

**Junlong Sun<sup>1</sup>, Weifu Zhao<sup>1</sup>, Zhizhen Li<sup>2</sup>, Bin Li<sup>3</sup>,  
Changxia Liu<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup>School of Transportation, Ludong University,  
Yantai, Shandong Province, P. R. China

<sup>2</sup>Yantai EDDIE Ruineng Superhard Tools Co., Ltd,  
Yantai, Shandong Province, P. R. China

<sup>3</sup>School of Intelligent Manufacturing,  
Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang, P. R. China

\*liuchangxia2013@163.com

### **Вплив добавок $Al_2O_3$ та $Yb_2O_3$ на механічні характеристики та поведінку під час термічного удару цирконієвих композитів, виготовлених іскровим плазмовим спіканням**

*ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з різним вмістом добавок  $Al_2O_3$ - $Yb_2O_3$  виготовлено методом іскрового плазмового спікання (SPS). Досліджено вплив добавок  $Al_2O_3$  та  $Yb_2O_3$  на механічні властивості, фазове перетворення, стійкість до термічного удару та мікроструктуру композитів  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ . Додавання  $Al_2O_3$  та  $Yb_2O_3$  сприяло посиленню фазового перетворення та ущільненню композитів  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , виготовлених методом SPS. Композити  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  мали оптимальні комплексні характеристики за вмістом  $Al_2O_3$  та  $Yb_2O_3$  10 і 4 % (за масою) відповідно. Стійкість до термічного удару (TSR), твердість, в'язкість руйнування, міцність і відносна щільність можуть бути досягнуті на рівні 344 °C, 13,6 ГПа, 5,7 МПа·м<sup>1/2</sup>, 900 МПа та 99,5 % відповідно. Поєднання зменшення розміру зерна, зміни режиму руйнування, підвищення щільності, фазового перетворення сприяло покращенню TSR та механічних характеристик композитів  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ , виготовлених методом SPS.*

**Ключові слова:** цирконій, іскрове плазмове спікання,  $Al_2O_3$ , механічні показники, поведінка у разі термічного удару.

#### **ВСТУП**

Керамічні матеріали на основі діоксиду цирконію є одними з найважливіших передових керамічних матеріалів, які відіграють значну роль у сучасних високотехнологічних галузях промисловості (таких як тверді паливні елементи [1], керамічні різальні інструменти [2], біоматеріали [3], обробка вихлопних газів [4], покриття [5], волочильна та екструзійна матриця, легка ключка для гольфу, викрутка для регулювання котушки, датчик [6] тощо). Керамічні матеріали на основі діоксиду цирконію з низькою теплопровідністю мають найвищу в'язкість руйнування з усіх видів кераміки завдяки зміцненню фазовим перетворенням та зміцненню мікротріщин. Вони також мають характеристики високої твердості, хорошою хімічної інертності та високої зносостійкості. Діоксид цирконію існує як моноклінна фаза за кімнатної температури  $t$  та у разі нагрівання до 1170 °C, і він є тетрагональним за температури між 1170 і 2370 °C та вище 2370 °C і до температури плавлення є

кубічним [7]. Перетворення метастабільних зерен діоксиду цирконію від тетрагональної (*t*) симетрії до моноклінної (*m*) симетрії приводить до потужного механізму зміцнення, який дозволяє системам діоксиду цирконію вважатися аналогами деяких металів, відомих як “керамічна сталь” [8].

Було показано, що механічні властивості керамічних матеріалів на основі діоксиду цирконію можна покращити шляхом введення в матрицю діоксиду цирконію інших фаз. Частково стабілізований ітрієм діоксид цирконію є керамічним матеріалом з трьома кристалографічними фазами: моноклінною, тетрагональною та кубічною [9]. Оскільки тетрагональна фаза діоксиду цирконію, відповідальна за його високі механічні властивості, не є стабільною за кімнатної температури, додають оксид ітрію, щоб стабілізувати матеріал і уникнути неконтрольованого перетворення тетрагональної фази в моноклінну ( $t \rightarrow m$ ) [10]. Досягнуто високу міцність і ударну в'язкість композита  $ZrO_2/Al_2O_3$  порівняно з монолітною керамікою  $ZrO_2$  [11, 12]. У [13] досліджували властивості та мікроструктуру композитів  $ZrO_2/Al_2O_3$  з тришаровою структурою. Міцність і в'язкість руйнування композитів становили 786 МПа та  $18,37 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  відповідно. У [14] досліджували мікроструктуру та властивості композитів  $ZrO_2/ZrB_2$ , які продемонстрували чудове поєднання твердості та в'язкості руйнування, спечених за температури 1400 і 1500 °С. У [15] розробили композити  $ZrO_2/TiB_2$  шляхом гарячого пресування у вакуумі за 1450 °С. Експериментальні результати показали, що повністю щільні композити Y-TZP з 30 % (за об'ємом)  $TiB_2$  можуть бути отримані з помірною твердістю 13 ГПа, високою міцністю до 1280 МПа та чудовою ударною в'язкістю в разі індетування до  $10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . У [16, 17] розроблено композит  $ZrO_2-2 \text{ (мол.) } Y_2O_3$  з додаванням 20 % (за масою) WC, виготовлений електроконсолідацією за 1350 °С, досягнуто в'язкість руйнування  $8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  і твердість 16,5 ГПа. У [18] досліджували системи  $Yb_2O_3-Al_2O_3$  та  $ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3$ . У [19] виготовили повністю щільну кераміку  $ZrO_2$ , леговану  $Yb_2O_3$  і  $Y_2O_3$ , використовуючи спікання без тиску на повітрі протягом 1 год за 1450 °С. Результати показали, що твердість за Віккерсом кераміки (Yb,Y)- $ZrO_2$  зростала зі збільшенням вмісту  $Yb_2O_3$  і знижувалася з довшим часом витримки за 1450 °С, тоді як в'язкість руйнування знижувалася зі збільшенням вмісту  $Yb_2O_3$ . Відмінна в'язкість руйнування  $8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  у поєднанні з твердістю 12 ГПа була отримана для 1,0 % (мол.)  $Y_2O_3$  і 1,0 % (мол.)  $Yb_2O_3$  спільно стабілізованих матеріалів, спечених за 1450 °С протягом 1 год.

