

06

Влияние диоксида кремния на стабильность фазового состава и механические свойства керамики на основе диоксида циркония, упрочненной оксидом алюминия

© А.А. Дмитриевский, А.О. Жигачев, Д.Г. Жигачева, В.В. Родаев

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392000 Тамбов, Россия
e-mail: aadmitr@yandex.ru

Поступило в Редакцию 13 марта 2020 г.
В окончательной редакции 15 апреля 2020 г.
Принято к публикации 24 апреля 2020 г.

Исследовано влияние концентрации примеси SiO_2 (в интервале от 0 до 10 mol.%) на стабильность тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ и комплекс механических характеристик (на микро- и макроуровне) ATZ-керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция ($C_{\text{CaO}} = 6.5 \text{ mol.}\%$), упрочненной оксидом алюминия ($C_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 5.8 \text{ mol.}\%$). Установлено, что введение примеси SiO_2 (в концентрации $C_{\text{SiO}_2} = 5 \text{ mol.}\%$) приводит к почти двукратному увеличению вязкости разрушения (от $K_C = 7.05 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ до $K_C = 12.43 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) при незначительном уменьшении твердости (от $H = 12.75$ до 10.9 GPa), а также к повышению предела прочности на сжатие (от $\sigma_S = 2.44$ до 2.73 GPa) и пластичности (относительная деформация при сжатии увеличивается от $\varepsilon = 5.3$ до 7.3%) исследуемой ATZ-керамики. Показано, что указанные показатели достигнуты за счет снижения стабильности тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$.

Ключевые слова: циркониевая керамика, оксид алюминия, диоксид кремния, структура, фазовый состав, механические свойства.

DOI: 10.21883/JTF.2020.12.50128.84-20

Введение

Вплоть до 1975 г. чистая керамика на основе диоксида циркония находила свое применение лишь в качестве тугоплавкого (огнеупорного) материала. Ограничение для использования чистого ZrO_2 в качестве инженерной или конструкционной керамики было обусловлено спонтанным фазовым переходом тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ в моноклинную $m\text{-ZrO}_2$ при охлаждении ($\sim 950^\circ\text{C}$), сопровождающимся увеличением объема на $\sim 4\%$, сдвиговой деформацией $\sim 16\%$ и, как результат, разрушением материала [1]. Резкое расширение области практических приложений диоксидциркониевой керамики произошло благодаря открытию трансформационного упрочнения [2], обусловленного сохранением фазы $t\text{-ZrO}_2$ при комнатной температуре путем введения стабилизаторов (Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO и др.), приводящего к значительному улучшению механических свойств. На сегодняшний день стабилизированная диоксидциркониевая керамика обладает уникальным комплексом механических свойств: рекордной для оксидных керамик вязкостью разрушения K_C , высокими значениями износостойкости и прочности на изгиб, а также низким коэффициентом трения. С учетом низкой теплопроводности и высокой температуры плавления, химической инертности и радиационной стойкости это обеспечивает ей широчайшую область практических приложений от машиностроения до медицины [3,4].

Одним из возможных и наиболее действенных способов дальнейшего улучшения рабочих характеристик керамики на основе диоксида циркония (в том числе соотношения твердость/трещиностойкость) является создание на ее основе композитов. Наиболее значительные успехи были достигнуты при комбинировании диоксида циркония и оксида алюминия [3–5]. В композитах $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ сильные стороны диоксидциркониевой керамики сочетаются с достоинствами корундовой керамики (высокими значениями твердости H , модуля Юнга E и прочности на сжатие σ_C). В общем случае в зависимости от соотношения концентраций ZrO_2 и Al_2O_3 в композите различают корундовую керамику, упрочненную диоксидом циркония (Zirconia-Toughened Alumina или ZTA), и керамику на основе диоксида циркония, упрочненную оксидом алюминия (Alumina-Toughened Zirconia или ATZ) [6–9]. В последнем случае достижению высоких показателей механических свойств способствует одновременное проявление нескольких механизмов упрочнения: трансформационного, дисперсионного и механизма переноса нагрузки (load transfer). Трансформационный механизм упрочнения, присущий диоксиду циркония [1], обусловлен фазовым переходом тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ (метастабильной при комнатной температуре) в термодинамически устойчивую моноклинную фазу $m\text{-ZrO}_2$. Такой переход сопровождается изменением удельного объема указанных фаз и возникновением сжимающих механических напряжений, тормозящих распространение трещин. В основе дис-

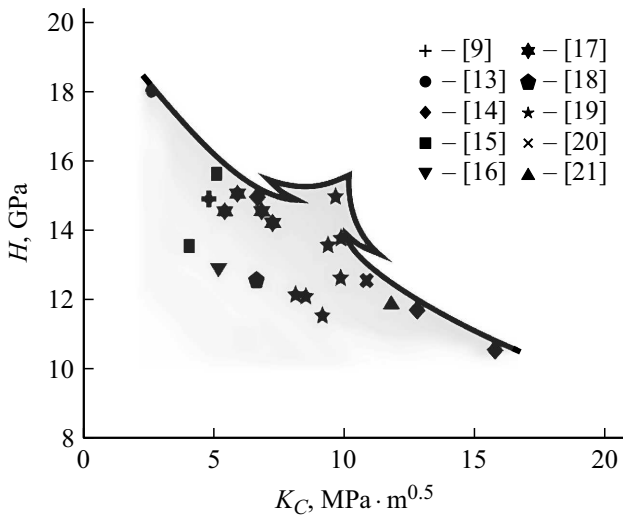


Рис. 1. Соотношение твердости H и вязкости разрушения K_C композиционных керамик $ZrO_2+Al_2O_3$, отличающихся концентрациями компонент и условиями синтеза.

персионного механизма упрочнения лежит диссипация энергии распространяющейся трещины в результате ее отклонения от начального направления при „столкновении“ с более твердыми включениями (частицами) инородного материала [10,11]. Механизм переноса нагрузки проявляется при наличии протяженных армирующих элементов структуры, которые соединяют берега зарождающейся трещины и препятствуют их дальнейшему расхождению [12].

В зависимости от условий эксплуатации конкретного изделия более высокие требования могут предъявляться к той или иной характеристике композита. Целе-направленное управление свойствами (соотношением характеристик) композиционной керамики $ZrO_2+Al_2O_3$ возможно благодаря вариативности ее состава и структуры. К наиболее важным факторам, во многом определяющим свойства композитов, относятся: процентное соотношение компонентов композита и характер их пространственного распределения, тип и концентрация стабилизатора (комбинации стабилизаторов) диоксида циркония, фазовый состав ZrO_2 , размер зерен ZrO_2 и Al_2O_3 , и пр. Варьирование перечисленных факторов позволяет управлять соотношением значений твердости и вязкости разрушения, например, от $H = 18$ ГПа и $K_C = 2.7$ $MPa \cdot m^{1/2}$ [13] до $H = 10.4$ ГПа и $K_C = 16$ $MPa \cdot m^{1/2}$ [14]. Сегодня многочисленные исследования разработчиков направлены на получение композитов $ZrO_2+Al_2O_3$ с соотношением параметров H и K_C , превышающим условно проведенную линию, ограничивающую сверху „семейство“ экспериментальных данных, полученных разными научными коллективами (рис. 1) [9,13–21]. При этом разрабатываемые композиты должны обладать высокими значениями износостойкости, прочности на сжатие и на изгиб, стойкостью к гидротермальным воздействиям и пр.

