

УДК 666.3-16

## Структура и механические свойства керамических материалов системы $Al_2O_3-ZrO_2$ \*

С.В. ВЕСЕЛОВ<sup>1</sup>, Н.С. СТУКАЧЕВА<sup>2</sup>, Р.И. КУЗЬМИН<sup>3</sup>, Н.Ю. ЧЕРКАСОВА<sup>4</sup>,  
М.Ю. ПЕРЕПЕЛКИН<sup>5</sup>, А.Л. МЫЗЬ<sup>6</sup>

<sup>1</sup> 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. E-mail: veselov\_s@inbox.ru

<sup>2</sup> 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент. E-mail: belousova\_ns@mail.ru

<sup>3</sup> 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, аспирант. E-mail: kuzia2-62@yandex.ru

<sup>4</sup> 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, аспирант. E-mail: ninacherkasova60@gmail.com

<sup>5</sup> 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, магистрант. E-mail: swix-@list.ru

<sup>6</sup> 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, младший научный сотрудник. E-mail: myz@solid.nsc.ru

В статье приведены результаты исследования алюмоциркониевой керамики с различным соотношением оксидов  $Al_2O_3$  и 3Y-TZP (тетрагональный поликристаллический  $ZrO_2$ , стабилизированный 3 мол. %  $Y_2O_3$ ), сформированной по технологии изостатического формования с последующим свободным спеканием. На основании данных микроструктурных исследований керамических материалов показано, что повышение содержания 3Y-TZP от 0 до 85 вес. % приводит к снижению размеров зерен оксида алюминия с 2,5 мкм до 0,4 мкм. В то же время установлено, что при увеличении концентрации диоксида циркония в спеченной керамике наблюдается рост объемной доли дефектов в виде сохранившихся после спекания стыков и границ гранул пресс-порошка. Показано, что введение и увеличение содержания диоксида циркония в алюмооксидной матрице приводит к снижению относительной плотности керамики с 98,8 % до 93,7 %. Отмеченные изменения состава и микроструктуры рассматриваемой керамики оказывают влияние на механические свойства материала. Установлено, что зависимость твердости материала от концентрации второй фазы носит линейный характер. При увеличении концентрации диоксида циркония от нуля до 100 % твердость материала уменьшается с  $20,0 \pm 1,5$  ГПа до  $12,9 \pm 0,6$  ГПа. Влияния микроструктурных особенностей на твердость керамики не обнаружено. В то же время отмеченные характеристики строения материала оказывают существенный эффект на прочность. Ввиду противоположного эффекта от уменьшения размера зерна и

\* Статья получена 27 октября 2016 г.

Работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства (договор № 02.G25.31.0144 от 01.12.2015 г.)

повышения пористости материала на прочность керамики при изгибе полученная зависимость прочности материала от состава имеет явно выраженный максимум. Выполненный в работе анализ результатов измерения механических характеристик позволил установить оптимальное соотношение компонентов в керамике. Выявлено, что максимальной прочностью при изгибе ( $950 \pm 50$  МПа) обладает керамика с равным весовым соотношением компонентов. Кроме того, наличие в керамике данного количества диоксида циркония приводит к небольшому снижению твердости материала с 20,0 ГПа до 18,2 ГПа.

**Ключевые слова:** биокерамика, конструкционная керамика, оксид алюминия, частично стабилизированная диоксид-циркониевая керамика, свободное спекание, холодное изостатическое прессование, алюмоциркониевая керамика, прочность на трехточечный изгиб, твердость

DOI: 10.17212/1814-1196-2016-4-207-217

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе оксида алюминия и диоксида циркония, а также их смесей в настоящее время привлекают особое внимание специалистов в области разработки и производства конструкционной и функциональной (био) керамики. Рассматриваемая конструкционная керамика интересна производителям своей доступностью и высоким комплексом механических свойств. Так, алюмооксидная керамика обладает наилучшими показателями твердости и износостойкости среди других конструкционных материалов, а диоксид-циркониевая керамика сочетает в себе высокие показатели прочности и трещиностойкости [1–3].

В последние десятилетия керамические материалы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  нашли широкое применение при изготовлении эндопротезов суставов, что обусловлено специфическим сочетанием механических и физических свойств каждого компонента. Среди всех видов керамик рассматриваемые материалы обладают наилучшими показателями биологической инертности, вследствие чего международные стандарты ISO 13356:2008(E), ISO 6474:1994(E), ISO 6474-2:2012(E) допускают их использование при изготовлении эндопротезов. Кроме того, благодаря наивысшим среди других биоматериалов показателям износостойкости керамические материалы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  используются для изготовления пары трения тяжело нагруженных суставов. Применение керамики в эндопротезировании тазобедренного сустава способствовало значительному повышению срока службы эндопротезов и снизило вероятность возникновения их асептического расшатывания и аллергических реакций организма [4–5].

