

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ZrO_2 , МОДИФИЦИРОВАННЫХ
РАЗЛИЧНЫМИ АРМИРУЮЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

А.А. Леонов, В.А. Цуканов, В.Д. Пайгин

Научный руководитель: профессор, д.т.н., О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: laa91@tpu.ru

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF ZrO_2 CERAMIC COMPOSITES, MODIFIED BY VARIOUS
REINFORCED FILLERS**

A.A. Leonov, V.A. Tsukanov, V.D. Paygin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: laa91@tpu.ru

***Abstract.** The effect of the addition of single wall carbon nanotubes and alumina nanofibers on the microstructural and mechanical performance of 3 mol% yttria stabilized zirconia have been investigated in the present study. Samples were obtained by spark plasma sintering.*

Введение. В настоящее время спрос на инновационные и высокоэффективные керамические материалы неизменно растет. В то время как керамика имеет внутреннюю хрупкость и, соответственно, низкую устойчивость к повреждениям, армирование волокнами или углеродными нанотрубками керамической матрицы приводит к созданию конструкционных материалов с выдающимися характеристиками. Армирующие волокна/нанотрубки диссипируют энергию приложенной нагрузки при растрескивании, отслоении и вытягивании в процессе разрушения керамической матрицы, что улучшает прочность и трещиностойкость керамических композитов. Сочетание преимуществ керамики, таких как высокая твердость, высокая термостойкость и коррозионная стойкость с дополнительными характеристиками, получаемыми за счет армирования, такими как высокая устойчивость к разрушению и трещиностойкость, значительно расширяет область применения высокоэффективной керамики. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование керамических композитов на основе ZrO_2 , армированных одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ) и нановолокнами (НВ) Al_2O_3 .

Материалы и методы исследования. В качестве исходного сырья использовали нанопорошок частично стабилизированного иттрием диоксида циркония (TZ-3YS) коммерческой марки Tosoh (Япония). Армирующими наполнителями являлись ОУНТ Tuball и НВ оксида алюминия Fibrall, предоставленные группой компаний OCSiAl (Новосибирск, Россия). Смешивание исходных компонентов производили в несколько этапов. В первую очередь нужно было отделить нанотрубки/нановолокна друг от друга. Для этого использовали ультразвуковое диспергирование (УЗ-ванна, 110 Вт, 35 кГц) в среде этилового спирта в течение 30 мин. После этого к приготовленным суспензиям, порциями добавляли нанопорошок диоксида циркония и продолжали ультразвуковое диспергирование еще 30 мин. По истечению времени УЗ-диспергирования, обработанные

композиционные суспензии ставили на магнитную мешалку и осуществляли перемешивание в течение 30 мин. Две готовые суспензии с матричной основой ZrO_2 , содержащие 1 масс.% ОУНТ и 1 масс.% НВ, высушивали 3 часа в сушильном шкафу. Синтез композитов ZrO_2 /ОУНТ и ZrO_2 /НВ производили электроимпульсным плазменным спеканием на установке SPS 515S (SPS Syntex, Япония) при следующих условиях: температура спекания 1500 °С, скорость нагрева 100 °С/мин, время изотермической выдержки при максимальной температуре 10 мин и давление прессования 40 МПа. Для сравнения спекалась неармированная керамика ZrO_2 при тех же условиях. Экспериментальная плотность спеченных образцов определялась геометрическим методом, затем рассчитывалась относительная плотность $\rho_{отн}$, %. Измерения микротвердости H_V проводились на приборе ПМТ-3М (ЛОМО, Россия) с помощью алмазной пирамиды Виккерса при нагрузке 500 г. Трещиностойкость или критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} определяли методом индентирования с помощью твердомера ТП-7Р-1 при нагрузке 5 кг и оценивали по методами Anstis и Niihara [1, 2]. Микроструктура образцов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM 7500FA (JEOL, Япония).

Результаты и их обсуждение. На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения исходного воздушно-сухого нанопорошка и поперечных сколов спеченных образцов.

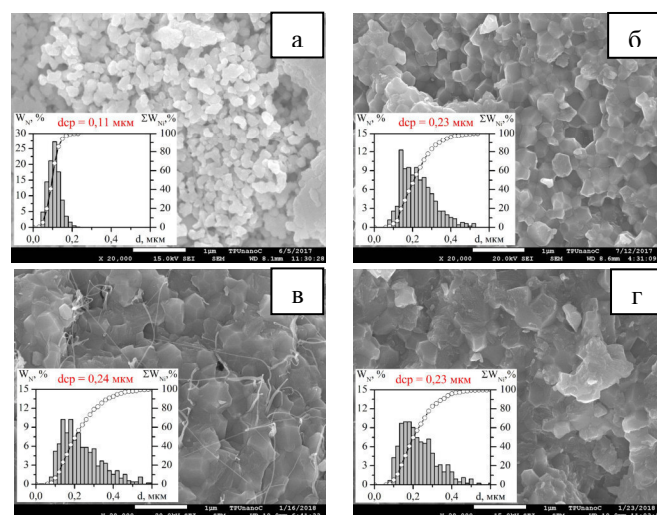


Рис. 1. СЭМ-изображения: а) нанопорошок ZrO_2 , б-г) сколы неармированной керамики ZrO_2 , композита с ОУНТ и композита с НВ, соответственно.

