

УДК 539.533

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОТВЕРДОСТИ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$

© 2022 г. А. А. Дмитриевский^а, *, Д. Г. Жигачева^а, Г. В. Григорьев^а, П. Н. Овчинников^а

^аТамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: aadmitr@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.06.2021 г.

После доработки 27.08.2021 г.

Принята к публикации 30.08.2021 г.

Методом одноосного сухого прессования предварительно подготовленных смесей порошков (содержащих и не содержащих оксид алюминия) изготовлены двухслойные образцы циркониевой керамики, стабилизированной в тетрагональной фазе оксидом кальция ($C_{\text{CaO}} = 6.5$ моль. %). Исследованы микроструктура и механические свойства (микротвердость) в окрестности границы раздела $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Выявлено скачкообразное увеличение микротвердости (от 13.7 ± 0.2 до 14.4 ± 0.2 ГПа) и модуля Юнга (от 195 ± 6 до 210 ± 7 ГПа) при переходе от CaO-ZrO_2 к $\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Продемонстрирована высокая вероятность образования (в процессе спекания) трещин вдоль границы раздела циркониевой керамики, содержащей и не содержащей оксид алюминия.

Ключевые слова: функционально градиентные материалы, граница раздела, композиционная керамика на основе диоксида циркония, дисперсионный механизм упрочнения, микротвердость.

DOI: 10.31857/S1028096022040045

ВВЕДЕНИЕ

Обнаруженная почти 50 лет назад [1] возможность стабилизации при комнатных температурах тетрагональной фазы диоксида циркония $t\text{-ZrO}_2$ (путем введения добавок оксидов Y_2O_3 , CeO_2 , CaO и других), способной к механоиндуцированной трансформации в моноклинную фазу $m\text{-ZrO}_2$ (превращение $t \rightarrow m$ обеспечивает трансформационный механизм упрочнения), значительно повысила прочностные свойства циркониевой керамики. На сегодняшний день она с успехом применяется для изготовления режущего инструмента, резбонаправляющих устройств, кулачков, уплотнений, клапанов и колец насосов [2]. Благодаря биосовместимости диоксид циркония стал очень популярным в биомедицинских приложениях [3–5]. Кроме того, циркониевая керамика используется при изготовлении твердооксидных топливных элементов [6], термобарьеров [7], оптических покрытий [8], катализаторов [9], датчиков кислорода [10] и многих других устройств.

Задачу дальнейшего улучшения прочностных свойств циркониевой керамики успешно решает разработка композитов на ее основе. Наибольшую популярность приобрела циркониевая керамика, упрочненная оксидом алюминия (ATZ-керамика) [11, 12]. В ней сильные стороны цирко-

ниевой керамики сочетаются с достоинствами керамики на основе Al_2O_3 за счет проявления дисперсионного механизма упрочнения [13, 14].

Широчайший спектр задач, требующих от конструкционных материалов различия объемных и приповерхностных свойств, предопределил появление нового поколения композиционных материалов – функционально-градиентных материалов [15]. Они представляют собой многослойные композиты, в которых состав и свойства изменяются непрерывно или ступенчато от одной части изделия к другой [16]. Предполагается одновременное использование различных (в том числе взаимоисключающих) свойств компонентов функционально-градиентных материалов. В связи с этим целью работы было исследование структуры и микромеханических свойств двухслойной циркониевой керамики в области границы раздела частей, содержащих и не содержащих оксид алюминия.

МЕТОДИКА

Для изготовления образцов керамики $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ использовали порошки ZrO_2 (Sigma-Aldrich), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Hongwu) и CaO (Reachem). Молярную концентрацию стабилизатора (CaO) по отношению к ZrO_2 (вне зависимо-

