

УДК 666.762.52+5.39.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ВВЕДЕНИИ ИМПРЕГНИРОВАННОГО ОКСИДНЫМ НАНОПОРОШКОМ НИТЕВИДНОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ

<sup>1</sup>Камышная К.С., <sup>2</sup>Промыхов В.В., <sup>1</sup>Вакалова Т.А., <sup>1</sup>Хабас Т.А.

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, e-mail: [habas@yandex.ru](mailto:habas@yandex.ru), [ksene4ka.01@mail.ru](mailto:ksene4ka.01@mail.ru);

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, e-mail: [vvpromakhov@mail.ru](mailto:vvpromakhov@mail.ru)

В работе рассмотрен вопрос о спекании оксидных порошковых композиций при формировании тонкопористого керамического материала. Исходная смесь состояла из порошков оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония микронных размеров. Канальная пористость создавалась введением выгорающих текстильных волокон, импрегнированных суспензией нанопорошков одноименных оксидов. Методом электронной микроскопии изучена морфология нанопорошков и спеченных образцов керамики, дифференциальным термическим анализом проанализировано поведение порообразователя при нагревании. При проведении исследований обнаружено влияние вида порообразующей добавки на прочность и пористость спеченной керамики. Полученные результаты свидетельствуют о том, что операция предварительного импрегнирования волокна позволяет повысить прочность пористого керамического материала. Спеченная алюмоциркониевая керамика представляет собой пористый упрочненный материал с ячеистой плотно спеченной структурой.

**Ключевые слова:** керамика, порообразующие добавки, наноразмерные добавки, структура спеченной керамики

## INVESTIGATION OF THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF ALUMINA-ZIRCONIA CERAMICS WITH THE INTRODUCTION OF THE IMPREGNATED OXIDE NANOPOWDER FILAMENTOUS PORE-FORMING ADDITIVE

<sup>1</sup>Kamysnaya K.S., <sup>2</sup>Promakhov V.V., <sup>1</sup>Vakalova T.V., <sup>1</sup>Khabas T.A.

<sup>1</sup>National Research Tomsk polytechnic university, Tomsk,  
e-mail: [habas@yandex.ru](mailto:habas@yandex.ru), [ksene4ka.01@mail.ru](mailto:ksene4ka.01@mail.ru);

<sup>2</sup>National Research Tomsk state university, Tomsk, e-mail: [vvpromakhov@mail.ru](mailto:vvpromakhov@mail.ru)

The issue of oxide powdery compositions sintering at formation of fine pored ceramic material has been discussed in the article. The initial mixture consisted of alumina and partially stabilized zirconia powders of micron size. Channel porosity has been produced introduction of burning impregnated of nanopowders of similar oxides suspension textile fiber. Morphology of nanopowders and ceramics sintered samples has been studied by scan electron microscopy. The pore forming behavior at heating has been analyzed by differential thermal analysis. The research showed influence of pore forming additive type on strength and porosity of sintered ceramics. Findings testifies that operation of preliminary impregnation of fibers allows advancing of porous ceramic material strength. Sintered alumina-zirconia ceramics represents porous strengthened material with celled compact sintered structure.

**Keywords:** ceramics, pore-forming additives, nanoscale additives, structure of sintered ceramics

Проблема потери трудоспособности населения из-за причин, связанных с заболеванием опорно-двигательного аппарата, очень актуальна [11]. Для решения данной проблемы разрабатывается огромное количество материалов. С точки зрения биосовместимости и прочности наиболее перспективны и востребованы для использования в качестве имплантатов керамические материалы.

Разработки керамики для медицины на основе композитного материала системы  $Al_2O_3-ZrO_2$  ведутся очень активно [1, 10]. Такая керамика является перспективным материалом, так как наряду с биоинертностью обладает хорошим комплексом физических и химических свойств. Особое

внимание при разработке материалов для медицинского применения уделяется получению материалов различной пористости [8, 9]. До сих пор ученые не пришли к консенсусу относительно наилучшего размера пор имплантата, необходимого для врастания ткани. Но установлено, что размер пор варьируется от 5 до 500 мкм [3, 7]. Вводя в данную керамическую массу различные добавки, можно регулировать температуру спекания, пористость и прочность получаемой керамики.

**Целью проводимого исследования** было изучение комплексного воздействия добавок в виде нанодисперсного оксида и волокнистых порообразующих добавок

на свойства алюмоциркониевой оксидной керамики.