Було докладено багато зусиль для дослідження керамічних композитів на основі діоксиду цирконію, згаданих вище, однак поки що є небагато повідомлень про їхню поведінку у разі термічного удару, що важливо, оскільки їх використовують як пластичну кераміку для конструкцій [20]. У цьому дослідженні метод іскрового плазмового спікання з температурним градієнтом (TGSPS) використовували для приготування керамічних композитів на основі діоксиду цирконію з покращеними механічними властивостями.  $Yb_2O_3$  було обрано як вторинний стабілізатор для дослідження виготовлення цирконієвої кераміки, легованої  $Y_2O_3$  та  $Yb_2O_3$ , а також загартованої оксидом алюмінію. Було досліджено відносну щільність, міцність на вигин, в'язкість руйнування, мікроструктуру та поведінку композитів у разі термічного удару.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПРОЦЕДУРА

### Приготування композитів

В якості вихідного порошку використовували комерційно чистий моноклінний  $ZrO_2$  з високою чистотою 99,99 % і розміром зерен 0,3–0,8 мкм ( $d_{50} =$

0,6 мкм).  $Y_2O_3$  (чистота – 99,99 %, форма – кругла, діаметр частинок – 1 мкм),  $Al_2O_3$  (чистота – 99,9 %, форма – кругла і діаметр частинок – 0,5 мкм) і  $Yb_2O_3$  (чистота – 99,9 %, форма – кругла та діаметр частинок – 0,5 мкм) використовували як добавки. Склад керамічних композитів на основі діоксиду цирконію (2 %  $Y_2O_3$  + 95 %  $ZrO_2$  (Y-TZP)), спечених іскровим плазмовим спіканням з температурним градієнтом, наведено в табл. 1.

**Таблиця 1. Склад керамічних композитів на основі діоксиду цирконію, спечених іскровим плазмовим спіканням з температурним градієнтом**

Матеріал	Склад, % (за масою)
1	2 % $Y_2O_3$ + 95 % $ZrO_2$ (Y-TZP)
2	89 % Y-TZP + 10 % $Al_2O_3$ + 1 % $Yb_2O_3$
3	88 % Y-TZP + 10 % $Al_2O_3$ + 2 % $Yb_2O_3$
4	87 % Y-TZP + 10 % $Al_2O_3$ + 3 % $Yb_2O_3$
5	86 % Y-TZP + 10 % $Al_2O_3$ + 4 % $Yb_2O_3$
6	85 % Y-TZP + 10 % $Al_2O_3$ + 5 % $Yb_2O_3$

Сировину змішували відповідно до її пропорцій і подрібнювали в кульовому млині з кульками  $ZrO_2$  протягом 50–60 год у спиртовому середовищі для отримання однорідної суміші. Суспензію сушили у вакуумі та просівали. Іскрове плазмове спікання з температурним градієнтом (рис. 1), використовували для спікання змішаних порошків, які нагрівали до 1400 °C за тиску 15 МПа протягом 5 хв у вакуумі. Знімки спечених дисків показано на рис. 2, діаметр дисків – 50 мм, товщина – 8 мм.

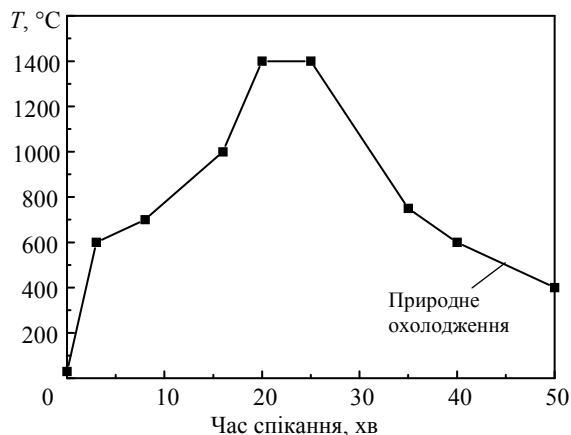


Рис. 1. Крива температурного градієнта іскрового плазмового спікання (40 хв).

### Характеристика

Спечені керамічні диски розрізали з використанням слайсера з внутрішнім діаметром (J5060QZ, виробництва Ningbo Jiangbei Ganglian Machinery Factory, Китай) за допомогою пилки “кільцевого” типу. Стандартні тестові зразки ( $3 \times 4 \times 36 \text{ мм}^3$ ) було отримано грубим шліфуванням, остаточним шліфуванням та поліруванням алмазними кругами. Триточкове згинання використовували для вимірювання міцності на вигин на електронному універсальному експериментальному приладі (WD-10, виробництва Jinan TEST Co., Ltd., Китай) з

діапазоном 20 мм за швидкості крейцкопфа  $0,5 \text{ мм} \cdot \text{хв}^{-1}$ . Для вимірювання міцності на вигин на повітрі за кімнатної температури використовували шість зразків однакового складу.

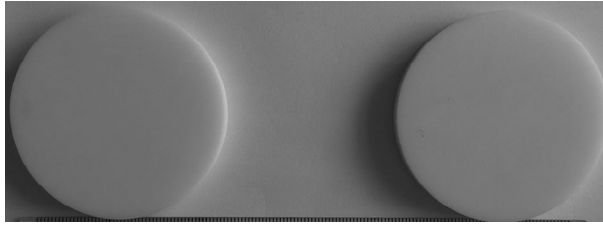


Рис. 2. Цирконієва матрична кераміка, виготовлена за технологією іскрового плазмового спікання з температурним градієнтом.

Міцність на вигин розраховувався за наступною формулою [21]:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bh^2}, \quad (1)$$

де  $\sigma_f$  – міцністю на вигин, МПа;  $P$  – навантаження, Н, під дією якого зразки зламалися;  $b$  і  $h$  – ширина та висота, мм відповідно;  $L$  – розмах, мм.

