

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 621.791.92

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.008

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 УПРОЧНЕННОЙ YSZ

Егор Дмитриевич Кузьменко¹, Сергей Вениаминович Матренин²

^{1,2} Томский политехнический университет, пр. Ленина 30, 634050, Томск, Россия

¹ kuzmenko70egor@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-7995-9776>

² msv@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8120>

Аннотация. В проведенной работе были исследованы физико-механические свойства керамики на основе корунда, упрочненного диоксидом циркония, стабилизированным оксидом иттрия. Исследуемый материал был получен на основе механоактивированных нанодисперсных порошков данных компонентов. В работе применялись следующие давления прессования: 50, 100, 200 и 300 МПа. Полученные заготовки были спечены в высокотемпературной печи при температуре 1700 °С в воздушной среде. При проведении растровой электронной микроскопии с картированием элементов было установлено наличие корундовой матрицы с равномерно распределенной в ней фазы твердого раствора диоксида циркония и оксида иттрия. После спекания в исследуемых материалах наблюдалась мелкозернистая структура с преобладающим размером частиц 1-9 мкм. Было установлено, что давление 300 МПа является предельным при прессовании данных керамических шихт, при превышении которого возможно появление дефектов прессования. При данном давлении была достигнута наибольшая относительная плотность материала среди исследуемых – 85,12%. Было установлено, что при изменении давления прессования становится возможным достижение свойств материалов в широком диапазоне и адаптирование их под требуемые условия эксплуатации. Так было установлено, что при проведении спекания заготовок полученных в указанном диапазоне давлений прессования модули Юнга изменялись в пределах от 126 до 297 ГПа, а твердость индентирования от 2,25 до 7,95 ГПа.

Ключевые слова: оксид алюминия, оксид циркония, оксид иттрия, керамика, наноиндентирование, EDX-картирование, механоактивация, твердость, модуль Юнга.

Благодарности: в работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Для цитирования: Кузьменко Е.Д., Матренин С.В. Физико-механические свойства наноструктурированной керамики на основе Al_2O_3 упрочненного YSZ // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2025. Т. 22, № 1. С. 85 – 91. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.008.

Original article

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CERAMICS BASED ON Al_2O_3 TOUGHENED YSZ

Egor D. Kuzmenko¹, Sergey V. Matrenin²

^{1,2} Tomsk Polytechnic University, Lenin Ave. 30, 634050, Tomsk, Russia

¹ kuzmenko70egor@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0006-7995-9776>

² msv@tpu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2188-8120>

Abstract. In the conducted work, the physical and mechanical properties of ceramics based on corundum reinforced with zirconium dioxide stabilized with yttrium oxide were investigated. The studied material was obtained on the basis of mechanically activated nanodispersed powders of these components. The following pressing pressures were used in the work: 50, 100, 200 and 300 MPa. The obtained blanks were sintered in a high-temperature furnace at a temperature of 1700 °C in an air environment. When conducting scanning electron microscopy with mapping of

elements, the presence of a corundum matrix with a uniformly distributed phase of a solid solution of zirconium dioxide and yttrium oxide in it was established. After sintering, a fine-grained structure with a predominant particle size of 1-9 μm was observed in the studied materials. It was found that a pressure of 300 MPa is the limiting pressure for pressing these ceramic batches, above which pressing defects may occur. At this pressure, the highest relative density of the material among those studied was achieved – 85.12%. It was found that by changing the pressing pressure, it becomes possible to achieve the properties of materials in a wide range and adapt them to the required operating conditions. Thus, it was found that when sintering the blanks obtained in the specified range of pressing pressures, Young's moduli varied within the range from 126 to 297 GPa, and the indentation hardness from 2.25 to 7.95 GPa.

Keywords: zirconium oxides, aluminum oxides, yttrium oxides, ceramics, nanoindentation, EDX mapping, mechanoactivation, hardness, Yang modulus.

Acknowledgements: the research was carried out using the equipment of the CSU NMNT TPU, supported by the RF MES project #075-15-2021-710

For citation: Kuzmenko E.D., Matrenin S.V. (2025). Physical and mechanical properties of nanostructured ceramics based on Al_2O_3 toughened YSZ. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 22(1), 85–91. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2025.01.008.

