

Structure and fracture toughness of ceramics based on Al_2O_3 and ZrO_2 with $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ additive

N. Y. Cherkasova[†], A. A. Bataev, S. V. Veselov, R. I. Kuzmin,

N. S. Stukacheva, T. A. Zimoglyadova

[†]cherkasova.2013@corp.nstu.ru

Novosibirsk State Technical University, 20 Karl Marx Av., Novosibirsk, 630073, Russia

The formation of second phases with a high aspect ratio (whiskers, fibers, platelets) in the structure of the material is an effective method of increasing the fracture toughness of ceramic materials. The paper presents the results of determination of the fracture toughness of ceramics based on Al_2O_3 and ZrO_2 with the addition of 3 wt.% $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (SrA_6). Experimental samples were prepared according to the following technology: dispersion of water suspensions in a bead mill, spray drying granulation, hydrostatic pressing and free sintering. Submicron powders of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CT3000 SG), 3Y-TZP (Stanford Materials) and SrO were used as raw materials. X-ray diffraction analysis revealed the presence of three phases in sintered ceramics: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, t- ZrO_2 and $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Structural investigations were carried out using scanning electron microscopy. It has been determined that the size of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ platelets in alumina ceramics is $1.2 \times 0.2 \mu\text{m}$. The addition of 20 wt.% ZrO_2 leads to an increase in platelet sizes up to $2.5 \times 0.5 \mu\text{m}$. However, this also leads to a decrease in the number of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ grains. The dimensions of the platelets are $0.8 \times 0.2 \mu\text{m}$ in the material with 85 wt.% ZrO_2 . Therefore, it has been determined that an increase in the content of ZrO_2 affects the platelets sizes. The fracture toughness by indentation under a load of 5 kg is calculated by the Niihara formula. It has been found that the presence of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ leads to an increase in the fracture toughness by 1.2–1.6 times. The maximum value has been obtained for material $80(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3\text{SrA}_6)\text{-}20\text{ZrO}_2$. The study of the propagation of crack growth allows revealing inter- and transgranular fractures. The crack propagation path changes upon collision with a perpendicular oriented platelet of $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. At the same time, there is a realization of the mechanism for increasing crack resistance due to the deviation of the path of the propagating crack. Another mechanism is associated with the dissipation of energy due to the destruction of the platelets.

Keywords: $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, fracture toughness, indention, platelets.

УДК: 666.3-121

Структура и трещиностойкость керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 с добавкой $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$

Черкасова Н. Ю.[†], Батаев А. А., Веселов С. В., Кузьмин Р. И.,

Стукачева Н. С., Зимоглядова Т. А.

Новосибирский государственный технический университет, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия

Известно, что эффективным методом повышения трещиностойкости керамики является формирование в структуре материала пластинчатых соединений. В данной работе приведены результаты по оценке трещиностойкости керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 с добавкой $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ (SrA_6) в количестве 3 вес.%. Экспериментальные образцы подготовлены в соответствии со следующей технологией: диспергирование водных суспензий в бисерной мельнице, гранулирование методом распылительной сушки, гидростатическое прессование и свободное спекание. В качестве исходных материалов использовали субмикронные порошки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CT3000 SG), 3Y-TZP (Stanford Materials), SrO. Методом рентгенофазового анализа зафиксировано наличие следующих фаз в спеченной керамике: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, t- ZrO_2 и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Структурные исследования проводили с использованием растровой электронной микроскопии. Определено, что размер пластин $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ в алюмооксидной керамике составляет 1.2 на 0.2 мкм. Введение 20 вес.%

ZrO₂ приводит к увеличению размеров пластин до 2.5 на 0.5 мкм. Однако при этом снижается количество пластин SrAl₁₂O₁₉. В материале на основе ZrO₂ (85 вес.%) размер пластинчатых соединений составляет 0.8 на 0.2 мкм. Таким образом, определено, что увеличение содержания ZrO₂ влияет на размер пластинчатых соединений. Трещиностойкость индентированием при нагрузке 5 кг рассчитывали по формуле Ниихары. Зафиксировано, что наличие SrAl₁₂O₁₉ приводит к росту трещиностойкости в 1.2–1.6 раза. Максимальное значение получено для материала 80(Al₂O₃-3SrA₆)20ZrO₂. Исследование траектории распространения трещины позволило зафиксировать интер- и транскристаллитное разрушение. Траектория распространения трещины изменяется при столкновении с перпендикулярно ориентированной пластиной SrAl₁₂O₁₉. При этом наблюдается реализация механизма повышения трещиностойкости за счет отклонения пути распространяющейся трещины. Другой механизм связан с диссипацией энергии вследствие разрушения пластин.

