



МРНТИ 29.19.04

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2025-153-4-149-165>

Научная статья

## Роль формирования буферных $V_2O_5$ включений в составе композитных $ZrO_2 - Al_2O_3$ керамик на изменение прочностных характеристик

Г.Б. Сейтмаганбет<sup>\*1</sup>, М.В. Здоровец<sup>1</sup>, А.В. Труханов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

<sup>2</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по материаловедению, Минск, Беларусь

(E-mail: \*gauhar.seitmaganbet@gmail.com, mz dorovets@gmail.com, truhanov86@mail.ru)

**Аннотация.** В работе представлены результаты оценки влияния добавления допанта  $V_2O_5$  в состав композитных  $ZrO_2 - Al_2O_3$  керамик и формирования буферных включений на устойчивость к внешним механическим воздействиям и повышения сопротивляемости к растрескиванию при механических нагрузках. В ходе проведенных исследований было установлено, что добавление допанта  $V_2O_5$  в состав керамик с концентрацией выше 0.1 М приводит к образованию буферных включений в межзеренном пространстве, образуемым  $ZrO_2$  зернами и  $Al_2O_3$  матрицей, при этом формирование буферных включений обусловлено низкой температурой плавления  $V_2O_5$ , в результате чего происходит расплавление оксида ванадия в процессе спекания и последующее стеклование и кристаллизация при остывании в межзеренном пространстве. При оценке прочностных характеристик, в частности, твердости, трещиностойкости и прочности на сжатие было установлено, что при малых концентрациях допанта, упрочнение обусловлено структурными изменениями, связанными с размерными эффектами, которые выражаются в росте и укрупнении  $ZrO_2$  зерен в  $Al_2O_3$  матрице. При концентрациях выше 0.1 М увеличение устойчивости к внешним воздействиям обусловлено формированием буферных включений, заполнение межзеренного пространства которыми приводит к сдерживанию процессов трещинообразования и повышению сопротивляемости к механическим нагрузкам.

**Ключевые слова:** композитные керамики, упрочнение, буферные включения, допант, твердость, устойчивость к растрескиванию

### Введение

Одной из ключевых задач в области применения композитных керамик в качестве твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является сочетание в них высоких показателей прочности и устойчивости к внешним механическим воздействиям, а также хорошими показателями электрохимических параметров, определяющих потенциал использования и применимости в качестве анодных материалов. Именно баланс

Поступила 07.12.2025. После доработки 09.12.2025. Принята 09.12.2025. Доступно онлайн 25.12.2025.

между механическими и электрохимическими свойствами определяет эффективность функционирования анодных компонентов ТОТЭ [1-3]. Анодные материалы должны обеспечивать высокую каталитическую активность в процессах окисления топлива, многокомпонентную (ионную и электронную) проводимость и стойкость проводящих фаз к восстановительным условиям [4, 5]. Параметры электрохимического переноса, удельная мощность и стабильность интерфейса анод-электролит являются критически важными для повышения общей эффективности ТОТЭ. Ухудшение этих характеристик, как правило, связано с изменением морфологии пористой структуры, ростом межфазного сопротивления, термохимическими реакциями между компонентами композита и накоплением продуктов деградации. Повышение прочностных характеристик позволяет снизить вероятность разрушения керамики и уменьшить частоту технического обслуживания, тогда как улучшение электрохимических параметров непосредственно повышает производительность элемента, его энергетическую эффективность и долговечность [6-8]. Сочетание прочностных и электрохимических параметров является определяющим фактором, повышение которых позволяет увеличить производительность и уменьшить затраты на замену анодных материалов, возникающую в результате деструкции в процессе эксплуатации [9,10].

Таким образом, взаимосвязанность механических и электрохимических свойств определяет практическую применимость и долговечность анодных материалов. Повышение прочности и термостойкости уменьшает вероятность механической деструкции и необходимость частой замены элементов, что особенно важно для промышленных энергетических систем [8-11]. Одновременно улучшение электрохимических параметров способствует увеличению энергетической плотности, оптимизации расхода топлива и повышению КПД устройства. Интегральная оптимизация этих характеристик является одним из наиболее перспективных направлений современной материаловедческой науки, поскольку позволяет снижать эксплуатационные расходы и повышать надёжность топливных элементов в долгосрочной перспективе [12,13].

Одним из способов повышения сопротивляемости к внешним механическим воздействиям, а также процессам коррозии, возникающим в процессе эксплуатации композитных керамик в качестве анодных материалов ТОТЭ является использование различных стабилизирующих допантов, включение которых в состав керамик приводит к созданию дополнительных буферных слоев, обуславливающих сдерживание процессов деструкции [12-14]. В данном случае буферные включения, возникающие при добавлении допантов, выступают в качестве сдерживающих центром, замедляющих распространение микротрешин при внешних нагрузках, а также увеличивающих сопротивляемость к процессам окисления за счет замедления диффузионных процессов проникновения кислорода вглубь керамик. При этом эффекты, связанные с увеличением сопротивляемости за счет буферных включений имеют двоякое проявление, обусловленное концентрационными зависимостями допантов, а также их типа. В ряде случаев добавление допантов и последующее термическое спекания образцов керамик может привести к формированию как буферных включений, так и фаз замещения в составе керамик, возникновение которых, как правило, обусловлено

большими концентрациями допанта или большим количеством кислородных вакансий, возникновение которых обусловлено эффектами механического дробления или термического спекания. При этом, в большинстве случаев при добавлении стабилизирующих допантов в состав композитных керамик делается на определение роли допанта в изменении фазового состава, обусловленных эффектами замещения или рекристаллизации, а также определении роли допанта на изменение прочностных параметров [14,15].

Основная цель данного исследования заключается в определении влияния добавления допанта  $V_2O_5$  в состав композитных  $ZrO_2 - Al_2O_3$  керамик на изменение прочностных свойств и упрочнение, которое обусловлено изменениями морфологических особенностей керамик, а также формированием буферных включений. Основная гипотеза лежащая в основе данного исследования заключается в увеличении сопротивляемости к внешним механическим воздействиям за счет заполнения межзеренного пространства, образующегося  $ZrO_2$  зернами и  $Al_2O_3$  матрицей, буферными включениями в виде стекловидных  $V_2O_5$  частиц, что в свою очередь приводит к сдерживанию процессов трещинообразования за счет создания дополнительных межзеренных границ в составе керамик. Использование в качестве стабилизирующего допанта оксида ванадия для модификации композитных  $ZrO_2 - Al_2O_3$  керамик обусловлено его физико – химическими и структурными особенностями, а также более низкой температурой плавления (порядка 600-700 °C), что при температуре спекания композитных керамик в диапазоне 1200-1500 °C приводит к полному расплаву оксида ванадия и его последующей кристаллизации или стеклованию при остывании. Как правило, добавление оксида ванадия в состав композитных керамик используется для создания буферных прослоек в межзеренном пространстве за счет возможности его расправления и последующим заполнением пустот в керамиках, что приводит к сдерживанию деформационных процессов, а также замедлению процессов диффузии кислорода или водорода вглубь керамики, тем самым снижая риски высокотемпературного окисления и увеличивая сопротивляемость к процессам дестабилизации и разупрочнения.