Введение

Керамика на основе оксида алюминия отличается высокой твердостью, значительной прочностью и высокими показателями модуля упругости [1]. Для данного материала характерна устойчивость к воздействию кислот и солей, а также повышенная коррозионная стойкость. Также данный материал обладает высокой температурой плавления и может быть применен в условиях воздействия агрессивных внешних сред [2].

При создании композитной структуры, путем введения диоксида циркония в корундовую матрицу, так называемой ZTA керамики, становится возможным качественно улучшить механические свойства [3]. Данное влияние обеспечивается за счет предотвращения полиморфного превращения диоксида циркония [4]. В этом случае оксид алюминия за счет повышенного модуля упругости создает жесткую матрицу, в которой равномерно распределены частицы диоксида циркония, находящиеся в поле сжимающих напряжений, предотвращающих мартенситную трансформацию. Однако считается, что для достижения данного эффекта важно применять порошки близких гранулометрических составов ультра- или нанодисперсные [5]. В работах [6, 7] сообщается что наибольшие прочностные свойства ZTA керамики достигаются при введении свыше 20 мас.% диоксида циркония, что делает данный интервал ввода добавки наиболее перспективным для дальнейших исследований.

За счет получения данного материала методами порошковой металлургии становится

возможным воздействовать и модифицировать процесс получения ZTA керамики различными способами. Среди данных способов следует выделить: воздействие на технологические свойства порошков и изменение способов спекания, а также изменение параметров спекания. Одним из наиболее экономически выгодных методов обработки порошков является механоактивация. Данный метод позволяет привести порошки в активированное состояние, путем накопления дефектов кристаллической структуры, создания предварительно напряженного состояния частиц, способствующих интенсификации процессов спекания [8]. Методы спекания оксидных керамик также могут быть различны, такие как искровое плазменное спекание, горячее прессование и др. Однако наиболее широкое применение получило так называемое свободное спекание, основанное на предварительном прессовании порошков и последующем спекании полученных заготовок в кислородной высокотемпературной печи. Для данного способа характерны следующие параметры, изменением которых возможно оказать воздействие на достигаемые физико-механические свойства: температура спекания, время выдержки в печи при заданной температуре и давление прессования подготовленных шихт. В работах [9, 10] сообщается о достижении низкой пористости исследуемых материалов при температуре спекания от 1700 °C и выше, что делает данную температуру наиболее актуальной при консолидировании материалов данного класса. Однако выбор давления прессования зависит от большого количества факторов и во многом опирается на технологические свойства

порошков, что требует определение оптимального значения данного параметра экспериментальными методами при работе с определенными порошками.

Эффективное воздействие на свойства ZTA керамики также возможно осуществить при усложнении композиционной структуры или воздействии дополнительном воздействии на оксид алюминия или диоксид циркония. За счет того, что диоксид циркония может образовывать твердые растворы с рядом стабилизирующих добавок, у которых ионный радиус атомов замещения близок к радиусу атома циркония, но незначительно превышает его, таких атом иттрия, существует возможность стабилизации диоксида циркония, путем воздействия сразу нескольких факторов: создания твердого раствора и образования композитной структуры. Однако создание сложных оксидных систем, состоящих из трех или более компонентов оксидных керамик, не изучено в достаточной степени.

Целью настоящей работы являлось исследование физико-механических свойств и структуры керамики сложной оксидной системы: Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 .

Методы

В ходе работы были применены наноструктурные порошки оксида алюминия, диоксида циркония и оксида иттрия. Были подготовлены шихты следующего состава: 80 мол.% Al_2O_3 – 19 мол.% ZrO_2 – 1 мол.% Y_2O_3 . Полученная керамическая шихта была механоактивирована при использовании энергонапряженной планетарной шаровой мельнице «Активатор 2SL». Режим механоактивации: 10 минут при частоте вращения размольных сосудов 10 Гц. В качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония диаметром 5мм. Соотношение массы шаров к массе навески составляло 3:1.

Подготовленные шихты были пластифицированы водным раствором карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) из расчета: 5 мас. % КМЦ – 95 % порошка.

После грануляции и сушки пластифицированные порошки формовали методом одноосного прессования с помощью «Универсальной Разрывной машины Р-20» в стальной пресс-

форме, диаметр матрицы составил 2,6 см при давлении прессования 50, 100, 200 и 300 МПа.