### Материалы и методы эксперимента

В качестве исходных материалов для исследования использовались микронные порошки оксида алюминия (производство фирмы Nabalox, Германия, средний размер частиц 1,2 мкм, удельная поверхность 0,843 м<sup>2</sup>/г) и оксида циркония (производство Чепецкого механического завода, Россия, средний размер частиц 0,23 мкм, удельная поверхность 4,348 м<sup>2</sup>/г). Удельная поверхность порошков определялась на анализаторе удельной площади поверхности и размеров пор Quantachrome Nova-2200-е. Микронные порошки смешивались в массовом соотношении 70:30 (оксид алюминия и циркония соответственно) [2] в шаровой мельнице с циркониевым барабаном и такими же шарами.

Для повышения прочности образцов в полученную шихту добавлялись нанопорошки оксида алюминия (производство фирмы Stanford, США, средний размер частиц 70 нм, удельная поверхность 21,54 м<sup>2</sup>/г) и оксида циркония (производство Северского химического комбината, Россия, средний размер частиц 80 нм, удельная поверхность 11,980 м<sup>2</sup>/г). Выбор нанопорошков одноименных оксидов обеспечивал отсутствие в спеченном материале примесей. Морфология и состав нанопорошков исследовались при помощи растрового электронного микроскопа JEOLJSM-7500FA. Для равномерного распределения оксидов и наноразмерных добавок смесь гомогенизировалась в мини-мельнице (Pulverisette 23). Для оценки равномерности распределения применялся метод компьютерной обработки сканированного изображения прессовок шихты [4], при этом добавка или компонент, вводимый в меньшем количестве, окрашивались в цвет, отличный от цвета микронного порошка органическими выгорающими красителями. Количество введенного нанопорошка в смесь состава 70/30 варьировалось от 0 до 1,5 масс. % с шагом 0,25 масс. %.

Для получения пористых образцов использовались натуральные волокна (хлопок, шерсть). Перспективность использования текстильных волокон показана в [5]. Поведение волокон при нагревании изучалось методом синхронного термического анализа на приборе STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH. Толщина шерстяной нити составляла 1,8 мм, толщина хлопковой нити 0,8 мм. Так как толщина хлопко-

вой нити меньше, то использовалась нить, сложенная втрое. Предварительно нити нарезались на короткие волокна. Длина отдельного волокна шерстяной нити составляла около 5 мм, хлопковой – 15 мм. Для создания пористой структуры керамики применялись текстильные волокна в исходном состоянии и пропитанные суспензией нанопорошка оксида. При определении впитывающей способности нитей, выявлено, что 1 г шерстяной нити впитывает 1,029 г нанопорошка, а 1 г хлопковой нити впитывает 0,779 г нанопорошка. Наличие окраски нити позволило определить равномерность распределения нанопорошка на поверхности и в объеме нити

В ходе исследования выяснено, что суспензия нанопорошка устойчиво поглощается объемом нити.

Из приготовленной шихты формовались образцы в виде цилиндров методом одноосного прессования при удельном давлении 600 МПа для определения кажущейся плотности, пористости и водопоглощения методом гидростатического взвешивания с вакуумированием. Для определения предела прочности при трехточечном изгибе были приготовлены образцы в форме брусков, размером 50×5×5 методом одноосного двухступенчатого прессования при удельном давлении 90 МПа. При определении предела прочности при сжатии образцы обрезались до размеров куба 5×5×5 мм. Для формования образцов с использованием в качестве порообразователя натуральных волокон (хлопок, шерсть) использовался метод импрегнирования. Для проведения процесса импрегнирования нанопорошок смешивался с водой. Нити помещались в суспензию, и контейнер вакуумировался. Полученные образцы обжигались при температуре 1550 и 1580 °С в среде воздуха со скоростью подъема температуры ~2 °С в минуту с выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов.

### Результаты исследования и их обсуждение

*Влияние содержания добавок нанопорошка оксида алюминия и диоксида циркония на свойства алюмооксидной керамики*

На рис. 1 представлены графики зависимости линейной усадки и общей пористости от количества и вида добавки, а также от температуры спекания.