Ключевые слова: SrAl₁₂O₁₉, трещиностойкость, индентирование, пластинчатые структуры.

1. Введение

Известно, что механические характеристики керамических материалов возможно контролировать за счет введения второй фазы в виде дисперсных частиц различной формы. Так, введение в алюмооксидную матрицу частично стабилизированного диоксида циркония приводит к повышению прочности и трещиностойкости в 2–3 раза [1,2]. Описание механизмов, поясняющих рост механических характеристик при введении ZrO₂, представлено во многих работах отечественных и зарубежных авторов. В то же время, полученные на сегодняшний день значения вязкости разрушения Al₂O₃-ZrO₂ керамики значительно ниже, чем у конструкционных металлических сплавов. Соответственно, многими исследователями ведутся работы, направленные на повышение трещиностойкости путем структурных преобразований.

Перспективным направлением современных исследований является получение керамики с иерархически организованными различными механизмами упрочнения, в состав которой входят дополнительные компоненты в форме пластин, нитей или волокон. Подобные соединения образуют слабую границу раздела с зёрнами матрицы и приводят к повышению трещиностойкости за счет изменения траектории ее распространения [3,4]. Многочисленными исследователями доказана эффективность применения углеродных нанотрубок и волокон для повышения трещиностойкости керамики на основе Al₂O₃ и ZrO₂ [5,6]. Ведутся исследования, направленные на изучение влияния столбчатых кристаллов β-Si₃N₄ на повышение показателя критического коэффициента интенсивности напряжений [7].

Наименее широко в отечественной и зарубежной литературе представлены исследования по добавкам пластин гексаалюминатов (CaAl₁₂O₁₉, SrAl₁₂O₁₉, LaAl₁₁O₁₈, CaAl₁₂O₁₉, LaMgAl₁₁O₁₉, BaMnAl₁₁O₁₉) в керамику на основе оксида алюминия и диоксида циркония, хотя целесообразность их применения впервые рассмотрена еще в 1992 году в работе [8] и объясняется особенностями кристаллического строения. Данные соединения относятся к R₆/mmc пространственной группе симметрии, обладают слоистой структурой, которая состоит из чередующихся слоев Al₂O₃-шпинельного блока и зеркальных плоскостей симметрии, в которых расположены большие катионы (Ba, Sr, La и т. д.) [9].

Созданием пластин из алюминатов различного состава в структуре керамики на основе оксида алюминия и оценкой их влияния на механические свойства занимаются различные исследовательские группы [10–13]. В то же время наблюдается малый объем данных о детальных структурных исследованиях композиционных материалов на основе субмикронных оксида алюминия и диоксида циркония, содержащих малые добавки SrAl₁₂O₁₉ (SrA₆).

Кроме того, в большей части работ, направленных на повышение трещиностойкости оксидной керамики за счет использования гексаалюминатов, механизмы изменения траектории распространяющейся трещины описаны косвенно. Либо представлены данные по отклонению фронта трещины пластинами длиной порядка 3–10 мкм, распределенными в матрице с субмикронным размером зерен [14,15]. Целью данного исследования является выявление закономерностей формирования структуры керамики на основе Al₂O₃ и ZrO₂ с добавкой SrAl₁₂O₁₉ и оценке ее влияния на уровень трещиностойкости композиционного материала.