## **Методология**

Синтез композитных керамик был осуществлен в два этапа, первый из которых включает в себя механохимический твердофазный синтез исходных порошков, используемых для получения композита, а второй включает в себя термический отжиг полученных перемолотых порошков при заданной температуре. В качестве исходных компонент для синтеза композитных керамик использовались порошки диоксида циркония ( $ZrO_2$ ), оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) и оксида ванадия ( $V_2O_5$ ), химическая чистота которых составляла не менее 99.95 %. В качестве основы для композитных керамик использовалось равное соотношение мольных долей диоксида циркония и оксида алюминия, добавление допанта в виде  $V_2O_5$  осуществлялось в диапазоне от 0.01 до 0.25 М. Механохимическое смешивание исходных компонент керамик осуществлялось с использованием планетарной мельницы PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия),

скорость помола составляла 250 оборот/мин, время воздействия мелющих тел на порошки составляло 30 минут. Выбор данных условий перемалывания и времени воздействия обусловлен необходимостью исключения эффектов холодного сваривания порошков на стенках мелющего стакана, а также исключения эффектов налипания порошков на мелющие тела, что приводит к неравномерному смешиванию при интенсивном помоле. После перемалывания исходные порошки подвергались термическому спеканию в муфельной печи Nabertherm LE 4/11/R6 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия). Температура отжига составляла 1200 °С, время отжига и выдержки образцов при данной температуре составляло 5 часов, по достижению данного временного диапазона, нагрев в печи отключался и образцы оставали вместе с печью в течение 24 часов. Скорость нагрева образцов составляла 20 °С/мин, что позволило достигнуть равномерного прогрева всего образца по объему и исключить эффект неравномерного отжига. Температуры полиморфных трансформаций для  $ZrO_2$  в случае перехода из моноклинной в тетрагональную происходят при температуре отжига порядка 1170-1200 °С, переход в кубическую при температуре порядка 2370-2400 °С, расправ происходит при температуре выше 2690 °С. Однако в случае смешивания диоксида циркония с оксидом алюминия процессы полиморфных трансформаций сдерживаются наличием матрицы, препятствующей росту зерен и фазовым превращениям.

Определение морфологических особенностей исследуемых композитных керамик, связанных с определением кинетики роста зерен в процессе кристаллизации, обусловленной термическим спеканием осуществлялось с использованием метода растровой электронной микроскопии, выполненной на микроскопе Phenom™ ProX (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды). Изображения исследуемых образцов керамик были получены при одних и тех же увеличениях, что позволило провести качественный анализ полученных изображений, с целью установления влияния вариации концентрации компоненты допанта на структурные и морфологические особенности получаемых керамик.

Определение фазового состава исследуемых композитных  $ZrO_2\text{-}Al_2O_3$  керамик в зависимости от изменения соотношения компоненты допанта  $V_2O_5$  в составе было проведено с применением метода рентгенофазового анализа, реализованного на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия). Съемка дифрактограмм осуществлялась в геометрии Брегг – Брентано, в угловом диапазоне  $2\theta=20\text{-}80^\circ$ , с шагом  $0.03^\circ$ , время набора дифрактограммы в точке составляло 1 сек. Определение фазового состава осуществлялось с применением метода Ритвельда, уточнение фаз проводилось с применением данных из базы PDF-2(2016). Весовые вклады оценивались с применением метода оценки вкладов всех дифракционных рефлексов каждой фазы в общую дифрактограмму с последующим уточнением их веса с использованием корундовых чисел.

Для проведения экспериментов по определению устойчивости композитных  $ZrO_2\text{-}Al_2O_3$  керамик к внешним механическим воздействиям полученные порошки после спекания прессовались в таблетки диаметром 10 мм и толщиной порядка 2 мм, что позволило проводить испытания образцов к различным механическим воздействиям.

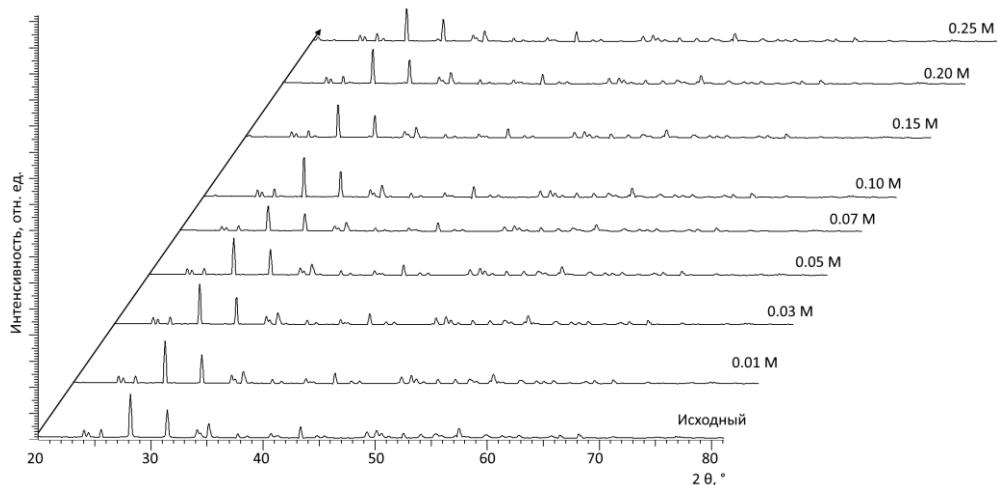
Запрессовка образцов осуществлялась в специальной пресс – форме цилиндрической формы, давление пресса составляло 250 МПа, время сжатия порядка 30 минут. После запрессовки полученные таблетки подвергались термическому отжигу при температуре 700 °C в течение 2 часов с целью инициализации процессов термической релаксации деформационных искажений в порошках возникающих при их сжатии в случае прессования в таблетки. Выбор температуры отжига образцов после запрессовки основан на экспериментальных работах, согласно результатам которых отжиг образцов после запрессовки в диапазоне 600-700 °C позволяет снять деформационные напряжения в структуре, вызванные прессованием, при этом исключить эффекты инициализации процессов фазовых трансформаций.

