

**ОЦЕНКА СВОЙСТВ КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДОВ  
АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ**

**С. А. Губин<sup>1</sup>, И. В. Маклашова<sup>1</sup>,  
К. С. Мельникова<sup>1</sup>, А. В. Любимов<sup>1</sup>, Т. В. Губина<sup>2</sup>**

*Кафедры: № 4 «Химическая физика» (1),  
№ 18 «Конструирование приборов и установок» (2),  
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский  
ядерный университет «МИФИ», г. Москва;  
sagubin@mephi.ru*

**Ключевые слова и фразы:** коэффициент изоэнтропического сжатия; коэффициент теплового расширения; линия плавления; модуль Юнга; оксид алюминия; оксидная керамика; уравнение состояния.

**Аннотация:** Керамические материалы, содержащие в своем составе  $ZrO_2$ , обладают уникальным комплексом свойств: высокой температурой плавления, стойкостью к коррозии, износу, низкой теплопроводностью, высокими прочностью и вязкостью разрушения. На основе полученных уравнений состояния индивидуальных веществ оксидов алюминия и циркония, в предположении аддитивного смешения, получены уравнения состояния корундо-циркониевой керамики ( $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ ). В зависимости от состава рассчитаны теплофизические и термодинамические свойства керамики на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ . Достоверность полученных уравнений состояния подтверждается согласием расчетных и экспериментальных данных по температуре плавления, коэффициенту изоэнтропического сжатия, модулю Юнга и объемной скорости звука. Дан прогноз теплофизических, термодинамических и механических свойств керамики при высоких давлениях и температурах.

---

Из керамических материалов наиболее широкое распространение на практике получили композиты системы  $Al_2O_3 - ZrO_2$ , благодаря замечательным механическим свойствам, включая прочность, износостойкость, термическую и химическую стабильность. Для конструирования деталей и изделий из оксидных керамик необходимо уметь рассчитывать теплофизические, термодинамические и механические свойства этого материала в широкой области давлений и температур, включая критические (нестандартные) условия эксплуатации, а также экстремальные состояния, реализуемые при аварийных ситуациях.

Для описания свойств композита данного типа, состоящего из хорошо перемешанных микрочастиц  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  размером около 5 мкм, используется модель гетерогенной среды с равномерно распределенными по объему частицами. В этом случае поведение композитов рассматривается с позиции механики сплошных сред [1] и находят уравнения состояния (УРС) для описания свойств композита.

В настоящее время отсутствуют УРС и экспериментальные данные необходимые для получения данных уравнений оксидных керамик, но имеются экспери-

ментальные данные (ударные адиабаты) индивидуальных компонентов, входящих в их состав. Для описания свойств конденсированных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  в твердой фазе используется термическое УРС в форме Ми–Грюнайзена

$$PV = P_y V + \Gamma(V)E,$$

где  $P_y$  – упругое давление при  $T = 0$  К;  $\Gamma(V)$  – постоянная Грюнайзена;  $E$  – тепловая энергия кристаллической решетки;  $V$  – удельный объем. Для нахождения УРС вещества по методике [2, 3] подбирался подгоночный параметр в выражении для  $\Gamma(V)$  до полного совпадения с экспериментальными данными на ударной адиабате. Таким образом, найдены УРС для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  в широком диапазоне изменения давления и температуры.

На основе УРС получено выражение для изохорно-изотермического потенциала  $F(V, T)$  твердого тела в квазигармоническом приближении

$$F(V, T) = E_y(V) + 3Rn \left[ \frac{1}{2} \theta(V, T) + T \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{\theta}{T} \right) \right) \right] + E_0, \quad (1)$$

где  $E_y(V)$  – упругая энергия, производная которой по объему  $V$  определяет упругое давление  $P_y(V) = -dE_y/dV$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $n$  – число атомов в молекуле;  $\theta(V, T)$  – характеристическая температура Эйнштейна;  $E_0$  – константа, позволяющая при необходимости изменить уровень отсчета внутренней энергии.