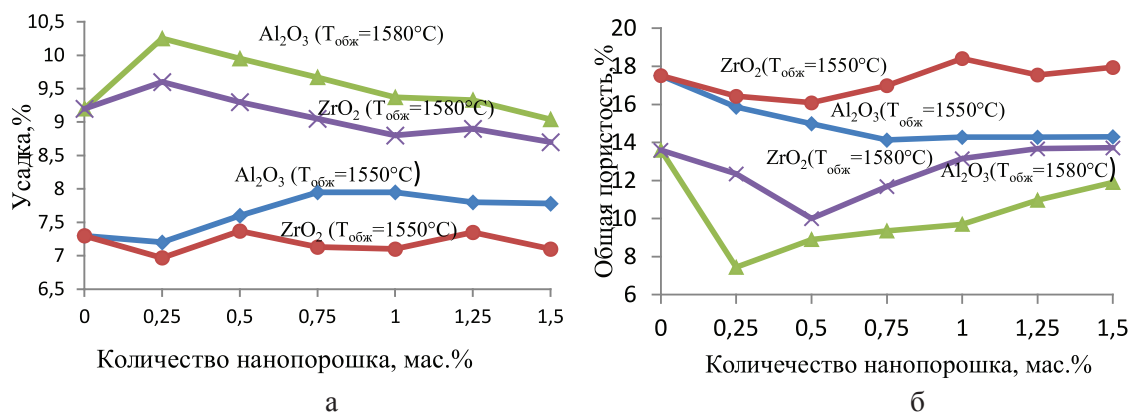


Рис. 1. Зависимость усадки (а) и общей пористости (б) от количества нанопорошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ZrO<sub>2</sub> при температуре обжига 1550 и 1580 °С

В диапазоне содержаний добавок нано- $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 1 масс. % и нано- $\text{ZrO}_2$  до 0,5 масс. % при температуре обжига  $1550^\circ\text{C}$  нанопорошки выполняют функцию спекающей добавки при введении, это сопровождается увеличением усадки образцов и соответственно уменьшением общей пористости (рис. 1). При температуре  $1580^\circ\text{C}$  спекающее действие ограничивается содержанием нанопорошков не более 0,25 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 0,5 масс. %  $\text{ZrO}_2$ . С увеличением за пределы данных содержаний добавок наблюдается тенденция к увеличению пористости и снижению усадки. Необходимо отметить, что усадка образцов с добавкой нанопорошка оксида циркония ниже, чем с добавкой оксида алюминия, данный факт объясняется разницей в плотности порошков: при равном массовом количестве нанопорошка оксида циркония значительно меньше по объему, чем оксида алюминия. Кроме того,

влияет исходное состояние порошков, что подтверждается снимками исходных нанопорошков оксида алюминия и оксида циркония (рис. 2).

Порошок оксида циркония (рис. 2, а) представляет собой сферические полые частицы, что способствует увеличению микропористости образцов. Порошок оксида алюминия (рис. 2, б) представляет собой сферические частицы и имеет «рыхлую» структуру, что, с одной стороны, усложняет прессование, а с другой – обеспечивает более плотную упаковку частиц в сырце (плотность прессовки увеличивается на 10 % по сравнению с образцом, содержащим в качестве добавки нанопорошок оксида циркония). В целом при повышении температуры обжига на  $30$  градусов наблюдается увеличение линейной усадки на 2,0–2,5 %, общей пористости – на 4,0 %.

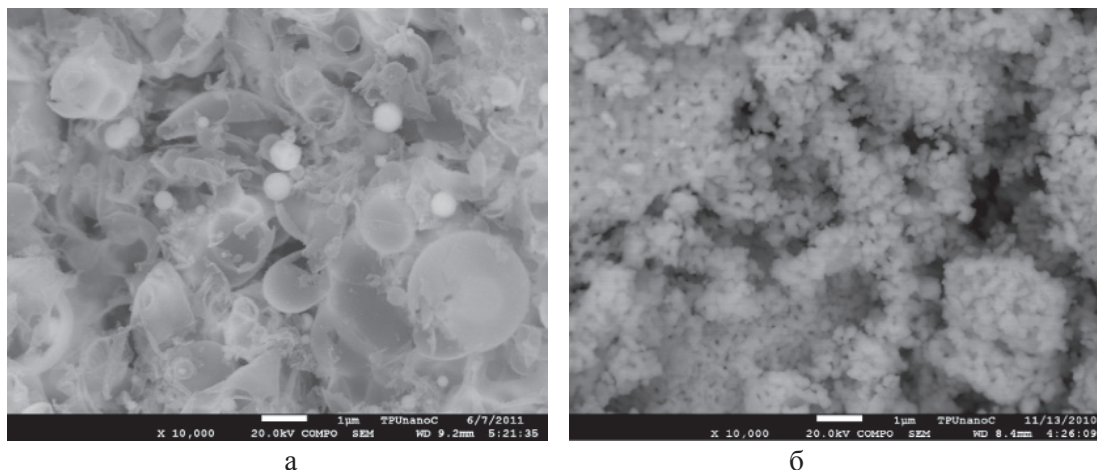


Рис. 2. Микрофотография наноразмерного  $\text{ZrO}_2$  (а) и наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б)