Улучшению отдельных механических характеристик также может способствовать введение в композиционную керамику третьего компонента (допанта). Введение допанта может способствовать уменьшению среднего размера и разброса значений размера зерна керамических компонентов, препятствовать образованию микро-трещин, связанному с различием температурных коэффициентов линейного расширения основных компонентов композита и пр. [21–23]. Так, в [21] было показано, что введение диоксида кремния в керамику на основе диоксида циркония (стабилизированную оксидом кальция) способствует повышению не только ее вязкости разрушения ($K_C = 7.5–12.5$ $MPa \cdot m^{1/2}$ при концентрации $C_{SiO_2} = 2.5$ mol.%), но и твердости ($H = 12–13$ ГПа при $C_{SiO_2} = 1$ mol.%). Это дает основание предполагать, что введение SiO_2 в ATZ-керамику может положительно отразиться на ее свойствах. В связи с этим настоящая работа была направлена на исследование влияния диоксида кремния на стабильность фазового состава ZrO_2 и комплекс механических характеристик диоксидциркониевой керамики (стабилизированной оксидом кальция), упрочненной оксидом алюминия.

1. Экспериментальная методика

Образцы ATZ-керамики изготавливали с использованием порошков ZrO_2 (Sigma-Aldrich), Al_2O_3 (Hongwu), CaO (Reachem) и SiO_2 (Sigma-Aldrich). Концентрацию стабилизатора (CaO) по отношению к ZrO_2 сохраняли неизменной $C_{CaO} = 6.5$ mol.% и к полученной смеси добавляли 5.8 mol.% Al_2O_3 , что, согласно данным [18], обеспечивает высокое соотношение твердости и вязкости разрушения ATZ-керамики. Концентрацию диоксида кремния по отношению к смеси $CaO + ZrO_2 + Al_2O_3$ варьировали в диапазоне от 0 до 10 mol.%.

Полученные смеси порошков диспергировали в дистиллированной воде (в массовом соотношении 1:3) при помощи ультразвука. Затем производили помол в планетарной мельнице Pulverisette (Fritsch) в течение 5 h шарами диаметром 1.5 mm при ускорении движения шаров 640 m/s^2 . После помола следовала сушка смеси в печи при температуре $T_0 = 80^\circ C$ при нормальном давлении в течение 24 h. Формовку образцов осуществляли путем одноосного сухого прессования при нагрузке 500 МПа в течение 20 min. Согласно [24,25], двухстадийный процесс спекания керамик на основе ZrO_2 и Al_2O_3 обеспечивает сохранение более мелкого среднего размера зерна, чем при одностадийном спекании, и высокую плотность. В связи с этим спекание образцов в электрической печи проводили в двухстадийном режиме (детально описанном в [26]) с температурами $T_1 = 1300^\circ C$ и $T_2 = 1200^\circ C$.

Информацию о фазовом составе получали с использованием рентгеновского дифрактометра D2 Phaser (Bruker AXS) и сканирующего зондового комплекса микрорамановской спектроскопии NTEGRA SPECTRA

(NT-MDT). Визуализацию структуры композиционной керамики и элементное картирование производили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высоко-го разрешения Merlin (Carl Zeiss).

Плотность изготовленных образцов определяли методом Архимеда при помощи взвешивания на лабораторных весах с пределом чувствительности 0.001 g. Размер кристаллитов оценивали на основании данных об области когерентного рассеяния, вычисляемой из уширения дифракционных пиков по уравнению Шерера. При расчетах были использованы параметры кристаллических решеток из базы структур PDF 2 Международного центра дифракционных данных. Альтернативным методом определения среднего размера кристаллитов служил анализ СЭМ-изображений поверхности образцов. При этом измерения размеров кристаллитов производили в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Усреднение осуществляли не менее чем по 250 отдельным кристаллитам.

Для исследования механических характеристик образцы АТЗ-керамики подвергали механической шлифовке и полировке. Твердость по Виккерсу Н тестировали на автоматизированном микротвердомере Duramin — А300 (EmcoTest) при нагрузках 50 N. $P-h$ -диаграммы (P — нагрузка на индентор, h — глубина внедрения индентора) в том числе в режиме многоциклового нагружения (пирамида Берковича) регистрировали с использованием наноиндентометра NanoIndenter G200 (MTS NanoInstruments). Важно отметить, что многоцикловое наноиндентирование с регистрацией $P-h$ -диаграмм является одним из наиболее информативных методов диагностики механических свойств в области локальной деформации и сопутствующих фазовых превращений материала. Для определения модуля Юнга образцов также использовали наноиндентометр NanoIndenter G200.

Для визуализации отпечатков индентора и измерения длин радиальных трещин использовали металлографический инвертированный микроскоп Axio Observer A1m (Carl Zeiss) с анализатором изображения Структура 5.0. Величину вязкости разрушения K_C определяли, согласно [27], из выражения

$$K_C = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{0.5} \frac{P}{l^{1.5}},$$

где E — модуль Юнга, P — максимальная нагрузка на индентор (50 N), l — длина радиальных трещин около отпечатка.

Прочность на сжатие определяли с использованием напольной двухколонной сервогидравлической испытательной машины MTS870 Landmark (MTS). Для этого вырезали образцы в виде параллелепипедов с площадью поперечного сечения 2×2 mm.

Погрешности, указанные на графиках зависимостей, полученных экспериментальным путем, вычисляли как среднеквадратичные отклонения от средних значений.

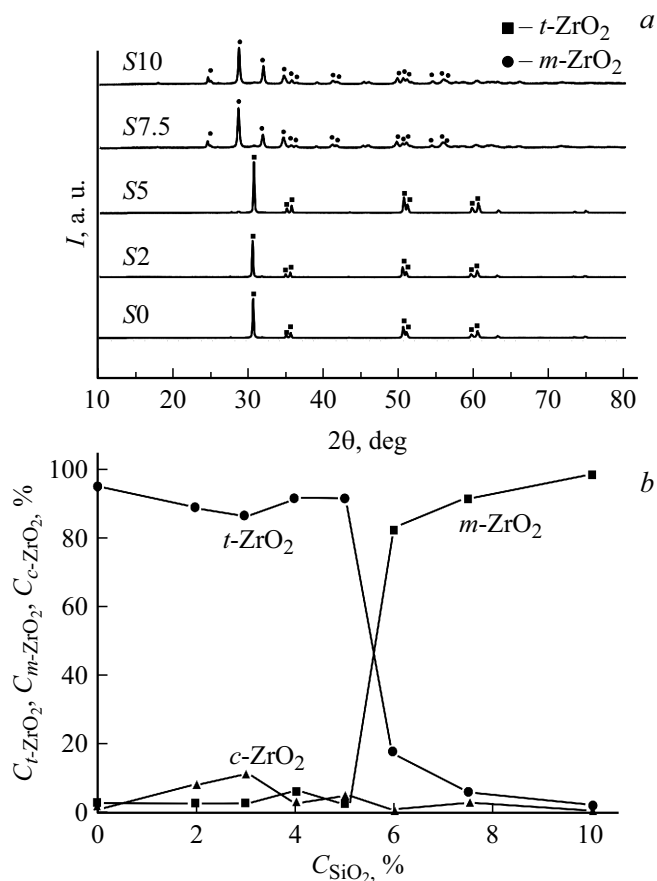


Рис. 2. Характерные дифрактограммы образцов АТЗ-керамик с различным содержанием SiO_2 (а) и зависимости относительных концентраций моноклинной, тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония от концентрации SiO_2 в АТЗ-керамике (б).