2. Материалы и методы исследования

При проведении исследований в качестве основных компонентов композиционных материалов применяли субмикронные оксидные порошки α-Al₂O₃ производства Almatis CT3000 SG и 3Y-TZP (ZrO₂ стабилизированный 3 моль.% Y₂O₃) производства Stanford Materials. Для формирования в спеченном материале соединения SrAl₁₂O₁₉ на стадии диспергирования в суспензию вводили порошок SrO, который получали путем термического разложения SrCO₃ (ТУ 6-09-416584). Подготовку образцов производили в соответствии со следующей технологией: диспергирование и смешивание водных суспензий в бисерной мельнице NETZCH MiniFek, гранулирование на распылительном сушиле MobileMinor 0.8, прессование и спекание. Добавку SrO вводили на стадии смешивания из расчета формирования 3 вес.% SrAl₁₂O₁₉ в спеченном керамическом материале. Перед гранулированием в суспензии добавляли временные технологические добавки поливиниловый спирт марки 16/1 и полиэтиленгликоль 400. Предварительное осевое прессование проводили на универсальной испытательной машине Instron 3369 (Великобритания) при давлении 50 МПа. Окончательное холодное изостатическое прессование осуществляли

на установке AIR4-16-60 CPA (США) при давлении 250 МПа. Длина, ширина и высота полученных образцов в виде брусков составляли $5.5 \times 5.5 \times 55$ мм. Спекание образцов проводили в высокотемпературной печи ЛНТ 02/17 производства Nabetherm (Германия) в воздушной атмосфере при температуре 1520°C в течение 5 часов. Скорость нагрева и охлаждения составляла $2 - 5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Методом Архимеда определяли относительную плотность образцов, которая составила $96 - 98\%$ от теоретической.

Дифракционные картины образцов были зарегистрированы на θ - 2θ дифрактометре Thermoscientific ARLX'TRA с применением медной рентгеновской трубки в качестве источника рентгеновского излучения. Анализ образцов проводили в геометрии Брэгга — Брэнтано на отражение без монохроматизации падающего и отраженного излучения. Идентификацию фаз проводили с применением базы данных ICDD PDF 4+ 2016. Керамические микрошлифы были подготовлены по стандартной технологии, включающей шлифование и полирование на алмазных пастах различной дисперсности. Определение трещиностойкости проводили путем индентирования алмазной четырехгранной пирамидки Виккерса при нагрузке 5 кг в полированный материал. Испытания проводили на твердомере ТП № 3534. Далее измеряли диагонали отпечатков и длины трещин, распространяющихся из вершин отпечатков. Расчет критического коэффициента интенсивности напряжений проводили по формуле Ниихары [16]:

$$K_{Ic} = 0.048 \cdot \left(\frac{l}{a}\right)^{-0.5} \cdot \left(\frac{H_v}{E\Phi}\right)^{-0.4} \cdot \frac{H_v \cdot a^{0.5}}{\Phi}, \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$$

где H_v — твердость, ГПа, E — модуль Юнга, ГПа, l — длина сформированной трещины, a — полудиагональ отпечатка, мкм, Φ — константа ($\Phi = 3$). Модуль упругости был выбран на основании данных работы [17].

Термическое травление образцов проводили при температуре на 100°C ниже температуры спекания с выдержкой в течение 1 часа. Детальный анализ микроструктуры материалов и сформированных после индентирования трещин оценивали на автоэмиссионном растровом электронном микроскопе CarlZeiss Merlin с использованием внутрилинзового детектора InLens Duo. Предварительно на установке QuorumQ150TES на образцы напыляли слой меди толщиной 40 нм.

3. Результаты исследования

Выполненные исследования были направлены на изучение структуры керамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 с добавкой $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ и оценке ее влияния на трещиностойкость композиционного материала. Для это был подготовлен ряд экспериментальных серий, химический состав которых и маркировка представлены в Табл. 1.

Детальные микроструктурные исследования представлены на Рис. 1. Установлено, что микроструктура материалов (в зависимости от исходного химического состава) является 1, 2 или 3 фазной и состоит из зерен оксида алюминия (неправильной формы с фасетками

Табл. 1. Исследуемые материалы.

Table 1. The investigated materials.