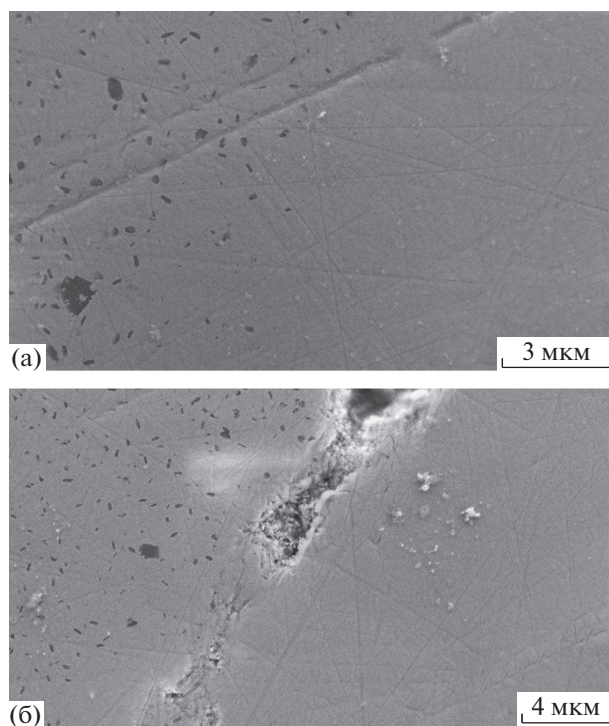


Рис. 1. Характерные РЭМ-изображения участков поверхности среза образца керамики $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ вдали от трещины (а) и с трещиной, проходящей по границе части, содержащей Al_2O_3 (б).

сти от наличия или отсутствия Al_2O_3) сохраняли неизменной: $C_{\text{CaO}} = 6.5$ моль. %. В соответствии с полученными ранее результатами [17] использование оксида кальция (вместо “традиционного” оксида иттрия) в качестве стабилизатора тетрагональной фазы диоксида циркония позволяет существенно повысить стойкость циркониевой керамики к низкотемпературной деградации. Для получения состава, содержащего оксид алюминия, к смеси CaO-ZrO_2 добавляли 5.8 моль. % Al_2O_3 , что согласно данным [18] обеспечивает высокое соотношение твердости и вязкости разрушения АТЗ-керамики.

Полученные смеси порошков (содержащие и не содержащие оксид алюминия) диспергировали ультразвуком в дистиллированной воде (массовое соотношение выдерживали 1 : 3). Затем в течение 5 ч осуществляли помол смесей в планетарной мельнице Pulverisette (Fritsch) керамическими шарами из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Соотношение шаров и измельчаемого порошка выдерживали 1 : 1. Тонкий механический помол проводили с добавлением воды (75%) в качестве среды измельчения. Далее следовала сушка смесей в печи при температуре $T_0 = 80^\circ\text{C}$ и нормальном давлении в течение 24 ч. Подготовленные таким образом смеси (содержащие и не содержащие Al_2O_3) последова-

тельно и в равных количествах засыпали в пресс-форму. Формовку двухслойных образцов осуществляли путем одноосного сухого прессования при нагрузке 500 МПа в течение 20 мин. Спекание образцов в электрической печи проводили в двухстадийном режиме (детально описанном в [19]) при температурах $T_1 = 1300^\circ\text{C}$ и $T_2 = 1200^\circ\text{C}$. Согласно [20, 21], двухстадийный режим спекания керамик на основе ZrO_2 и Al_2O_3 обеспечивает сохранение малого размера зерна (в сравнении с одностадийным спеканием) и высокую плотность керамики. Полученные образцы имели средний размер кристаллитов ZrO_2 и Al_2O_3 не более 100 и 250 нм соответственно. Пористость (измеренная методом Архимеда) не превышала 3%. Полученные образцы (в виде двухслойных таблеток) пилили пополам, после чего торцевую поверхность механически шлифовали и полировали для измерения микротвердости.

Визуализацию структуры изготовленных образцов $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ керамики осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss). Микротвердость H и модуль Юнга E на разных расстояниях от границы раздела $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ определяли с использованием наноиндентометра NanoIndenter G200 (MTS NanoInstruments). В качестве индентора брали пирамиду Берковича, глубина внедрения которой не превышала 6 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлено характерное РЭМ-изображение участка поверхности среза образца керамики $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Согласно многочисленным литературным данным и выполненному в [22] элементному картированию участков поверхности близких по составу образцов, темные пятна на представленном РЭМ-изображении идентифицируются как кристаллиты Al_2O_3 . Видно, что кристаллиты оксида алюминия равномерно распределены в одной части образца (слева вверху) и отсутствуют в другой части (справа внизу). Это дает основание утверждать, что в изготовленных образцах наблюдается резкая граница между частями, содержащими и не содержащими кристаллиты Al_2O_3 . Более детальный анализ РЭМ-изображений не позволил выявить других признаков различия этих частей (средний размер кристаллитов ZrO_2 , наличие пор и другие признаки).