В литературных источниках достаточно подробно представлены данные о керамических материалах системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  с добавкой одного из компонентов до 30 вес. % [6, 7]. В промышленности распространение получили материалы как состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 + (0...30)$  вес.%  $\text{ZrO}_2$  (CeramTec, Kyocera, Tosoh), так и  $\text{ZrO}_2 + (0...25)$  вес.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Metoxit). При этом чаще всего технологии производства каждой группы материалов различны, что усложняет сравнительный анализ системы.

Публикаций, посвященных исследованиям изменения структуры и свойств рассматриваемой керамики во всем диапазоне составов в рамках одной технологии производства, представлено достаточно мало. В то же время подобные исследования позволят производителям более рационально подхо-

дить к выбору состава материала. В связи с этим в работе был проведен анализ изменения структуры и свойств керамических материалов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (частично стабилизированный 3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) во всем диапазоне составов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе экспериментальных исследований было подготовлено шесть серий образцов со следующим соотношением компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{Y-ZrO}_2$  (или  $3\text{Y-TZP} - \text{ZrO}_2$ , частично стабилизированный 3 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) соответственно: 100...0, 80...20, 50...50, 25...75, 15...85 и 0...100. В качестве исходных порошковых материалов использовали  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (марки CT3000 SG, Almatix, чистота > 99,7 %,  $D_{50} < 0,6$  мкм) и  $3\text{Y-ZrO}_2$  (марки PSZ-5.5YS, Stanford Materials Corporation, чистота  $\text{Zr(Hf)O}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 > 99,0$  %,  $D_{50} < 1,0$  мкм).

На сегодняшний день при производстве высокопрочных изделий из керамики широкое распространение получила технология с применением сухого прессования гранулированного порошка. В связи с этим в работе подготовку образцов производили в соответствии со следующей технологией: диспергирование порошковых суспензий, смешивание суспензий, гранулирование, прессование и спекание.

Диспергирование и смешивание 40 вес. % водных суспензий порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $3\text{Y-ZrO}_2$  проводили в лабораторной бисерной мельнице серии Miniserie (Netzsch) аттриторного типа (система ZETA) с футеровкой и мелющими шарами  $\varnothing 1$  мм, выполненными из диоксид-циркониевой керамики, частично стабилизированной иттрием. В качестве дезагломерирующей добавки использовали дефлокулянт марки DolapixCE 64 (Zschimmer & Schwarz). Подготовку пресс-порошка производили методом распылительной сушки суспензии на лабораторной установке MOBILE MINOR (GEA Niro). В качестве временных органических добавок использовали связку ПВС марки 16/1 и пластификатор ПЭГ400 в количестве 2 вес. %. Подробное описание режимов работы оборудования и составов материалов на этапе диспергирования и распыления представлено в работах [8, 9].

Подготовку прессовок образцов керамики производили методом сухого прессования, состоящего из двух этапов. На начальном этапе с помощью универсального измерительного комплекса Instron 3369 осуществляли прессование в стальных формах образцов в виде балок размером  $6 \times 5 \times 55$  мм под давлением 50 МПа. Окончательное формование производили при давлении 250 МПа на прессе холодного изостатического прессования АІРЗ-12-60С. Спекание образцов проводили в лабораторной печи LHT 02/17 (Nabertherm). При этом термическую обработку алюмооксидной и алюмоциркониевой керамики производили при 1520 °С с выдержкой 5 часов, а диоксид-циркониевой – 1600 °С и выдержкой 3 часа. Режим формования заготовок и последующего свободного спекания был выбран на основании ранее проведенных экспериментальных исследований [10, 11].

Анализ структуры спеченных керамических образцов всех серий производили на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50. Для изучения микродефектов и зеренного строения подготовленные микрошлифы образцов подвергали термическому травлению с последующим магнетронным

напылением электропроводящего слоя. Измерение плотности спеченной керамики производили в соответствии с ГОСТ 2409–95.