Спекание прессовок проводили в высокотемпературной печи сопротивления, с режимом: скорость нагрева – 10 град/мин, температура и время изотермической выдержки – 1700 °С и 1 ч, охлаждение с печью.

Плотность спеченных образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания в 96%-ом этиловом спирте. На основании полученных данных и теоретической плотности, определенной по правилу аддитивности рассчитывали относительную плотность образцов.

Исследование микроструктуры полученных образцов было выполнено при проведении растровой электронной микроскопии. Определение размеров частиц осуществлялось методом секущих. Также при проведении растровой электронной микроскопии был выполнен элементный анализ – edx картирование.

Исследование механических свойств образцов осуществлялось с помощью прибора Nano Indenter G 200. Индентирование выполнялось при использовании пирамиды Берковича, при нагрузке 500 мН (50 г).

Для определения прочности исследуемой керамики была применена методика Скратч тестинг на приборе Nano Indenter G 200.

Результаты и их обсуждение

Расчет плотностей спрессованных образцов – заготовок, с использованием правила аддитивности привел к значению ряду плотностей от 39,41 до 50,33%, возрастающих при увеличении давления прессования, рис. 1. При этом построенная аппроксимирующая кривая при давлении прессования 300 МПа достигает наибольшего значения, после которого возрастание уплотняемости материала прекращается, что свидетельствует о характере данного давления прессования как предельного, при превышении которого будет оказываться эффект перепрессования, заключающийся в расслоении материала после спекания и образовании трещин. После спекания плотность образцов возросла в интервале 67,93–85,12%, рис. 1. Наблюдалось качественное увеличение плотности образцов при увеличении давления прессования до 300 МПа.

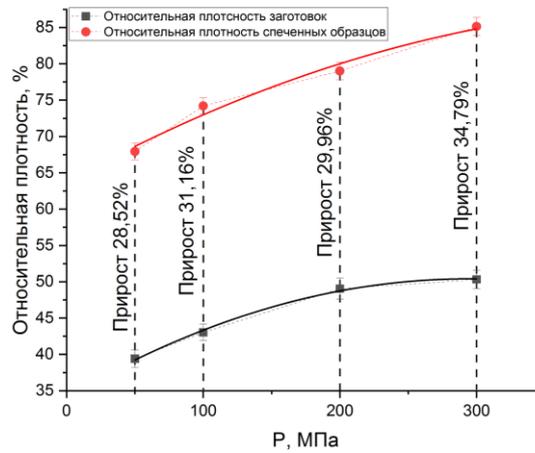


Рис. 1. График зависимости относительной плотности заготовок и спеченных образцов от давления прессования

Fig. 1. Graph of the dependence of the relative density of pressed samples and sintered samples on the pressing pressure

В ходе работы был выполнен элементный анализ для исследуемых образцов путем проведения edx картирования, рис. 2, а также выпол-

нен микроструктурный анализ исследуемых образцов при использовании растровой электронной микроскопии.

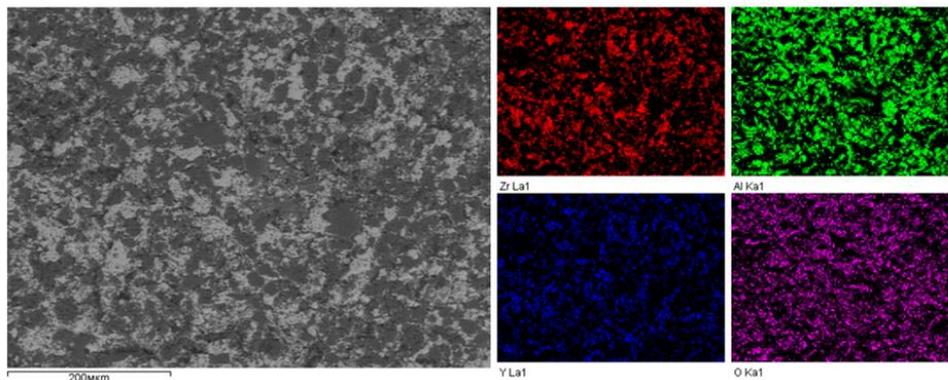


Рис. 2. Элементный анализ спеченного образца, полученного при давлении прессования 300 МПа