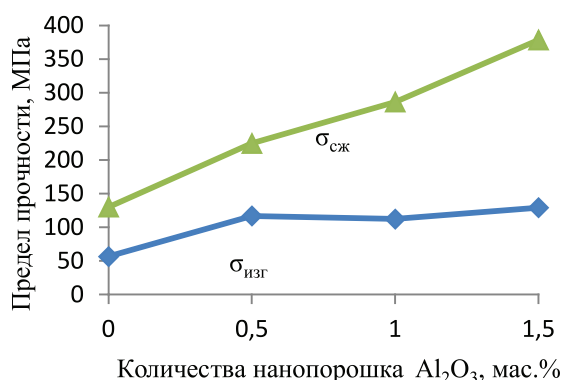


Рис. 3. Зависимость прочности при сжатии и изгибе керамики состава 70% –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 30% –  $\text{ZrO}_2$  от количества нанопорошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $T_{обж} = 1580^\circ\text{C}$

Сравнение микроснимков (SEM) показывает, что в образцах, не содержащих добавок, видны отдельные агломераты зерен и поры между зернами. Добавка нанопорошка активизирует спекание и уменьшает пористость материала, что подтверждается также данными определения механической прочности (рис. 3).

Как видно, введение добавки нанопорошка оксида алюминия в количестве 1,5 масс. % способствует увеличению прочности алюмоциркониевой керамики: ( $\sigma_{сж}$ ) практически в 3 раза, а при испытании на изгиб ( $\sigma_{изг}$ ) – в 2,3 раза.

#### Упрочнение керамики с помощью импрегнированных текстильных волокон

На основании ранее проведенных исследований [7] выявлено, что добавка

порообразующего агента в виде волокна выполняет функцию не только порообразователя, но также в сочетании с нанопорошком в определенных количествах может несколько упрочнить керамический образец. В данной работе для придания прочности керамике волокна импрегнировались нанопорошком оксида алюминия. Количество нанопорошка, вносимого путем им-

прегнирования шерстяной нити, составило 13 масс.%, а хлопковой нити – 8%. Такие образцы показали более высокие значения прочности, как на сжатие, так и на изгиб (таблица).

Для исследования поведения текстильного волокна при нагревании был проведен дифференциально-термический анализ в воздушной среде.

Зависимость изменения прочности керамики от вида порообразователя

Образец	70/30 без добавок	70/30 + хлопковая нить	70/30 + шерстяная нить
Предел прочности, МПа			
При сжатии	130,1	264,7	305,0
При изгибе	56,5	88,1	136,2