Оценку комплекса механических свойств алюмоциркониевой керамики всех серий производили на основании результатов испытания образцов на прочность и твердость. Испытания на прочность производили по схеме трехточечного нагружения (ГОСТ 24409–80) с использованием оборудования, на котором производили предварительное формование балок. Измерение микротвердости осуществляли по методу Виккерса (ГОСТ 2999-75) на полуавтоматическом микротвердомере 402MVD (Wolpert Group) при нагрузке 500 г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительный анализ строения спеченных образцов алюмооксидной и диоксид циркониевой керамики свидетельствует о сохранении в последней существенно большего количества дефектов прессовки (рис. 1). Также было установлено, что с увеличением содержания добавки диоксида циркония в алюмооксидной матрице в образцах наблюдается рост объемной доли и размеров дефектов в виде пор и трещин, что связано с сохранением границ и стыков гранул пресс-порошка на этапе формования и последующего спекания. Указанные наблюдения подтверждаются результатами измерения плотности спеченной керамики всех серий. Установлено, что относительная плотность образцов снижается с 98,9 % до 93,7 % при увеличении концентрации 3Y-TSZ от нуля до 100 вес.%.

Из литературных данных известно, что на завершающей стадии спекания оксидной керамики основным механизмом снижения пористости является зернограничная диффузия вакансий. В то же время при высокой температуре в керамике также наблюдается миграция границ зерен (диффузионный переход ионов из одной кристаллической решетки в другую), которая, с одной стороны, существенно содействует зернограничной диффузии, а с другой стороны, приводит к формированию крупнокристаллической керамики [3].

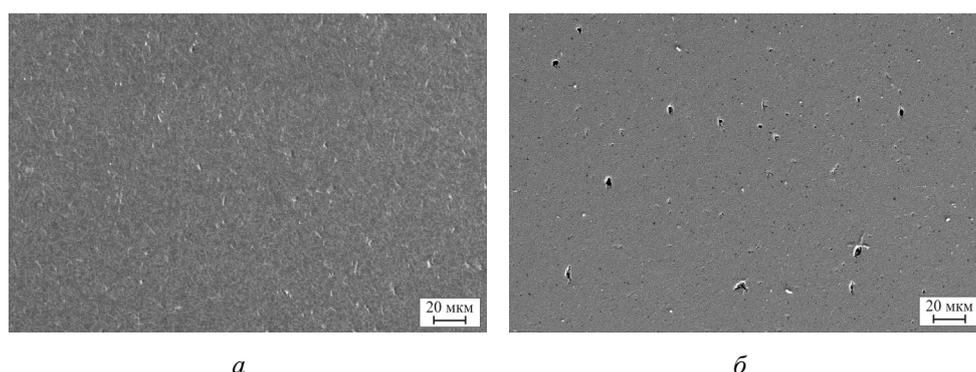


Рис. 1. Микроструктура алюмооксидной (а) и диоксид циркониевой (б) керамики

В работах [12–14], посвященных исследованию диоксид-циркониевой керамики, показано, что наиболее эффективное сдерживание процесса миграции границ обеспечивает эффект сегрегации легирующих химических элементов из объема зерна на границы. Процесс миграции границ в таком случае затруднен,

так как при движении граница тянет за собой сегрегированные катионы стабилизатора, что требует дополнительной энергии и, следовательно, замедляет процесс. Данный процесс наблюдается для двух- и трехвалентных катионов в тетрагональной решетке. Таким образом, сдерживание роста зерен  $\text{ZrO}_2$  керамики обеспечивается легированием иттрием в количестве 1...3 мол. %, обеспечивающим формирование тетрагональной решетки. Отсутствие миграционных процессов положительно сказывается на размере зерна, но предположительно снижает скорость зернограничной диффузии, что является причиной сохранения пористости материала при неизменном режиме спекания. В связи с этим спекание 3Y-TZP керамики даже при повышенной температуре не позволило существенно уменьшить количество дефектов микроструктуры. Дальнейшее повышение температуры спекания и увеличение времени выдержки применять нецелесообразно, так как это приводит к образованию и увеличению объемной доли кубической модификации диоксида циркония [15, 16]. Известно, что добиться снижения объемной доли дефектов в образцах с высоким процентным содержанием диоксида циркония возможно за счет применения технологии горячего изостатического прессования.