Відносна щільність композитів розраховували за рівнянням

$$\rho_R = \frac{\rho_A}{\rho_T}, \quad (2)$$

де  $\rho_R$  – відносна щільність;  $\rho_A$  – фактична щільність спеченого зразка;  $\rho_T$  – теоретична щільність композита. Фактичну густину  $\rho_A$  можна отримати, вимірявши масу  $M$  і об'єм  $V$  спеченого зразка, а потім визначити за виразом

$$\rho_A = \frac{M}{V}. \quad (3)$$

Значення теоретичної щільності  $\rho_T$  залежало від складу композита і могло бути розраховане таким чином:

$$\rho_T = \sum \rho_i \varepsilon_{Vi}, \quad (4)$$

де  $\rho_i$  і  $\varepsilon_{Vi}$  – теоретична щільність і об'ємний відсоток кожного складу відповідно.

Твердість за Віккерсом вимірювали на поверхнях, відполірованих до 1 мкм з використанням алмазної пасти з навантаженням 9,8 Н протягом 5 с, за допомогою тестера мікротвердості МН-6. Три різні навантаження (100, 200, 300 Н) застосовували протягом 10 с і враховували середнє значення п'яти вдавлень. Діагональні довжини вимірювали за допомогою оптичного мікроскопа, оснащеного інтерференційним контрастом Номарського. Відстань між центрами двох сусідніх відбитків була щонайменше в 4 рази більше середньої довжини діагоналі. Вимірювання опору руйнування за допомогою вдавнення проводили методом індентування твердоміром  $H_V-120$ , виготовленим в корпорації Shanghai Hengyi (Китай) з тестуванням електронних приладів, а результати отримували за формулою, запропонованою в [22]. Рентгенофазовий аналіз (дифрактометр D/max-2400, Rigaku Corporation, Китай) було застосовано для ідентифікації фаз після спікання. Мікроструктуру зразків досліджували на поверхнях руйнування за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM, HITACHI S-570, виробництво Japan Hitachi Co., Ltd.).

Випробування на термоудар проводили в печі (модель KSY-12-16S, Shanghai Shi Yan Electric Furnace Corporation, Китай), що нагрівалася електричним опором зі швидкістю нагріву 20 °C/хв. Стандартні зразки (3×4×36 мм) нагрівали до потрібної температури та витримували 30 хв, потім опускали у водяну баню 15±2 °C. Різницю температур  $\Delta T$  було обрано з кроком 100 градусів від 200–700 °C. Вимірювали збережену міцність на вигин після термічного удару за кожної температури. Результати є середнім значенням мінімальної кількості шести зразків, випробуваних в однакових умовах. Поверхню зламу зразків після термічного удару також досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа (НІТАСНІ S-570).

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

### Математична модель іскрового плазмового спікання з температурним градієнтом

Характерні точки сплайн-інтерполяції (табл. 2) було отримано відповідно до кривої іскрового плазмового спікання з температурним градієнтом (див. рис. 1). Температуру  $T$  спікання змінювали рівномірно з плином часу  $t$  в кожному температурному інтервалі. Функціональна залежність температури і часу була наступною:

$$T(t) = \frac{t_{i+1} - t}{t_{i+1} - t_i} T_i + \frac{t - t_i}{t_i - t_{i+1}} T_{i+1}, \quad t \in [t_i, t_{i+1}], \quad (5)$$

де  $T_i$  і  $T_{i+1}$  та  $t_i$  і  $t_{i+1}$  – температура та час спікання в моменти  $i$  і  $i+1$ . Зазначено, що залежність між температурою спікання та часом є лінійною інтерполюючою функцією сплайнів підсекції. Температуру спікання постійно підвищували або знижували в кожному температурному інтервалі та прискорювали підвищення температури від 1000 до 1400 °C. Весь процес іскрового плазмового спікання тривав 40 хв, час витримки – 5 хв.

**Таблиця 2. Точки сплайн-інтерполяції процесу спікання**

$(t_0, T_0) = (0, 30)$		$(t_1, T_1) = (3, 600)$
$(t_2, T_2) = (8, 700)$	$(t_3, T_3) = (16, 1000)$	$(t_4, T_4) = (20, 1400)$
$(t_5, T_5) = (25, 1400)$	$(t_6, T_6) = (35, 750)$	$(t_7, T_7) = (40, 600)$

### Рентгенофазовий аналіз

Результати рентгенівського фазового аналізу зразків матеріалів 2 і 4 показано на рис. 3 і 4 відповідно. В зразках матеріалів 2 і 4 виявлено фази  $ZrO_2$  і  $Al_2O_3$ . Перетворення моноклінної фази в тетрагональну ( $m \rightarrow t$ ) відбувалося з підвищенням температури спікання та перетворення тетрагональної фази в моноклінну ( $t \rightarrow m$ ) в процесі охолодження композитів, про що повідомляли в попередніх дослідженнях [7, 19]. У зразка матеріалу 4 (див. рис. 4) не було виявлено жодного піку моноклінного діоксиду цирконію ( $m-ZrO_2$ ) на відміну від зразка матеріалу 2, де було знайдено невелику кількість піків  $m-ZrO_2$ , в (див. рис. 3). Тобто, вміст стабілізаторів  $Y_2O_3$  та  $Yb_2O_3$  у зразка матеріалу 2 недостатній для запобігання спонтанному переходу тетрагональної фази в моноклінну для  $ZrO_2$  в процесі охолодження композитів. Водночас можна було ефективно запобігти перетворенню від тетрагональної до моноклінної фази під час охолодження композитів, додавши 1,7 % (за масою)  $Y_2O_3$  (86 % (за масою)  $Y-TZP$  і 3 % (за масою)  $Yb_2O_3$  (табл. 1). Проте жодних слідів  $Y_2O_3$  та  $Yb_2O_3$  не виявлено на рис. 4 і 5, що вказує на те, що тверді розчини серед  $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  і  $ZrO_2$  були сформовані в керамічних композитах на основі діоксиду цирконію.

