

07,11

Диагностика предела прочности на растяжение ATZ-керамики с различным содержанием SiO₂ методом „бразильского теста“

© А.А. Дмитриевский, Д.Г. Жигачева, Н.Ю. Ефремова, П.Н. Овчинников, В.М. Васюков

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
Тамбов, Россия

E-mail: aadmitr@yandex.ru

Поступила в Редакцию 21 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 21 апреля 2022 г.

Принята к публикации 25 апреля 2022 г.

Продемонстрирована возможность использования метода „бразильского теста“ для диагностики предела прочности на растяжение σ_t малоразмерных образцов композиционной керамики на основе диоксида циркония и подтверждена достоверность полученных значений σ_t . Обнаружено, что зависимость предела прочности на растяжение циркониевых керамик (стабилизированных оксидом кальция), упрочненных оксидом алюминия, с добавлением диоксида кремния (CaO–ATZ + SiO₂-керамик) от концентрации в них SiO₂ имеет максимум ($\sigma_t = 450$ МПа, при $C_{\text{SiO}_2} = 5$ mol.%). Наблюдаемое упрочнение объясняется повышением трансформируемости тетрагональной фазы t -ZrO₂ и, соответственно, усилением роли трансформационного упрочнения при введении SiO₂ в ATZ-керамику.

Ключевые слова: ATZ-керамика, предел прочности на растяжение, „бразильский тест“, фазовые превращения, трансформационное упрочнение.

DOI: 10.21883/FTT.2022.08.52700.355

1. Введение

Циркониевая керамика, стабилизированная в тетрагональной фазе, обладает высокой вязкостью разрушения, обусловленной механоиндуцированным тетрагонально-моноклинным $t \rightarrow m$ фазовым превращением (механизм трансформационного упрочнения [1,2]). Стабилизация тетрагональной фазы диоксида циркония t -ZrO₂ при комнатной температуре, как правило, осуществляется введением добавки Y₂O₃. Использование альтернативных стабилизаторов (CeO₂ или CaO) несколько ухудшает механические свойства, но позволяет значительно повысить стойкость циркониевой керамики к низкотемпературной деградации [3,4]. Введение в циркониевую керамику мелкодисперсных частиц более твердых материалов обеспечивает проявление дисперсионного механизма упрочнения [5], который связан с диссипацией энергии трещины при огибании ею препятствия. На сегодняшний день наиболее распространенными являются циркониевые керамики, упрочненные оксидом алюминия (ATZ-керамики) [6]. Благодаря уникальным механическим свойствам, сочетающимся с высокой термической, химической и радиационной стойкостью, а также биоинертностью, циркониевая и ATZ-керамики инженерного назначения имеют широчайший спектр практических приложений от машиностроения до медицины [7].

Независимо от области применения циркониевых керамик (стабилизированных в тетрагональной фазе) большое значение имеют их механические свойства. Варьирование состава (тип стабилизатора, соотноше-

ние концентраций компонентов ATZ-керамики) и дизайн микроструктуры (размер кристаллитов t -ZrO₂ и армирующих элементов) позволяет управлять соотношением значений твердости H и вязкости разрушения K_C (от $H = 18$ GPa и $K_C = 2.7$ МПа · м^{1/2} [8] до $H = 10.4$ GPa и $K_C = 16$ МПа · м^{1/2} [9]). Введение дополнительных компонентов (например, SiO₂ или SrAl₁₂O₁₉) позволяет добиваться не только улучшения соотношения значений H и K_C [10], но и проявления признаков пластичности композиционной керамики на основе диоксида циркония при комнатных температурах [11–14].

Хрупкое разрушение при деформации не только ограничивает способы механической обработки и область применения изделий из циркониевой керамики и композитов на ее основе, но и в значительной мере усложняет диагностику прочностных характеристик. Особенно это относится к определению предела прочности на растяжение σ_t . Измерение σ_t хрупких материалов сопряжено с техническими сложностями при пробоподготовке и выравнении образца строго вдоль оси деформирования [15]. Вместе с тем, значение σ_t для хрупких материалов может быть косвенно измерено с применением „бразильского теста“, хорошо себя зарекомендовавшего при исследовании горных пород и бетонов [16,17].