На основе (1) получены  $F_1(V, T)$  и  $F_2(V, T)$  для рассматриваемых оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ . Для нахождения УРС керамики предположим, что свойства реальной многокомпонентной керамики описываются моделью неаддитивного смешения компонентов. Композиты на основе межфазного взаимодействия делятся на классы [4], к одному из которых относятся и эвтектики. Поэтому композит на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  можно рассматривать как смесь двух веществ и описывать с помощью модели твердого раствора. В этом случае энергия Гельмгольца многокомпонентной керамики с неаддитивным (неидеальным) взаимодействием описывается соотношением

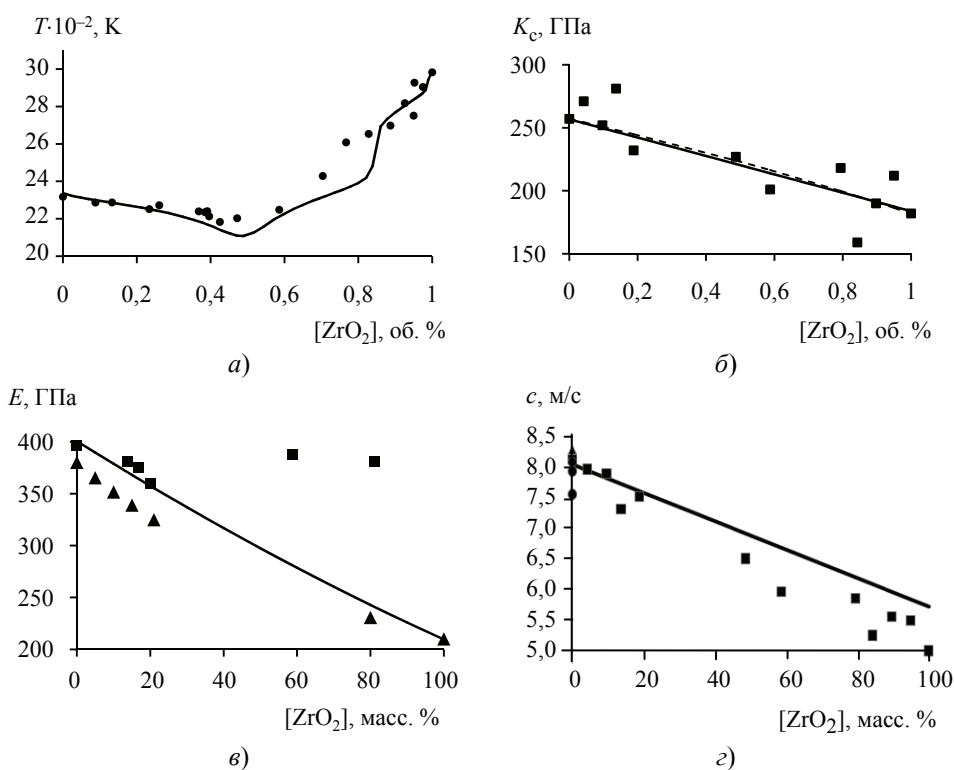
$$F(V, T, x) = xF_1(V, T) + (1-x)F_2(V, T) + \Delta F(V, T, x), \quad (2)$$

где  $F_1(p, V)$ ,  $F_2(p, V)$  – свободная энергия Гельмгольца для первого и второго компонента соответственно, определяемые для каждого компонента по методике [2, 3];  $x$  – массовая концентрация компонента. Третье слагаемое характеризует изменение свободной энергии Гельмгольца благодаря образованию особой структуры керамического материала, в которой частицы компонентов прочно соединены между собою частицами материала образованного взаимной диффузией компонентов. Такая модель как бы учитывает образование внутренней «арматуры» в среде вследствие взаимной диффузии веществ по границам контактов спекаемых частиц, которая и обуславливает «неидеальность» материала.

$$\Delta F(V, T, x) = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + (a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4)(x_1 - x_2)^2, \quad (3)$$

где  $x_1, x_2$  – массовые концентрации,  $x_1 = x$ ,  $x_2 = 1 - x$ .