Анализируя представленные изображения, определили средний размер частиц и зерен, а также построили распределения частиц/зерен по размерам. Размер зерен спеченных образцов практически одинаков (~0,23 мкм), это говорит о том, что армирующие добавки в меньшей степени влияют на эту характеристику. На сколах керамики ZrO_2 и композита с ОУНТ (рис. 1б,в) наблюдается преимущественно межкристаллитное разрушение. Из рисунка 1в видно, что ОУНТ сохраняют свою структуру даже после высокотемпературного спекания. Нанотрубки хаотично ориентированы и довольно равномерно локализованы в объеме матрицы диоксида циркония, кроме того они имеют достаточно гибкую структуру, что позволяет им изгибаться и формировать мостиковые перемычки между частицами, опутывать их, образуя каркасную сетку. Для композита с НВ (рис. 1г) наблюдается разрушение смешанного характера (межкристаллитное и транскристаллитное), где в основном межкристаллитное разрушение проявляется на спекшихся НВ оксида алюминия. Коэффициент теплового расширения Al_2O_3

($\sim 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ниже, чем у ZrO_2 ($\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), это означает, что растягивающее напряжение существует на границе раздела между Al_2O_3 и ZrO_2 , что приводит к тенденции отклонения трещин вдоль границ зерен. В таблице 1 представлены значения физико-механических свойств исследуемых образцов в сопоставлении с подобными материалами. Из таблицы видно, что исследуемые спеченные образцы обладают высокой плотностью ($\sim 99\%$). Микротвердость композита с ОУНТ ниже на 19% по сравнению с неармированной керамикой, а для композита с НВ напротив, значение H_V повысилось на 4%. Тем не менее, улучшение трещиностойкости наблюдается для обоих композитов: на 36% для $\text{ZrO}_2/\text{ОУНТ}$ и на 24% для $\text{ZrO}_2/\text{НВ}$ (значения K_{IC} по Anstis). Сравнивая свойства полученных образцов с аналогичными материалами видно, что значения H_V и K_{IC} превышают указанные величины, как для неармированной керамики ZrO_2 , так и для композитов $\text{ZrO}_2/\text{ОУНТ}$ и $\text{ZrO}_2/\text{НВ}$.

Таблица 1

Свойства полученных образцов в сопоставлении с другими работами.

	ZrO_2	1% ОУНТ	1% НВ	[3]		[4]	
				ZrO_2	1% ОУНТ	ZrO_2	1% НВ
d_{cp} , мкм	0,23	0,24	0,23	0,22	0,22	-	-
$\rho_{отн}$, %	99,30	98,73	99,84	100,00	100,00	99,00	98,00
H_V , ГПа	14,72	11,95	15,30	12,70	12,60	14,00	13,86
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	*А 3,56 *N 5,84	А 4,84 N 6,97	А 4,40 N 6,79	А 4,30	А 4,40	N 5,73	N 6,25

*А и N – трещиностойкость по методам Anstis и Niihara, соответственно.

Выводы. Исследованы композиты $\text{ZrO}_2/\text{ОУНТ}$ и $\text{ZrO}_2/\text{НВ}$, полученные электроимпульсным плазменным спеканием. Показано, что композит с ОУНТ обладает повышенной трещиностойкостью (4,84 МПа·м^{1/2}), но заниженной микротвердостью. Снижение H_V , как правило, связано с уменьшением композиционной теоретической плотности и с ослаблением межфазной связи, которое проявляется за счет переплетения зерен ZrO_2 нанотрубками, что приводит к уменьшениям площади прямого контакта и силы сцепления зерен между собой. Установлено, что композит $\text{ZrO}_2/\text{НВ}$ имеет улучшенные значения H_V и K_{IC} по сравнению с неармированной керамикой ZrO_2 , за счет известных механизмов упрочнения, таких как разрыв волокна, вытягивание волокна и соединение трещин в композите «мостиками».

Авторы выражают благодарность Егорову Юрию Петровичу, к.т.н., заведующему лабораторией Механических испытаний и металлографического анализа материалов (ТПУ) за помощь в проведении исследований трещиностойкости образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements // J. Am. Ceram. Soc. – 1981. V. 64. P. 533–538.
2. Niihara K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics // J. Mater. Sci. Lett. – 1983. – V. 2. – P. 221–223.
3. Poyato R., Macías-Delgado J., García-Valenzuela A., Gallardo-López Á. Mechanical and electrical properties of low SWNT content 3YTZP composites // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35. – P. 2351–2359.
4. Hussainova I., Drozdova M., Pérez-Coll D., et al. Electroconductive composite of zirconia and hybrid graphene/alumina nanofibers // J. Eur. Ceram. Soc. – 2017. – V. 37. – P. 3713–3719.