

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ БАДДЕЛЕИТА ПРИ НАНО- И МИКРОИНДЕНТИРОВАНИИ

А.И. ТЮРИН, Т.С. ПИРОЖКОВА

НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина», г. Тамбов

E-mail: t-s-pir@ya.ru

Циркониевые керамики являются на настоящий момент одними из самых перспективных материалов. Это обусловлено их уникальными физико-механическими свойствами (высокой твердостью и вязкостью разрушения, низким коэффициентом трения, повышенной износостойкостью и пр.), химической стойкостью и биосовместимостью, технологичностью и доступностью. Высокая прочность этих керамик обусловлена трансформационным упрочнением, в основе которого лежит фазовый переход тетрагональной фазы диоксида циркония ($t\text{-ZrO}_2$) в моноклинную ($m\text{-ZrO}_2$), сопровождающийся возникновением механических напряжений, тормозящих распространение трещин в материале. При этом, тетрагональный диоксид циркония неустойчив при комнатной температуре в чистом виде, поэтому для его стабилизации традиционно используют добавки Y_2O_3 , CeO_2 и MgO . Это и позволяет получить керамики с уникальными прочностными свойствами. Поэтому уже многие годы циркониевая керамика находит свое широкое применение в самых разнообразных областях (от производства износостойких подшипников до создания медицинских имплантатов и хирургических инструментов) [1, 2].

С другой стороны развитие современных технологий создания углеродных нанотрубок (УНТ) и их уникальные механические, электрические и эмиссионные свойства делают их чрезвычайно привлекательными для применения в качестве второй фазы в составе различных композитов. Так, например, значительные результаты достигнуты в области синтеза и применения полимерных нанокompозитов, модифицированных УНТ. Однако в отношении эффективности использования УНТ для улучшения свойств циркониевой керамики [3, 4] до сих пор нет достаточно однозначного ответа [3–5]. Так в одних работах отмечается существенное улучшение свойств циркониевой керамики за счет модификации УНТ, например, при применении технологии искрового плазменного спекания [5], а в других – отсутствие существенного улучшения или даже их ухудшение [3–5]. Все это свидетельствует о существовании определенных и до конца не разрешенных трудностей в создании нанокompозитов ZrO_2 – УНТ с улучшенными свойствами и заставляет продолжать работы по созданию и определению свойств таких материалов.

Поэтому целью работы было создание новых наноструктурированных композитов на основе циркониевых керамик и УНТ и определение их физико-механических свойств.

Циркониевая керамика изготавливалась в виде шариков различных диаметров (от 0,8 до 2 мм). УНТ, непосредственно перед диспергированием в подготовленную суспензию, подвергали интенсивному энергетическому воздействию в шаровой мельнице, затем смешивали с этанолом в присутствии диспергирующего агента. Это приводило к сокращению числа агломератов УНТ и уменьшению их размеров. Концентрация нанотрубок во всех синтезированных керамиках составляла 0,5 вес. %. После дегазации суспензии, проводилась формовка керамических шариков, с последующей предварительной сушкой и высокотемпературным спеканием в инертной атмосфере.

Исследование спеченных образцов в СЭМ показало, что введение в состав керамики УНТ способствует уменьшению размера зерна по сравнению с керамикой без добавления УНТ. Кроме того отмечается, что УНТ преимущественно дислоцированы в межзеренных границах, что возможно и препятствует росту размера зерен при спекании. Для проверки эффективности упрочняющего действия УНТ в синтезированных керамиках были проведены исследования их физико-механических свойств (твердости – H , модуля Юнга – E

и коэффициента вязкости разрушения – K_C). Для исследования применялся метод индентирования [6–9]. Твердость и модуль Юнга определялись по методике Оливера-Фарра [6] из характерных $P-h$ диаграмм. Коэффициент вязкости разрушения определялся по величине прикладываемой нагрузки и длине трещин образующихся в вершинах отпечатка индентора. Исследования показали, что средние значения твердости для синтезированных керамик без УНТ составляет $H = 12,58 \pm 0,3$ ГПа, а введения УНТ снижает это значение на 15 – 20%, при этом величина K_C увеличивается на 20 – 22 %. Это согласуется с результатами работ других исследователей [3 – 5], которые отмечали некоторое снижение твердости циркониевых керамик после их армирования МУНТ.

Исследование берегов трещин формируемых около отпечатка индентора в СЭМ обнаруживает наличие нанотрубок на берегах трещины. При этом обнаруживаются как разрушенные трубки (оборванные или выдернутые из матрицы на противоположном берегу), так и целые соединяющие противоположные берега трещины и вытянутые в струну (т.е. трубки не оборвались и не были выдернуты из одного из берегов). Это позволяет предполагать срабатывание механизма мостования трещины (бриджинга), приводящего к ухудшению условий образования и роста трещин, и как следствие к росту вязкости разрушения. Дополнительно к этому СЭМ в структуре керамики обнаруживаются агломераты УНТ. Они также могут влиять на рост трещин и сказываться на изменении вязкости разрушения. Так, например, при прорезании трещиной такого агломерата существующие в вершине трещины напряжения могут существенно падать, за счет ее притупления, а это в свою очередь ведет к ухудшению условий роста трещины, вплоть до полной ее остановки, что также может обуславливать рост K_C .

Таким образом, в работе создан ряд новых композитных циркониевых керамик. Показано, что введение УНТ изменяет физико-механические свойства полученных керамик – несколько снижает твердость, но при этом приводит к росту коэффициента вязкости разрушения.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 17-48-680817).

Список литературы

1. K. K. Chawla, Composite materials: science and engineering. New York: Springer Science & Business Media, 2012. – 542 p.
2. Singer F. Industrial ceramics. – Springer, 2013. – 643 p.
3. Peigney A. Composite materials: tougher ceramics with nanotubes // Nature Materials. – 2003. V. 2. N 1. – P. 15–16.
4. Dusza J., Blugan G., Morgiel J., Kuebler J., Inam F., Peijs T. Hot pressed and spark plasma sintered zirconia/carbon nanofiber composites // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – V. 29. – № 15. – P. 3177–3184.
5. Mazaheri M., Mari D., Hesabi Z.R., Schaller R. Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of temperature // Composite Science and Technology. – 2011. – V. 71. – P. 939–945.
6. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // JMR. – 2004. – V. 19. – N 1. – P. 3–20.
7. Головин Ю.И., Шибков А.А., Боярская Ю.С., Кац М.С., Тюрин А.И. Импульсная поляризация ионного кристалла при динамическом индентировании // ФТТ. – 1988. – № 11. – С. 3491.
8. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Современные проблемы нано- и микротвердости твердых тел // Материаловедение. – 2001. – № 1. – С. 14.
9. Викторов С.Д., Головин Ю.И., Кочанов А.Н., Тюрин А.И., Шуклинов А.В., Шуварин И.А., Пирожкова Т.С. Оценка прочностных и деформационных характеристик минеральных компонентов горных пород методом микро- и наноиндентирования // ФТПРПИ. – 2014. – № 4. – С. 46–54.