

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ С ВЫСОКОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ К  
ХРУПКОМУ РАЗРУШЕНИЮ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ  
 $Al_2O_3 - (Ce-TZP)$  ДЛЯ ТЕПЛОПЕРЕХОДОВ

Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Пенькова О.И.,  
Аладьев Н.А., Федотов А.Ю

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
РАН, Москва, Россия  
[podzorova@pochta.ru](mailto:podzorova@pochta.ru)

В настоящее время оксидная керамика переживает возрождение в качестве конструкционных материалов. Данный факт связан с использованием наноразмерных исходных порошков, которые позволяют получать материалы со значительным повышением эксплуатационных свойств.

Монофазная керамика на основе оксида алюминия, обладая высокой твердостью, термостойкостью, химической инертностью, электрической прочностью, характеризуется низкой устойчивостью к хрупкому разрушению, коэффициент интенсивности напряжений  $k_{Ic} = 3$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Монофазная керамика на основе тетрагональной формы  $ZrO_2$  (TZP) обладает большей устойчивостью к хрупкому разрушению, определяемой эффектом трансформационного упрочнения, обусловленного особенностями модификационных превращений  $ZrO_2$ , протекающих с увеличением объема. Коэффициент интенсивности напряжений керамик на этой основе  $k_{Ic} = 7-12$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Данные соединения имеют большие отличия в величинах теплопроводности, коэффициент  $\lambda$  составляет для  $Al_2O_3$  30,3 Вт/м·К, а для  $ZrO_2$  только 1,95 Вт/м·К[1,2].

Керамические композиты системы  $Al_2O_3 - ZrO_2$ , содержащие в различных пропорциях две кристаллические фазы: корунд ( $\alpha - Al_2O_3$ ) и метастабильную тетрагональную форму твердого раствора  $ZrO_2$  (TZP) позволяют варьировать достигаемыми параметрами материалов. Дисперсность исходных порошков оказывает влияние на структурочувствительные параметры, к которым относятся механические характеристики.

Наши исследования были направлены на разработку высокопрочных керамических композитов системы  $Al_2O_3 - (Ce-TZP)$  на

основе нанопорошков, прекурсоры которых синтезированы золь-гель методом.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ

Составы системы  $Al_2O_3 - (Ce-TZP)$  (с варьированием содержания  $Al_2O_3$  в интервале от 20 до 60 мол.%) получали в процессе золь синтеза прекурсоров из 1 М растворов солей  $ZrOCl_2$ ,  $Al(NO_3)_3$  и  $Ce(NO_3)_3$  с последующей термообработкой. Подробная методика получения исходных порошков и заготовок описана в работах [14-16]. Спекание заготовок проводили при конечной температуре 1650°C в электрических печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде.

Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре XRD-6000 на излучении  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) с идентификацией по международному банку стандартов (JCPDS).

Для измерения удельной поверхности порошков использовали метод низкотемпературной адсорбции.

Исследования поверхности композитов проводили на растровом электронном микроскопе «LEO 1420».

Относительную плотность и пористость композитов определяли по методу гидростатического взвешивания (Архимеда).

Предел прочности при изгибе определяли методом трехточечного изгиба. Коэффициент трещиностойкости  $k_{Ic}$  определяли, используя метод предварительно нанесенных надрезов.

С помощью сканирующей импульсной акустической микроскопии определяли продольную ( $C_L$ ) и поперечную ( $C_T$ ) скорости звука, по которым рассчитывали значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные порошки всех составов с переменным содержанием основных оксидов имели высокую дисперсность, удельная поверхность изменялась в интервале от 30 до 60 м<sup>2</sup>/г, соответственно увеличению содержания  $Al_2O_3$ . Размеры индивидуальных частиц порошков изменялись от 40 до 25 нм. По данным рентгенофазового анализа основная кристаллическая фаза порошков была представлена твердым раствором на основе тетрагонального диоксида циркония (T- $ZrO_2$ ).

Образцы композитов после спекания имели относительную плотность не менее 99 % от теоретической плотности.