Fig. 2. Elemental analysis of sintered sample obtained at pressing pressure of 300 MPa

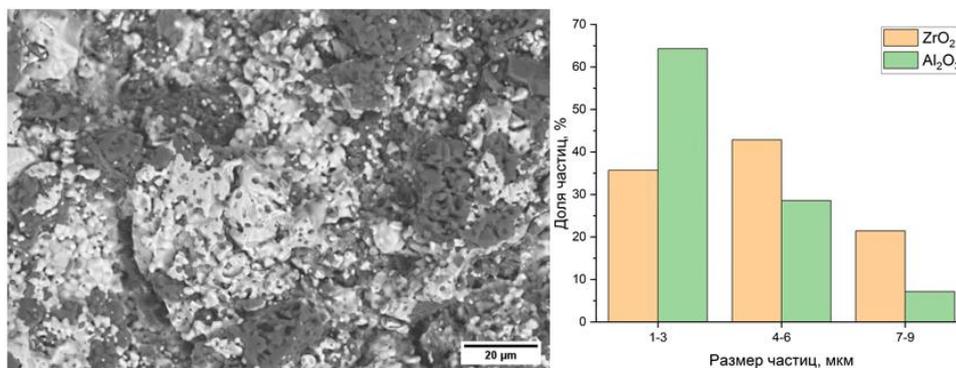


Рис. 3. Микроструктура и распределение размера частиц для образца, полученного при давлении прессования 300 МПа

Fig. 3. Microstructure and particle distribution for a sample obtained at a pressing pressure of 300 MPa

При проведении картирования было установлено, что в исследуемых образцах наблюдается образование корундовой матрицы – темная фаза. В ней наблюдалось равномерное распределение твердого раствора диоксида циркония с оксидом иттрия, приводящее к образованию твердого раствора и стабилизации данного материала – светлая фаза. Таким образом, при проведении спекания создается жесткая корундовая матрица с равномерно распределенным диоксидом циркония.

При проведении микроструктурного анализа было установлено, что размер частиц спеченной керамики находился в диапазоне 1-9 мкм. Для корундовой матрицы наблюдалось характерное преобладание частиц размером порядка 1 мкм. При этом для фазы твердого раствора диоксида циркония и оксида иттрия распределение размеров частиц было более равномерное, с незначительным преобладанием в диапазоне 4-6 мкм. Подобное наблюдение было зафиксировано в работе [7] при меньшем содержании оксида алюминия. Что показывает независимость данного параметра от содержания матричной фазы.

При проведении наноиндентирования были определены твердость и модули Юнга исследуемых образцов, рис. 4. Было установлено, что при снижении пористости образцов твердость индентирования и модуль Юнга возрастают до значений 7,95 ГПа и 297 ГПа соответственно. При малых давлениях прессования 50 и 100 МПа наблюдалось значительное снижение механических свойств материалов. Так модуль Юнга уменьшался до значений 126 и 154 ГПа при данных давлениях. Полученные данные свидетельствуют о том, что исследуемый материал при различных давлениях прессования может быть применен в различных сферах. Так высокие твердость и модуль Юнга требуются при производстве инструментальных материалов, обеспечивая значительную износостойкость материала. При этом малые показатели модуля Юнга, характерные для давлений прессования – 50 и 100 МПа, требуются в производстве имплантов, где одной из основных задач является снижение модуля Юнга материала до значений близких к модулю Юнга кости человека, составляющую порядка 30 ГПа [11].