2. Экспериментальные результаты

На рис. 2, а представлено семейство характерных дифрактограмм, зарегистрированных на образцах АТЗ-керамики с различным содержанием SiO_2 . Для удобства дальнейшего описания образцы с содержанием SiO_2 в концентрациях 0, 2, 5, 7.5 и 10 mol.% будем обозначать как S0, S2, S5, S7.5 и S10 соответственно. Из представленных дифрактограмм видно, что образцы S0, S2 и S5 характеризуются преимущественным содержанием тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$, в то время как образцы S7.5 и S10 в основном содержат моноклинную фазу $m\text{-ZrO}_2$. Анализ дифрактограмм с использованием процедуры Ритвельда (в программном обеспечении TOPAS) позволяет получать количественную информацию о фазовом составе образцов. На рис. 2, б представлены зависимости относительной концентрации моноклинной ($m\text{-ZrO}_2$), тетрагональной ($t\text{-ZrO}_2$) и кубической ($c\text{-ZrO}_2$) фаз исследуемых образцов от концентрации в них SiO_2 . Видно, что повышение содержания SiO_2 (до $C_{\text{SiO}_2} = 5$ mol.%) в АТЗ-керамике не вызывает существенных изменений соотношения кон-

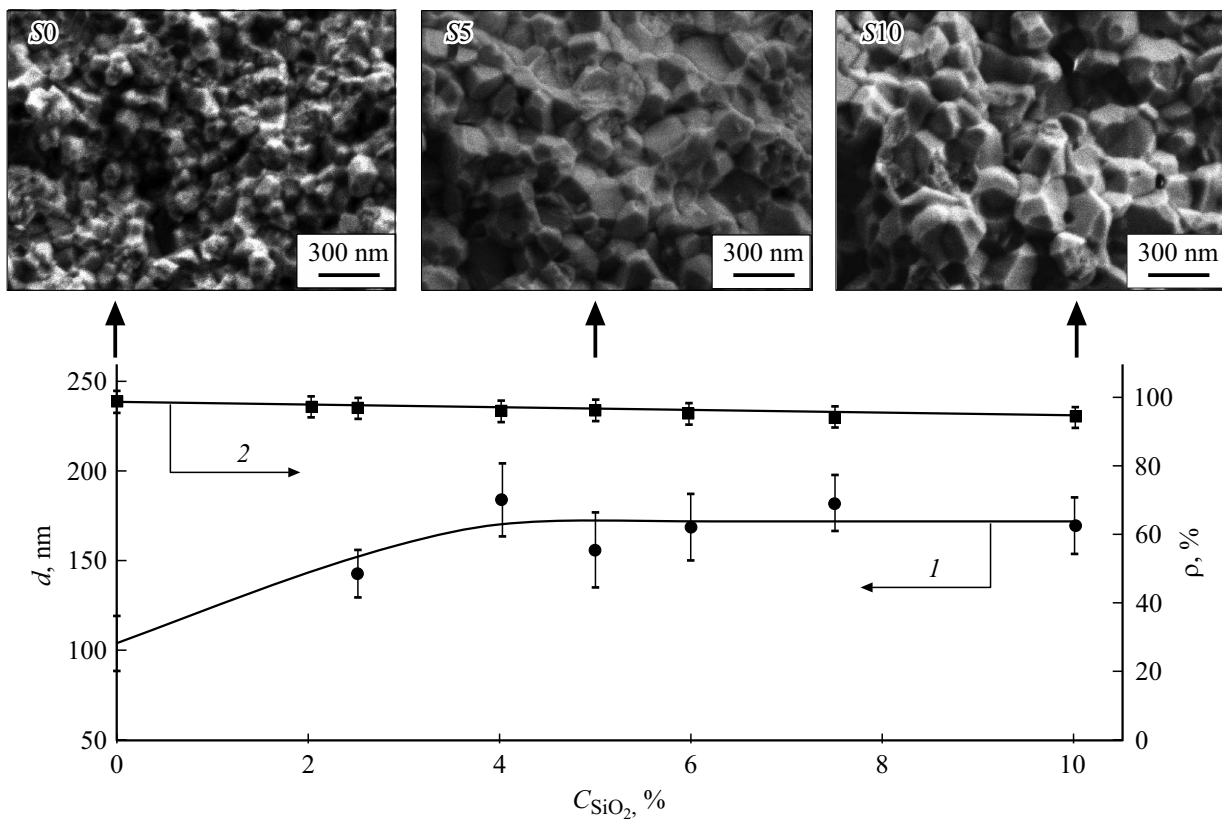


Рис. 3. Зависимости среднего размера зерна (1) и относительной плотности (2) ATZ-керамик от концентрации SiO_2 . На врезке представлены СЭМ-изображения участков поверхности скола образцов S0, S5 и S10.

центратий моноклинной, тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония. Доля тетрагональной фазы сохраняется на уровне $C_{t-ZrO_2} = 86\text{--}91\%$. Однако в интервале концентраций $5\text{ mol.\%} < C_{SiO_2} < 6\text{ mol.\%}$ наблюдается резкое перераспределение фазового состава. При $C_{SiO_2} > 6\text{ mol.\%}$ доминирующей фазой становится моноклинная. Ее относительная доля при $C_{SiO_2} = 10\text{ mol.\%}$ достигает 95%. Доля кубической фазы диоксида циркония C_{c-ZrO_2} остается в среднем неизменной (на уровне единиц процентов) во всем исследованном интервале концентраций SiO_2 в ATZ-керамике.

На рис. 3 сопоставлены зависимости среднего размера зерна d_{ZrO_2} и плотности ρ ATZ-керамики от содержания в ней SiO_2 . Видно, что введение SiO_2 в концентрации до 4 mol.% сопровождается увеличением d_{ZrO_2} . В интервале концентраций $4\text{ mol.\%} \leq C_{SiO_2} \leq 10\text{ mol.\%}$ эта зависимость выходит в насыщение. Изначально высокая плотность ATZ-керамики практически не зависит от содержания SiO_2 (в исследованном интервале концентраций от 0 до 10 mol.%) и с учетом погрешности измерений сохраняет значения на уровне 94.5–99%. В качестве примера, иллюстрирующего описанные зависимости, на врезке к рис. 3 представлены СЭМ-изображения участков поверхности скола образцов S0, S5, и S10.

Наблюдаемые изменения структуры (размера зерна) и фазового состава ATZ-керамики (при варьировании содержания SiO_2) должны отражаться на ее механических свойствах. При этом наиболее существенных изменений следует ожидать в области 5-процентной концентрации SiO_2 .

Действительно, обнаружено уменьшение твердости (измеренной при индентировании пирамидой Виккерса) ATZ-керамики по мере повышения концентрации SiO_2 . Показано (рис. 4, а, кривая 1), что зависимость $H(C_{SiO_2})$ имеет 2 характерные области, отличающиеся углом наклона. В интервале $0\text{ mol.\%} < C_{SiO_2} < 5\text{ mol.\%}$ твердость уменьшается незначительно (от $12.7 \pm 0.25\text{ GPa}$ до $10.9 \pm 0.5\text{ GPa}$). Второй участок ($C_{SiO_2} > 5\text{ mol.\%}$) характеризуется более существенной деградацией твердости. Так, при $C_{SiO_2} = 10\text{ mol.\%}$ твердость падает до значений $4.3 \pm 0.35\text{ GPa}$.

