный и трансформационный механизмы упрочнения композиционной керамики обуславливают наблюдаемый нами немонотонный характер (наличие максимумов) зависимостей вязкости разрушения  $K_C$  и прочности на изгиб  $\sigma_{max}$  от концентрации корунда  $C_{Al_2O_3}$ .

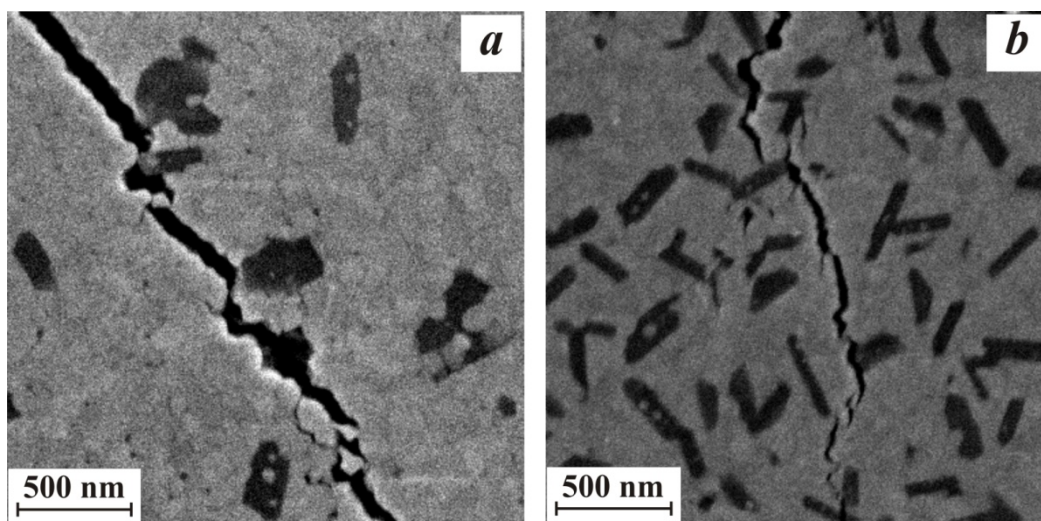


Рисунок 2- Характерные СЭМ-изображения вершин радиальных трещин, формируемых при внедрении пирамиды Виккерса в композиционные керамики  $ZrO_2(CaO) - Al_2O_3$  с содержанием корунда 5 % (а) и 25 % (b). Темные области на СЭМ-изображениях соответствуют включениям (кристаллитам) корунда

Таким образом, комплексный анализ зависимостей микротвердости, вязкости разрушения и прочности на изгиб от концентрации корунда в композиционных керамиках  $ZrO_2(CaO) - Al_2O_3$  (спекаемых при относительно низких температурах) позволяет заключить, что оптимальное соотношение их механических свойств достигается при концентрации корунда  $C_{Al_2O_3} = 5\%$ .

*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.*

### Литература

1. Fu L.-Sh., Wang Zh., Fu X.-S., Chen G.-Q., Zhou W.-L. // *Materials Science & Engineering: A*. 2017. V. 703. P. 372-379.
2. Дмитриевский А.А., Тюрин А.И., Жигачев А.О., Гусева Д.Г., Овчинников П.Н. // *ПЖТФ*. 2018. Т. 44. № 4. С. 25-33.
3. Verma V., Manoj Kumar B.V. // *Materials Today: Proceedings*. 2017. V.4. P. 3062–3071.