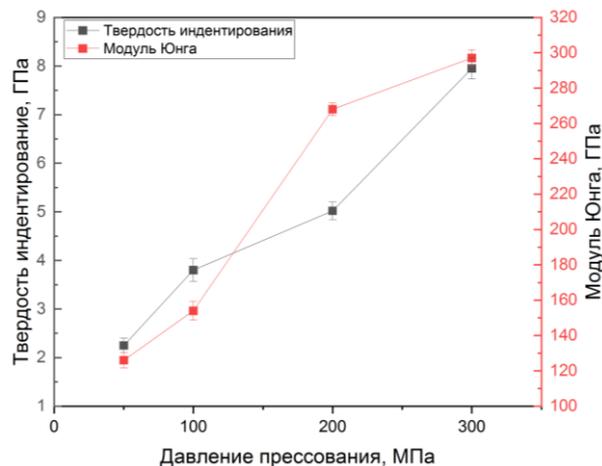


Рис. 4. Твердость индентирования и модуль Юнга

Fig. 4. Indentation hardness and Yang modulus

Для наиболее плотного материала было проведено исследование прочности методом скратч-тестирования. Было установлено, что предел прочности для исследуемого образца составил 572,98 МПа. Полученное значение значительно превышает данные по прочности на изгиб в работе [7], что свидетельствует о положительном влиянии увеличения содержания оксида алюминия на прочностные свойства.

Заключение

В результате проведенной работы были исследованы физико-механические свойства керамик на основе сложной оксидной системы: Al_2O_3 – ZrO_2 – Y_2O_3 . При проведении картирования было установлено создание корундовой матрицы с равномерно распределенной в ней фазой твердого раствора диоксида циркония и оксида иттрия. Наблюдается создание мелкозернистая структура с преобладающим размером частиц 1-9 мкм. В ходе работы было показано, что при увеличении давления прессования до 300 МПа плотность заготовок и спеченных образцов возрастает, при этом по аппроксимирующей кривой было определено, что данное давление прессования является предельным при превышении которого будет наблюдаться перепрессовывание. Было установлено, что при варьировании давления прессования становиться возможным достижение различных свойств и адаптация материала к требуемым условиям. Так при малых давлениях прессования 50 и 100 МПа были получены керамики с низкими модулями Юнга 126 и 154 ГПа соответственно. Также для данных материалов наблюдались ма-

лые твердости – 2,25 и 3,8 ГПа. При увеличении давления прессования до 200 и 300 МПа наблюдается качественное увеличение механических свойств. Так при максимальном давлении прессования модуль Юнга увеличивается до значений в 297 ГПа, а твердость индентирования до 7,95 ГПа. Для материала, полученного при максимальном давлении прессования определена прочность методом Скратч-тестирования, она составила 572,98 МПа.

Список литературы

1. Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Чувильдеев, В. Н., Нохрин А.В., Котков Д.Н., Писклов А.В. Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений // Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. 2012. №. 6–1. С. 32–37.

2. Zych L., Lach R., Haberko K., Rutkowski P., Trybalska B., Piekarczyk J. The effect of nanometric zirconia particle additives on microstructure and mechanical properties of dense alumina. // Processing and Application of Ceramics. 2009. V. 3, No. 3. P. 131–135.

3. Wakily H. Mehrali M., Metselaar H.S.C. Preparation of Homogenous dense composite of zirconia and alumina (ZTA) using colloidal filtration // World Academy of Science, Engineering and Technology. 2010. No 46. P. 140–145

4. Nevarez-Rascon A., Aguilar-Elguezabal A., Orrantia E., Vocanegra-Bernal M.H. On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al_2O_3 and ZrO_2 content // International J. of Refractory Metals and Hard Materials. 2009. V. 27, No.6. P. 962–970

5. Задорожная О.Ю., Тиунова О.В., Богаев А.А., Хабас Т.А., Непочатов Ю.К., Шкодкин А.В. Влияние добавок наноразмерного ZrO_2 и технологических параметров процессов прессования на свойства композитов на основе Al_2O_3 и ZrO_2 // Новые огнеупоры. 2016. №. 10. С. 21–26.

6. Aragon-Duarte M. C., Nevarez-Rascon A., Esparza-Ponce H.E., Nevarez-Rascon M.M., Talamantes R.P., Ornelas C., Hurtado-Macias A. Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging // Ceramics International. 2017. V. 43, No. 5. P. 3931–3939.

7. Задорожная О.Ю., Аввакумов Е.Г., Хабас Т. А., Богаев А.А. Керамика на основе Al_2O_3 и наноразмерного ZrO_2 стабилизированного ZrO_2 , полученного методом обменных реакций // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. №. 11-12. С. 8–14.

8. Анциферова И.В., Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Ряпосов И.В. Механическая активация ультрадисперсных порошков оксида алюминия и свойства корундовой керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 2008. №. 1. С. 29–33.

9. Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Chevalier J. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties // Materials. 2013. No 6. P. 2090–2102.