В композитах с матрицей T-  $ZrO_2$  (M-[Ce-TZP]) была получена микроструктура, в которой преобладающие размеры зерен  $\alpha - Al_2O_3$  и Ce-TZP составляют около 1мкм (рис.1а). В микроструктуре композитов с

матрицей  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  (М-корунд) преобладали зерна  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  размером 2 мкм, а зерна Се-TZP – около 1 мкм (рис.1б). Различия в размерах зерен  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$  в микроструктуре данных композитов объясняются влиянием на их рост термоупругих напряжений, возникающих за счет разницы в тепловом расширении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , соответственно,  $(6\div 8) \times 10^{-6}$  и  $(10 \div 11) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

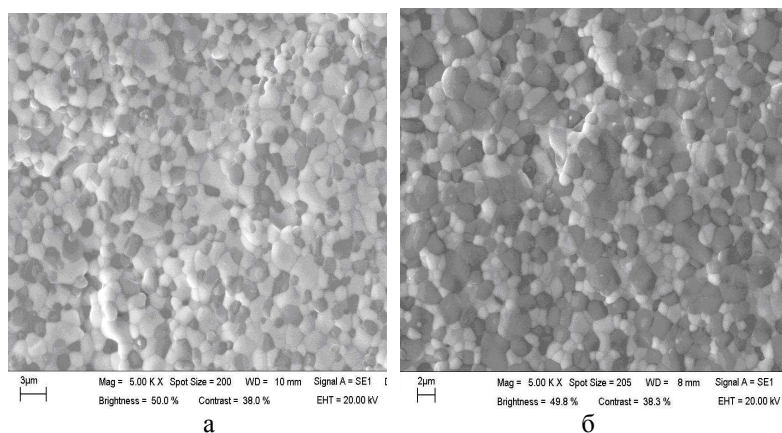


Рис.1 Микроструктура композитов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Ce-TZP})$ , имеющих матрицей а)  $(\text{Ce-TZP})$ , б)  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

В таблице 1 представлены некоторые физико-механические характеристики разработанных композитов.

Таблица 2.

Прочностные характеристики полученных композитов

Характеристики	М-[Ce-TZP]	М-корунд
$\rho_{\text{относит.}}, \%$	99,1÷99,5	99,1÷99,5
$\delta_{\text{ср.}}, \text{МПа}$	850÷1000	900÷1000
$k_{1с}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	11÷12	7,5÷9,5
H, ГПа	11÷12	13÷14

Разработанные композиты имеют высокие прочностные характеристики и представляют интерес как конструкционные материалы.

В производстве термоэлектрических модулей в качестве материала теплопереходов традиционно применяется керамика на основе оксида алюминия (корунда), например, марки ВК-94-1 (22ХС). Невысокая

прочность материалов таких теплопереходов препятствует применению их в устройствах, использующих значительное давление контактирующей рабочей среды. Альтернативой керамике на основе корунда может выступить композит с высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (более 50 мол.%).

В таблице 2 представлено сравнение некоторых физико-механических характеристик разработанного композита, содержащего более 50 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и керамики ВК-94-1.

Таблица 2.

Физико-механические характеристики композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Ce-TZP})$  и керамики ВК-94-1.

Свойства материалов	Ед.изм.	ВК-94-1	$\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Ce-TZP})$
Плотность	г/см <sup>3</sup>	3,65	4,6
Прочность при статическом изгибе	МПа	300	1000
Трещиностойкость, к1с	МПа · м <sup>1/2</sup>	3	9,5
Модуль Юнга	ГПа	320	324
Коэффициент Пуассона		0,23	0,24
Теплопроводность	Вт/м · К	25	22*
Коэффициент теплового расширения	10 <sup>-6</sup> /К	7,5	8,5

\* Оценочная величина

Устойчивость к хрупкому разрушению по величине к1с и прочность разработанного композита в три раза выше в сравнении с керамикой ВК-94-1, что обусловлено эффектом трансформационного упрочнения, обусловленного модификационными превращениями твердого раствора на основе Т-ZrO<sub>2</sub>.

Керамические композиты  $\text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Ce-TZP})$ , содержащие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 50 мол.%, полученные на основе нанопорошков и имеющие высокие прочностные характеристики, в особенности, высокую устойчивость к хрупкому разрушению, могут позиционироваться как перспективные материалы для теплопереходов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики// М. Наука, 1996, С.159

2. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин и У. Ш. Шаяхметов, под. Ред. В.С.Бакунова. Оксидная керамика и огнеупоры. Спекание и ползучесть // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. С.584.
3. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Шворнева Л.И. и др. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. N 5. С.703 – 709.
4. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И. и др. // Огнеупоры и техническая керамика, 2007., №2., С.6-9.