В противоположность этому, введение SiO_2 в ATZ-керамику в концентрациях $C_{SiO_2} \leq 5\text{ mol.\%}$ положительно отражается на вязкости разрушения. При этом на фоне незначительного ($\sim 15\%$) снижения H наблюдается весьма существенное (до 75%) увеличение K_C ATZ-керамики (рис. 4, а, кривая 2). Так, при $C_{SiO_2} = 5\text{ mol.\%}$ $K_C = 12.43 \pm 0.3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, в то время как при $C_{SiO_2} = 0\text{ mol.\%}$ $K_C = 7.05 \pm 0.35\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Дальнейшее увеличение содержания SiO_2 в ATZ-

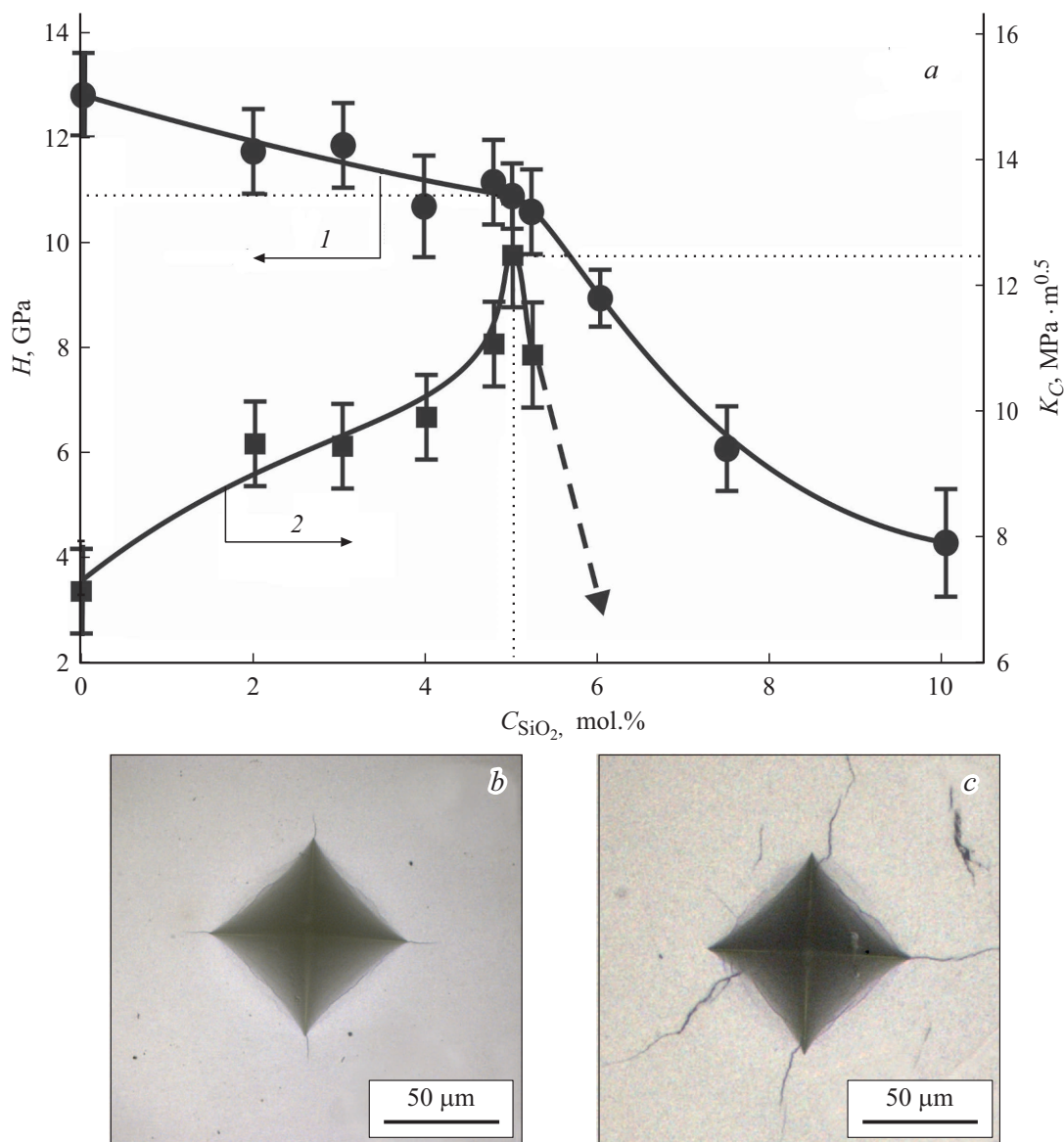


Рис. 4. Зависимости твердости и вязкости разрушения ATZ-керамики от концентрации SiO₂ (a) и микрофотографии отпечатков индентора, сформированных в образцах ATZ-керамики с содержанием диоксида кремния C_{SiO₂} = 5 (b) и 6 mol.% (c).

керамике (C_{SiO₂} > 5.2 mol.%) вызывает резкое падение вязкости разрушения. При этом материал в окрестности отпечатка индентора начинает разрушаться и трещины распространяются хаотично. В качестве примера на рис. 4, b, c представлены микрофотографии отпечатков пирамиды Виккерса, сформированных в образцах с содержанием SiO₂ 5 и 6 mol.% соответственно. Отсутствие четко выраженных радиальных трещин не позволяет определить значения вязкости разрушения при C_{SiO₂} ≥ 6 mol.%. Появление подобного семейства трещин (рис. 4, c) свидетельствует о резком охрупчивании ATZ-керамики при содержании в ней диоксида кремния более 6 mol.%.

Следует отметить, что максимального значения K_{VC} достигает при той же концентрации SiO₂, при которой

наблюдается перелом зависимости H(C_{SiO₂}). Этот факт нетривиален и заслуживает внимания, поскольку обычно твердость и вязкость разрушения демонстрируют противоположные отклики на структурные изменения материала. С учетом того что при C_{SiO₂} ≥ 4 mol.% средний размер зерна не изменяется (рис. 3, кривая 1), наблюдаемая резкая деградация H и K_C при C_{SiO₂} > 5 mol.% не находит объяснения с позиции закона Холла–Петча. Другими словами, размер зерна, как и относительная плотность, ATZ-керамики не являются определяющими факторами в наблюдаемом явлении.

Таким образом, из всех исследованных образцов наибольший интерес вызывает ATZ-керамика, содержащая 5 mol.% SiO₂, для которой характерно сочетание высокой твердости и вязкости разрушения

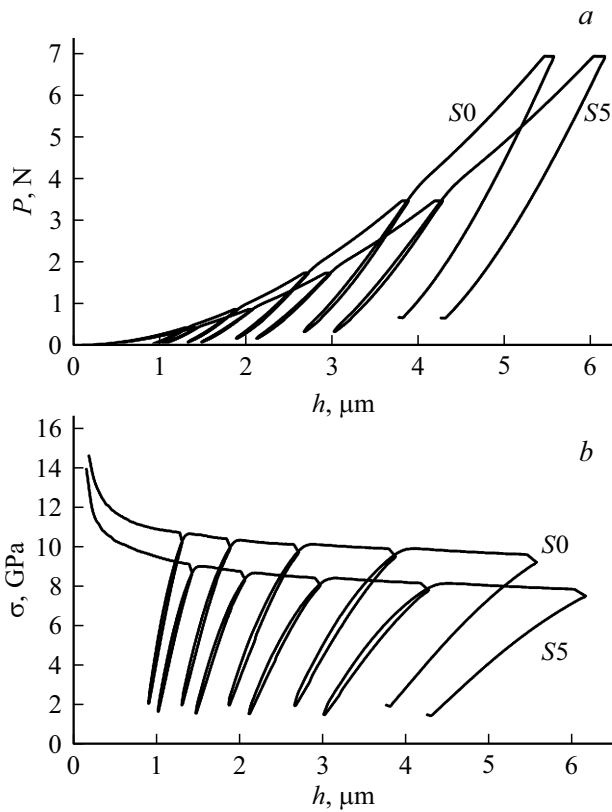


Рис. 5. Характерные P – h -диаграммы (а) и зависимости средних контактных напряжений (б) от глубины внедрения индентора h . Кривые 1 и 2 соответствуют образцам S0 и S5 соответственно.