Для нахождения параметра «неидеальности» материала  $\Delta F(V, T, x)$  использовались экспериментальные данные по температуре плавления в зависимости от состава композита [5]. Методом наименьших квадратов подбирались значения коэффициентов  $a, b, c, d$  и  $e$  для наилучшего описания экспериментальных данных по температуре плавления композита в зависимости от его состава. На рисунке 1,  $a$  представлено сравнение расчетных и экспериментальных данных. При этом оказалось, что значения коэффициентов в (3) малы. Третье слагаемое (неидеальное



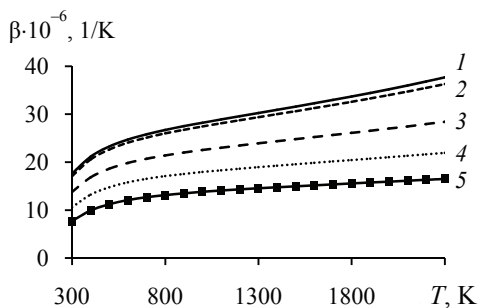
**Рис. 1. Зависимости температуры плавления (а), коэффициента изоэнтропического сжатия (б), модуля Юнга (в) и объемной скорости звука (з) композита от концентрации оксида циркония [ZrO<sub>2</sub>]:**  
сплошная линия – расчет; маркеры – экспериментальные данные

взаимодействии) в (2) слабо зависит от температуры и приблизительно равно постоянной величине при заданном соотношении компонентов в керамике.

Так как зависимость (2) энергии Гельмгольца от состава композита полностью определяет свойства двухкомпонентного композита, то все термодинамические, теплофизические и упруго-механические свойства материала находятся частным дифференцированием выражения (2). Вследствие того, что  $\Delta F \sim \text{const}(x_1, x_2)$ , значения частных производных по температуре от третьего слагаемого в (2) приблизительно равны нулю и в этом случае свойства рассматриваемой керамики можно описать простой моделью аддитивного смешения компонентов [1].

Путем дифференцирования выражения (2) рассчитаны теплофизические, термодинамические и механические параметры композита в зависимости от состава. На рисунке 1, б представлены значения коэффициента изоэнтропического сжатия для композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{ZrO}_2$  в зависимости от состава в сравнении с экспериментальными данными [6]. На рисунке 1, в показана зависимость значения модуля Юнга композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{ZrO}_2$  от объемного содержания  $\text{ZrO}_2$  в сравнении с экспериментальными данными [7, 8]. На рисунке 1, з приведена зависимость значения объемной скорости звука композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 + x\text{ZrO}_2$  от массового содержания  $\text{ZrO}_2$  в сравнении с экспериментальными данными [6, 9, 10].

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными (см. рис. 1, б, в, з) показывает применимость модели неаддитивного смешения для предсказания теплофизических и механических свойств керамик. Этот вывод согласуется с [1].



**Рис. 2. Зависимость коэффициента теплового расширения композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 19\% \text{ZrO}_2$  от температуры при различных давлениях, ГПа:**  
 1 –  $1 \cdot 10^{-4}$ ; 2 – 1; 3 – 10;  
 4 – 25; 5 – 50

ния структуры, образование дефектов в материале в процессе производства. Для нахождения этих параметров нужны экспериментальные данные, характеризующие изменение свойств керамики при разных технологических режимах производства.

Тот факт, что УРС индивидуальных компонентов керамики  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определены с использованием ударных адиабат в широкой области давлений и температур позволяет использовать данные УРС композита для прогнозных расчетов свойств керамики в широкой области изменения давления и температур (рис. 2).

Сопоставление результатов с достоверными экспериментальными данными, осуществленное для важных практических свойств композитов показывает применимость выбранного подхода для прогнозирования свойств композитных материалов.

### Заключение

Для оценки свойств корундо-циркониевой керамики предложена модель, позволяющая получить УРС материала на основе УРС известных для отдельных компонентов.

Согласие экспериментальных и расчетных данных, полученных с использованием уравнений состояния оксидов алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и циркония  $\text{ZrO}_2$  и их смесей, доказывает применимость модели для оценки термодинамических, теплофизических и упруго-механических свойств керамических материалов, в том числе при высоких давлениях и температурах.