Работа нацелена на верификацию возможности применения „бразильского теста“ для оценки прочности на растяжение малоразмерных образцов ATZ-керамики и исследование влияния добавки SiO₂ на ее прочностные свойства.

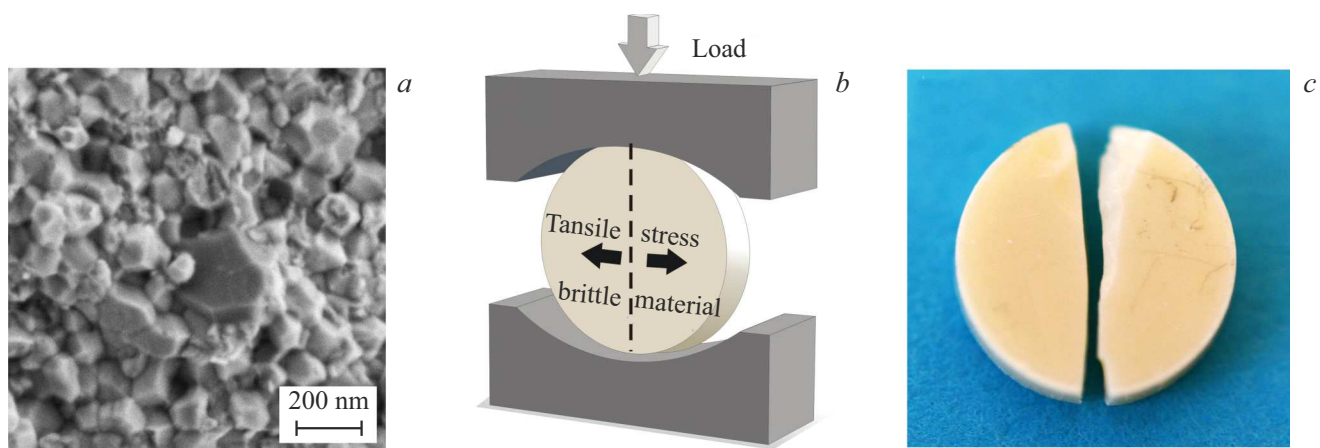


Рис. 1. Характерное СЭМ-изображение поверхности скола CaO–ATZ + SiO₂-керамики — *a*, схематичное изображение испытания хрупких образцов „бразильским тестом“ — *b* и фотография образца CaO–ATZ + SiO₂-керамики после испытания предела прочности на растяжение „бразильским тестом“ — *c*.

2. Экспериментальная методика

Образцы циркониевой керамики (стабилизированной оксидом кальция), упрочненной оксидом алюминия с различным содержанием диоксида кремния (CaO–ATZ + SiO₂) изготавливали с использованием порошков ZrO₂ (Sigma-Aldrich), Al₂O₃ (Hongwu), CaO (Reachem) и SiO₂ (Sigma-Aldrich). Соотношение исходных (до помола) молярных концентраций ZrO₂:CaO:Al₂O₃ сохраняли неизменным — 88:6.2:5.8 в соответствии с [10]. Молярную концентрацию SiO₂ относительно полученной смеси варьировали в диапазоне от 0 до 6 mol.%. Диспергирование подготовленных смесей порошков в дистиллированной воде, помол в планетарной мельнице Pulverisette (Fritsch), сушку смеси, формовку образцов в виде цилиндров диаметром 10 и толщиной 2 mm, а также их спекание производили в полном соответствии с режимами, описанными в [10].