Химический состав материала, вес.% Materials chemical composition, wt.%	Маркировка серий образцов Sample series
100% Al_2O_3	100A
97% Al_2O_3 -3% $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	97A-3(SrA_6)
80% Al_2O_3 -20% ZrO_2	80A-20Z
77% Al_2O_3 -3% $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ -20% ZrO_2	80(A-3 SrA_6)-20Z
15% Al_2O_3 -85% ZrO_2	15A-85Z
12% Al_2O_3 -3% $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ -85% ZrO_2	15(A-3 SrA_6)-85Z

хрупкого скола на поверхности), зерен диоксида циркония (сглаженной глобулярной формы) и зерен с пластинчатым строением.

Несмотря на то, что для большинства исследуемых материалов наблюдается достаточно равномерное распределение компонентов, анализ структуры серии 80(A-3 SrA_6)-20Z показал наличие единичных областей, обогащенных зернами пластинчатой формы (Рис. 2). Методом микрорентгеноспектрального анализа были построены карты элементов и выявлено равномерное распределение Al по всему объему материала, наличие Zr наблюдается за пределами анализируемой области, состоящей из пластин. В свою очередь высокая концентрация Sr позволяет предположить, что данные пластины представляют собой сложное соединение, состоящее из Al, Sr и O.

Полученные результаты хорошо коррелируют с анализом фазового состава материалов (Рис. 3). Экспериментально определено, что как в алюмооксидной, так и в алюмоциркониевой керамике, в суспензию которых был введен оксид стронция, помимо фаз, соответствующих основным компонентам, присутствуют рефлексы $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Отсутствие иных рефлексов стронцийсодержащих соединений в материалах 97A-3(SrA_6), 80(A-3 SrA_6)-20Z и 15(A-3 SrA_6)-85Z свидетельствует о полноте протекания реакции образования гексаалюмината стронция независимо от процентного соотношения матричной и основной упрочняющей фаз.

Количественный анализ структурных составляющих, проведенный по электронным снимкам поверхности образцов, позволил установить характер изменения размеров зерен основных компонентов и размеров пластинчатой фазы. Размер зерен алюмооксидной составляющей уменьшается в 3–6 раз при увеличении процентного содержания диоксида циркония в композиционном материале. Вместе с тем, в материале 97A-3(SrA_6) количество зерен гексаалюмината стронция больше, чем в трехфазной керамике. Однако их геометрические размеры значительно меньше.

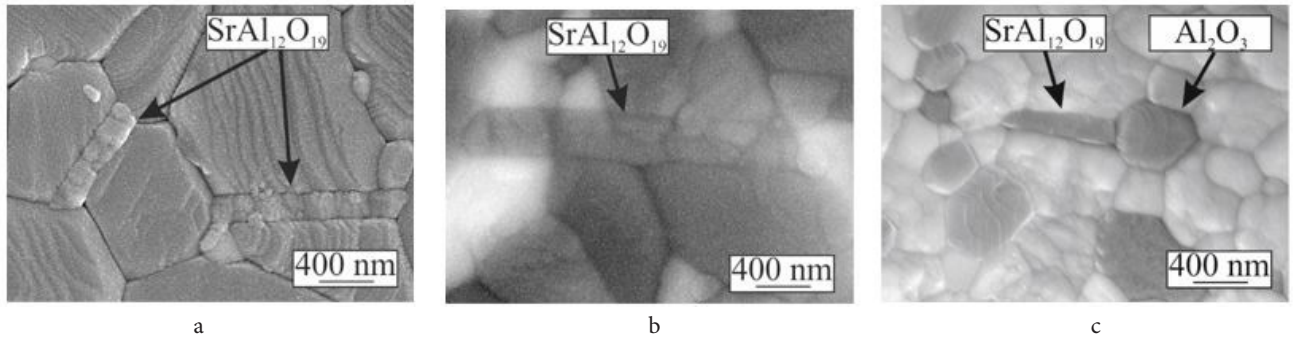


Рис. 1. Микроструктура спеченной керамики 97A-3(SrAl₆) (a), 80(A-3SrAl₆)-20Z (b), 15(A-3SrAl₆)-85Z (c).
Fig. 1. The microstructure of the sintered ceramics 97A-3(SrAl₆) (a), 80(A-3SrAl₆)-20Z (b), 15(A-3SrAl₆)-85Z (c).