Определение прочностных характеристик исследуемых композитных  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик в зависимости от концентрации допанта в составе проводилось путем оценки таких параметров как твердость, трещиностойкость и прочность на сжатие. Определение твердости и ее изменений в зависимости от состава керамик осуществлялось с использованием метода индентирования. Измерения проводились на микротвердомере Duoline M1 (Metkon, Бурса, Турция). В качестве индентера использовалась пирамида Виккерса (материал пирамиды – алмаз), нагрузка на индентер при измерении составляла порядка 100 Н. Схема измерений включала в себя индентирование путем воздействия индентера на образец при постоянной нагрузке в течение 15 сек, определение формы отпечатка индентера и последующее вычисление значений твердости. При этом количество измерений для определения статистических отклонений, а также выявления влияния структурных особенностей синтезированных композитных керамик на твердость образцов составляло не менее 20 измерений с различных участков образца. Расстояние между отпечатками составляло не менее 200-300 мкм, что позволило исключить эффект деформационного искажения, возникающего при индентировании на каждое последующее измерение. Определение трещиностойкости ( $K_{1c}$ ) было осуществлено с учетом полученных отпечатков индентера, оценки их формы, а также длины трещин образующихся при индентировании. Результаты оценки величины  $K_{1c}$  для образцов керамик в исходном и модифицированном состоянии позволили определить эффективность структурных изменений, связанных с добавлением допанта в состав на изменение сопротивляемости к растрескиванию и распространению трещин в составе керамик при увеличении механических нагрузок на образцы.

Определение устойчивости керамик к сжатию было осуществлено с использованием стандартного метода проведения испытаний, включающего в себя размещение образца в специальном держателе с последующим воздействием сдавливающего тела при переменной нагрузке. Данные эксперименты были проведены на испытательной машине LFM-L 10kN (Walter + Bai AG, Лёнинген, Швейцария). Контроль за деструкцией образцов керамик при сжатии осуществлялся путем определения нагрузки при которой происходит растрескивание образцов и их деформация. Для оценки использовался метод экстензометрии. Метод экстензометрии применяется для контроля за процессом растрескивания с применением совокупности методик, оценивающих сам процесс формирования трещин, а также изменений нагрузки при растрескивании образцов.

## Результаты и обсуждение

На рисунке 1 приведены РЭМ изображения исследуемых композитных  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик при добавлении допанта  $V_2O_5$  с концентрациями 0.1 и 0.25 М, при которых согласно данным рентгенофазового анализа, результаты которого приведены на рисунке 2, в структуре керамик регистрируется наличие включений в виде орторомбической фазы  $V_2O_5$ , а также формирование фазы замещения  $Zr(V)O_2$ . В случае исходных образцов  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик морфологические особенности обусловлены формированием композита по типу матрицы из оксида алюминия (темнопольные зерна) с включениями в виде мелкодисперсных зерен неправильной формы из оксида алюминия, расположение которых происходит вблизи границ крупных зерен оксида алюминия. При этом согласно представленным изображениям (см. данные на рисунке 1а) формирование мелкодисперсной фракции приводит к появлению в структуре пор, наличие которых обусловлено неполным заполнением межзеренного пространства, а также формированием большого количества границ зерен в мелкодисперсной фракции, наличие которых обуславливает образование пустот в составе. В случае добавления в состав керамик  $V_2O_5$  дапанта при малых концентрациях наблюдается укрупнение  $ZrO_2$  зерен, что свидетельствует о том, что наличие оксида ванадия ускоряет процесс рекристаллизации при термическом воздействии, приводящему к укрупнению и росту  $ZrO_2$  зерен в составе  $Al_2O_3$  матрицы. При больших концентрациях  $V_2O_5$  дапанта в составе керамик рост  $ZrO_2$  зерен более сдержан, однако межзеренное пространство между  $ZrO_2$  зернами и  $Al_2O_3$  матрицей заполняется буферной прослойкой в виде  $V_2O_5$  формирование которой заполняет пустоты между зернами матрицы и  $ZrO_2$ . Формирование подобной буферной зоны обусловлено тем, что  $V2O5$  в процессе спекания, более низкие значения температуры плавления для оксида ванадия (Тплавления  $\sim 680\text{-}700$  °С) приводят к его расплавлению и заполнению межзеренного пространства с последующим стеклованием при остывании в виде  $V_2O_5$  включений. В свою очередь сдерживание процессов полиморфизма в  $ZrO_2$  и роста зерен при добавлении в состав композита  $V_2O_5$  обусловлено тем, что в оксид ванадия при спекании достаточно эффективно связывает кислородные вакансии, а также выступает в качестве центров рекомбинации, тем самым увеличивая сопротивляемость к внешним воздействиям и повышая прочность композитной керамики. Таким образом, при увеличении концентрации  $V_2O_5$  дапанта в составе керамик происходит сдерживание процессов полиморфизма в  $ZrO_2$ , при этом наблюдаемый рост зерен свидетельствует о процессах рекристаллизации диоксида циркония при спекании. Основной механизм рекристаллизации зерен при добавлении дапанта в состав керамик основан на том факте, что расплавленный оксид ванадия способствует сдерживанию эффекта влияния матрицы на рост зерен диоксида циркония и ускоряет процесс их укрупнения.