Для алюмооксидной керамики эффекта сегрегации примесей, обеспечивающего сдерживание миграции границ зерен, на сегодняшний день не установлено. В результате спекания образцов алюмооксидной керамики полученная структура характеризуется практически отсутствующей пористостью. Такой результат объясняется высокой диффузионной активностью элементов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В процессе твердофазного спекания диффузионные процессы протекают достаточно активно и обеспечивают растворение межзеренных пор и иных дефектов по вакансионному механизму, что положительно сказывается на комплексе свойств материала, для которого характерна высокая скорость миграции границ зерен, которая приводит к укрупнению структуры керамики и, как следствие, низким показателям прочности материала.

Наиболее эффективно подавление данного процесса обеспечивает введение частиц второй фазы. Согласно диаграмме состояния  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , в системе отсутствует взаимная растворимость и формирование новых химических соединений. Таким образом, частицы диоксида циркония являются эффективными ингибиторами роста зерен алюмооксидной матрицы, но в то же время являются причиной повышения пористости алюмоциркониевой керамики.

При проведении детальных микроструктурных исследований всех серий образцов была подтверждена эффективность использования частиц диоксида циркония в качестве ингибитора роста зерен оксида алюминия. На рис. 2 представлена структура полученных материалов. Во всех исследуемых двухкомпонентных материалах наблюдается достаточно гомогенное распределение обеих составляющих, что оказывает положительное влияние на механические свойства керамики. В то же время в сериях с преобладающим количеством одной из составляющих наблюдаются их локальные скопления. Установлено, что скопления частиц оксида алюминия спекаются в крупные зерна, увеличивая тем самым средний размер зерна в керамике, но при скоплении частиц диоксида циркония благодаря сегрегации иттрия на границах зерен данного эффекта не обнаружено. Так, несмотря на наличие скоплений частиц диоксида циркония, в образцах с повышенным его содержанием, размер зерен  $\text{ZrO}_2$  при спекании практически не изменяется и составляет  $\approx 0,4$  мкм.

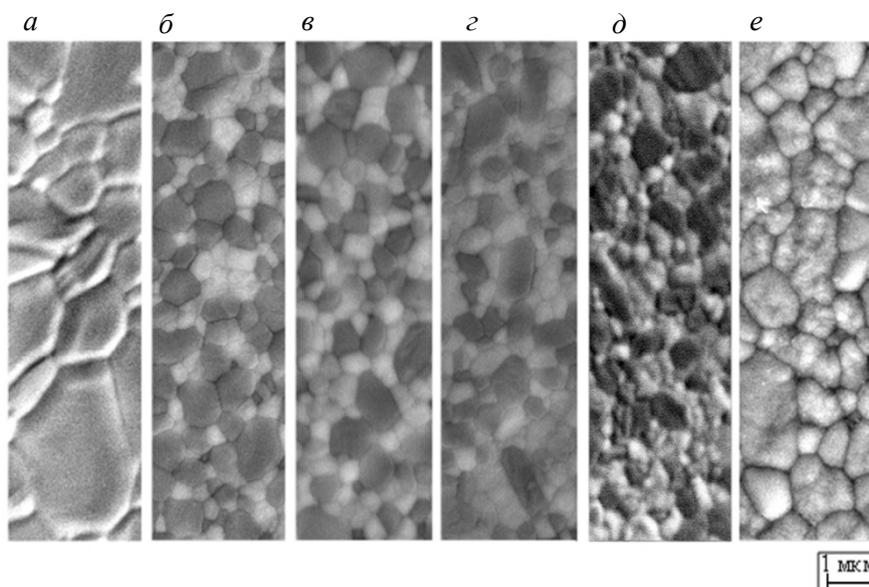


Рис. 2. Микроструктура керамики состава, вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 3Y- TZP соответственно: 100...0 (а), 80...20 (б), 50...50 (в), 25...75 (г), 15...85 (д), 0...100 (е)

Детальный анализ изменений размеров зерен в образцах показал, что введение 20 вес. % диоксида циркония приводит к снижению размеров зерен оксида алюминия более чем в два раза (табл. 1). Дальнейшее увеличение количества диоксида циркония с 20 до 85 вес. % способствует снижению размеров зерен оксида алюминия в меньшей степени. Следует отметить, что увеличение размеров зерен в керамике из диоксида циркония не связано с отсутствием частиц оксида алюминия, а определяется повышенной температурой спекания материала.