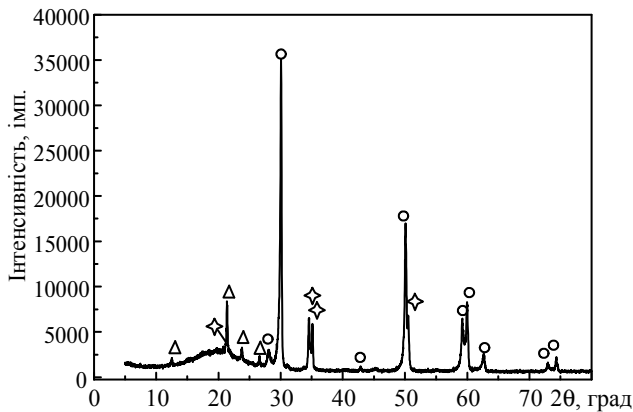


Рис. 3. Рентгенівський фазовий аналіз зразка матеріалу 2: t-ZrO<sub>2</sub> (○), m-ZrO<sub>2</sub> (Δ), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◊).

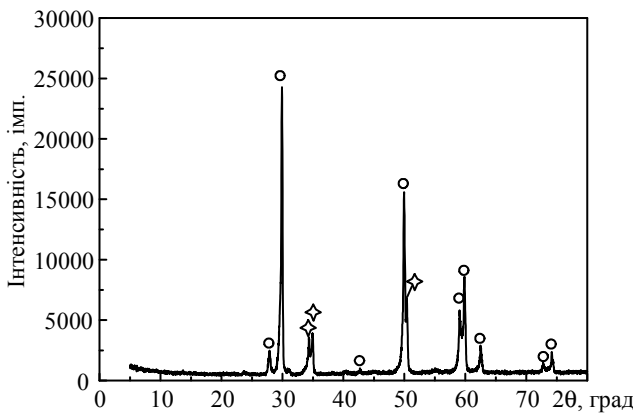


Рис. 4. Рентгенівський фазовий аналіз зразка матеріалу 4: t-ZrO<sub>2</sub> (○), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◊).

### Механічні властивості

Відносна щільність і механічні властивості керамічних композитів на основі діоксиду цирконію, спечених за заданих умов (див. рис. 1), як функція вмісту Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, підсумовано на рис. 5 і 6 відповідно. Відносна щільність і твердість поступово зростали від 96,6 до 99,3 % зі збільшенням вмісту Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (див. рис. 5). Нижча відносна щільність може бути пов'язана з наявністю моноклінного діоксиду цирконію в композитах з недостатнім вмістом стабілізаторів, таких як зразок матеріалу 2 (див. рис. 3). Твердість композитів поступово зростала зі збільшенням вмісту Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> від 0 до 4 % (за масою), а потім повільно зростала від 4 до 5 % (за масою), що свідчило про важливу роль впливу ущільнення на твердість композитів.

Міцність на вигин зростала зі збільшенням кількості Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 3 % (за масою), досягла максимального значення 900 МПа, а за подальшого збільшення Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зменшилася. В'язкість руйнування керамічних композитів на основі діоксиду цирконію знижувалася зі збільшенням вмісту Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 3 % (за масою), а потім збільшилася. Загальновідомо, що механізм зміцнення, викликаного напругою, відіграє важливу роль у міцності кераміки TZP. Як розмір зерна, так і вміст стабілізатора були ключовими факторами, які визначали сприйнятливність тетрагональної фази ZrO<sub>2</sub> до перетворення, спричиненої напругою, і супутню в'язкість руйнування матеріалів [19, 23]. Ефективність механізму зміцнення фазового перетворення була збережена завдяки ретельному підбору вмісту

$Yb_2O_3$  у композитах. У процесі перетворення тетрагональної фази у моноклінну відбувається деяке розширення об'єму та утворення мікротріщин. У композитах, що містять 0–3 % (за масою)  $Yb_2O_3$ , перетворення тетрагональної фази в моноклінну було пригнічене та вплив мікротріщини на жорсткість був послаблений. Зі збільшенням вмісту  $Yb_2O_3$  з 3 до 5 % (за масою), перетворення тетрагональної фази в моноклінну не могло бути ефективно пригнічено, відповідно, в'язкість руйнування зростала. Мінливість міцності на вигин також можна пояснити різним ступенем стабілізації діоксиду цирконію. Перетворення тетрагонального діоксиду цирконію в моноклінний передувало руйнуванню, враховуючи квазінечутливість матеріалу до вже існуючих дефектів або пошкоджень, що призвело до зниження міцності, однак покращення в'язкості руйнування під час вдавнення відбувалося через те, що поширення тріщин було стримане, коли зійшлися наявні раніше дефекти або недоліки.

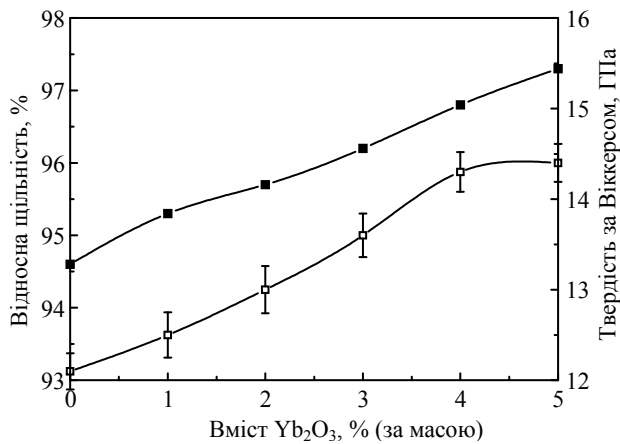


Рис. 5. Відносна щільність (■) і твердість за Віккерсом (□) кераміки на основі діоксиду цирконію як функція вмісту  $Yb_2O_3$ .