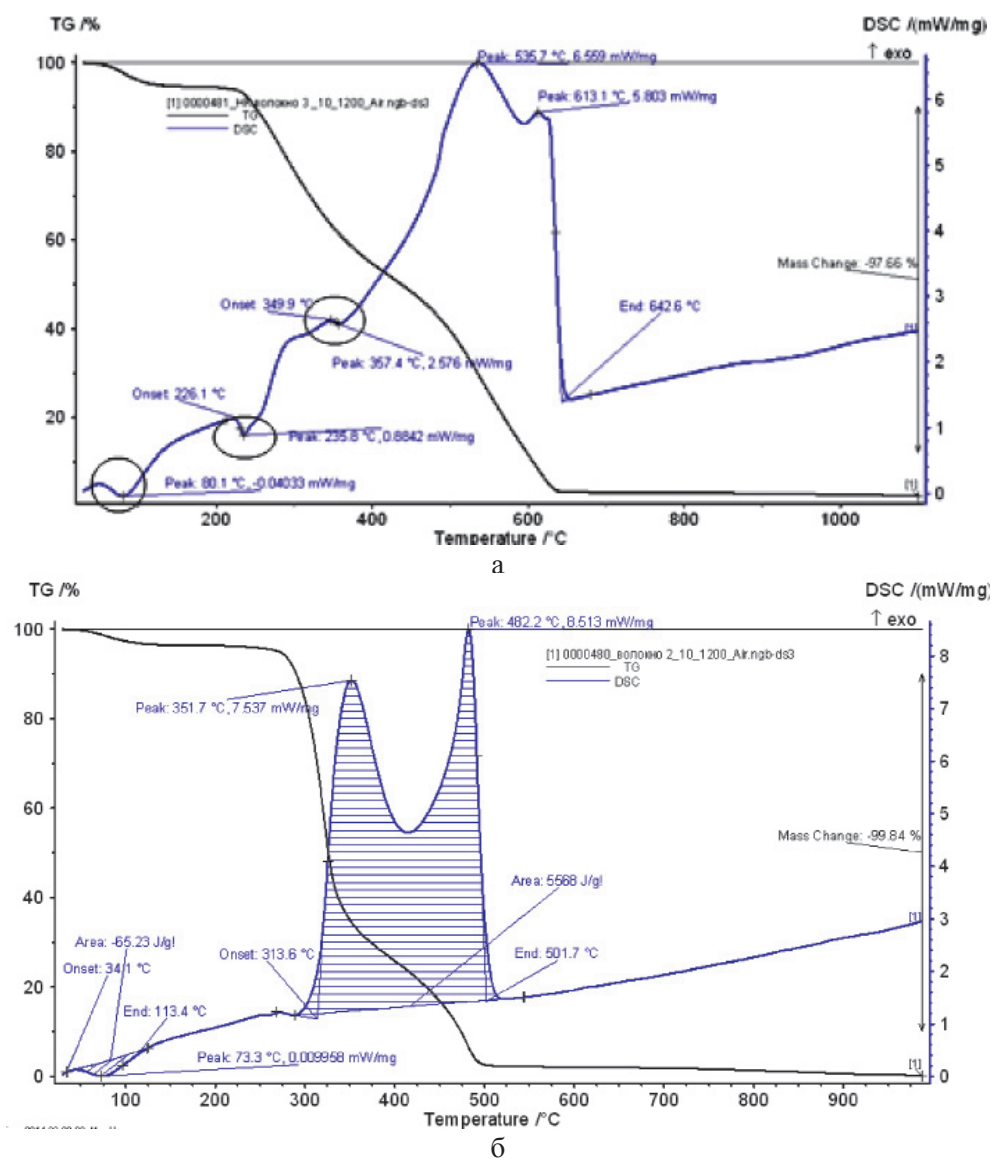


Рис. 4. Дифференциально-сканирующая калориметрия и термогравиметрия: а – шерстяной нити; б – хлопковой нити

При температурном воздействии на термограмме шерстяной нити (рис. 4, а) наблюдаются 3 небольших эндоэффекта при температуре 80,1; 235 и 350 °С с небольшим изменением массы связанные с удалением влаги и термической деструкцией. Горение сопровождается появлением на термограмме пиков при 535,7 и 613,1 °С, при этом второй пик не так явно выражен, как при горении хлопкового волокна (рис. 4, б). Полностью процесс разложения и окисления завершается при температуре 642,6 °С. Последний процесс является экзотермическим и основан на окислении основного составляющего вещества данного волокна – кератина [5]. Кератин – белковая молекула, вследствие чего появление второго экзотермического пика также связано со сложным и ступенчатым окислением органического вещества.

На термограмме хлопковой нити (рис. 4, б) наблюдается небольшой эндоэффект в интервале 34–113 °С, связанный с испарением влаги из нити, при этом происходит незначительное изменение массы нити, регистрируемое на кривой ТГ. Гореть данная нить начинает при температуре 313,6 °С и при 501,7 °С сгорает на 100 % (экзотермические эффекты). Образование двух пиков (с максимальными температурами 352 и 482 °С) связано с протеканием реакции окисления органических веществ, в данном случае окисляется природный полимер – целлюлоза, а также различные сопутствующие вещества (краситель). Это исследование показывает, что к температуре 600 °С деструкция и окисление волокна того и другого вида заканчивается, и в порах-каналах по форме нити должен формироваться спёк адсорбированного ею нанопорошка.

При хрупком изломе обожженных образцов, полученных спеканием керамики с импрегнированными шерстяными волокнами (1600 °С), выявлено, что нанопорошок располагается по направлению прохождения нити. Разрез образца неровный, повторяет профиль выгорающей нити. Порошок пропитывает нить строго по ее плетению, при этом ячеистая структура порового канала создается за счет оседания нанопорошка на тонких волокнах и их переплетениях (рис. 5).