Таблица 1

**Изменение размеров зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 3Y- TZP в спеченных образцах различного состава**

Серия образцов	$\text{Al}_2\text{O}_3$	20 вес. % 3Y- TZP	50 вес. % 3Y- TZP	75 вес. % 3Y- TZP	85 вес. % 3Y- TZP	3Y- TZP
Размер зерен $\text{Al}_2\text{O}_3$ , мкм	2,5	0,8	0,6	0,6	0,4	–
Размер зерен 3Y-TZP, мкм	–	0,4	0,4	0,4	0,4	1,5

Таким образом, на основании результатов микроструктурных исследований можно предположить, что зависимость прочности образцов от состава керамики носит нелинейный характер. С увеличением содержания диоксида циркония в алюмооксидной матрице наблюдается протекание двух противоположно влияющих на прочность материала процессов: уменьшение среднего размера зерна и увеличение пористости. Для того чтобы получить представление об изменении комплекса механических свойств керамических материалов с различным составом, в работе были проведены измерения прочности при изгибе и микротвердости.

В табл. 2 представлены результаты измерений прочности и твердости керамических образцов с различным соотношением компонентов.

Таблица 2

**Микротвердость и прочность при изгибе,  $\sigma_{изг}$ , керамических материалов всех серий**

Состав керамики	$Al_2O_3$	20 вес. % 3Y- TZP	50 вес. % 3Y- TZP	75 вес. % 3Y- TZP	85 вес. % 3Y- TZP	3Y- TZP
Микротвердость, ГПа	$20,0 \pm 1,5$	$19,2 \pm 0,2$	$18,2 \pm 0,5$	$16,1 \pm 0,4$	$14,7 \pm 0,4$	$12,9 \pm 0,6$
$\sigma_{изг}$ , МПа	$410 \pm 30$	$700 \pm 20$	$950 \pm 50$	$590 \pm 80$	$850 \pm 30$	$770 \pm 70$

С целью изучения характера разрушения образцов также были проведены фрактографические исследования. Поверхность изломов наиболее характерных серий представлена на рис. 3.

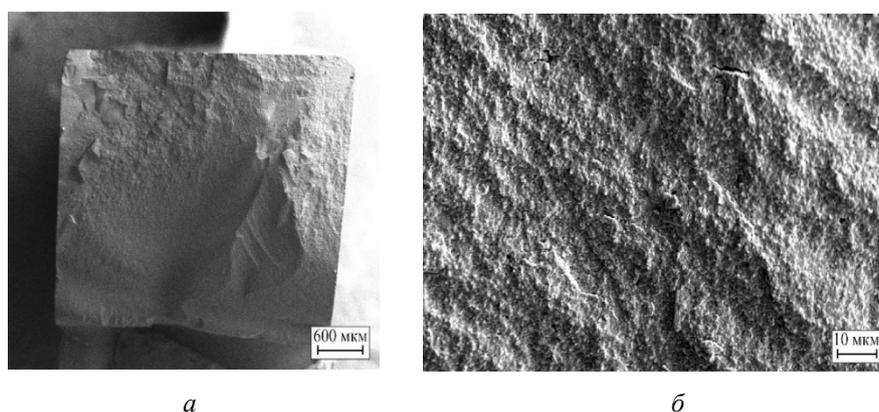


Рис. 3. Общий вид (а) и характерные дефекты (б) на поверхности разрушения алюмоциркониевой керамики состава 50 вес. %  $Al_2O_3$  + 50 вес.% 3Y- TZP

Согласно полученным результатам, наименьшей прочностью при изгибе обладает алюмооксидная керамика. В то же время полученное среднее значение  $\sigma_{изг}$  для данной серии соответствует современному уровню прочности  $Al_2O_3$  керамики, подготовленной по технологии свободного спекания. При введении в алюмооксидную матрицу 20 вес. % 3Y-TZP наблюдается увеличение предела прочности на  $\approx 75$  %. Увеличение содержания диоксида циркония до 50 вес. % позволило получить материал с прочностью  $950 \pm 50$  МПа. При этом поверхность разрушения материала с равным весовым соотношением компонентов имеет сложный рельеф, что обусловлено высокой энергоемкостью процесса (рис. 3, а). При дальнейшем увеличении содержания диоксида циркония прочность нелинейно снижается. В процессе фрактографических исследований было установлено, что концентраторами напряжений и местом зарождения трещин в образцах с высоким содержанием диоксида циркония являются сохранившиеся при спекании стыки гранул пресс-порошка. На рис. 3, б представлен характерный вид структурного дефекта, являющегося причиной разрушения образцов.

Полученные экспериментальные значения твердости и характер их изменения с уменьшением содержания оксида алюминия в составе материала соответствуют литературным данным [5]. Установлено, что зависимость твердости от концентрации второй фазы носит линейный характер. Можно предположить, что изменение размеров зерен в керамике оказывает несущественное влияние на твердость по сравнению с природой химических связей структурных составляющих.