### Список литературы

1. Кристенсен, Р. Введение в механику композитов / Р. Кристенсен. – М. : Мир, 1982. – 336 с.
2. Молодец, А. М. Обобщенная функция Грюнайзена для конденсированных сред / А. М. Молодец // Физика горения и взрыва. – 1995. – Т. 31, № 5. – С. 132 – 133.
3. Молодец, А. М. Функция Грюнайзена и нулевая изотерма трех металлов до давлений 10 ТПа / А. М. Молодец // Журн. эксперим. и теорет. физики. – 1995. – Т. 107, вып. 3. – С. 824 – 832.
4. Андреева, А. В. Основы физикохимии и технологии композитов : учеб. пособие для вузов / А. В. Андреева. – М. : ИПРЖР, 2001. – 192 с.
5. The Eutectic and Liquidus in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  system / G. R. Fisher [et al.] // Journal of Materials science. – 1981. – Vol. 16. – P. 3447 – 3451.
6. Phani, K. K. Ultrasonic Characterization of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics / K. K. Phani, S. Mukherjee, D. Basu // Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – Vol. 79 (12). – P. 3331 – 3335.

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показывает применимость разработанной модели для прогнозирования теплофизических и механических свойств керамики. Однако необходимо отметить, что такая простая модель не учитывает изменения дисперсности компонентов, структуры материала в процессе спекания. Влияние технологических параметров производства керамики на ее свойства (время, температура спекания, давление) также не учитывается. Для более точного описания свойств керамики необходимы более сложные модели с дополнительными слагаемыми, учитывающими измене-

7. Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments / M. C. C. de S. e B. de Moraes [et al.] // *Materials Research*. – 2004. – Vol. 7, No. 4. – P. 643 – 649.

8. Chen, R. Z. Toughening alumina with silver and zirconia inclusions / R. Z. Chen, W. H. Tuan // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21. – P. 2887 – 2893.

9. Munro, R. G. Evaluated Material Properties for a Publications Sintered alpha-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / R. G. Munro // *Journal of the Facilities American Ceramic Society*. – 1997. – Vol. 80. – P. 1919 – 1928.

10. Скрипняк, В. А. Зависимость продольной скорости звука в конструкционных материалах от давления и степени поврежденности / В. А. Скрипняк, Е. Г. Скрипняк, Т. В. Жукова // *Физика горения и взрыва*. – 2001. – Т. 37, № 5. – С. 121 – 127.

---

## Estimation of Properties for Corundum-Zirconia Ceramics

S. A. Gubin<sup>1</sup>, I. V. Maklashova<sup>1</sup>,  
K. S. Melnikova<sup>1</sup>, A. V. Lyubimov<sup>1</sup>, T. V. Gubina<sup>2</sup>

*Department of Chemical Physics (1),  
Department of Engineering Science and Technology (2),  
National Research Nuclear University "MEPhI", Moscow;  
sagubin@mephi.ru*

**Key words and phrases:** aluminic oxide; coefficient of thermal expansion; equation of state; isentropic compression ratio; melting line; oxide ceramics; Young's modulus.

**Abstract:** Ceramic materials containing in their composition ZrO<sub>2</sub>, have a unique combination of properties: high melting point, resistance to corrosion, abrasion, low thermal conductivity, high strength and fracture toughness. Equation of state (EOS) was obtained for corundum-zirconia ceramics (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>) based on the model of additive mixing and EOS for the individual components. Depending on the composition thermal and thermodynamic properties of ceramics based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> have been calculated. The reliability of EOS is confirmed by the agreement between the calculated and experimental data on the melting temperature, isentropic compression ratio, Young's modulus and bulk sound velocity. Thermal, thermodynamic and mechanical properties of ceramics at high pressures and temperatures have been predicted.

### References

1. Christensen R.M. *Mechanics of composite materials*, New York: Wiley-Interscience publication, 1979, 348 p.

2. Molodets A.M. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1995, vol. 31, no. 5, pp. 620-621. doi: 10.1007/BF00743815.

3. Molodets A.M. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1995, vol. 80, no. 3, pp. 467-471.

4. Andreeva A.V. *Osnovy fizikokhimii i tekhnologii kompozitov* (Fundamentals of physical chemistry and technology of composites), Moscow: IPRZhR, 2001, 192 p.