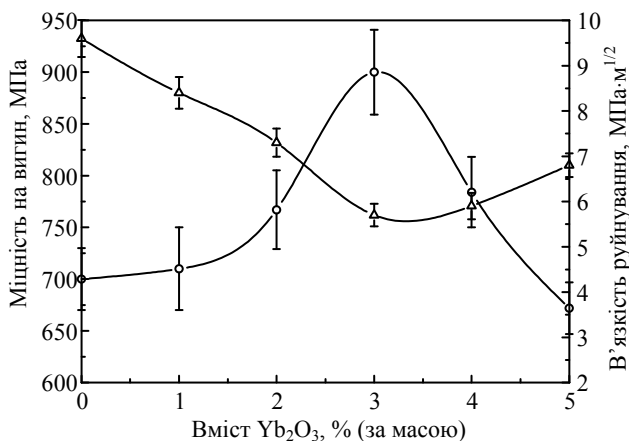


Рис. 6. Міцність на вигин (○) і в'язкість руйнування (Δ) кераміки на основі діоксиду цирконію як функція вмісту  $Yb_2O_3$ .

Було очевидно, що керамічні композити на основі діоксиду цирконію, спечені іскровим плазмовим спіканням з температурним градієнтом, показали значне покращення механічних властивостей. Зразок матеріалу 4 зі складом 86 %  $Y-TZP$ , 10 %  $Al_2O_3$  і 3 % (за масою)  $Yb_2O_3$  демонструє чудові механічні власти-

вості: твердість, в'язкість руйнування та міцність на вигин композита становили 13,6 ГПа, 5,7 МПа·м<sup>1/2</sup> і 900 МПа відповідно.

### Термічна стійкість композитів

Залишкова міцність на вигин зразків матеріалів 4 і 5 за різних значень  $\Delta T_c$  показана на рис. 7. Тенденція зменшення залишкової міцності на вигин для зразка матеріалу 4 була подібною до такої для зразка матеріалу 5 після загартовування водою. Залежність залишкової міцності на вигин від температури відповідає теорії Гассельмана, згідно з якою значне зниження міцності з'являється за критичної різниці температур теплового удару  $\Delta T$  [24]. Усі криві на рис. 7 мали форму "коліна" та відбувалося невелике зниження залишкової міцності порівняно з початковими значеннями для зразків матеріалів 4 і 5 за  $\Delta T < 300$  °C. Міцність на вигин двох зразків, загартованих за різниці температур від 300 до 500 °C, різко знизилася і продовжувала знижуватися зі збільшенням різниці температур до 700 °C. Зразок матеріалу 4 мав вищі значення залишкової міцності на вигин, ніж зразок матеріалу 5.  $\Delta T_c$  визначали як різниця між температурою печі та водяною банею, що спричиняє зниження середньої міцності на вигин на 30 %. Значення  $\Delta T_c$  для зразків матеріалів 4 і 5 становили 344 і 297 °C відповідно, і це свідчить про те, що у разі додавання більшої (> 3 % (за масою)) кількості  $Yb_2O_3$  у цирконієву матрицю композити мають відносно невисоку стійкість до термічного удару. Причина цього пов'язана зі зміною мікроструктури зразків матеріалів 4 і 5 після загартовування водою.

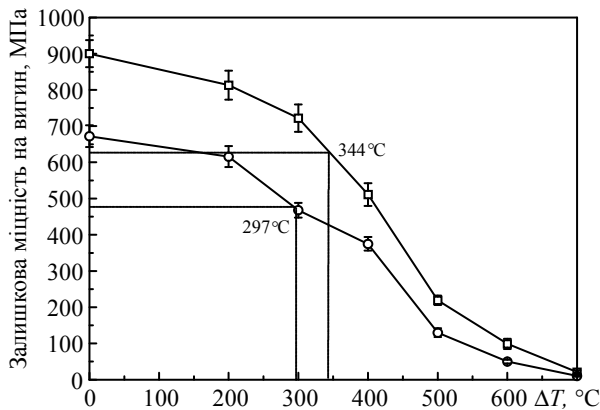


Рис. 7. Залишкова міцність на вигин для зразків матеріалів 4 (□) і 5 (○) за різних значень  $\Delta T$ .

Співвідношення між  $\Delta T_c$  і  $\sigma_f$  можна виразити наступною формулою [25]:

$$\Delta T_c = \frac{\sigma_f (1 - \nu)}{E \alpha}, \quad (6)$$

де  $\alpha$  і  $\nu$  – коефіцієнт теплового розширення та коефіцієнт Пуассона;  $E$  – модуль Юнга. Збільшення  $\sigma_f$  сприяє зростанню  $\Delta T_c$ . Міцність на вигин зразка матеріалу 4 була вищою (900 МПа), ніж у зразка матеріалу 5 (784 МПа), а  $\Delta T_c$  зразка матеріалу 4 була вищою, ніж зразка матеріалу 5.

### Аналіз мікроструктур

Мікрофотографії SEM поверхонь зламу зразків матеріалів 1, 2, 4 і 5 перед випробуванням на термічний удар показано на рис. 8. Поверхня зламу зразків матеріалів 1 і 2 була гладкою. Межі зерен зразка матеріалу 1 були помітними, а