## ВЫВОДЫ

В работе было проанализировано шесть серий керамических образцов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –(3Y-TZP) с различным весовым соотношением компонентов. Установлено, что соотношение компонентов влияет как на структурные характеристики, так и на механические свойства материала. Показано, что с увеличением содержания диоксида циркония 0 до 85 вес. %, в образцах наблюдается уменьшение размеров зерен оксида алюминия от  $\approx 2,4$  мкм до  $\approx 0,4$  мкм при постоянном размере частиц 3Y-ZrO<sub>2</sub> на уровне  $\approx 0,4$  мкм, а также снижение относительной плотности материала с 98,8 % до 93,7 %. Отмеченные изменения микроструктуры керамики не оказывают существенного влияния на твердость материала, которая линейно снижается при повышении содержания диоксида циркония, обладающего низкой твердостью.

Вследствие противоположного влияния отмеченных структурных характеристик на прочность керамики зависимость прочности материала от состава имеет явно выраженный максимум. Установлено, что наиболее оптимальным сочетанием механических характеристик обладает состав 50 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 50 вес. % 3Y-TZP. Среди рассматриваемых серий данный керамический материал обладает максимальной прочностью при изгибе до 1000 МПа и среднем значении твердости  $\approx 18$  ГПа. Нами предполагается, что на этапе спекания в данном материале обеспечивается оптимальное сочетание активности объемной/зернограничной диффузии, обеспечивающей уменьшение остаточной пористости прессовок, и эффекта сдерживания миграции границ зерен.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mechanical properties of 12Ce-ZrO<sub>2</sub>/3Y-ZrO<sub>2</sub> composites / M. Turon-Vinas, J.J. Roa, F.G. Marro, M. Anglada // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 14988–14997.
2. *Thakare V.* Progress in synthesis and applications of zirconia // *International Journal of Engineering Research and Development*. – 2012. – Vol. 5, iss 1. – P. 25–28.
3. *Carter C.B., Norton M.G.* Ceramic materials: science and engineering. – New York: Springer Science+Business Media, 2007. – 716 p.
4. Zirconia-based composites for biomedical applications: role of second phases on composition, microstructure and zirconia transformability / M. Fornabaio, P. Palmero, R. Traverso, C. Esnouf, H. Reveron, J. Chevalier, L. Montanaro // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 35, iss 14. – P. 4039–4049.
5. Degradation of alumina and zirconia toughened alumina (ZTA) hip prostheses tested under microseparation conditions in a shock device / J. Uribe, J. Geringer, L. Gremillard, B. Reynard // *Tribology International*. – 2013. – Vol. 63. – P. 151–157.
6. *Begand S., Oberbach T., Glien W.* ATZ – a new material with a high potential in joint replacement // *Key Engineering Materials*. – 2005. – Vol. 284. – P. 983–986.
7. Surface coating of oxide powders: a new synthesis method to process biomedical grade nano-composites / P. Palmero, L. Montanaro, H. Reveron, J. Chevalier // *Materials*. – 2014. – Vol. 7. – P. 5012–5037.

8. Горяйнова О.А., Мельникова Е.В., Кузьмин К.А. Эффективность диспергирования порошка  $Al_2O_3$  в бисерной мельнице // Современные техника и технологии: сборник докладов XX Международной юбилейной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2014. – Т. 2. – С. 21–22.

9. Горяйнова О.А., Мельникова Е.В., Черкасова Н.Ю. Влияние количества дефлокулянта на гранулометрический состав суспензии  $Al_2O_3$  при диспергировании на бисерной мельнице // Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений: сборник трудов Всероссийской школы-семинара с международным участием. – Томск, 2014. – С. 206–208.

10. Evaluating the effectiveness axial and isostatic pressing methods of ceramic granular powder / N. Belousova, S. Veselov, D. Anufrienko, O. Goryainova // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 698. – P. 472–477.

11. Влияние времени выдержки при спекании на структуру и свойства плотной керамики / С.В. Веселов, Н.Ю. Черкасова, М.Ю. Перепелкин, А.О. Лазарев // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. – Томск, 2015. – С. 183–185.

12. Chen I-W. Mobility control of ceramic grain boundaries and interfaces // Materials Science and Engineering. – 1993. – Vol. 166. – P. 51–58.