($H = 10.9 \pm 0.5$ GPa, $K_C = 12.43 \pm 0.3$ МПа·м^{1/2}). В связи с этим дальнейшие более детальные исследования проводили на образцах АТЗ-керамики с нулевым и 5-процентным содержанием SiO₂ (S0 и S5 соответственно).

На рис. 5,а сопоставлены типичные P – h -диаграммы, зарегистрированные при индентировании (5 циклов нагружения–разгрузки с последовательным нарастанием P) образцов S0 и S5. Видно, что наклон плеча нагрузки P – h -диаграмм у образцов S5 более пологий по сравнению с образцами S0. Это согласуется с результатами, полученными при индентировании пирамидой Виккерса под нагрузкой $P = 50$ N (рис. 4,а, кривая 1). Метод многоциклового индентирования позволяет наблюдать гистерезисные петли, образующиеся между плечом разгрузки одного из циклов и плечом нагрузки следующего цикла, в материалах, для которых характерны фазовые превращения при сосредоточенных нагрузках. На представленных P – h -диаграммах и зависимостях средних контактных напряжений под индентором от глубины его внедрения h (рис. 5,а,б) такие петли хорошо заметны в обоих типах образцов (S0 и S5). По мере увеличения глубины внедрения индентора (от цикла к циклу) ширина гистерезисных петель увеличивается, что соответствует данным, полученным на разных материалах [28].

Сам факт формирования гистерезисной петли на P – h -диаграмме означает, что при повторном нагружении индентор внедряется в материал, структура которого отличается от исходной. Причиной такого структурного изменения, как правило, являются фазовые превращения [28]. В этом случае ширина гистерезисной петли характеризует долю новой фазы. В предположении, что причиной наблюдаемых (рис. 5) гистерезисных потерь является фазовое превращение $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, относительная доля материала, претерпевшего фазовый переход, пропорциональна величине δ , рассчитываемой по аналогии с [29] из следующего выражения:

$$\delta = \frac{W_{loop}}{W_P} \cdot 100\%,$$

где W_{loop} — энергия гистерезисных потерь в данном цикле, а W_P — энергия пластической деформации. Значения W_{loop} и W_P могут быть определены путем численного интегрирования данных P – h -диаграмм. Расчет показывает, что для образцов S0 и S5 относительные доли новой (моноклинной) фазы пропорциональны значениям $\delta_1 = 1.97 \pm 0.05\%$ и $\delta_2 = 2.16 \pm 0.05\%$ соответственно. Отметим также, что введение в АТЗ-керамику SiO₂ приводит к уменьшению средних контактных напряжений, достаточных для фазовых превращений $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ в процессе формирования отпечатка индентора от $\sigma_C = 10.8$ – 9.6 GPa (в зависимости от номера цикла нагружения) до $\sigma_C = 9.2$ – 7.9 GPa (рис. 5,б). То есть примесь диоксида кремния способствует снижению критических напряжений, вызывающих $t \rightarrow m$ -переход, и, таким образом, повышает трансформируемость тетрагональной фазы ($t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$).

Подтверждением этому выводу являются данные микрорамановской спектроскопии. На рис. 6,а приведены в соответствие спектры рамановского смещения, зарегистрированные в области выхода радиальных трещин из углов отпечатков индентора (пирамида Виккерса), сформированных в образцах S0 и S5. Оба спектра характеризуются наличием сигналов, которые, согласно [30–33], соответствуют моноклинной $m\text{-ZrO}_2$ (линии 105, 181, 375, 474 cm^{-1}) и тетрагональной $t\text{-ZrO}_2$ (линии 145, 260, 320 и 644 cm^{-1}) фазам диоксида циркония. При этом видно, что введение SiO₂ в АТЗ-керамику приводит к снижению интенсивности линий (145, 260 и 644 cm^{-1}), соответствующих $t\text{-ZrO}_2$ и пропорциональному увеличению интенсивности линий $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 6,а). Не смотря на то, что сравнительный анализ рамановских спектров позволяет лишь на качественном уровне оценивать изменение фазового состава материалов, представленные на рис. 6,а данные свидетельствуют о меньшем содержании тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ в деформированной индентором области образца S5 по сравнению с образцом S0. Другими словами, в АТЗ-керамике с 5-процентным содержанием SiO₂ процесс фазовых превращений $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ под индентором происходит эффективнее, чем в АТЗ-керамике, не содержащей SiO₂.

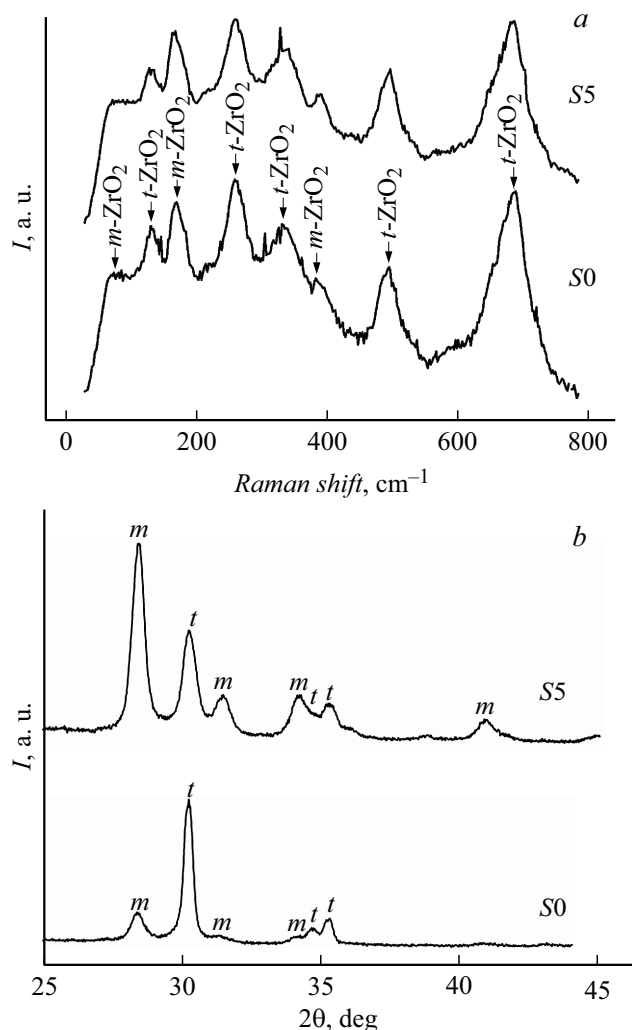


Рис. 6. Типичные спектры рамановского смещения, зарегистрированные в областях выхода радиальных трещин из углов отпечатков индентора (*a*), и характерные дифракционные картины (*b*), полученные на образцах АТЗ-керамики с нулевым (*S0*) и 5-процентным (*S5*) содержанием SiO_2 .