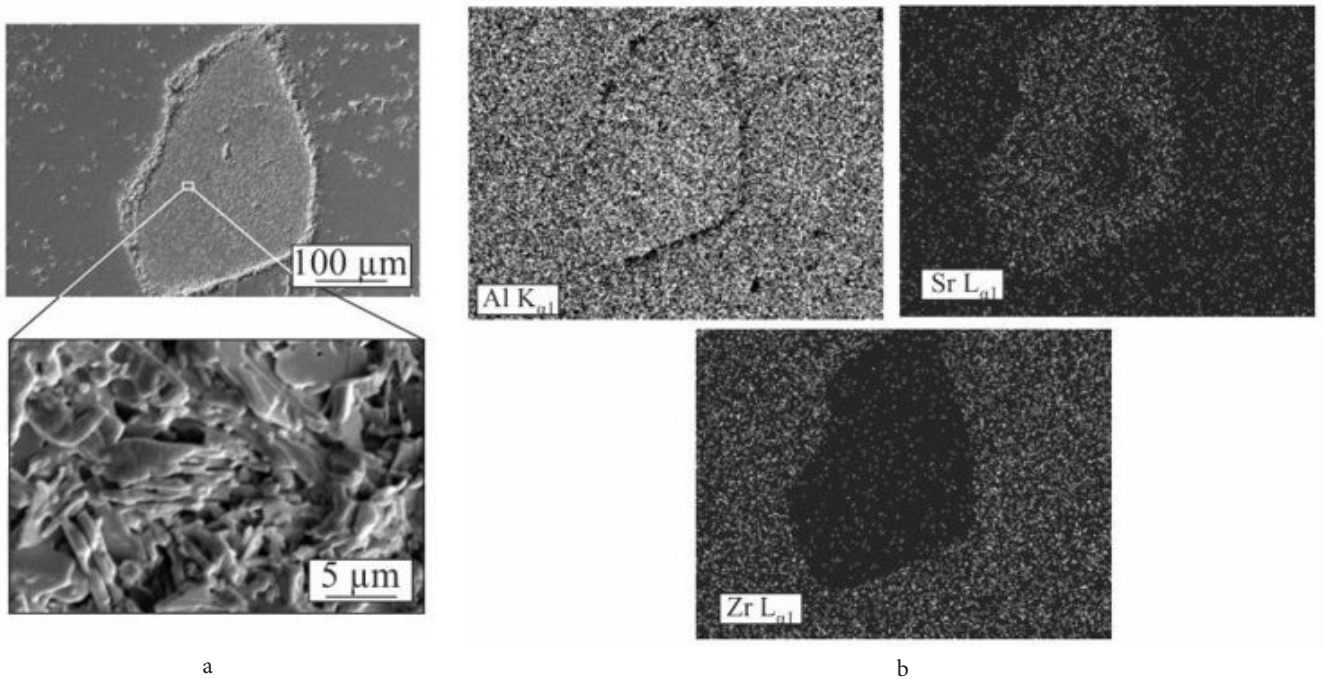


Рис. 2. Микроструктура (a) и микрорентгеноспектральный анализ (b) области с повышенным содержанием пластинок.
Fig. 2. Microstructure (a) and electron microprobe analysis (b) of platelets reach area.

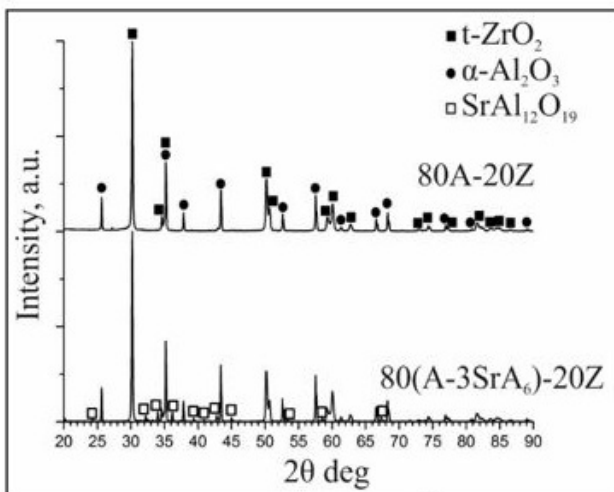


Рис. 3. Дифрактограммы спеченных материалов (80A-20Z и 80(A-3SrAl₆)-20Z).
Fig. 3. The diffraction patterns (80A-20Z and 80(A-3SrAl₆)-20Z).