13. Cahn J.W. The impurity-drag effect in grain boundary motion // Acta Metallurgica. – 1962. – Vol. 10. – P. 789–798.

14. Hwang S-L., Chen I-W. Grain size control of tetragonal zirconia polycrystals using the space charge concept // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – Vol. 73, iss. 11. – P. 3269–3277.

15. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis / J. Chevalier, S. Deville, E. Munch, R. Jullian, F. Lair // Biomaterials. – 2004. – Vol. 25. – P. 5539–5545.

16. Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal / K. Matsui, H. Horikoshi, N. Ohmichi, M. Ohgai // Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – Vol. 86, iss. 8. – P. 1401–1408.

*Веселов Сергей Викторович*, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения в машиностроении механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – высокопрочная керамика конструкционного назначения. Имеет более 50 публикаций. E-mail: veselov\_s@inbox.ru

*Стукачева Наталья Сергеевна*, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения в машиностроении механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – высокопрочная керамика конструкционного назначения. Имеет более 50 публикаций. E-mail: belousova\_ns@mail.ru

*Кузьмин Руслан Изатович*, аспирант кафедры материаловедения в машиностроении механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – высокопрочная керамика конструкционного назначения. Имеет более 10 публикаций. E-mail: kuzia262@yandex.ru

*Черкасова Нина Юрьевна*, аспирант кафедры материаловедения в машиностроении механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – высокопрочная керамика конструкционного назначения. Имеет более 20 публикаций. E-mail: ninacherkassova60@gmail.com

*Перепелкин Максим Юрьевич*, магистрант кафедры материаловедения в машиностроении механико-технологического факультета Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – высокопрочная керамика конструкционного назначения. Имеет 7 публикаций E-mail: swix@list.ru

*Мызь Артем Леонидович*, младший научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН. Основное направление научных исследований – механо-

химический синтез нанопорошков оксидов и нитридов металлов, тонкое и сверхтонкое чистое измельчение неорганических порошков, формование и спекание наноструктурных керамических материалов и композитов. Имеет 5 публикаций. E-mail: myz@solid.nsc.ru

### *The structure and mechanical properties of $Al_2O_3 - ZrO_2$ ceramic materials*\*

S.V. VESELOV<sup>1</sup>, N.S. STUKACHEVA<sup>2</sup>, R.I. KUZMIN<sup>3</sup>, N.Yu. CHERKASOVA<sup>4</sup>,  
M.Yu. PEREPELKIN<sup>5</sup>, A.L. MYZ<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, PhD (Eng.), associate professor. E-mail: veselov\_s@inbox.ru

<sup>2</sup>Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, PhD (Eng.), associate professor. E-mail: belousova\_ns@mail.ru

<sup>3</sup>Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, a postgraduate student. E-mail: kuzia2-62@yandex.ru

<sup>4</sup>Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, a postgraduate student. E-mail: ninacherkasova60@gmail.com

<sup>5</sup>Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, a graduate student. E-mail: swix-@list.ru

<sup>6</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Science, 18 Kuteladze St., Novosibirsk, 630128, Russian Federation. E-mail: myz@solid.nsc.ru

Investigations of ceramics with a different ratio of  $Al_2O_3 - 3Y-TZP$  (tetragonal polycrystalline zirconium doped with 3 mol%  $Y_2O_3$ ) oxides formed by the isostatic molding technology followed by free sintering are shown in the paper. Microstructural investigations of ceramic materials show that increasing the 3Y-TZP content from 0 to 85 wt. % leads to an alumina grain size decrease from 2.5  $\mu m$  to 0.4  $\mu m$ . At the same time it is found that the higher the concentration of zirconium in the sintered ceramic the higher the volume fraction of defects remaining after sintering. It is shown that an addition and increase in the zirconium content in the alumina ceramic result in a decrease in relative density from 98,8 % to 93,7 %. The above changes in the content and microstructure of the studied ceramic influence the material's mechanical properties. It is stated that the relationship between material hardness and the second phase concentration is linear. If the concentration of zirconium dioxide increases from 0 % to 100 %, the hardness of the produced ceramic decreases from  $20,0 \pm 1,5$  GPa to  $12,9 \pm 0,6$  GPa. Any influence of microstructural features on ceramic hardness is not detected. At the same time the structural features mentioned above have a significant impact on a material's bending strength. Since the effects of grain size decreasing and porosity increasing have an opposite influence on a material's strength, the resulting relationship between a material's strength and its content is maximal. Analysis of results of mechanical properties measurement allows establishing an optimum ratio of ceramic components. It is revealed that a ceramic with an equal weight ratio of the components possesses maximum bending strength ( $950 \pm 50$  MPa) and moderate hardness of about 18,2 GPa.