**Рисунок 1. РЭМ изображения исследуемых  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик при добавлении допанта  $V_2O_5$ : а) исходный образец; б) концентрация донанта 0.1 М; в) концентрация донанта 0.25 М**

Согласно приведенным данным рентгенофазового анализа исследуемых  $ZrO_2 - Al_2O_3$  керамик, полученные образцы представляют собой смесь двух фаз моноклинной фазы  $ZrO_2$  и ромбоэдрической  $Al_2O_3$ , содержание которых соответствует весовым вкладам, используемым для синтеза. Исходное соотношение фаз  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  составляет порядка 77 вес.% к 23 вес.%. При этом увеличенное содержание  $ZrO_2$  фазы обусловлено более высокой степенью ее кристалличности в процессе термического спекания, что приводит к росту интенсивностей рефлексов данной фазы и их доминированию в составе композита. При этом следует отметить, что форма рефлексов для  $Al_2O_3$  фазы свидетельствует об ее более низкой степени структурного упорядочения по сравнению с данными, полученными для моноклинной  $ZrO_2$  фазы, что связано со структурными особенностями данных соединений при их смешивании. Как известно, при смешивании диоксида циркония и оксида алюминия для получения композитных керамик, механическое ударное воздействие и последующий термический отжиг не приводят к образованию фаз замещения или твердых растворов, а сама структура композита представлена  $Al_2O_3$  матрицей с включениями в виде  $ZrO_2$  зерен, рост и размеры которых обусловлены температурой спекания, а также содержащими или ускоряющими факторами, обусловленными наличием дополнительных донантов или температурных режимов спекания. Добавление в состав  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик  $V_2O_5$  донанта при концентрациях от 0.01 до 0.10 М не приводит к регистрации каких-либо дифракционных рефлексов, характерных для  $V_2O_5$  фазы, что в свою очередь может быть объяснено двумя факторами: малой концентрацией донанта, регистрация и идентификация которой при данных концентрациях не возможна, или полной аморфизацией или стеклованием при спекании, что приводит к невозможности регистрации четких дифракционных рефлексов от  $V_2O_5$  фазы. При этом следует отметить, что рост интенсивности дифракционных рефлексов моноклинной  $ZrO_2$  фазы, а также изменение их формы, связанное со сжатием рефлексов и уменьшением величины FWHM, свидетельствует об укрупнении областей когерентного рассеяния, что в свою очередь обусловлено увеличением размеров кристаллитов. Наблюдаемые изменения дифракционных рефлексов для  $ZrO_2$  фазы в целом имеют хорошее согласие с результатами морфологических особенностей,

согласно которым при добавлении  $V_2O_5$  допанта с малыми концентрациями (менее 0.1 М) основные структурные изменения обусловлены укрупнением  $ZrO_2$  зерен (согласно данным морфологических особенностей). При концентрациях  $V_2O_5$  дапанта 0.1 М и выше на полученных рентгеновских дифрактограммах наблюдается формирование малоинтенсивных дифракционных рефлексов, характерных для орторомбической  $V_2O_5$  фазы весовой вклад которой составляет от 4 до 9 вес. %, при изменении концентрации дапанта от 0.1 до 0.25 М. Формирование и регистрация рефлексов орторомбической  $V_2O_5$  фазы при данных концентрациях дапанта может быть объяснено тем, что при больших концентрациях дапанта в процессе термического спекания распределение дапанта в составе становится больше, что приводит к формированию более крупных включений, которые в процессе кристаллизации при остывании заполняют межзеренное пространство образуя тем самым буферный слой между  $ZrO_2$  зернами и  $Al_2O_3$  матрицей, что отчетливо видно на рисунке 1в, отражающем морфологические особенности получаемых керамик. Также следует отметить, что при больших концентрациях  $V_2O_5$  дапанта (0.2-0.25 М) форма основных рефлексов для моноклинной  $ZrO_2$  фазы свидетельствует о расслоении рефлексов, обусловленной наложением двух фаз с одинаковым структурным мотивом, но различными параметрами кристаллической решетки. Одним из объяснений подобных изменений может являться формирование включений в виде фазы замещения  $Zr(V)O_2$ , также имеющей моноклинный тип кристаллической решетки, представляющей собой кристаллическую решетку в которой часть катионов циркония заменена катионами ванадия. Прямыми подтверждением наличия данной фазы является результаты оценки структурных параметров, изменение которых свидетельствует о замещении катионов циркония катионами ванадия. Формирование данной фазы замещения может происходить при достаточно больших концентрациях дапанта, увеличение концентрации которого приводит к усилию эффектов кристаллизации, которые сопровождаются, согласно приведенным данным исследований морфологических особенностей к росту размеров зерен, что в свою очередь может сопровождаться формированием включений со структурой частичного замещения.

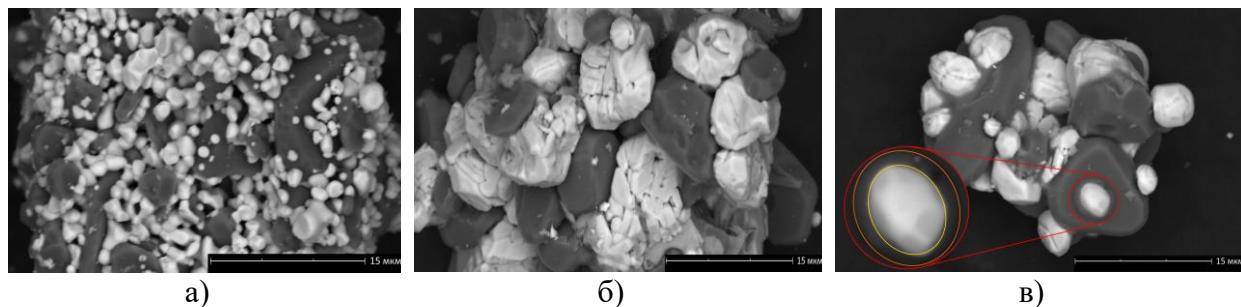


Рисунок 2. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  керамик при добавлении дапанта  $V_2O_5$

Изменение структурных особенностей, связанных в первую очередь с размерными факторами, обусловленными ростом зерен при малых концентрациях дапанта, а также формированием буферных включений в межзеренном пространстве при больших концентрациях дапанта играют весьма важную роль в изменении прочностных свойств композитных  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  керамик, изменение которых определяет потенциал их использования и дальнейшие перспективы применения.