Наконец, сравнение дифракционных картин, зарегистрированных на сколах образцов *S0* и *S5* (рис. 6, *b*), демонстрирует существенное различие их фазового состава. Видно, что введение SiO_2 в АТЗ-керамику приводит к значительному росту интенсивности сигналов от моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2$ (линии 28.5, 31.5, 34.2 и 41.0) и пропорциональному уменьшению интенсивности сигналов от тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$ (линии 30.2, 34.7, 35.30). Анализ дифрактограмм с использованием процедуры Ритвелда позволил произвести количественную оценку фазового состава образцов *S0* и *S5* в местах скола. Установлено, что моноклинная, тетрагональная и кубическая фазы ZrO_2 в области скола образца *S0* находятся в соотношении 27:68:5% соответственно, в то время как образец *S5* имеет соотношение указанных фаз 74:22:4%. Это распространяет сделанный выше вывод об увеличении эффективности фазовых превращений

$t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ при введении SiO_2 в АТЗ-керамику на уровень макропластической деформации.

Таким образом, результаты, полученные различными методами, показывают, что добавление 5 mol.% SiO_2 в исследуемую АТЗ-керамику повышает трансформируемость тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$.

На рис. 7 представлены СЭМ-изображения, иллюстрирующие отпечаток индентора с радиальными трещинами в образце *S5* и отклонения трещин при „столкновении“ с зернами Al_2O_3 (более темные области, согласно [7,10,11]). Отклонения сопровождаются диссипацией упругой энергии и, как следствие, приводят к увеличению вязкости разрушения материала. Такое поведение однозначно указывает на то, что разработанные материалы являются композитами, то есть Al_2O_3 действует в диоксидциркониевой керамике как упрочняющая добавка [10,11,27,34,35].

В отдельной серии измерений было показано, что добавление диоксида кремния ($C_{\text{SiO}_2} = 5 \text{ mol.}\%$) положительно сказывается и на макромеханических характеристиках АТЗ-керамики. Для этого специально изготовленные в виде плоскопараллельных брусков образцы типа *S0* и *S5* (по 8 штук) деформировали трехточечным изгибом до разрушения. Установлено, что образцы *S5* более пластичны и имеют более высокую прочность. Так, при введении 5 mol.% SiO_2 в АТЗ-керамику ее относительная деформация при сжатии увеличилась от $\varepsilon = 5.3 \pm 0.3\%$ до $\varepsilon = 7.3 \pm 0.5\%$, а предел прочности на сжатие увеличился от $\sigma_s = 2.44 \pm 0.1 \text{ GPa}$ до $\sigma_s = 2.73 \pm 0.15 \text{ GPa}$.

3. Обсуждение

Введение диоксида кремния в керамику на основе диоксида циркония может оказывать существенное влияние на ее структуру. Прежде всего, SiO_2 , как известно, способствует спеканию диоксидциркониевой керамики [36]. Это может способствовать повышению плотности и улучшению механических свойств. Например, авторы [21] наблюдали снижение пористости и увеличение твердости диоксидциркониевой керамики (стабилизированной оксидом кальция) при введении в ее состав SiO_2 в концентрации $C_{\text{SiO}_2} = 0.5\text{--}2.5 \text{ mol.}\%$.

Из представленных на рис. 3 данных видно, что с увеличением содержания SiO_2 (в интервале от 0 до 4 mol.%) увеличивается средний размер зерна d_{ZrO_2} . Это указывает на то, что SiO_2 действует как спекающая добавка для АТЗ-керамики, что в свою очередь согласуется с данными [36].

С другой стороны, как было показано, например, в [23,37], добавление диоксида кремния в композит, содержащий в качестве стабилизатора CaO , может сопровождаться образованием силикатов кальция. Это эквивалентно уменьшению относительной доли стабилизатора. В свою очередь, уменьшение концентрации стабилизатора C_{CaO} (относительно ZrO_2) может вести

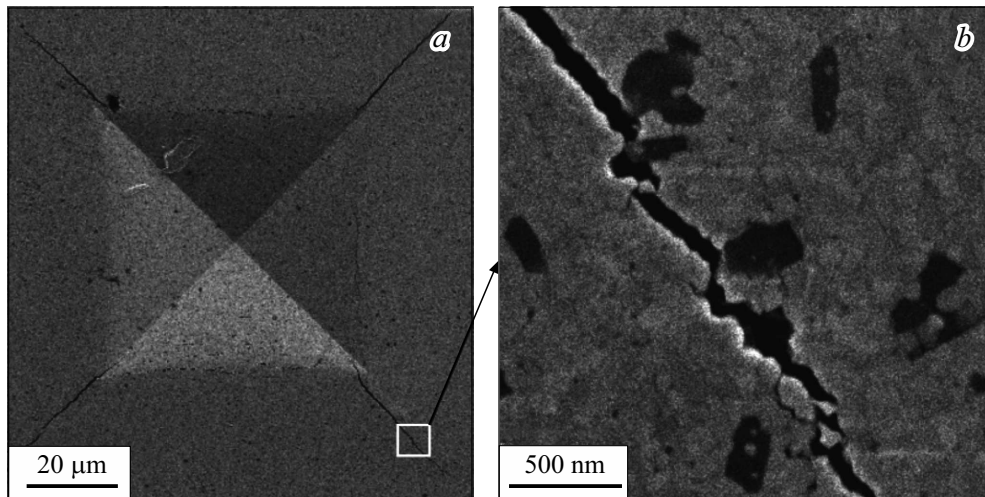


Рис. 7. СЭМ-изображения отпечатка индентора с радиальными трещинами (а) и участка радиальной трещины (b) в образце S5.

к спонтанному $t \rightarrow m$ -превращению при охлаждении после спекания и, как следствие, к ухудшению механических свойств керамики. Кроме того, в исследуемой системе $\text{CaO-ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ возможно образование алюмосиликатов. Однако образование алюмосиликатов не может служить объяснением наблюдаемого изменения фазового состава диоксида циркония (рис. 2), поскольку Al_2O_3 является упрочняющей добавкой (за счет дисперсионного механизма упрочнения), а не стабилизатором (рис. 7).

Появление силикатов в кристаллической фазе должно отражаться на регистрируемых дифрактограммах. Представленные на рис. 2 дифрактограммы образцов S0–S10 не содержат пики, соответствующие диоксиду кремния или силикатам. Это означает, что исследуемая ATZ-керамика не содержит силикатов в кристаллической фазе. Несмотря на отсутствие соответствующих пиков, остается очевидным, что диоксид кремния взаимодействует с оксидом кальция, снижая тем самым стабильность тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$. Это следует из резкого падения вязкости разрушения при $C_{\text{SiO}_2} > 5 \text{ mol.}\%$, а также резкого увеличения доли моноклинной фазы $m\text{-ZrO}_2$ в том же диапазоне концентраций SiO_2 . Таким образом, кремнийсодержащие фазы (силикаты) находятся в ATZ-керамике в аморфном состоянии. Остается вопрос, сконцентрирована ли эта фаза в тройных стыках зерен, или равномерно распределена по границам зерен. Анализ СЭМ-изображений не позволил выявить какие-либо отдельные участки, которые можно было бы отождествить с фазами, обогащенными SiO_2 .

Дополнительно было проведено элементное картирование (методом EDS) участка поверхности скола образца S5. На рис. 8 приведены в соответствие СЭМ-изображение такого участка (а) и карты распределения Zr (b), Al (c) и Si (d) по тому же участку поверхности. На рис. 8, b, с отчетливо видны неоднородности в распределении элементов, которые связаны с

наличием зерен Al_2O_3 в матрице из ZrO_2 . Диоксид кремния распределен гораздо более однородно (рис. 8, d). Незначительные, хотя и заметные, вариации, вероятно, связаны с топологией. Это позволяет предположить, что обогащенная диоксидом кремния фаза равномерно распределена в материале. Наиболее вероятно эта фаза распределена в виде тонкого аморфного слоя на границах зерен, поскольку SiO_2 и соответствующие силикаты не растворяются в диоксиде циркония при комнатной температуре. Аналогичный вывод был сделан авторами [21] при исследовании влияния SiO_2 на фазовый состав и механические свойства диоксидциркониевой керамики, стабилизированной оксидом кальция. Кроме того, о подобном распределении обогащенной диоксидом кремния фазы сообщалось ранее [23] при исследовании керамики на основе диоксида циркония биомедицинского назначения. Авторами [23] было показано, что наличие SiO_2 способствует закруглению углов зерен и может повышать долговременную стабильность тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$.