Важно отметить, что практически в каждом образце имеются трещины, проходящие строго по границе раздела керамики $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1б). Появление трещин происходит в процессе спекания. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого растрескивания являет-

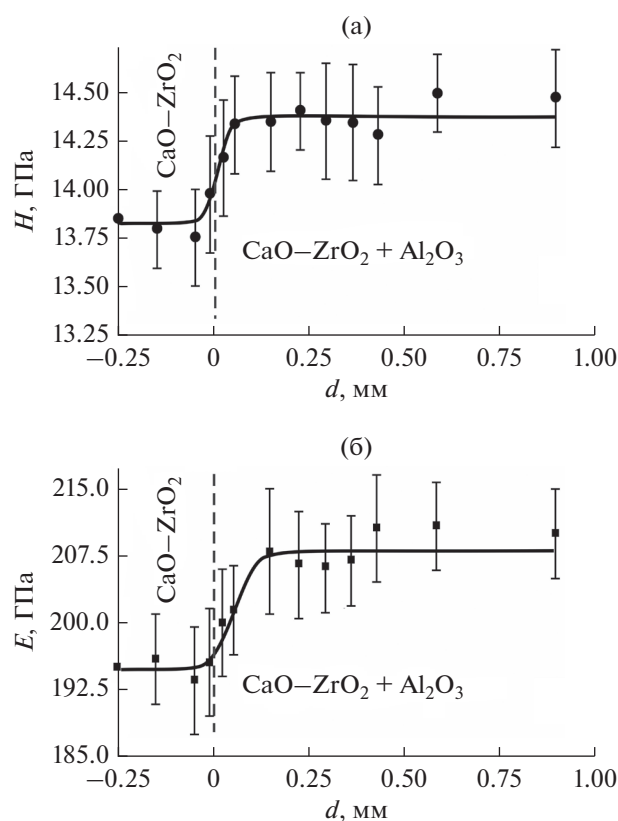


Рис. 2. Зависимости микротвердости H (а) и модуля Юнга E (б) от расстояния d до границы раздела между частями образца циркониевой керамики, содержащей и не содержащей Al_2O_3 .

ся различие температурных коэффициентов линейного расширения циркониевой и корундовой керамики [23] и, как следствие, частей исследуемых образцов, содержащих и не содержащих Al_2O_3 .

Индентирование проводили на участках полированной поверхности, удаленных от трещин не менее чем на 500 мкм. Сторона отпечатка индентора (пирамида Берковича) не превышала 45 мкм. Отметим, что наблюдаемые на РЭМ-изображениях борозды являются следами механической полировки, имеют малый (по сравнению с отпечатком индентора) размер и не оказывают заметного влияния на определяемую величину микротвердости. Строгий контроль пространственного расположения отпечатков индентора позволил построить зависимости микротвердости H и модуля Юнга E материала от расстояния d до границы раздела керамики $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2).

Из представленных зависимостей видно, что в ближайшей окрестности границы раздела наблюдается скачкообразное изменение величин H и E . На расстояниях d , превышающих 100 мкм от границы раздела (в два раза превышающих сторону

отпечатка индентора), зависимости $H(d)$ и $E(d)$ выходят в насыщение. Микротвердость и модуль Юнга принимают значения, характерные для соответствующих керамик CaO-ZrO_2 и $\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность изготовления (методом одноосного сухого прессования с последующим двухстадийным спеканием) циркониевой керамики с резкой границей раздела составов $\text{CaO-ZrO}_2/\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. В ближайшей окрестности границы раздела (~ 100 мкм) наблюдается скачкообразное изменение микротвердости и модуля Юнга от значений, характерных для CaO-ZrO_2 ($H = 13.7 \pm 0.2$ ГПа, $E = 195 \pm 6$ ГПа) до значений, типичных для керамики $\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ($H = 14.4 \pm 0.2$ ГПа, $E = 210 \pm 7$ ГПа). Полученный результат может быть использован при разработке изделий из композиционной керамики на основе диоксида циркония, объемные и поверхностные механические свойства которых должны удовлетворять различным требованиям.

Недостатком предложенного метода является высокая вероятность образования трещин (вызванных различием температурных коэффициентов линейного расширения ZrO_2 и Al_2O_3) на границе раздела керамики, содержащей и не содержащей оксид алюминия. Разработка способов реализации идеологии функционально-градиентных материалов – формирование плавного перехода от CaO-ZrO_2 к $\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ – обеспечит сохранение целостности композиционной керамики при спекании и будет предметом ближайших исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T. // Nature. 1975. V. 258. P. 703. <https://doi.org/10.1038/258703a0>
2. Zhang X., Wu X., Shi J. // J. Mater. Res. Technol. 2020. V. 9. № 4. P. 9029. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.131>