На рисунке 3 приведены результаты оценки изменений прочностных параметров исследуемых  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик при добавлении допанта  $V205$ , определенные с применением стандартных методов оценки твердости, трещиностойкости и прочности на сжатие исследуемых образцов керамик. Общий тренд наблюдаемых изменений свидетельствует о положительном влиянии вариации соотношения компоненты допанта в составе композитных керамик на увеличение сопротивляемости к внешним механическим нагрузкам и повышению устойчивости к механическим воздействиям при сжатии и индентировании. При этом сравнивая наблюдаемые изменения величин прочностных характеристик в зависимости от вариации концентрации допанта  $V_2O_5$  в составе керамик с результатами, полученными для немодифицированных  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик, можно сделать вывод о прямой взаимосвязи между изменением структурных особенностей, обусловленных формированием буферных включений в составе керамики и эффективностью увеличения прочностных характеристик. В случае малых концентраций  $V205$  допанта (менее 0.07 М) изменение прочностных параметров незначительно, что свидетельствует о том, что наблюдаемый эффект рекристаллизации, связанный с укрупнением размеров  $ZrO_2$  зерен, оказывает малое влияние на увеличение сопротивляемости к внешним механическим воздействиям, а также повышению прочностных характеристик. В случае когда концентрация  $V_2O_5$  допанта выше 0.05 М наблюдается значительный рост прочностных параметров, что свидетельствует об увеличении сопротивляемости внешним воздействиям, обусловленному совокупностью структурных изменений, связанных как с размерными эффектами, так и формированием буферных включений, эффект воздействия которых наиболее проявляется при больших концентрациях допанта. Общий вид представленных зависимостей изменений прочностных свойств позволяет сделать вывод об эффективности использования стабилизирующего  $V_2O_5$  допанта для повышения прочностных характеристик композитных керамик, без существенных изменений их фазового состава и отсутствия эффектов полиморфизма в  $ZrO_2$  фазе при ее кристаллизации в случае термического отжига.

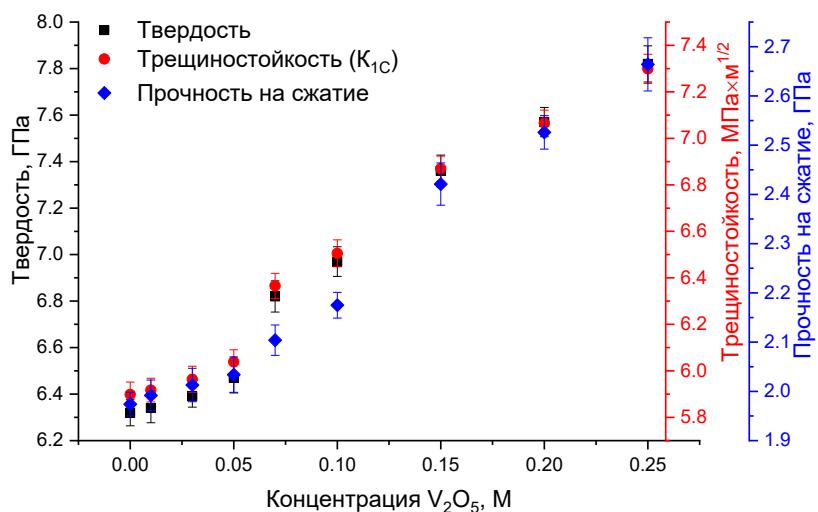
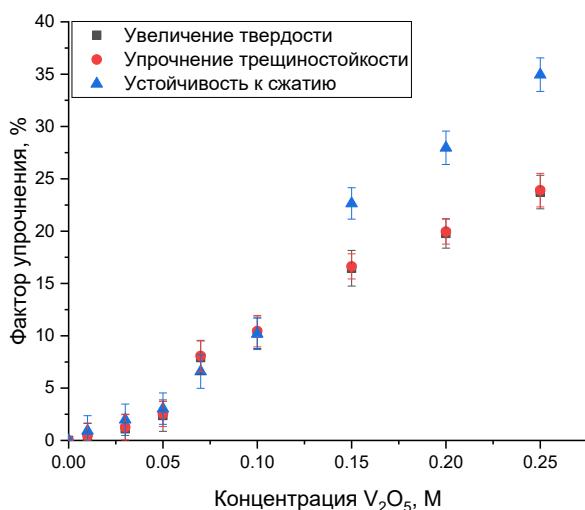


Рисунок 3. Результаты оценки прочностных параметров исследуемых  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик при добавлении допанта  $V_2O_5$

На рисунке 4 приведены результаты оценки факторов упрочнения исследуемых  $ZrO_2 - Al_2O_3$  керамик при добавлении  $V_2O_5$  допанта, определенные на основе сравнения

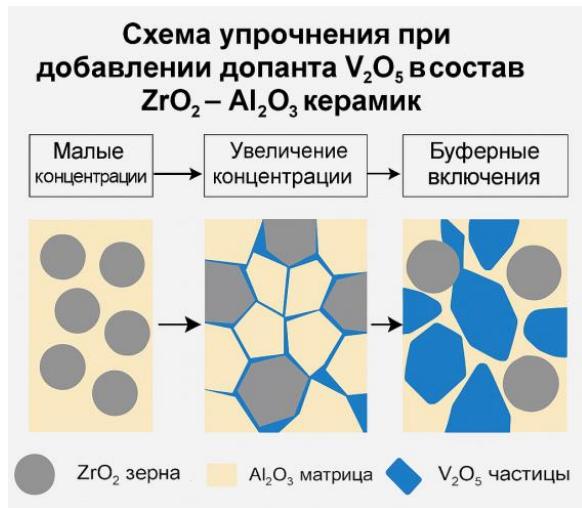
результатов прочностных параметров в исходном состоянии (без допанта) и данных, полученных для образцов с различной концентрацией допантов  $V_2O_5$ . Определение величин упрочнения осуществлялось путем вычисления процентного соотношения изменения величин твердости, трещиностойкости и прочности на сжатие, полученных для образцов керамики с добавлением  $V_2O_5$  допанта с данными для немодифицированных  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамики с последующим определением эффективности модификации керамики, обусловленной добавлением допанта и формированием буферных включений.



**Рисунок 4. Результаты оценки факторов упрочнения исследуемых  $ZrO_2 - Al_2O_3$  керамик при изменении соотношения компоненты допанта в составе**

Согласно оценочным данным факторов упрочнения (изменений прочностных параметров при изменении концентрации допанта в составе  $ZrO_2 - Al_2O_3$  керамики) видно, что при малых концентрациях (не более 0.05 М) увеличение прочностных характеристик составляет не более 2-3 % по сравнению с исходными немодифицированными керамиками. Таким образом, анализируя наблюдаемые изменения данных величин можно сделать вывод о том, что размерный фактор, связанный с укрупнением зерен при малых концентрациях допанта приводит к незначительному изменению прочностных параметров, связанных с ростом зерен и снижением пористых включений, наличие которых обуславливает низкие показатели устойчивости к внешним воздействиям за счет пористости и наличия пустот между  $ZrO_2$  зернами и  $Al_2O_3$  матрицей. В данном случае основной эффект упрочнения обусловлен ростом зерен, что хоть и приводит к снижению пористости за счет укрупнения  $ZrO_2$  зерен, но не приводит к плотности упаковки, что оказывает влияние на прочностные параметры керамики за счет сохранения межзеренных пор в составе, ограничивающих упрочнение и сдерживание микротрещин при сжатии или механических нагрузках на образцы. В случае малых концентраций (0.01 – 0.05 М)  $V_2O_5$  допант выступает как инициатор роста  $ZrO_2$  зерен, однако упрочнение, наблюдаемое для данного диапазона концентраций допанта минимально. На рисунке

5 приведена схема упрочнения, связанная с изменением концентрации допанта и его роли в изменении морфологических особенностей полученных керамик.