Отметим, что как было показано выше, введение SiO_2 в ATZ-керамику, стабилизированную CaO , приводит к снижению энергетического порога для $t \rightarrow m$ -превращений в области распространяющейся трещины, а не к повышению стабильности тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$, которое наблюдалось в диоксидциркониевой керамике, стабилизированной Y_2O_3 [23]. Кроме того, в отличие от [21 и 23], где улучшение механических свойств и стойкости к низкотемпературной деградации авторы наблюдали при концентрации SiO_2 $1.5 \pm 2.5 \text{ mol.}\%$ и $0.5 \text{ mol.}\%$ соответственно, обнаруженное нами увеличение вязкости разрушения ATZ-керамики достигается при $C_{\text{SiO}_2} = 5 \text{ mol.}\%$. Столь существенные различия в оптимальном содержании SiO_2 могут быть обусловлены, во-первых, присутствием в ATZ-керамике примеси Al_2O_3 и соответственно „потерей“ части SiO_2 на образование силикатов алюминия,

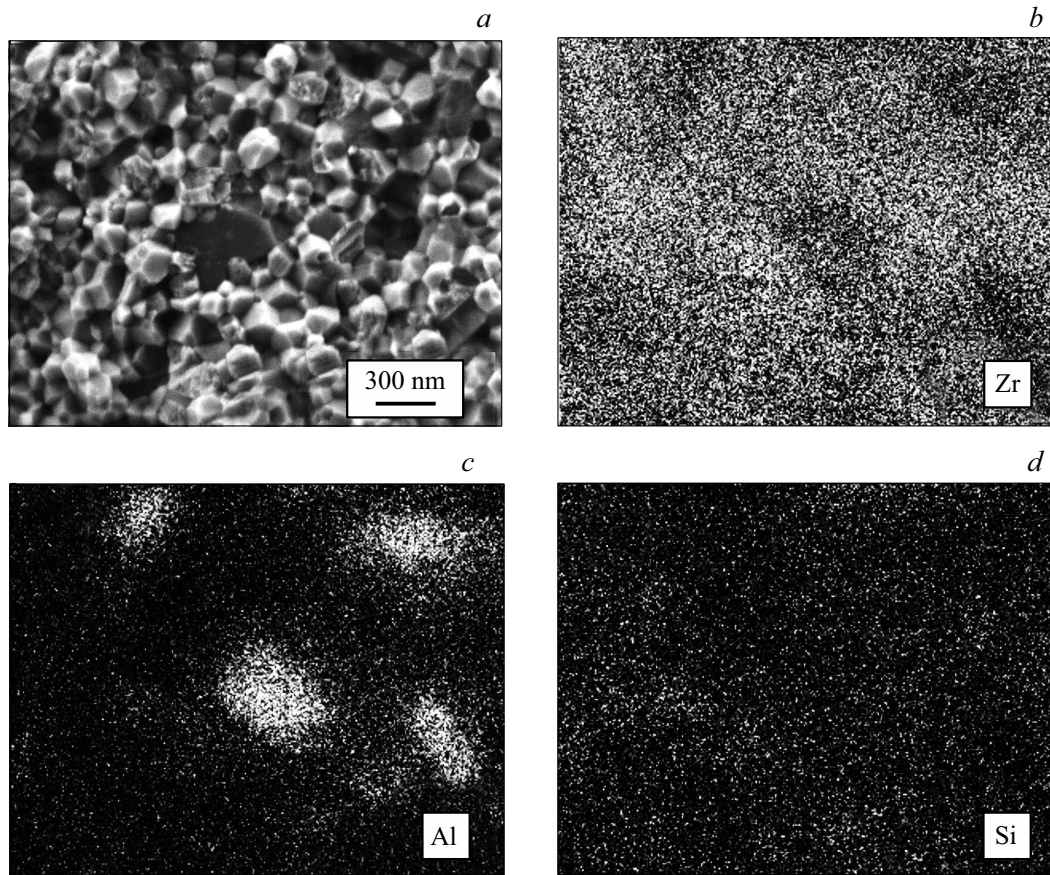


Рис. 8. Характерное СЭМ-изображение участка поверхности скола образца *S5* (*a*) и карты распределения Zr (*b*), Al (*c*) и Si (*d*) по тому же участку поверхности.

во-вторых, различием средних размеров кристаллитов в сравниваемых керамиках.

Увеличение вязкости разрушения K_{IC} на 75% (рис. 4, *a*), а также увеличение относительной доли моноклинной фазы в деформированной области материала (рис. 2, *b*) при введении в АТЗ-керамику 5 mol.% диоксида кремния свидетельствует о повышении эффективности (снижении энергетического порога) $t \rightarrow m$ -фазовых превращений диоксида циркония. Это косвенно подтверждается уменьшением средних контактных напряжений под индентором на $\sim 16\%$ при введении в АТЗ-керамику диоксида кремния (рис. 5, *b*).

Заключение

В работе показано, что введение нескольких процентов диоксида кремния в диоксидциркониевую керамику, стабилизированную оксидом кальция ($C_{CaO} = 6.5 \text{ mol.}\%$) и упрочненную оксидом алюминия ($C_{Al_2O_3} = 5.8 \text{ mol.}\%$), вызывает значительное улучшение ее механических свойств. Установлено оптимальное с точки зрения комплекса механических свойств содержание SiO_2 в АТЗ-керамике. Введение 5 mol.% диоксида кремния приводит к существенному увеличению вязкости разрушения

(от 7.05 до 12.4 МПа·м^{0.5}) при незначительном снижении твердости (от 12.7 до 10.9 GPa). Кроме того, при этом наблюдается увеличение прочности на сжатие (от 2.45 до 2.75 GPa) и пластичности (от 5.3 до 7.3%). Показано, что улучшение механических свойств вызвано повышением трансформируемости тетрагональной фазы $t\text{-ZrO}_2$.

Превышение 5-процентного содержания SiO_2 в АТЗ-керамике ведет к резкой деградации ее механических свойств, связанной со спонтанным $t \rightarrow m$ -фазовым превращением диоксида циркония при охлаждении после спекания. Предполагается, что деградация вызвана взаимодействием SiO_2 и CaO с образованием силиката кальция и соответствующим уменьшением концентрации стабилизатора тетрагональной фазы диоксида циркония.

Анализ рентгеновских дифрактограмм позволил установить, что кремнийсодержащие фазы находятся в аморфном состоянии и в соответствии с данными элементного картирования равномерно распределены по границам зерен.

Таким образом, введение диоксида кремния в АТЗ-керамику (стабилизированную оксидом кальция) может быть использовано для улучшения комплекса механических свойств. При этом необходимо соблюдать строгое соотношение концентраций компонентов, поскольку

превышение порогового значения концентрации SiO₂ вызывает резкое ухудшение механических свойств ATZ-керамики.