5. Fisher G.R., Manfredo L.J., McNally R.N., Doman R.C. *Journal of Materials science*, 1981, vol. 16, pp. 3447-3451. doi: 10.1007/BF00586307.

6. Phani K.K., Mukherjee S., Basu D. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, vol. 79, issue 12, pp. 3331-3335. doi: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08116.x.

7. Moraes M.C.B., Elias C.N., Filho J.D., Oliveira, L.G. *Materials Research*, 2004, vol. 7, no. 4, pp. 643-649.

8. Chen R.Z., Tuan W.H. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, vol. 21, pp. 2887-2893.

9. Munro R.G. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, vol. 80, issue 8, pp. 1919-1928. doi: 10.1111/j.1151-2916.1997.tb03074.x.

10. Skripnyak V.A., Skripnyak E.G., Zhukova T.V. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 2001, vol. 37, issue 5, pp. 600-606. doi: 10.1023/A:1012357507095.

---

### **Einschätzung der Eigenschaften der Keramik aus den Oxiden des Aluminiums und des Zirkoniums**

**Zusammenfassung:** Die Keramischen Materialien, die im Bestand  $ZrO_2$  enthalten, verfügen über den einzigartigen Komplex der Eigenschaften: in der hohen Temperatur des Schmelzens, der Standhaftigkeit zur Korrosion, dem Verschleiß, niedrig von der Wärmeleitfähigkeit den hohen Haltbarkeiten und der Zähigkeit der Zerstörung. Aufgrund der bekommenen Angleichungen des Zustandes der individuellen Stoffe der Oxide des Aluminiums und des Zirkoniums, in der Annahme der additiven Vermischung, sind die Angleichungen des Zustandes der Keramik ( $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$ ) bekommen. Je nach dem Bestand sind die wärmephysikalischen und thermodynamischen Eigenschaften der Keramik aufgrund  $Al_2O_3$  und  $ZrO_2$  berechnet. Die Glaubwürdigkeit der bekommenen Angleichungen des Zustandes wird vom Einverständnis der Rechen- und experimentalen Daten nach der Temperatur des Schmelzens, dem Koeffizienten изоэнтропического die Kompressionen, dem Modul Junga und der räumlichen Geschwindigkeit des Lautes bestätigt. Es sind die wärmephysikalischen, thermodynamischen und mechanischen Eigenschaften der Keramik bei den hohen Drücken und den Temperaturen vorausgesagt.

---

### **Estimation des propriétés de la céramique à partir de l'aluminium et du zirconium**

**Résumé:** Les matériaux céramiques contenant dans sa composition  $ZrO_2$ , possèdent un complexe unique de propriétés: une haute température de fusion, une rigidité envers la corrosion, l'usure, une basse conductibilité thermique, une haute solidité et ténacité. Sont reçues des équations de l'état de la céramique de corindon et de zirconium ( $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ ). Compte tenu de la composition sont calculées les propriétés thermophysiques et thermodynamiques de la céramique à la base de  $Al_2O_3$  et  $ZrO_2$ . L'authenticité des équations reçues est soulignée par la concordance des données de calcul et d'expérience sur le point de fusion, le coefficient de la contraction isoentropique, le module de Young et la vitesse volumineuse de son. Sont prévues les propriétés thermophysiques, thermodynamiques et mécaniques de la céramique lors de hautes tensions et températures.

---

**Авторы:** *Губин Сергей Александрович* – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой № 4 «Химическая физика»; *Маклашова Ирина Владимировна* – старший преподаватель кафедры № 4 «Химическая физика»; *Мельникова Ксения Сергеевна* – магистрант кафедры № 4 «Химическая физика»; *Любимов Александр Васильевич* – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры № 4 «Химическая физика»; *Губина Татьяна Валентиновна* – кандидат технических наук, доцент кафедры № 18 «Конструирование приборов и установок», ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва.

**Рецензент:** *Ассовский Игорь Георгиевич* – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией, ФГБУН «Институт химической физики им. Н. Н. Семенова» Российской академии наук, г. Москва.