**Рисунок 5. Схема упрочнения композитных  $ZrO_2 - Al_2O_3$  керамик при добавлении оксида ванадия**

При увеличении концентрации  $V_2O_5$  допанта выше 0.07 М наблюдается более чем двукратное увеличение прочностных параметров по сравнению с результатами, полученными для концентраций  $V_2O_5$  допанта порядка 0.01-0.05 М. Подобное увеличение прочностных параметров, а также их дальнейший рост в данном случае может быть объяснено эффектами, связанными с формированием буферных включений в межзеренном пространстве  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик, заполняемым фазой  $V_2O_5$  в процессе кристаллизации при остывании. В данном случае при расплавлении  $V_2O_5$  при спекании, стеклоподобная фракция, образующаяся при высоких температурах ускоряет не только процесс рекристаллизации и укрупнения  $ZrO_2$ , но и заполняет межзеренное пространство, образуя буферные включения, а также увеличивая адгезию между диоксидом циркония и оксидом алюминия. Формирование подобных буферных включений при рекристаллизации приводит к уплотнению структуры и заполнению пор, тем самым снижая их плотность в составе композитной керамики. Также данные включения выступают в роли фазового связующего при больших концентрациях, что в свою очередь приводит не только к перераспределению локальных деформационных напряжений при внешних механических нагрузках, но и формированию фазы замещения  $Zr(V)O_2$ . При этом заполнение межзеренных пустот также значительно снижает вероятность формирования локальных зон разрушения, возникающих при инициализации процессов межкристаллитного расщепления. Заполнение межзеренных пустот ванадиевой фазой приводит к значительному снижению остаточной пористости, увеличению плотности и росту общей механической целостности материала. Дополнительный вклад в повышение трещиностойкости может вносить микрокомпозитный эффект, возникающий благодаря

сочетанию жёсткой керамической матрицы и более вязких интерфазных прослоек на основе  $V_2O_5$ , способных поглощать и рассеивать энергию распространяющейся трещины (см. данные приведенные на рисунке 1в).

## Заключение

В ходе оценки взаимосвязи между изменением концентрации допанта и морфологическими особенностями синтезированных композитных  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик было установлено, что добавление в состав керамик оксида ванадия приводит к росту  $ZrO_2$  зерен, а также изменению из формы со сферической до ромбовидной слоистой с большим количеством граней на поверхности, наличие которых обусловлено процессами кристаллизации мелкодисперсной фракции. При этом увеличение концентрации допанта выше 0.1 М приводит к образованию в составе композитных  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик включений в виде оксида ванадия, которые, согласно оценке морфологических особенностей заполняют межзеренное пространство образуя буферные включения между  $Al_2O_3$  матрицей и  $ZrO_2$  зернами.

В ходе оценки прочностных характеристик исследуемых композитных  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик установлено, что при малых концентрациях  $V_2O_5$  дапанта (меньше 0.1 М) основные механизмы упрочнения обусловлены размерными эффектами, связанными с укрупнением  $ZrO_2$  зерен в  $Al_2O_3$  матрице, что приводит к уменьшению пористых включений в составе керамик. При концентрациях  $V_2O_5$  дапанта выше 0.1 М увеличение сопротивляемости прочностных характеристик внешним механическим воздействиям обусловлено совокупностью факторов – размерным фактором и заполнением межзеренного пространства буферными включениями в виде  $V_2O_5$  частиц стекловидной массы. Подобная совокупность факторов приводит к росту твердости и трещиностойкости более чем на 20-25 %, а устойчивости к сжатию более чем 25 – 30 % по сравнению с немодифицированными  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамиками. Увеличение прочностных параметров за счет добавление в состав  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик  $V_2O_5$  дапанта позволяет получить высокопрочные композитные керамики по типу  $Al_2O_3$  матрица с включениями  $ZrO_2$  зерен в состав.

Общий анализ зависимости изменения прочностных свойств от концентрации  $V_2O_5$  позволяет сделать вывод о существовании критической концентрации дапанта, при достижении которой механизм упрочнения резко меняется, что обусловлено изменением механизмов упрочнения от пассивного влияния на зеренную структуру при низких концентрациях, к активному участию в формировании межзеренных фаз и улучшению микроструктурной организации материала при концентрациях выше 0.07 М. Это подтверждает высокую эффективность использования  $V_2O_5$  как модифицирующей добавки для повышения механической надёжности и устойчивости к разрушению  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик, особенно в условиях интенсивных механических нагрузок и эксплуатации в ответственных конструкционных элементах для альтернативной энергетики.

## Благодарность

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (AP25796299 «Изучение перспектив модификации

композитных  $ZrO_2-Al_2O_3$  керамик для повышения устойчивости к радиационно-индукционному газовому расщеплению»).

### **Вклад авторов**

**Г.Б. Сейтмағанбет** – проведение экспериментов, отработка режимов получения керамики, характеристика структурных изменений, интерпретация полученных результатов.

**А.В. Труханов** – анализ и интерпретация результатов, оценка прочностных параметров, определения эффективности устойчивости к внешним воздействиям.

**М.В. Здоровец** – проведение экспериментов, общий анализ взаимосвязи структурных изменений с прочностными характеристиками, установление роли структурных параметров и устойчивости керамики к внешним воздействиям.