Микрофотография (рис. 6) этого разреза с большим увеличением показывает, что нанопорошок, пропитавший собой нить, после выгорания шерстяного волокна во время обжига образовал ячеисто-пористую структуру, состоящую из открытых пор размером от 10 до 50 мкм. Основной состав вокруг пропитанной нити (спек микронного порошка) имеет изолированные поры размером не более 3 мкм и представляет собой плотно спеченный каркас.

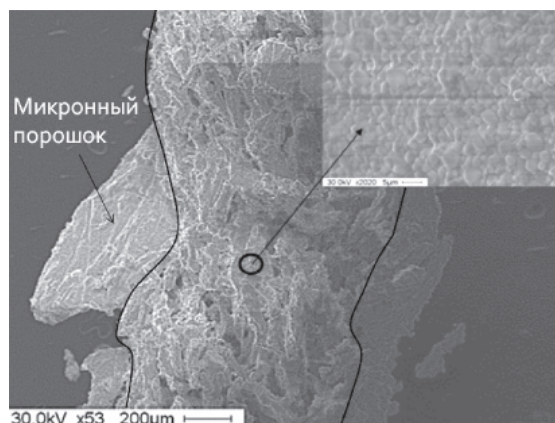


Рис. 5. Микрофотография осколка нанопорошка  $Al_2O_3$  после выгорания шерстяной нити,  $T_{обж} = 1580^\circ C$ , вверху – увеличенный фрагмент нанопорошка

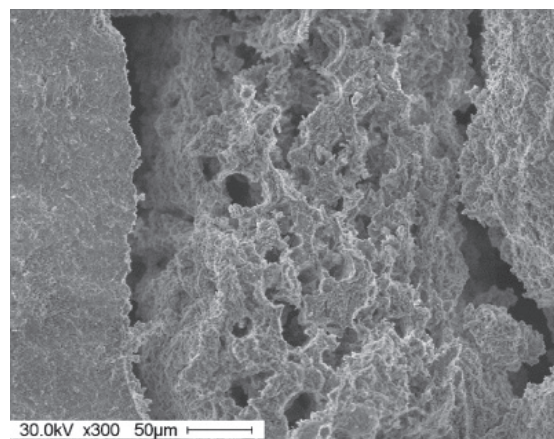


Рис. 6. Микрофотография образца состава 70% –  $Al_2O_3$  и 30% –  $ZrO_2$  после выгорания импрегнированной шерстяной нити (разрез выполнен вдоль расположения нити,  $T_{обж} = 1580^\circ C$ )

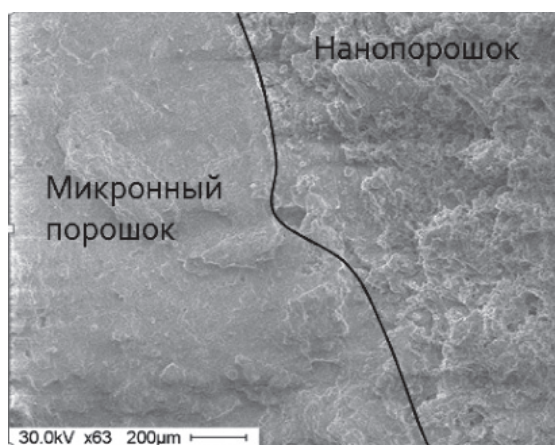


Рис. 7. Микрофотография образца вдоль расположения сгоревшей импрегнированной хлопковой нити ( $T_{обж} = 1580^\circ C$ )