**Keywords:** bioceramics, structural ceramics, alumina, partially stabilized zirconia, unpressurized sintering, cold isostatic pressing, ZTA ceramics, three-point bending strength, hardness

DOI: 10.17212/1814-1196-2016-4-207-217

---

\* Received 27 October 2016.

## REFERENCES

1. Turon-Vinas M., Roa J.J., Marro F.G., Anglada M. Mechanical properties of  $12\text{Ce-ZrO}_2/3\text{Y-ZrO}_2$  composites. *Ceramics International*, 2015, vol. 41, pp. 14988–14997.
2. Thakare V. Progress in synthesis and applications of zirconia. *International Journal of Engineering Research and Development*, 2012, vol. 5, iss. 1, pp. 25–28.
3. Carter C.B., Norton M.G. *Ceramic materials: science and engineering*. New York, Springer Science+Business Media, 2007. 716 p.
4. Fornabaio M., Palmero P., Traverso R., Esnouf C., Reveron H., Chevalier J., Montanaro L. Zirconia-based composites for biomedical applications: role of second phases on composition, microstructure and zirconia transformability. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, vol. 35, iss. 14, pp. 4039–4049.
5. Uribe J., Geringer J., Gremillard L., Reynard B. Degradation of alumina and zirconia toughened alumina (ZTA) hip prostheses tested under microseparation conditions in a shock device. *Tribology International*, 2013, vol. 63, pp. 151–157.
6. Begand S., Oberbach T., Glien W. ATZ – a new material with a high potential in joint replacement. *Key Engineering Materials*, 2005, vol. 284, pp. 983–986.
7. Palmero P., Montanaro L., Reveron H., Chevalier J. Surface coating of oxide powders: a new synthesis method to process biomedical grade nano-composites. *Materials*, 2014, vol. 7, pp. 5012–5037.
8. Goryainova O.A., Mel'nikova E.V., Kuz'min K.A. [The dispersion efficiency of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -powder in bead mill]. *Sovremennye tekhnika i tekhnologii: sbornik dokladov XX Mezhdunarodnoi yubileinoi nauchno-prakticheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchennykh* [XX International conference for students and young scientists "Modern Technique and Technologies" MTT-2014]. Tomsk, 2014, vol. 2, pp. 21–22. (In Russian)
9. Goryainova O.A., Mel'nikova E.V., Cherkasova N.Yu. [The influence of on the amount of deflocculant size distribution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspezii when dispersed in the bead mill]. *Sovremennoe materialovedenie: materialy i tekhnologii novykh pokolenii: sbornik trudov Vserossiiskoi shkoly-seminara s mezhdunarodnym uchastiem* [Modern materials science: materials and technologies of new generations: proceedings of All-Russian school-seminar with international participation]. Tomsk, 2014, pp. 206–208. (In Russian)
10. Belousova N., Veselov S., Anufrienko D., Goryainova O. Evaluating the effectiveness axial and isostatic pressing methods of ceramic granular powder. *Applied Mechanics and Materials*, 2015, vol. 698, pp. 472–477.
11. Veselov S.V., Cherkasova N.Yu., Perepelkin M.Yu., Lazarev A.O. [The influence of the holding time during sintering on the structure and properties of dense ceramics]. *Materialy i tekhnologii novykh pokolenii v sovremennom materialovedenii: sbornik trudov Mezhdunarodnoi konferentsii s elementami nauchnoi shkoly dlya molodezhi* [Materials and technologies of new generations in modern materials science: proceedings of the International Conference with the elements of scientific school]. Tomsk, 2015, pp. 183–185.
12. Chen I-W. Mobility control of ceramic grain boundaries and interfaces. *Materials Science and Engineering*, 1993, vol. 166, pp. 51–58.
13. Cahn J.W. The impurity-drag effect in grain boundary motion. *Acta metallurgica*, 1962, vol. 10, pp. 789–798.
14. Hwang S-L., Chen I-W. Grain size control of tetragonal zirconia polycrystals using the space charge concept. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, vol. 73, iss. 11, pp. 3269–3277.
15. Chevalier J., Deville S., Munch E., Jullian R., Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*, 2004, vol. 25, pp. 5539–5545.
16. Matsui K., Horikoshi H., Ohmichi N., Ohgai M. Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, vol. 86, iss. 8, pp. 1401–1408.