форми зерен правильними, з переважно міжзеренним характером руйнування (див. рис. 8, *а*), що вказувало на слабку міцність зв'язку зерен. Додавання 10 % (за масою)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і 1 % (за масою)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  зміцнило зв'язок між зернами та сприяло зміні режиму руйнування від переважно міжзеренного до змішаного міжзеренного та трансзеренного (див. рис. 8, *б*). Значні мікроструктурні відмінності було виявлено в зразках матеріалів 4 і 5 (див. рис. 8, *в* і *г*) порівняно зі зразками матеріалів 1 і 2. Межі зерен зразків матеріалів 4 і 5 були непомітними, а поверхні виглядали шорсткими. Поєднання оксиду алюмінію та цирконію була хорошим на межі зерен, завдяки чому композит мав здатність протистояти пошкодженню навантаженням до певної міри, що привело до різкого збільшення міцності на вигин на 900 МПа для зразка матеріалу 4 та 784 МПа для зразка матеріалу 5. Крім того, середній розмір зерна зразка матеріалу 2 був меншим, ніж у зразка матеріалу 1, якщо порівняти рис. 8, *а* і *б*, що вказує на те, що включення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в цирконієву матрицю сприяє пригніченню аномального росту зерен цирконію. Перетворення  $t \rightarrow m$  для  $\text{ZrO}_2$  повинно подолати силу зв'язку оточуючих зерен. У разі додавання  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з високим модулем пружності ( $E(\text{Al}_2\text{O}_3) = 390$  ГПа,  $E(\text{ZrO}_2) = 210$  ГПа) сила зв'язку для подолання фазового перетворення також збільшилася, а фазове перетворення було ускладнено, що призвело до підвищення вмісту  $t$ -фази, щ і це сприяло підвищенню міцності матеріалу на вигин. Водночас, додавання  $\text{Al}_2\text{O}_3$  підвищило температуру кристалізації  $\text{ZrO}_2$ , перешкоджало зародженню та росту  $\text{ZrO}_2$  в процесі кристалізації та подрібнювало зерна  $\text{ZrO}_2$  [26]. Слід зазначити, що в зразках матеріалів 4 і 5 (див. рис. 8, *в* і *г*) було знайдено додаткові менші зерна порівняно зі зразками матеріалів 1 і 2 (див. рис. 8, *а* і *б*), що вказує на те, що підвищений вміст  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  сприяв придушенню аномального росту зерна  $\text{ZrO}_2$ . Це узгоджується з висновком, отриманим в [27]. Можна прогнозувати, що здатність  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 % (за масою)) інгібувати фазовий перехід  $t \rightarrow m$  і здатність  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 % (за масою)) та  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (3 % (за масою)) подрібнювати зерно приведе до чудових механічних властивостей зразка матеріалу 4.

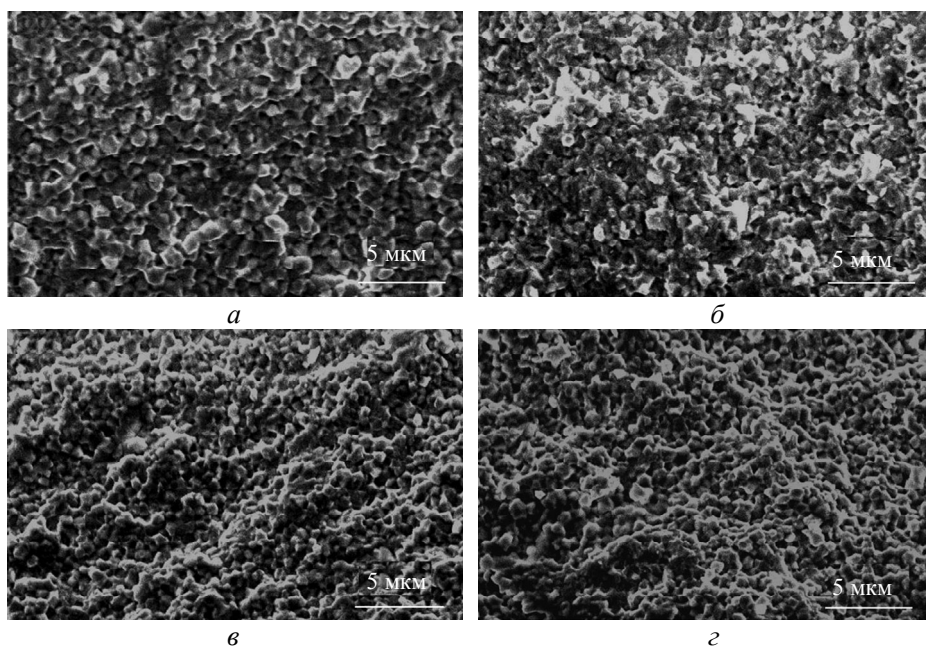


Рис. 8. Мікрофотографія SEM поверхні руйнування керамічних композитів на основі діоксиду цирконію перед випробуванням на термічний удар: зразок матеріалу 1 (*а*), 2 (*б*), 3 (*в*), 4 (*г*), 5 (*д*).

Морфологію поверхні руйнування зразків матеріалів 4 і 5 за різних значень  $\Delta T_c$  представлено на рис. 9. Поверхня розриву зразків матеріалів 4 і 5 з  $\Delta T$  до 200 і 700 °С була плоскою і гладкою. Поверхня руйнування зразка матеріалу 4 показали (мала?) змішаний міжзеренний і трансгранулярний режим (див. рис. 9, *a* і *б*), а поверхня зразка матеріалу 5 в основному представляли трансгранулярний режим. За трансгранулярного розриву тріщина може поширюватися прямо через зерно, що призведе до коротшого шляху розширення та споживання менше енергії руйнування, ніж у міжзеренному режимі, що може пояснити зниження залишкової міцності на вигин зразка матеріалу 5 після теплового удару за  $\Delta T = 200$  та 700 °С (див. рис. 7). Крім того, видно, що схема міжкристалічного розриву змусить тріщину поширюватися вздовж меж зерен, що призведе до довшого шляху розширення та споживання більшої енергії руйнування, ніж трансгранулярний режим [28]. Було також доведено, що звивисті шляхи тріщин можуть сприяти стійкості композитів до термічного удару [29]. Отже, можна зробити висновок, що змішаний міжгранулярний і трансгранулярний режим сприяв покращенню стійкості зразка матеріалу 4 до термічного удару.