### **Список литературы**

1. M. Curi, E.D.R. Silva, J.G.D.M. Furtado, H.C. Ferraz, A.R. Secchi, Anodes for SOFC: review of material selection, interface and electrochemical phenomena, *Química Nova*, vol. 44, p. 86-97 (2021), DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170652>
2. M. Morales, M.A. Laguna-Bercero, Influence of anode functional layers on electrochemical performance and mechanical strength in microtubular solid oxide fuel cells fabricated by gel-casting, *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, №5, p. 2024-2031 (2018).
3. P.A. Connor et all, Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance, *Advanced Energy Materials*, vol. 8, №.23 (2018), DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201800120>
4. K. Zhu, L. Yang, Y. Hou, D. Wang, X. He, Y. Lv, S. An, Enhanced electrical and mechanical performance by a novel interconnector design for solid oxide fuel cell stacks, *Energy*, p. 139284 (2025).
5. M. Ab Rahman, M.H.D. Othman, H. Fansuri, Z. Harun, M.A. Rahman, J. Jaafar, N. Alias, Sustainable fabrication of triple-layer hollow fiber micro-tubular SOFCs: Tailoring cathode microstructure through graphite pore formers and bore fluid optimization, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 119543 (2025).
6. N. Shah, T. Zhu, D. Feng, X. Xu, F. Liang, H. Wang, L. Ge, Fine-tuning thermal expansion characteristics of solid oxide fuel cell cathode via composite cathode fabrication, *Journal of Power Sources*, vol. 616, p. 235143 (2024), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235143>
7. S. Samantaray, D. Mohanty, S.K. Satpathy, I.M. Hung, Exploring recent developments in graphene-based cathode materials for fuel cell applications: a comprehensive overview, *Molecules*, vol. 29, №12, p. 2937 (2024).
8. H. Helal, M. Ahrouch, A. Rabehi, D. Zappa, E. Comini, Nanostructured materials for enhanced performance of solid oxide fuel cells: a comprehensive review, *Crystals*, vol. 14, №4, p. 306 (2024).
9. J. Liu, L. Chen, H. Dong, L. Fu, H. Xiong, Y. Liu, Y. Tang, A numerical study on the performance of a novel arc-shaped solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 105, p. 1207-1216 (2025), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.386>
10. L. Hamid, O. Elmutasim, D.S. Dhawale, S. Giddey, G. Paul, Comparative Electrochemical Performance of Solid Oxide Fuel Cells: Hydrogen vs. Ammonia Fuels—A Mini Review, *Processes*, vol. 13, №4, p. 1145 (2025).

11. M. He, N. Liu, G. Kong, Performance Evaluation of an SOFC-ICE Hybrid System with Pre-Compressor Cooling and Dual-Fuel Injection for Enhanced Efficiency in Renewable Energy Applications, *Renewable Energy*, p. 123801 (2025).
12. W. Ye et all, In situ reconstruction of proton conductive electrolyte from self-assembled perovskite oxide-based nanocomposite for low temperature ceramic fuel cells, *Chemical Engineering Journal*, vol. 497, p. 154977 (2024).
13. R.I. Shakiryanov, Y.A. Garanin, M.E. Kaliyekperov, S.A. Maznykh, D.K. Zhamikhanova, Study of the Relationship Between Microstructure, Phase Composition and Strength Characteristics in Composite Ceramics Based on ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Syste, *Journal of Composites Science*, №10, p. 519 (2025).
14. Z.M. Zhang, J.H. Li, Y.N. Liang, Y. Gao, C.X. Li, Yb/Sc Co-doped ZrO<sub>2</sub> electrolytes enabled by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering aid: High conductivity and enhanced stability for solid oxide fuel cells (SOFCs), *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 139, p. 425-434 (2025).
15. B. Basu, J. Vleugels, O. van Der Biest, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with tailored toughness, *Journal of alloys and compounds*, vol. 372, №1-2, p. 278-284 (2024), DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JALCOM.2003.09.157>

**Г.Б. Сейтмaganбет<sup>\*1</sup>, М.В. Здоровец<sup>1</sup>, А.В.Труханов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup>Беларусь Ұлттық ғылым академиясының материалтану ғылыми-практикалық орталығы,  
Минск, Беларусь

(E-mail: \*gauhar.seitmaganbet@gmail.com, Mzdorovets@gmail.com, truhanov86@mail.ru)

### **Композиттік ZrO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> керамикаларының құрамындағы буферлік V2O5 қосындыларының қалыптасуының беріктік сипаттамаларының өзгеруіндегі рөлі**

**Аннотация.** Жұмыста композиттік ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> керамикасының құрамына V2O5 қоспасын қосудың және сыртқы механикалық әсерлерге тәзімділікке буферлік қосындылардың қалыптасуының және механикалық жүктемелер кезінде жарықшақтануға тәзімділіктің жоғарылауының әсерін бағалау нәтижелері келтірілген. Жүргізілген зерттеулер барысында концентрациясы 0.1 М-ден жоғары керамика құрамына V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> допанттың қосылуы ZrO<sub>2</sub> дәндері мен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> матрицасы түзетін түйіршікаралық кеңістікте буферлік қосындылардың пайда болуына әкелетіні анықталды, бұл ретте буферлік қосындылардың қалыптасуы V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> тәмен балқутемпературасына байланысты, нәтижесінде агломерация процесінде ванадий оксидінің балқуы және кейіннен шынылау және астық аралық кеңістікте салқындаған кезде кристалдану пайда болады. Беріктік сипаттамаларын, атап айтқанда қаттылықты, жарықшақтануға тәзімділікті және қысу беріктігін бағалау кезінде допанттың тәмен концентрациясында беріктендіру Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> матрицасындағы ZrO<sub>2</sub> дәндерінің өсуі мен ұлғаюында көрінетін өлшемдік әсерлерге байланысты құрылымдық өзгерістерден туындастырыны анықталды. 0.1 М-ден жоғары концентрацияда сыртқы әсерлерге тәзімділіктің артуы буферлік қосындылардың пайда болуына байланысты, астық аралық кеңістікті толтыру жарықшақтардың пайда болу процестерінің тежелуіне және механикалық жүктемелерге тәзімділіктің артуына әкеледі.