Благодарности

Результаты были получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ им. Г.Р. Державина. Авторы благодарят Виктора Коренкова, Владимира Васюкова и Александра Жигачева за помощь в регистрации рамановских спектров, σ - ε -диаграмм и получении СЭМ-изображений соответственно.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-03-00634 и № 18-29-17047.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly. *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 461 (2000). DOI: org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x
- [2] R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, R.T. Pascoe. *Nature*, **258**, 703 (1975).
- [3] B. Basu, K. Balani. *Advanced structural ceramics*. Hoboken: (Wiley, 2011) 504 p.
- [4] G. Soon, B. Pingguan-Murphy, K.W. Lai, S.A. Akbar. *Ceram. Int.*, **4**, 12543 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.05.077
- [5] A.G. Evans. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 187 (1990).
- [6] M.H. Ghaemi, S. Reichert, A. Krupa, A. Zykova, K. Lobach, S. Sayenko, Y. Svitlychnyi. *Ceram. Int.*, **43**, 9746 (2017). DOI: org/10.1016/j.ceramint.2017.04.150
- [7] A. Maji, G. Choubey. *Mater. Today Proceed.*, **5**, 7457 (2018). DOI: 10.1016/j.matpr.2017.11.417
- [8] M.C. Aragón-Duarte, A. Nevarez-Rascón, H.E. Esparza-Ponce, M.M. Nevarez-Rascón, R.P. Talamantes, C. Ornelas, J. Mendez-Nonell, J. González-Hernández, M.J. Yacamán, A. Hurtado-Macías. *Ceram. Int.*, **43**, 3931 (2017). DOI: org/10.1016/j.ceramint.2016.12.033
- [9] S. Sequeira, M.H. Fernandes, N. Neves, M.M. Almeida. *Ceram. Int.*, **43**, 693 (2017). DOI: org/10.1016/j.ceramint.2016.09.216
- [10] J.-K. Lee, M.J. Kim, E.G. Lee. *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 259 (2002). DOI: org/10.1023/A:1014737614591
- [11] F. Zhang, L.F. Lin, E.Z. Wang. *Ceram. Int.*, **41**, 2417 (2015). DOI: org/10.1016/j.ceramint.2015.06.081
- [12] S. Roya, J. Gibmeiera, K.G. Schell, E.C. Bucharsky, K.A. Weidenmann, A. Wanner, M.J. Hoffmann. *Mater. Sci. Eng. A.*, **753**, 247 (2019). DOI: 10.1016/j.msea.2019.03.049
- [13] V.R. Khrustov, V.V. Ivanov, S.V. Zayats, A.S. Kaygorodov, S.N. Paragin, S.O. Cholakh. *Inorg. Mater. App. Res.*, **5**, 482 (2014). DOI: 10.1134/S2075113314050098
- [14] A. Smirnov, J.F. Bartolome, H.D. Kurland, J. Grabow, F.A. Muller. *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3205 (2016). DOI: 10.1111/jace.14460
- [15] V. Verma, B.V.M. Kumar. *Mater. Today Proceed.*, **4**, 3062 (2017). DOI: org/10.1016/j.matpr.2017.02.189
- [16] J. Fan, T. Lin, F. Hu, Y. Yu, M. Ibrahim, R. Zheng, Sh. Huang, J. Ma. *Ceram. Int.*, **43**, 3647 (2017). DOI: org/10.1016/j.ceramint.2016.11.204
- [17] M. Michálek, J. Sedláček, M. Parchoviansky, M. Michálková, D. Galusek. *Ceram. Int.*, **40**, 1289 (2014). DOI: org/10.1016/j.ceramint.2013.07.008
- [18] А.А. Дмитриевский, А.О. Жигачев, Д.Г. Жигачева, А.И. Тюрин. *ЖТФ*, **89**, 107 (2019). [A.A. Dmitrievskii, A.O. Zhigachev, D.G. Zhigacheva, A.I. Tyurin. *Tech. Phys.*, **64**, 103 (2019)] DOI: 10.1134/S1063784219010092
- [19] S.E. Porozova, V.B. Kulmetyeva. *Inorg. Mater. App. Res.*, **5**, 420 (2014). DOI: org/10.1134/S2075113314040406
- [20] I. Danilenko, G. Lasko, I. Brykhanova, V. Burkhovetski, L. Ahkhozov. *Nanoscale Res. Lett.*, **12**, 125 (2017). DOI: org/10.1186/s11671-017-1901-7
- [21] A.O. Zhigachev, V.V. Rodaev, A.V. Umrikhin, Yu.I. Golovin. *Ceram. Int.*, **45**, 627 (2019). DOI: org/10.1016/j.ceramint.2018.09.220
- [22] M.L. Mecartney. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 54 (1987). DOI: org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04853.x
- [23] L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier, G. Fantozzi. *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 401 (2002). DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00103.x
- [24] J. Binner, K. Annapoorani, A. Paul, I. Santacruz. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 973 (2008). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.002
- [25] D. Galusek, K. Ghillányová, J. Sedláček, J. Kozankova. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **32**, 1965 (2012). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.038
- [26] А.А. Дмитриевский, А.И. Тюрин, А.О. Жигачев, Д.Г. Гусева, П.Н. Овчинников. *Письма ЖТФ*, **44**, 25 (2018). [A.A. Dmitrievskii, A.I. Tyurin, A.O. Zhigachev, D.G. Guseva, P.N. Ovchinnikov. *Tech. Phys. Lett.*, **44**, 141 (2018).] DOI: 10.1134/S1063785018020219
- [27] A. Moradkhani, H. Baharvandi. *Eng. Fract. Mech.*, **191**, 446 (2018). DOI: org/10.1016/j.engfracmech.2017.12.033
- [28] Ю.И. Головин. *ФТТ*, **50**, 2113 (2008). [Y.I. Golovin. *Phys. Solid State.*, **50**, 2205 (2008).] DOI: org/10.1134/S1063783408120019
- [29] M. Arciniegas, Y. Gaillard, J. Pena, J.M. Manero, F.J. Gil. *Intermetallics.*, **17**, 784 (2009). DOI: 10.1016/j.intermet.2009.03.020
- [30] D.R. Clarke, F. Adar. *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 284 (1982). DOI: org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10445.x
- [31] A.M. Limarga, J. Iveland, M. Gentleman, D.M. Lipkin, D.R. Clarke. *Acta Mater.*, **59**, 1162 (2011). DOI: 10.1016/j.actamat.2010.10.049
- [32] L. Kurpaska, J. Jasinski, E. Wyszowska, K. Nowakowska-Langier, M. Sitarz. *Spectrochim. Acta A.*, **195**, 184 (2018). DOI: org/10.1016/j.saa.2018.01.074
- [33] C.M. Ramos, P.F. Cesar, R.F.L. Mondelli, A.Sh. Tabata, J.d.S. Santos, A.F.S. Borges. *J. Prosth. Dent.*, **112**, 886 (2014). DOI: https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2014.02.009
- [34] A. Nevarez-Rascon, A. Aguilar-Elguezabal, E. Orrantia, M.H. Bocanegra-Bernal. *Int. J. Refract. Met. Hard. Mater.*, **27**, 962 (2009). DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2009.06.001
- [35] Z. Fan, Y. Zhao, Q. Tan, N. Mo, M.-X. Zhang, M. Lu, H. Huang. *Acta Mater.*, **170**, 24 (2019). DOI: 10.1016/j.actamat.2019.03.020
- [36] I.A. Aksay, J.A. Pask. *Science*, **11**, 69 (1974). DOI: 10.1126/science.183.4120.69
- [37] S. Kwon, W.Y. Kim, P. Hudon, I.-H. Jung. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **37**, 1095 (2017). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.011