10. Nikolay D., Kollenberg W., Deller K., Oswald M., Tontrup C. Manufacturing and properties of ZTA ceramics with nanoscaled ZrO_2 // Ceramic forum international. 2006. № 4. P. E35–E37

Choroszynski M., Choroszynski M.R., Skrzypek S.J. Biomaterials for hip implants—important considerations relating to the choice of materials // Bio-Algorithms and Med-Systems. 2017. V. 13, No. 3. P. 133-145.

Информация об авторах

Е. Д. Кузьменко – магистрант отделения материаловедения Томского политехнического университета.

С. В. Матренин – кандидат технических наук, доцент отделения материаловедения Томского политехнического университета.

References

1. Boldin, M. S., Sakharov, N. V., Shotin, S. V., Chuvildeev, V. N., Nokhrin, A. V., Kotkov, D. N., & Pisklov, A. V. (2012). Composite ceramics based on aluminum oxide obtained by electric pulse plasma sintering for tribological applications. Bulletin of the Lobachevsky University of Nizhny Novgorod, 6, 32-37. (In Russ.).

2. Zych, L., Lach, R., Haberko, K., Rutkowski, P., Trybalska, B., & Piekarczyk, J. (2009) The effect of nanometric zirconia particle additives on microstructure and mechanical properties of dense alumina. Processing and Application of Ceramics, 3(3), 131–135.

3. Wakily, H. Mehrali, M., & Metselaar, H. S. C. (2010) Preparation of Homogenous dense

composite of zirconia and alumina (ZTA) using colloidal filtration. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 46, 140–145

4. Nevarez-Rascon, A., Aguilar-Elguezabal, A., Orrantia, E., & Bocanegra-Bernal, M. H. (2009) On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al_2O_3 and ZrO_2 content. *International J. of Refractory Metals and Hard Materials*, 27(6), 962–970

5. Zadorozhnaya, O. Yu., Tiunova, O. V., Bogaeв, A. A., Khabas, T. A., Nepochatov, Yu. K., & Shkodkin, A. V. (2016) The influence of nanosized ZrO_2 additives and technological parameters of pressing processes on the properties of Al_2O_3 and ZrO_2 -based composites, *New refractories*, 10, 21-26. (In Russ.).

6. Aragon-Duarte, M. C., Nevarez-Rascon, A., Esparza-Ponce, H. E., Nevarez-Rascon, M. M., Talamantes R. P., Ornelas C., & Hurtado-Macias A. (2017) Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging. *Ceramics International*, 43(5), 3931–3939.

7. Zadorozhnaya, O. Yu., Avvakumov, E. G., Khabas, T. A., & Bogaeв, A. A. (2013) Ceramics based on Al_2O_3 and nanosized 3Y-stabilized ZrO_2 obtained by the exchange reaction method.

Refractories and technical ceramics, 11-12, 8-14. (In Russ.).

8. Antsiferova, I. V., Kulmetyeva, V. B., Porozova, S. E., & Ryapov, I. V. (2008) Mechanical activation of ultrafine aluminum oxide powders and properties of corundum ceramics. *Refractories and technical ceramics*, 1, 29-33. (In Russ.).

9. Naglieri, V., Palmero, P., Montanaro, L., & Chevalier, J. (2013) Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties. *Materials*, 6, 2090–2102.

10. Nikolay, D., Kollenberg, W., Deller, K., Oswald, M., & Tontrup, C. (2006) Manufacturing and properties of ZTA ceramics with nanoscaled ZrO_2 . *Ceramic forum international*, 4, 35–37

11. Choroszynski, M., Choroszynski, M. R., & Skrzypek, S. J. (2017) Biomaterials for hip implants—important considerations relating to the choice of materials. *Bio-Algorithms and Med-Systems*, 13(3), 133-145.

Information about the authors

E. D. Kuzmenko – Master's student of the Department of Materials Science, Tomsk Polytechnic University.

S. V. Matrenin – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Materials Science, Tomsk Polytechnic University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 31.10.2024; одобрена после рецензирования 17.01.2025; принята к публикации 03.02.2025.

The article was received by the editorial board on 31 Oct. 2024; approved after reviewing 17 Jan. 2025; accepted for publication 03 Feb. 2025.