**Түйін сөздер:** композиттік керамика, қатайту, буферлік қосындылар, қоспа, қаттылық, жарықшақтануға тәзімділік

**G.B. Seitmaganbet<sup>\*1</sup>, M.V. Zdorovets<sup>1</sup>, A.V. Trukhanov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

<sup>1</sup>*Scientific and Practical Materials Research Center National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Belarus*

(E-mail: \*gauhar.seitmaganbet@gmail.com, Mzdorovets@gmail.com, truhanov86@mail.ru)

### **The role of the formation of buffer $V_2O_5$ inclusions in the composition of composite $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramics on the change in strength characteristics**

**Abstract.** The paper presents the assessment results of the effect of addition of  $V_2O_5$  dopant to the composition of composite  $ZrO_2-Al_2O_3$  ceramics and the formation of buffer inclusions on resistance to external mechanical influences and enhancement of resistance to cracking under mechanical loads. During the studies conducted, it was established that the addition of the  $V_2O_5$  dopant to the composition of ceramics with a concentration above 0.1 M leads to the formation of buffer inclusions in the intergranular space formed by  $ZrO_2$  grains and the  $Al_2O_3$  matrix, while the formation of buffer inclusions is due to the low melting point of  $V_2O_5$ , resulting in the melting of vanadium oxide during sintering and subsequent vitrification and crystallization during cooling in the intergranular space. During assessment of the strength characteristics, in particular hardness, crack resistance and compressive strength, it was found that at low dopant concentrations, strengthening is caused by structural changes associated with size effects, which are expressed in the growth and coarsening of  $ZrO_2$  grains in the  $Al_2O_3$  matrix. At concentrations above 0.1 M, the growth in resistance to external influences is due to the formation of buffer inclusions, the filling of the intergranular space with which leads to the inhibition of crack formation processes and an increase in resistance to mechanical loads.

**Key words:** composite ceramics, strengthening, buffer inclusions, dopant, hardness, crack resistance

### **References**

1. M. Curi, E.D.R. Silva, J.G.D.M. Furtado, H.C. Ferraz, A.R. Secchi, Anodes for SOFC: review of material selection, interface and electrochemical phenomena, *Química Nova*, vol. 44, p. 86-97 (2021), DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170652>
2. M. Morales, M.A. Laguna-Bercero, Influence of anode functional layers on electrochemical performance and mechanical strength in microtubular solid oxide fuel cells fabricated by gel-casting, *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, №5, p. 2024-2031 (2018).
3. P.A. Connor et all, Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance, *Advanced Energy Materials*, vol. 8, №.23 (2018), DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201800120>
4. K. Zhu, L. Yang, Y. Hou, D. Wang, X. He, Y. Lv, S. An, Enhanced electrical and mechanical performance by a novel interconnector design for solid oxide fuel cell stacks, *Energy*, p. 139284 (2025).
5. M. Ab Rahman, M.H.D. Othman, H. Fansuri, Z. Harun, M.A. Rahman, J. Jaafar, N. Alias, Sustainable fabrication of triple-layer hollow fiber micro-tubular SOFCs: Tailoring cathode microstructure through graphite pore formers and bore fluid optimization, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 119543 (2025).
6. N. Shah, T. Zhu, D. Feng, X. Xu, F. Liang, H. Wang, L. Ge, Fine-tuning thermal expansion characteristics of solid oxide fuel cell cathode via composite cathode fabrication, *Journal of Power Sources*, vol. 616, p. 235143 (2024), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235143>

7. S. Samantaray, D. Mohanty, S.K. Satpathy, I.M. Hung, Exploring recent developments in graphene-based cathode materials for fuel cell applications: a comprehensive overview, *Molecules*, vol. 29, №12, p. 2937 (2024).
8. H. Helal, M. Ahrouch, A. Rabehi, D. Zappa, E. Comini, Nanostructured materials for enhanced performance of solid oxide fuel cells: a comprehensive review, *Crystals*, vol. 14, №4, p. 306 (2024).
9. J. Liu, L. Chen, H. Dong, L. Fu, H. Xiong, Y. Liu, Y. Tang, A numerical study on the performance of a novel arc-shaped solid oxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 105, p. 1207-1216 (2025), DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.01.386>
10. L. Hamid, O. Elmutasim, D.S. Dhawale, S. Giddey, G. Paul, Comparative Electrochemical Performance of Solid Oxide Fuel Cells: Hydrogen vs. Ammonia Fuels—A Mini Review, *Processes*, vol. 13, №4, p. 1145 (2025).
11. M. He, N. Liu, G. Kong, Performance Evaluation of an SOFC-ICE Hybrid System with Pre-Compressor Cooling and Dual-Fuel Injection for Enhanced Efficiency in Renewable Energy Applications, *Renewable Energy*, p. 123801 (2025).
12. W. Ye et all, In situ reconstruction of proton conductive electrolyte from self-assembled perovskite oxide-based nanocomposite for low temperature ceramic fuel cells, *Chemical Engineering Journal*, vol. 497, p. 154977 (2024).
13. R.I. Shakirzyanov, Y.A. Garanin, M.E. Kaliyekperov, S.A. Maznykh, D.K. Zhamikhanova, Study of the Relationship Between Microstructure, Phase Composition and Strength Characteristics in Composite Ceramics Based on ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Syste, *Journal of Composites Science*, №10, p. 519 (2025).
14. Z.M. Zhang, J.H. Li, Y.N. Liang, Y. Gao, C.X. Li, Yb/Sc Co-doped ZrO<sub>2</sub> electrolytes enabled by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintering aid: High conductivity and enhanced stability for solid oxide fuel cells (SOFCs), *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 139, p. 425-434 (2025).
15. B. Basu, J. Vleugels, O. van Der Biest, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with tailored toughness, *Journal of alloys and compounds*, vol. 372, №1-2, p. 278-284 (2024), DOI: <https://doi.org/10.1016/J.JALCOM.2003.09.157>

#### Сведения об авторах:

**Г.Б. Сейтмаганбет** – автор для корреспонденции, PhD докторант кафедры ядерной физики, новых материалов и технологий, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

**А.В. Труханов** – доктор физико-математических наук, академик-секретарь отделения химии и наук о земле, Национальная академия наук Беларусь, Минск, Беларусь

**М.В. Здоровец** – кандидат физико-математических наук, профессор, научный сотрудник лаборатории инженерного профиля, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

**G.B. Seitmaganbet** – the corresponding author, PhD student, department of nuclear physics, new materials and technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**A.V. Trukhanov** – doctor of physico-mathematical sciences, academician-secretary of the department of chemistry and earth sciences of the National academy of sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**M.V. Zdorovets** – candidate of physico-mathematical sciences, professor, researcher at the laboratory of engineering, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

**Г.Б. Сейтмағанбет** – хат-хабар авторы, ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар кафедрасының PhD докторантты, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

**A.B. Труханов** – физика-математика ғылымдарының докторы, химия және жер туралы ғылымдар бөлімінің академик-хатшысы, Беларусь Ұлттық ғылым академиясы, Минск, Беларусь

**M.B. Здоровец** – физика-математика ғылымдарының кандидаты, профессор, инженерлік бейін зертханасының ғылыми қызыметкері, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан



Copyright: © 2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).