3. Akagawa Y., Ichikawa Y., Nikai H., Tsuru H. // J. Prosthet. Dent. 1993. V. 69. № 6. P. 599.
[https://doi.org/10.1016/0022-3913\(93\)90289-z](https://doi.org/10.1016/0022-3913(93)90289-z)
4. Shin H., Ko H., Kim M. // Restor. Dent. Endodont. 2016. V. 41. № 3. P. 167.
<https://doi.org/10.5395/rde.2016.41.3.167>
5. Galante R., Figueiredo-Pina C.G., Serro A.P. // Dent. Mater. 2019. V. 35. № 6. P. 825.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.026>
6. Mahato N., Gupta A., Balani K. // Nanomater. Energy. 2012. V. 1. P. 27.
<https://doi.org/10.1680/nme.11.00004>
7. Shackelford J.F., Doremus R.H. // Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing. Springer Science&Business Media, 2008. P. 169.
8. Thakare V. // Int. J. Eng. Res. Dev. 2012. V. 5. P. 25.
<http://www.ijerd.com/paper/vol5-issue1/F05012528.pdf>
9. Krumov E., Dikova J., Starbova K., Popov D., Blaskov V., Kolev K., Laude L.D. // J. Mater. Sci.: Mater. Electronics. 2003. V. 14. P. 759.
<https://doi.org/10.1023/A:1026176431171.pdf>
10. Lee J.H. // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. P. 4247.
<https://doi.org/10.1023/A:1026366628297.pdf>
11. Soon G., Pinguan-Murphy B., Lai K.W., Akbar S.A. // Ceram. Int. 2016. V. 4. P. 12543.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.077>
12. Maji A., Choubey G. // Mater. Today Proceed. 2018. V. 5. P. 7457.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.417>
13. Zhang F., Lin L.F., Wang E.Z. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 2417.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.06.081>
14. Lee J.-K., Kim M.J., Lee E.G. // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 259.
<https://doi.org/10.1023/A:1014737614591>
15. Минько Д.В., Белявин К.Е., Шелег В.К. Теория и практика получения функционально-градиентных материалов. Минск: БНТУ, 2020. 450 с.
16. Ewais E.M.M., Besisa D.H.A., Zaki Z.I., Kandil A.E.H.T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 1561.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.01.016>
17. Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Ефремова Н.Ю., Умрихин А.В. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 39.
<https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-3-4-39-45>
18. Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Тюрин А.И. // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 1. С. 107.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2019.01.46970.102-18>
19. Дмитриевский А.А., Тюрин А.И., Жигачев А.О., Гусева Д.Г., Овчинников П.Н. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 4. С. 25.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.04.45635.16933>
20. Binner J., Annappoorani K., Paul A., Santacruz I. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 973.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.002>
21. Galusek D., Ghillányová K., Sedláček J., Kozankova J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 1965.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.038>
22. Дмитриевский А.А., Жигачев А.О., Жигачева Д.Г., Родаев В.В. // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 12. С. 2108.
<https://doi.org/10.21883/JTF.2020.12.50128.84-20>
23. Комоликов Ю.И., Кащеев И.Д., Хрустов В.П. // Новые огнеупоры. 2016. № 9. С. 59.
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-9-59-62>

Change in the Microhardness of Composite Ceramics at the CaO–ZrO₂/CaO–ZrO₂ + Al₂O₃ Interface

A. A. Dmitrievskiy^{1, *}, D. G. Zhigacheva¹, G. V. Grigoriev¹, P. N. Ovchinnikov¹

¹*Derzhavin Tambov State University, Tambov, 392000 Russia*

**e-mail: aadmitr@yandex.ru*

Two-layer samples of zirconia ceramics stabilized in the tetragonal phase with calcium oxide ($C_{CaO} = 6.5 \text{ mol } \%$) were obtained by uniaxial dry pressing of preliminarily prepared mixtures of powders (containing and not containing alumina). The microstructure and mechanical properties (microhardness) near the CaO–ZrO₂/CaO–ZrO₂ + Al₂O₃ interface was investigated. An abrupt increase in microhardness (from $13.7 \pm 0.2 \text{ GPa}$ to $14.4 \pm 0.2 \text{ GPa}$) and Young's modulus (from $195 \pm 6 \text{ GPa}$ to $210 \pm 7 \text{ GPa}$) was revealed when passing from CaO–ZrO₂ to CaO–ZrO₂ + Al₂O₃. A high probability of the formation (during sintering) of cracks along the interface of zirconia ceramics, containing and not containing of alumina, was demonstrated.

Keywords: functionally gradient materials, interface, zirconia-based ceramics, dispersion hardening mechanism, microhardness.