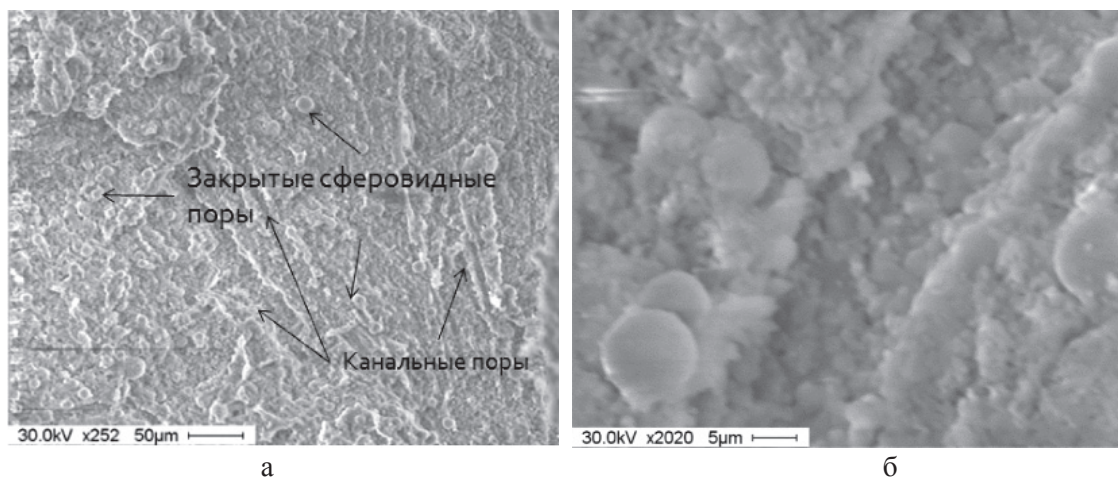


Рис. 8. Микрофотография спеченного фрагмента нанопорошка  $Al_2O_3$ , после выгорания хлопковой нити: а – общий вид; б – увеличенное изображение канальной поры

Разрез образцов с импрегнированной хлопковой нитью (рис. 7–8, а) показывает, что в образце имеются длинные полые каналы, полученные после выгорания пучка нитей. Спеченный нанопорошок пропитывает нить и так же повторяет конфигурацию нити после ее выгорания и имеет ячеистую структуру с размерами пор от 30 до 100 мкм. Структура спеченного микронного порошка, окружающего нанопорошок, плотная, с малым количеством пор до 10 мкм.

На микроснимке (рис. 8) видно, что помимо образованных импрегнированным в нить нанопорошком канальных пор в структуре также имеются поры в виде сфер. Данные поры могли быть образованы за счет вовлечения воздуха в систему нанопорошок – связка, а также за счет плохой смачиваемости нанопорошка и хлопковой нити. Данный факт объясняет более высокую общую пористость образцов с использованием хлопковой нити (на 3 %) по сравнению с образцами с использованием шерстяной нити.

Общая пористость образца без добавок 2,13%, с добавкой импрегнированной шерстяной нитью – 13% и с добавкой хлопковой импрегнированной нитью – 17%. Нанопорошок, распределяясь по плетению нити, после её выгорания выполняет армирующую функцию за счет более плотного собственного спекания. Поэтому прочностные свойства керамики увеличиваются.

При этом образцы, содержащие шерстяную нить, более прочные, чем образцы, содержащие хлопковую нить (таблица). Полученный результат объясняется различной впитывающей способностью шерстяной

и хлопковой нитей (измеренная в работе впитывающая способность шерстяной нити на 30% больше, чем хлопковой), т.е. количество нанопорошка в образцах с шерстяной нитью больше, чем с хлопковой. А образец с шерстяной нитью более прочен, чем без добавок, несмотря на его большую пористость.

### Заключение

Проведенное исследование показало, что природа порообразующих волокнистых добавок оказывает большое влияние на спекание керамики и её прочностные свойства. На эффективность вводимых спекающих добавок влияет одновременно вводимый наноразмерный оксид. Образцы с импрегнированными нанопорошком текстильными волокнами имеют плотное строение по периферии и ячеистое строение по центру с размерами пор до 50 мкм. При этом при введении импрегнированной нанопорошком нити повышается не только пористость, но и прочность образцов. Нанопорошок распределяется по плетению нити и после выгорания нити выполняет армирующую функцию.

### Список литературы

1. Задорожная О.Ю., Тиунова (Петрова) О.В., Богаев А.А., Хабас Т.А., Непочатов Ю. К., Шкодкин А.В. Влияние добавок наноразмерного  $ZrO_2$  и технологических параметров процесса прессования на свойства композитов на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  // Новые огнеупоры. – 2013 – № 10. – С. 21–26.
2. Лукин Е.С. Прочная и особо прочная керамика на основе оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.Л. Попова, А.Л. Кутейникова и др // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. – С. 32–34.