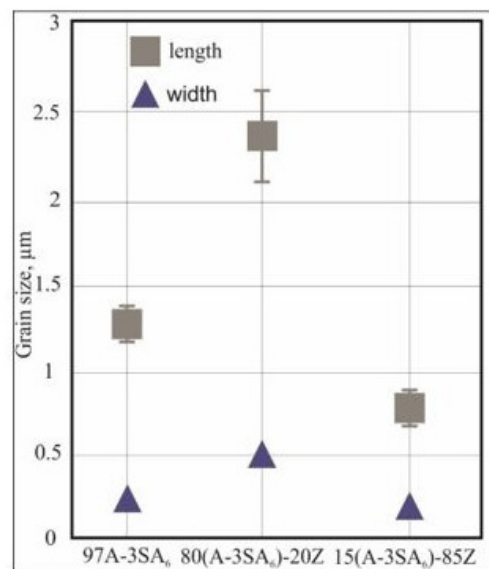


Рис. 4. Размеры зерен SrAl₁₂O₁₉ в различных материалах.
Fig. 4. SrAl₁₂O₁₉ grain size in the different materials.

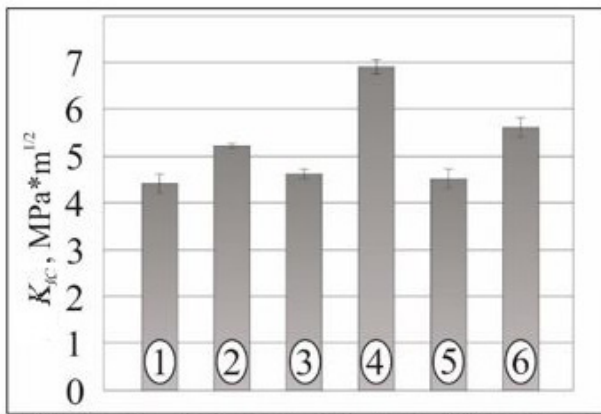


Рис. 5. K_{IC} материалов: (1) 100A, (2) 97A-3(SrAl₆), (3) 80A-20Z, (4) 80(A-3SrAl₆)-20Z, (5) 15A-85Z, (6) 15(A-3SrAl₆)-85Z.

Fig. 5. K_{IC} of materials: (1) 100A, (2) 97A-3(SrAl₆), (3) 80A-20Z, (4) 80(A-3SrAl₆)-20Z, (5) 15A-85Z, (6) 15(A-3SrAl₆)-85Z.

Соотношение продольного размера к поперечному составляет 6 к 1, в то время как в остальных материалах 5 к 1 (Рис. 4). В ходе исследований установлено, что в трехфазной керамике продольный размер пластин незначительно снижается с увеличением в материале содержания диоксида циркония. Поперечный размер остается практически неизменным. Полученные данные свидетельствуют о влиянии диоксида циркония как на формирование, так и на механизм роста пластин гексаалюмината стронция.

С целью изучения влияния пластинчатой структуры гексаалюмината стронция на характер распространения трещины в алюмоциркониевой и алюмооксидной керамике проводили испытания по методу индентирования. Данный метод позволяет провести

сравнительную оценку уровня трещиностойкости керамических материалов и заключается в исследовании сформировавшихся трещин после внедрения индентора в поверхность образца [18,19]. Численные значения критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{IC}) представлены на Рис. 5. Определено, что наличие в спеченном материале пластин SrAl₁₂O₁₉ приводит к значительному росту трещиностойкости. Наибольший эффект наблюдается в материале 80(A-3SrAl₆)-20Z. Это, вероятно, связано с большей длиной пластин в сравнение с другими исследуемыми материалами. В сравнение с материалом 80A-20Z численный уровень критического коэффициента интенсивности напряжений увеличился в 1.5 раза и достиг 6.9 ± 0.3 МПа·м^{1/2}.

На Рис. 6а представлен общий вид трещины, траекторию распространения которой исследовали на больших увеличениях. Зафиксировано интер- и транскристаллитное разрушение зерен алюмооксидной составляющей и пластин SrAl₁₂O₁₉. В материалах, содержащих гексаалюминат стронция, характерно торможение трещины при столкновении с перпендикулярно ориентированными зернами SrAl₁₂O₁₉ (Рис. 6b,c). При этом происходит отклонение траектории распространяющейся трещины. Вместе с тем наблюдается частичное торможение трещины при движении по границе продольно ориентированных зерен SrAl₁₂O₁₉. В обоих случаях препятствием для движения трещины вероятно являются слабые границы раздела между пластинчатыми зернами и зернами оксида алюминия. Несмотря на это нами зафиксировано разрушение некоторых пластин, которое вероятно так же приводит к частичной диссипации энергии продвигающейся трещины и последующему затуханию, как продемонстрировано на Рис. 6d.

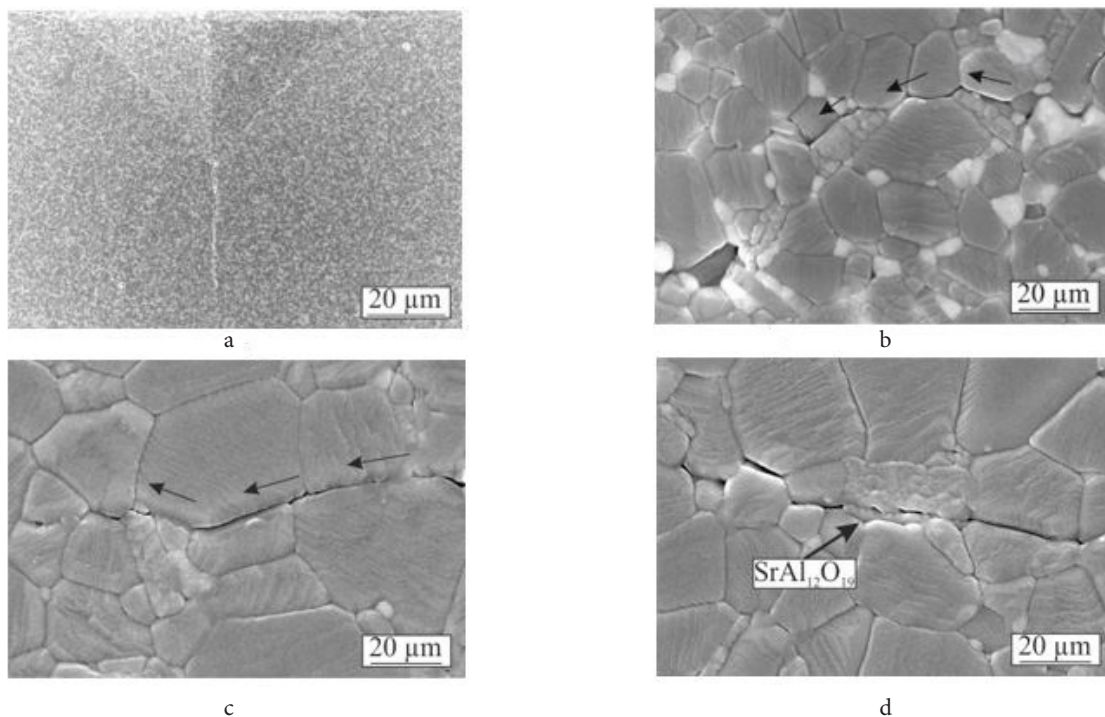


Рис. 6. Траектория распространения трещины: общий вид (а), отклонение трещины (b) и (c), разрушение пластины (d).

Fig. 6. Crack growth propagation: general view (a), crack deflection (b) and (c), platelet destruction (d).

4. Выводы

Проведенные исследования позволили установить следующие закономерности:

1. Пластины $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ формируются вблизи зерен Al_2O_3 , количественное содержание которого определяет геометрические размеры пластин. В соотношение продольного и поперечного размера анизотропных зерен вносит вклад наличие ZrO_2 .

2. Использование $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ позволило повысить уровень трещиностойкости экспериментальных материалов до $6.9 \pm 0.3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

3. Пластиночатое строение зерен $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ привело к реализации механизма отклонения траектории распространяющейся трещины и диссипации энергии вследствие разрушения пластин.

Благодарности/Acknowledgments. Исследования выполнены в ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» НГТУ. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01239./The Investigations were conducted at NSTU Materials Research Center. The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-33-01239.

Литература/References

1. J.B. Wachtman, W.R. Cannon, M.J. Matthewson. Mechanical properties of ceramics. USA, John Wiley & Sons (2009) 479 p.
2. R.W. Rice. Treatise on Materials Science & Technology. 11, 199 (1977). [Crossref](#)
3. R.O. Ritchie. Mater. Sci. Eng. A. 103, 15 (1988). [Crossref](#)
4. Z.D.I. Sktani, M.M. Ratnam, Z.R. Ahmad. J. Austr. Ceram. Soc. 52 (1), 167 (2016)
5. L. Melk, J.J. R. Rovira, F. García-Marro, M.L. Antti, B. Milsom, M.J. Reece, M. Anglada. Ceram. Int. 41 (2), 2453 (2015). [Crossref](#)
6. E.A. Lyapunova, M.V. Grigoriev, A.P. Skachkov, O.B. Naimark, S.N. Kulkov. PNRPU Mechanics Bulletin. 4, 308 (2015) (in Russian) [E.A. Ляпунова, М.В. Григорьев, А.П. Скачков, О.Б. Наймарк, С.Н. Кульков, Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика, 4, 308 (2015).] [Crossref](#)
7. H.J. Kleebe, G. Pezzotti, G. Ziegler. J. Am. Ceram. Soc. 82 (7), 1857 (1999). [Crossref](#)
8. P.L. Chen, I.W. Chen. J. Am. Ceram. Soc. 75 (9), 2610 (1992). [Crossref](#)
9. G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti. Appl. Catal. B. Environmental. 35 (2), 137 (2001). [Crossref](#)
10. F. Kern. J. Eur. Ceram. Soc. 34 (2), 413 (2014). [Crossref](#)
11. S.M. Naga, A.M. Hassan, H.F. El-Maghraby, M. Awaad, H. Elsayed. Int.J. Refract. Met. Hard Mater. 54, 230 (2016). [Crossref](#)
12. A.J. Sánchez-Herencia, R. Moreno, C. Baudin. J. Eur. Ceram. Soc. 20 (14-15), 2575 (2000). [Crossref](#)
13. S. Ori, T. Kojima, T. Hara, N. Uekawa, K. Kakegawa. J. Ceram. Soc. Jpn. 120 (1399), 111 (2012). [Crossref](#)
14. I. Touaiher, M. Saâdaoui, J. Chevalier, L. Preiss, H. Reveron. J. Eur. Ceram. Soc. 38 (4), 1778 (2018). [Crossref](#)
15. T. Oungkulsolmongkol, P. Salee-art, W. Buggakupta. Journal of Metals, Materials and Minerals. 20 (2), 71 (2017).
16. K. Niihara, R. Morena, D.P. H. Hasselman. J. Mater. Sci. Lett. 1 (1), 13 (1982). [Crossref](#)
17. F.F. Lange. J. Mater. Sci. 247, 17 (1982).
18. A.C. Fischer-Cripps. Introduction to contact mechanics. New York, Springer (2000) 216 p.
19. G.A. Gogotsi, V.I. Galenko, S.P. Mudrik, B.I. Ozersky, V.V. Khvorostyany, T.A. Khristevich. Ceram. Int. 36 (1), 345 (2010). [Crossref](#)