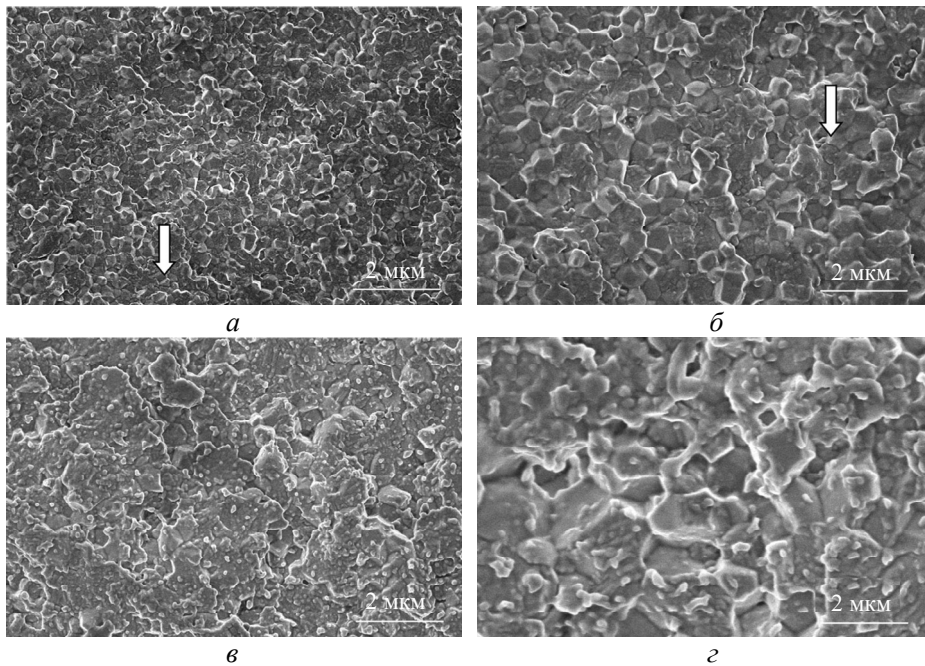


Рис. 9. Морфологія поверхні руйнування керамічних композитів на основі діоксиду цирконію за значень  $\Delta T = 200$  (*a*, *в*) і 700 (*б*, *г*) °С; зразок матеріалу 4 (*a*, *б*) і 5 (*в*, *г*).

## ВИСНОВКИ

Керамічні композити на основі діоксиду цирконію було виготовлено за технологією іскрового плазмового спікання з температурним градієнтом. Математичну модель іскрового плазмового спікання з температурним градієнтом створено за допомогою кусково-інтерполяційної сплайн-функції.

Зв'язок між температурою спікання та часом був лінійною інтерполюючою функцією сплайнів підсекції.

Композит зі складом 86 % (за масою) Y-TZP, 10 % (за масою)  $Al_2O_3$  і 3 % (за масою)  $Yb_2O_3$  має чудові механічні властивості: твердість, в'язкість руйнування та міцність на вигин склали 13,6 ГПа, 5,7 МПа·м<sup>1/2</sup> і 900 МПа відповідно.

Зі збільшенням вмісту  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  відносна щільність і твердість зростали. Міцність на вигин зростала зі збільшенням кількості  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до 3 % (за масою) і потім знизилася після 3 % (за масою). Проте в'язкість руйнування керамічних композитів на основі діоксиду цирконію зменшилася зі збільшенням вмісту  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до 3 % (за масою) і потім збільшився після 3 % (за масою).

Стабілізатори 1,7 % (за масою)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і 3 % (за масою)  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  перешкоджали спонтанному переходу тетрагонального в моноклінний для  $\text{ZrO}_2$  під час охолодження композитів.

Здатність  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 % (за масою)) інгібувати фазовий перехід  $t \rightarrow m$  та здатність  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 % (за масою)) та  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (3 % (за масою)) подрібнювати зерно привело до чудових механічних властивостей зразка матеріалу 4.

Змішаний міжзерновий і трансгранулярний режим сприяв підвищенню стійкості до термічного удару керамічних композитів на основі діоксиду цирконію.

## ПОДЯКИ

Автори вдячні за фінансову підтримку Національного фонду природничих наук Китаю (грант № 5150 5208), Проекту Фонду природничих наук у провінції Шаньдун (грант № ZR2022ME169 і ZR2021ME152), Проекту групи наукових і технологічних інновацій китайської провінції Хенань (№ 22IRTSTHN020), Пільговому проекту для закордонних наукових співробітників у провінції Хенань. Автори висловлюють вдячність Науковому фонду Хенанської міжнародної об'єднаної лабораторії композитних різальних інструментів і точної обробки за виконання цього дослідження.

Junlong Sun<sup>1</sup>, Weifu Zhao<sup>1</sup>, Zhizhen Li<sup>2</sup>, Bin Li<sup>3</sup>, Changxia Liu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Transportation, Ludong University, Yantai 264025, Shandong Province, China

<sup>2</sup>Yantai EDDIE Ruineng Superhard Tools Co., Ltd, Yantai 264025, Shandong Province, China

<sup>3</sup>School of Intelligent Manufacturing,

Luoyang Institute of Science and Technology, Luoyang 471023, China

Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  on mechanical performances and thermal shock behaviors of zirconia composites prepared by SPS

*ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with different content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives were fabricated by spark plasma sintering (SPS). The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on the mechanical performance, phase transformation, thermal shock resistance and microstructure of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites was researched. The addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contributed to enhancing the phase transformation and densification of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites fabricated by SPS. ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites possessed the optimum comprehensive performances as the content of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 10 wt % and 4 wt %, respectively. The thermal shock resistance (TSR), hardness, toughness, strength and relative density could achieved of 344 °C, 13.6 GPa, 5.7 MPa·m<sup>1/2</sup>, 900 MPa, and 99.5 %. The combination of refinement of grain size, changing of fracture mode, enhancement of density, phase transformation contributed to the improvement in TSR and mechanical performances of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites fabricated by SPS.*

**Keywords:** zirconia; spark plasma sintering;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; mechanical performances; thermal shock behaviors

1. Koo J.Y., Lim Y., Kim Y.B., Byun D., Lee W. Electrospun yttria-stabilized zirconia nanofibers for low-temperature solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, no. 24. P. 15903–15907.