3. Пористый керамический имплантат для мелких подвижных суставов: патент Рос. Федерация № 134793; заявл. 11.12.2012; опубл. 27.11.2013.
4. Хабас Т.А., Китлер В.Д., Чесноков Н.В. Оценка степени однородности оксиднометаллических шихт с наноразмерным компонентом // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т. 54 – № 11/3. – С. 318–325.
5. Bajpai S.K. The use of cotton fibers as reinforcements in composites / Bajpai S.K., Mary G., Chand N. // *Biofiber reinforcement in composite materials*. – 2015. – P. 320–341.
6. Ghomi, H. Fabrication and characterization of triple nanobioceramic composite foam / H. Ghomi, M.H. Fathi, H. Edris // *Journal of Composite Materials*. – 2012. – Vol. 46, № 15. – P. 1809–1817.
7. Khabas T.A., Maletina L.V., Kamyshnaya K.S. Influence of nanopowders and pore-forming additives on sintering of alumina-zirconia ceramics // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2014. – Vol. 66, Article number 012050. – P. 1–6.
8. Netti P.A. Biomedical foams for tissue engineering applications. – 2014 – P. 426.
9. Podshivalov L. Design, analysis and additive manufacturing of porous structures for biocompatible micro-scale scaffolds / Podshivalov L., Gomes C.M., Zocca A., Bar-Yoseph P., Fischer A. // *Procedia CIRP*. – 2013. – Vol 5. – P. 247–252.
10. Preiss, A. Tailored graded pore structure in zirconia toughened alumina ceramics using double-side cooling freeze casting / A. Preiss, B. Sua, S. Collins et al. // *J. Eur. Ceramic Soc.* – 2012. – Vol. 32, № 8. – P. 1575–1583.
11. Samavedi S. Synthetic biomaterials for regenerative medicine applications / S. Samavedi, L.K. Piondexter, M. Van Duke, A.S. Goldstein // *Regenerative Medicine Applications in Organ Transplantation*. – 2014. – P. 81–99.
4. Habas T.A., Kitler V.D., Chesnokov N.V. Ocenka stepeni odnorodnosti oksidometallicheskih shiht s nanorazmernym komponentom // *Izvestija vuzov. Fizika*. 2011. T. 54 no. 11/3. pp. 318–325.
5. Bajpai S.K. The use of cotton fibers as reinforcements in composites / Bajpai S.K., Mary G., Chand N. // *Biofiber reinforcement in composite materials*. 2015. pp. 320–341.
6. Ghomi, H. Fabrication and characterization of triple nanobioceramic composite foam / H. Ghomi, M.H. Fathi, H. Edris // *Journal of Composite Materials*. 2012. Vol. 46, no. 15. pp. 1809–1817.
7. Khabas T.A., Maletina L.V., Kamyshnaya K.S. Influence of nanopowders and pore-forming additives on sintering of alumina-zirconia ceramics // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2014. Vol. 66, Article number 012050. pp. 1–6.
8. Netti P.A. Biomedical foams for tissue engineering applications. 2014 pp. 426.
9. Podshivalov L. Design, analysis and additive manufacturing of porous structures for biocompatible micro-scale scaffolds / Podshivalov L., Gomes C.M., Zocca A., Bar-Yoseph P., Fischer A. // *Procedia CIRP*. 2013. Vol 5. pp. 247–252.
10. Preiss, A. Tailored graded pore structure in zirconia toughened alumina ceramics using double-side cooling freeze casting / A. Preiss, B. Sua, S. Collins et al. // *J. Eur. Ceramic Soc.* 2012. Vol. 32, no. 8. pp. 1575–1583.
11. Samavedi S. Synthetic biomaterials for regenerative medicine applications / S. Samavedi, L.K. Piondexter, M. Van Duke, A.S. Goldstein // *Regenerative Medicine Applications in Organ Transplantation*. 2014. pp. 81–99.

### References

1. Zadorozhnaja O.Ju., Tiunova (Petrova) O.V., Bogaev A.A., Habas T.A., Nepochatov Ju. K., Shkodkin A.V. Vlijanie dobavok nanorazmernogo ZrO<sub>2</sub> i tehnologicheskikh parametrov processa pressovaniya na svojstva kompozitov na osnove Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub> // *Novye ognepory*. 2013 no. 10. pp. 21–26.
2. Lukin E.S. Prochnaja i osobo prochnaja keramika na osnove oksida aljuminija i chastichno stabilizirovannogo dioksida cirkonija / E.S. Lukin, N.A. Makarov, A.L. Popova, A.L. Kutejnikova i dr // *Steklo i keramika*. 2003. no. 9. pp. 32–34.
3. Poristyj keramicheskij implantat dlja melkih podvizhnyh sustavov: patent Ros. Federacija no. 134793; zajavl. 11.12.2012; opubl. 27.11.2013.

### Рецензенты:

Ильин А.П., д.ф.-м.н., профессор кафедры общей и неорганической химии Института физики высоких технологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск;

Коробочкин В.В., д.т.н., профессор кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск.