

УДК 539.533

ТРЕЩИНОСТОЙКАЯ КОМПОЗИЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ТВЕРДОСТЬЮ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

© 2023 г. А. А. Дмитриевский^а *, Д. Г. Жигачева^а, Н. Ю. Ефремова^а,
В. М. Васюков^а, Г. В. Григорьев^а

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

*e-mail: aadmitr@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2022 г.

После доработки 05.01.2023 г.

Принята к публикации 05.01.2023 г.

С использованием сравнительно экономичного метода порошковой металлургии изготовлена двухслойная композиционная керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция, и упрочненного оксидом алюминия (Ca-ATZ). Один из слоев содержал добавку диоксида кремния (Ca-ATZ + SiO₂). Исследованы структура, элементный и фазовый состав, а также комплекс механических свойств образцов в окрестности границы раздела слоев Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂. Показано, что наличие резкой границы раздела слоев с разным элементным составом не вызывало структурных нарушений (появления пор, трещин и других макроскопических дефектов, способствующих ухудшению прочностных свойств) или изменений фазового состава (более 90% диоксида циркония в обоих слоях находилось в тетрагональной фазе, что обеспечивало высокую роль трансформационного механизма упрочнения). Продемонстрированное сохранение структурной целостности и соотношения моноклинной, тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония при формировании резкой границы раздела указанных слоев, обеспечивает возможность изготовления керамики на основе диоксида циркония с тонким (100–200 мкм) модифицированным слоем. С учетом различия механических свойств Ca-ATZ и Ca-ATZ + SiO₂ керамики, это обеспечивает основному материалу (содержащему SiO₂) повышенную вязкость разрушения (с коэффициентом интенсивности напряжений не менее 12 МПа · м^{1/2}), а приповерхностному слою (не содержащему SiO₂) – высокую нанотвердость (не ниже 14 ГПа).

Ключевые слова: двухслойная композиционная керамика, микроструктура, фазовый состав, модификация поверхности, твердость, вязкость разрушения, граница раздела составов.

DOI: 10.31857/S1028096023080071, EDN: OAKWKU

ВВЕДЕНИЕ

Управление составом (элементным и/или фазовым) и структурой конструкционных материалов позволяет в широких пределах варьировать их свойства, в том числе, механические. Как правило, улучшение одних характеристик (например, твердости) сопровождается ухудшением других (например, вязкости разрушения) и наоборот. Поэтому часто прибегают к модификации (состава или структуры) не всего объема материала, а его приповерхностных слоев [1]. Это обеспечивает улучшение свойств, важных для приповерхностных слоев (твердость, коэффициент трения и пр.) при сохранении свойств, важных для основного объема материала (модуль Юнга, вязкость разрушения и пр.).

Известны различные методы модификации структуры приповерхностных слоев материалов. Широкое распространение получили методы механической [2], радиационной [3, 4], лазерной [5], химической [6] обработки и некоторые другие виды воздействий [7, 8]. Введение добавок в состав приповерхностного слоя, то есть изменение его элементного состава, также является эффективным методом модификации свойств. Материалы, в которых плавно или пошагово изменяется состав (и, как следствие, свойства) от поверхности к объему, представляют собой особый класс композиционных материалов. Их называют функционально-градиентными материалами [9–12].

С точки зрения разработки дизайна и изготовления функционально-градиентных материалов, наиболее технологически простыми и надежны-

ми являются порошковые технологии [10, 13]. Этим подходом широко пользуются при изготовлении функционально-градиентных керамик. С учетом уникального комплекса механических свойств, химической, термической и радиационной стойкости, а также биоинертности, большой интерес вызывают функционально-градиентные циркониевые керамики, упрочненные оксидом алюминия (ATZ-керамики) [14, 15]. В работах [16–18] нами было показано, что в результате введения диоксида кремния (~4.5–5 моль %) в ATZ-керамику происходит увеличение вязкости разрушения (на 75%), предела прочности на сжатие (на 14%), а также проявляются признаки пластичности (стадия текучести в процессе одноосного сжатия при комнатной температуре). Однако, к сожалению, такая добавка приводит к уменьшению твердости на 14%. Комбинирование двух материалов (ATZ-керамики, содержащей и не содержащей SiO₂) может обеспечить одному слою (например, основному объему материала) повышенные значения вязкости разрушения и прочности на сжатие, а также запас пластичности при комнатной температуре, а другому (приповерхностному слою) – высокую твердость.

В связи с этим, целью работы являлось изготовление монолитной двухслойной (содержащей и не содержащей диоксид кремния) циркониевой керамики, упрочненной оксидом алюминия и исследование ее структуры и комплекса механических свойств.

МЕТОДИКА

Монолитные двухслойные образцы Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ керамики изготавливали из двух предварительно подготовленных порошковых смесей. Первая смесь содержала порошки ZrO₂ (Sigma-Aldrich), Al₂O₃ (Hongwu), CaO (Reachem). Во вторую смесь добавляли 5 мол. % порошка SiO₂ (Sigma-Aldrich).

Соотношение молярных концентраций компонентов исходных смесей выдерживали близкими к описанным в [16]. Порошковые смеси поочередно насыпали в пресс-форму так, чтобы поверхность каждой из них была ровной. Формовку и спекание образцов осуществляли по аналогии с [16].

Для визуализации поверхности образцов использовали инвертированный оптический микроскоп Axio Observer A1m (Carl Zeiss) и растровый электронный микроскоп высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss). Элементное картирование выполняли на растровом электронном микроскопе JSM-7000 (JEOL). Фазовый состав исследовали на торцевых поверхностях цилиндрических образцов с использованием рентгеновского ди-

фрактометра D2 Phaser (Bruker AXS). Средний размер кристаллитов (или область когерентного рассеяния) d вычисляли из уширения дифракционных пиков по уравнению Шерера.

Для выявления изменений механических свойств от поверхности к объему образцы разрезали перпендикулярно поверхности. Структуру и механические свойства исследовали на образованной поверхности (рис. 1а). Нанотвердость H определяли методом наноиндентирования (пирамида Берковича) с использованием наноиндентометра NanoIndenter G200 (MTS NanoInstruments).

Для определения вязкости разрушения K_{IC} методом индентирования (пирамида Виккерса, нагрузка 50 Н) использовали автоматизированный микротвердомер Duramin – A300 (EmcoTest). Величину K_{IC} определяли, согласно [19], из выражения:

$$K_{IC} = 0.016(E/H_v)^{0.5} / (P_v/l^{1.5}), \quad (1)$$

где E – модуль Юнга; H_v – микротвердость, измеренная с использованием пирамиды Виккерса; P_v – максимальная нагрузка на индентор при формировании отпечатка Виккерса; l – средняя длина радиальных трещин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1б представлено изображение, полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) участка поверхности скола керамики в слое Ca-ATZ + SiO₂. Видно, что размеры кристаллитов оксида алюминия Al₂O₃ (имеют более темный оттенок) превышают размеры кристаллитов ZrO₂. Это обеспечивает проявление дисперсионного механизма упрочнения, который заключается в диссипации энергии распространяющейся трещины при огибании более твердого препятствия [20]. Кроме того, видны следы трансгранулярного разрушения кристаллитов ZrO₂, свидетельствующие о высокой степени межзеренного взаимодействия. Вышеперечисленное позволяет ожидать повышенную (относительно циркониевой керамики без добавок) вязкость разрушения.

Сравнительный анализ карт распределения Zr, Al, O и Si по участку поперечного среза Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ керамики (рис. 1в–1е), наглядно демонстрирует наличие резкой границы в распределении диоксида кремния по объему образца. Присутствие сигнала от Si в левой части карты распределения (рис. 1е), по-видимому, обусловлено механическим переносом материала из одной части образца в другую при шлифовке и полировке поверхности. Таким образом, можно считать, что изготовленные образцы Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ керамики имеют резкую границу в

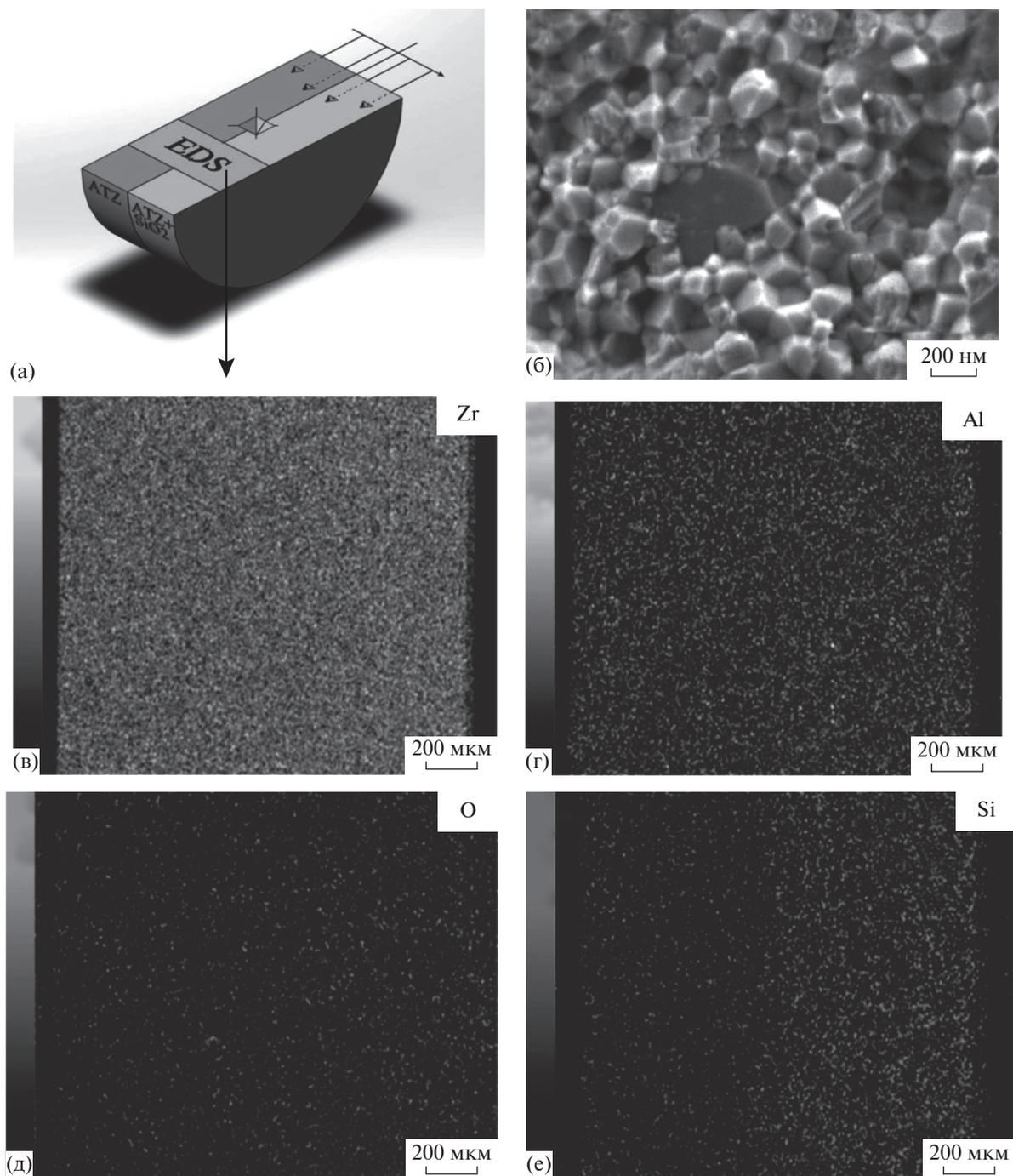


Рис. 1. Схематичное изображение образца с исследуемыми областями (а), РЭМ-изображение поверхности скола (б), карты распределения Zr, Al, O и Si по поперечному срезу образца (в–е соответственно).

распределении диоксида кремния, или кремний-содержащих соединений.

На рис. 2а, 2б представлены дифрактограммы, зарегистрированные на противоположных торцевых сторонах двухслойной Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ керамики. Видно, что основные рефлексы обеих дифрактограмм относятся к тетрагональной фазе

t-ZrO₂. Количественный анализ полученных спектров позволил заключить, что относительные доли тетрагональной фазы *t*-ZrO₂ в обоих слоях одинаковы и превышают 90% (табл. 1). Высокая доля тетрагональной фазы *t*-ZrO₂ в обоих слоях обеспечивает проявление трансформационного механизма упрочнения, присущего циркониевой ке-

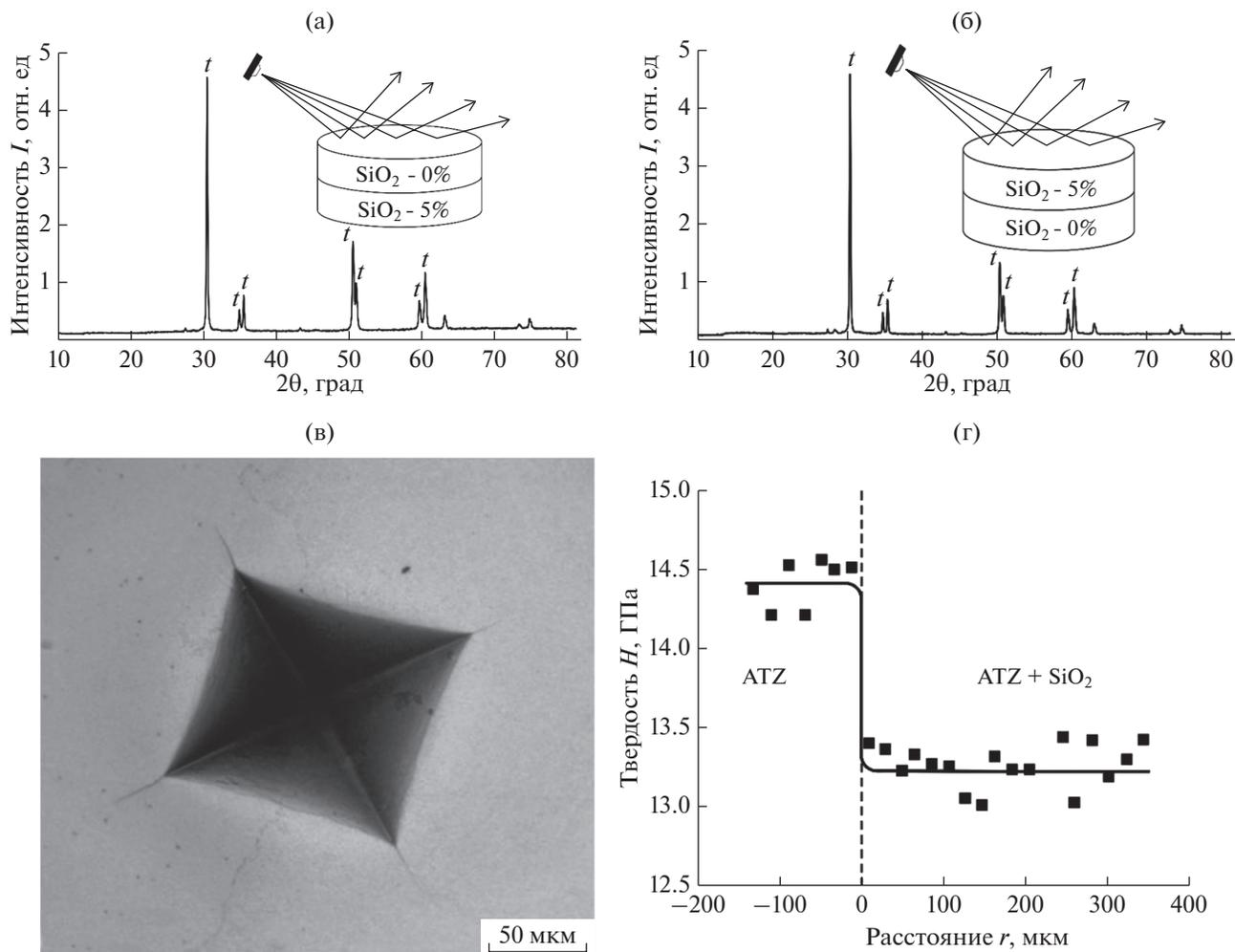


Рис. 2. Дифрактограммы, зарегистрированные в слое с нулевым (а) и пятипроцентным содержанием SiO₂ (б); изображение поперечного среза с отпечатком пирамиды Виккерса, сформированного при нагрузке $P_V = 50$ Н (в) и зависимость нанотвердости *H* от расстояния *r* до границы раздела слоев Ca-ATZ и Ca-ATZ + SiO₂ (г).

рамике [21, 22]. Средние размеры кристаллитов *t*-ZrO₂ и Al₂O₃ также практически не зависят от вводимой добавки SiO₂ (табл. 1).

Несмотря на схожесть структуры и фазового состава слоев, содержащих и не содержащих диоксид кремния, наличие резкой границы между ними обеспечивает столь же резкие изменения микромеханических свойств. В качестве примера, на рис. 2в представлено изображение отпечатка индентора (пирамида Виккерса), полученное с

помощью оптического микроскопа Axio Observer A1m. Одна половина отпечатка (левая) находится в слое Ca-ATZ керамики, другая (правая) – в слое Ca-ATZ + SiO₂ керамики.

Видно, что длины радиальных трещин в правых углах отпечатка гораздо меньше, чем в левых углах. Расчет, выполненный с помощью выражения (1), показывает, что введение SiO₂ в ATZ керамику обеспечивает увеличение вязкости разрушения K_{Ic} на 30% (табл. 1), что обусловлено по-

Таблица 1. Относительные доли моноклинной (*m*-), тетрагональной (*t*-) и кубической (*c*-) фаз ZrO₂, размеры кристаллитов ZrO₂ и Al₂O₃ *d*, модуль Юнга *E*, нанотвердость *H* и вязкость разрушения K_{Ic} слоев Ca-ATZ и Ca-ATZ + SiO₂, а также относительная плотность двухслойной керамики ρ

	<i>m</i> -ZrO ₂ %	<i>t</i> -ZrO ₂ %	<i>c</i> -ZrO ₂ %	<i>d</i> _{Zr} , нм	<i>d</i> _{Al} , нм	<i>E</i> , ГПа	<i>H</i> , ГПа	K_{Ic} , МПа · м ^{1/2}	ρ , %
Ca-ATZ	3	92	5	85	190	235.7	14.4	9.1	99
Ca-ATZ + SiO ₂	5	92	3	90	200	220.2	13.3	12.1	

вышением трансформируемости (способности к фазовому превращению) тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ и, как следствие, усилением роли трансформационного упрочнения при добавлении SiO_2 [16, 17].

К сожалению, при добавлении к Ca-ATZ керамике диоксида кремния (5 мол. %) наблюдается скачкообразное уменьшение нанотвердости H (рис. 2г), что может иметь негативные последствия для ее практических приложений как инженерной керамики. Это согласуется с полученными ранее данными об уменьшении твердости при введении в Ca-ATZ керамику диоксида кремния [16]. Отметим, что ширина переходного слоя (интервал значений Δr , в котором происходит скачкообразное изменение H) не превышает 20 мкм (рис. 2д). Подобные (скачкообразные) изменения микротвердости наблюдались нами ранее при переходе от циркониевой керамики (стабилизированной в тетрагональной фазе оксидом кальция) к Ca-ATZ керамике [18]. Это показывает возможность создания тонких приповерхностных слоев Ca-ATZ керамики, обладающих высокой твердостью, на Ca-ATZ + SiO_2 керамике, обладающей повышенной вязкостью разрушения. Стоит отметить, что достигнутое соотношение нанотвердости (в тонком приповерхностном слое, не содержащем SiO_2) и вязкости разрушения (основного объема материала, содержащего SiO_2) превосходит аналогичные соотношения, регистрируемые на композиционных керамиках на основе диоксида циркония без добавления диоксида кремния, подробно описанные в [16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлена двухслойная композиционная керамика Ca-ATZ/CaATZ + SiO_2 , имеющая резкую границу раздела составов ($\Delta r \leq 20$ мкм). Показано, что введение добавки SiO_2 в Ca-ATZ керамику практически не оказывает влияния на структуру и фазовый состав. Однако вызывает увеличение вязкости разрушения на 30% при уменьшении нанотвердости на 10%. Таким образом, показана возможность изготовления CaATZ + SiO_2 керамики, обладающей повышенной трещиностойкостью с тонким приповерхностным слоем, не содержащим диоксид кремния (Ca-ATZ), характеризующимся высокой твердостью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ им. Г.П. Державина. Работа поддер-

жана 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. Surface Modification of Biomaterials. Methods Analysis and Applications / Ed. Williams R. Woodhead Publishing, 2011.
2. Surface Modification by Solid State Processing / Ed. Miranda R. Woodhead Publishing, 2014.
3. Jain I.P., Agarwal G. // Surf. Sci. Rep. 2011. V. 66. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.11.001>
4. Egerton R.F. // Micron. 2019. V. 119. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.01.005>
5. Ushakov I.V. // Proc. SPIE. Nanodesign Technol. Computer Simulations. 2007. V. 6597. P. 659714. <https://doi.org/10.1117/12.726773>
6. Ushakov I.V., Feodorov V.A., Permyakova I.J. // Proc. SPIE. Int. Soc. Optical Engineer. 2004. V. 5400. P. 265. <https://doi.org/10.1117/12.555529>
7. Tao F., Liu Y., Ren X., Wang J., Zhou Y., Miao Y., Ren F., Wei Sh., Ma J. // J. Energy Chem. 2022. V. 66. P. 397. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.08.022>
8. Alagatu A., Dhapade D., Gajbhiye M., Panjrekar R., Raut A. // Mater. Today: Proc. 2022. V. 60. P. 2245. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.338>
9. Koizumi M. // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1992. V. 13. P. 333. <https://doi.org/10.1002/9780470313954.ch33>
10. Miyamoto Y., Kaisser W., Rabin B.H., Kawasaki A., Ford R.G. Functionally Graded Materials: Design, Processing, and Applications. New York: Springer Science & Business Media, 1999.
11. Pasha A., Rajaprakash B.M. // Mater. Today: Proc. 2022. V. 52. P. 379. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.066>
12. Sun J., Ye D., Zou J., Chen X., Wang Y., Yuan J., Liang H., Qu H., Binner J., Bai J. // J. Mater. Sci. Technol. 2023. V. 138. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.06.039>
13. Sam M., Jojith R., Radhika N. // J. Manuf. Process. 2021. V. 68. P. 1339. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.062>
14. Besisa D.H.A., Ewais E.M.M. // Mater. Res. Express. 2019. V. 6. P. 075516. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab177e>
15. 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>
16. Dmitrievskii A.A., Zhigachev A.O., Zhigacheva D.G., Rodaev V.V. // Tech. Phys. 2020. V. 65. № 12. P. 2016. <https://doi.org/10.1134/S1063784220120075>
17. Dmitrievskiy A.A., Zhigacheva D.G., Vasyukov V.M., Ovchinnikov P.N. // J. Phys. Conf. Ser. 2021. V. 2103.

- P. 012075.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2103/1/012075>
18. *Dmitrievskiy A.A., Zhigacheva D.G., Grigoriev G.V., Ovchinnikov P.N.* // *J. Surf. Invest. X-Ray. Synchrotron and Neutron Techn.* 2021. V. 15. V. 1. P. S137.
<https://doi.org/10.1134/S1027451022020264>
19. *Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1981. V. 64. № 9. P. 533.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>
20. *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>
21. *Garvie R.C., Hannink R.H.J., Pascoe R.T.* // *Nature.* 1975. V. 258. P. 703.
<https://doi.org/10.1038/258703a0>
22. *Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. № 3. P. 461.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>

Fracture-Resistant Zirconia-Based Composite Ceramics with Increased Surface Layer Hardness

A. A. Dmitrievskiy^{1, *}, D. G. Zhigacheva¹, N. Yu. Efremova¹, V. M. Vasyukov¹, G. V. Grigoriev¹

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

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

A two-layer alumina toughened zirconia composite ceramic stabilized with calcium oxide (Ca-ATZ) was produced using a relatively economical powder metallurgy method. One of the layers contains silica additive (Ca-ATZ + SiO₂). The structure, elemental and phase composition as well as the complex of mechanical properties nearby of the Ca-ATZ/Ca-ATZ + SiO₂ interface has been investigated. It was shown that the presence of a sharp interface of layers with different elemental composition did not cause structural disorders (appearance of pores, cracks and other macroscopic defects that contribute to the deterioration of strength properties) or changes in the phase composition (more than 90% of zirconia in both layers was in the tetragonal phase, which provided a high role of the transformation toughening mechanism). Demonstrated preservation of structural integrity and ratio of monoclinic, tetragonal and cubic zirconia phases at formation of sharp interface of the mentioned layers, provides possibility of manufacturing of zirconia-based ceramics with thin (100–200 μm) modified layer. Taking into account the difference in mechanical properties of Ca-ATZ and Ca-ATZ + SiO₂ ceramics, this provides the basic material (containing SiO₂) increased fracture toughness (not less than 12 MPa m^{1/2}), and near surface layer (not containing SiO₂) high hardness (not less than 14 GPa).

Keywords: two-layer composite ceramics, microstructure, phase composition, surface modification, hardness, fracture toughness, composition interface.