2. Huang C.Z., Zhang L., He L., Liu H.L., Sun J., Fang B., Li Z.Q., Ai X. A study on the development of a composite ceramic tool  $ZrO_2/(W, Ti)C$  and its cutting performance. *J. Mater. Process. Technol.* 2002. Vol. 129, nos. 1–3. P. 349–353.
3. Chevalier J., Gremillard L. Zirconia as a biomaterial. *Comp. Biomater. II.* 2017. Vol. 1. P. 122–144.
4. Loong C.K., Ozawa M. The role of rare earth dopants in nanophase zirconia catalysts for automotive emission control. *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 303–304. P. 60–65.
5. Nath S., Manna I., Jha A.K., Sharma S.C., Pratihari S.K., Majumdar J.D. Thermophysical behavior of thermal sprayed yttria stabilized zirconia based composite coatings. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43, no. 14. P. 11204–11217.
6. Rimmel K., Jiang H.M., Tang X.L., Dong J.H., Lan, X.W., Xiao H. Investigation on nanocrystalline copper-doped zirconia thin films for optical sensing of carbon monoxide at high temperature. *Sensors Actuators B: Chem.* 2011. Vol. 60, no. 1. P. 533–541.
7. Abd El-Ghany O.S., Sherief A.H. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review. *Future Dental J.* 2016. Vol. 2, no. 2. P. 55–64.
8. Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T. Ceramic steel. *Nature.* 1975. Vol. 258. P. 703–704.
9. Reveron H., Fornabaiolo M., Palmero P., Fürderer T., Adolfsson E., Lughini V., Bonifacio A., Sergio V., Montanaro L., Chevalier J. Towards long lasting zirconia-based composites for dental implants: Transformation induced plasticity and its consequence on ceramic reliability. *Acta Biomater.* 2017. Vol. 48. P. 423–432.
10. Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials.* 2006. Vol. 27. P. 535–543.
11. Mamalis A.G., Gevorkyan E.S., Lavrynenko S.N., Features of sintering of  $ZrO_2$  nanopowders and composition with different content of  $Al_2O_3$ . *Mater. Sci. Forum.* 2016. Vol. 856. P. 92–96.
12. Gevorkyan E., Nerubatskyi V., Chyshkala V., Morozova O. Revealing specific features of structure formation in composites based on nanopowders of synthesized zirconium dioxide. *East.-Eur. J. Enterp. Technol.* 2021. Vol. 5, no. 12 (113). P. 6–19.
13. Lughini V., Sergio V. Low temperature degradation –aging– of zirconia: a critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent. Mater.* 2010. Vol. 26. P. 807–820.
14. Zhou Z.H., Wang Z.H., Yi Y., Jiang S.Q., Wang G., Chen J.B. Properties and microstructure of  $ZrO_2-Al_2O_3$  composites with three-layer structure. *Composites. Part B.* 2011. Vol. 42, no. 5. P. 1271–1275.
15. Mukhopadhyay A., Basu B., Bakshi S.D., Mishra S. K. Pressureless sintering of  $ZrO_2-ZrB_2$  composites: Microstructure and properties. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007. Vol. 25, no. 2. P. 179–188.
16. Gevorkyan E., Melnik O., Chishkala V. The obtaining of high-density specimens and analysis of mechanical strength characteristics of a composite based on  $ZrO_2-WC$  nanopowders. *Nanoscale. Res. Lett.* 2014. Vol. 9, no. 355. P. 1–5.
17. Gevorkyan E., Prikhna T., Vovk R., Rucki M., Siemiątkowski Z., Kucharczyk W., Chishkala V., Chałko L. Sintered nanocomposites  $ZrO_2-WC$  obtained with field assisted hot pressing. *Compos. Struct.* 2021. Vol. 259, art. 113443.
18. Hou J., Liu Z.M., Lin G.D., Zhang H.B. Novel Ni- $ZrO_2$  catalyst doped with  $Yb_2O_3$  for ethanol steam reforming. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39, no. 3. P. 1315–1324.
19. Fabrichnaya O., Lakiza S.M., Kriegel M.J., Seidel J., Savinykh G., Schreiber G. New experimental investigations of phase relations in the  $Yb_2O_3-Al_2O_3$  and  $ZrO_2-Yb_2O_3-Al_2O_3$  systems and assessment of thermodynamic parameters. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35, no. 10. P. 2855–2871.
20. Kan Y.M., Zhang G.J., Wang P.L., Van der Biest O., Vleugels J.  $Yb_2O_3$  and  $Y_2O_3$  co-doped zirconia ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006. Vol. 26, no. 16. P. 3607–3612.
21. Jin Z.H., Gao J.Q., Qiao G.H. Engineering Ceramics. Xian: Publishing House of Xian Jiao Tong University. 2000. (in Chinese)
22. Cook R.F., Lawn B.R. A modified indentation toughness technique. *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. Vol. 66, no. 11. P. 200–201.
23. Leung D.K., Chan C.J., Rühle M., Lange F.F. Metastable crystallization, phase partitioning, and grain growth of  $ZrO_2-Gd_2O_3$  materials processed from liquid precursors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991. Vol. 74. P. 2786–2792.
24. Hasselman D.P.H. Fracture initiation and crack propagation in brittle ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 1969. Vol. 52. P. 600–604.

25. Cui K., Li Y.K. Fabrication, mechanical properties and thermal shock resistance of laminated TiB<sub>2</sub>-based ceramic *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 54. P. 148–153.
26. Srdic V.V., Winterer M., Hahn H. Sintering behavior of nanocrystalline zirconia doped with alumina by chemical vapor synthesis. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. Vol. 83, no. 8. P. 1853–1860.
27. Gonzalez M., Moure C., Jurado J. R., Durán P. Solid state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO<sub>2</sub>–Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *J. Mater. Sci.* 1993. Vol. 28. P. 3451–3456.
28. Liu C.X., Sun J.L., Gong F., Li B. Effects of micro and macro features on the thermal shock resistance of laminated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO composites. *Ceram. Int.*, 2020. Vol. 46, no. 7. P. 9606–9613.
29. Andreev K., Tadaion V., Zhuc Q., Wang W., Yin Y., Tonnesen T. Thermal and mechanical cyclic tests and fracture mechanics parameters as indicators of thermal shock resistance-case study on silica refractories. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. Vol. 39. P. 1650–1659.

Надійшла до редакції 21.10.22

Після доопрацювання 03.12.22

Прийнята до опублікування 05.12.22