Контроль относительной плотности ρ образцов осуществляли методом Архимеда с использованием лабораторных весов (предел чувствительности 0.001 g). Фазовый состав контролировали, анализируя дифрактограммы, регистрируемые рентгеновским дифрактометром D2 Phaser (Bruker AXS). Визуализацию микроструктуры для анализа размеров кристаллитов ZrO₂ и Al₂O₃ выполняли на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Merlin (Carl Zeiss). Все изготовленные образцы имели относительную плотность ρ не ниже 95%. Относительная доля тетрагональной фазы диоксида циркония была не менее 93%. Размеры кристаллитов ZrO₂ и Al₂O₃ не превышали 100 и 250 nm соответственно. В качестве примера, на рис. 1, *a* представлено СЭМ-изображение скола одного из образцов (кристаллиты Al₂O₃ имеют более темный оттенок). На поверхности скола видны следы трансгранулярного разрушения кристаллитов ZrO₂. Это свидетельствует о высокой степени межзеренного взаимодействия.

Для косвенного определения предела прочности на растяжение σ_t использовали „бразильский тест“. Согласно многочисленным литературным данным, при сжатии короткого цилиндра (поставленного на боковую поверхность) возникают растягивающие напряжения, направленные по нормали к диаметральной плоскости, соосной сжатую (рис. 1, *b*). При достижении критических значений растягивающих напряжений в диаметральной плоскости испытываемых образцов хрупких материалов образуется трещина и образец, как правило, раскалывается пополам (рис. 1, *c*). Соотношение предельной нагрузки и геометрических параметров образца позволяет оценивать величину σ_t . Стандарт ASTM D3967–95a предписывает определение предела прочности на растяжение по формуле

$$\sigma_t = \frac{2F}{\pi Dt}, \quad (1)$$

где F — предельная нагрузка, при которой произошло разрушение хрупкого образца, D — диаметр образца, t — его толщина.

Отметим, что согласно стандарту ASTM D3967–95a, диаметр испытываемого диска (образца горой породы) должен быть не менее 50 mm, а отношение толщины диска к его диаметру должно находиться в диапазоне 0.2–0.75. Однако отработка технологии производства новых материалов осуществляется, как правило, на образцах меньших размеров. Авторами [18] было показано, что „бразильский тест“ и соотношение (1), можно применять для оценки значений σ_t не только бетонов и горных пород, но и других хрупких материалов, и использовать для этих целей образцы меньших размеров (диаметром 10–15 и толщиной 1–10 mm). В соответствии с этим, диаграммы нагружения исследуемых (цилиндрических) образцов представляли в координатах $\sigma(\epsilon)$. Для этого, напряжение σ рассчитывали по выражению (1), считая F — текущей нагрузкой, а деформацию ϵ вычисляли

по формуле

$$\varepsilon = \frac{\Delta D}{D} \times 100\%, \quad (2)$$

где ΔD — текущее изменение диаметра в направлении, соосном сжатию испытываемого диска.

Деформацию „бразильским тестом“ осуществляли с использованием напольной двухколонной сервогидравлической испытательной машины MTS 870 Landmark (MTS, США). Во всех испытаниях скорость деформации (перемещения верхнего пуансона) сохраняли неизменной — $1 \mu\text{m/s}$.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены в соответствие характерные σ – ε -диаграммы, зарегистрированные при деформации образцов CaO-ATZ + SiO₂-керамик (с различным содержанием диоксида кремния) методом „бразильского теста“. Проецирование предельных значений σ и ε на соответствующие координатные плоскости позволяет визуализировать зависимости предела прочности на растяжение σ_t и предельной деформации ε_c от концентрации диоксида кремния C_{SiO_2} в исследуемых керамиках. Видно, что повышение концентрации диоксида кремния от 0 до 5 mol.% сопровождается постепенным увеличением как предела прочности на растяжение, так и предельных деформаций. В интервале 5 mol.% < C_{SiO_2} ≤ 6 mol.% происходит охрупчивание CaO-ATZ + SiO₂-керамики и резкое падение значений σ_t и ε_c (рис. 2). Наблюдаемое охрупчивание CaO-ATZ + SiO₂ керамики при $C_{\text{SiO}_2} > 5 \text{ mol.}\%$ полностью согласуется с данными, полученными при деформации аналогичных керамик одноосным сжатием и трехточечным изгибом [14], а также при диагностике вязкости разрушения [10].

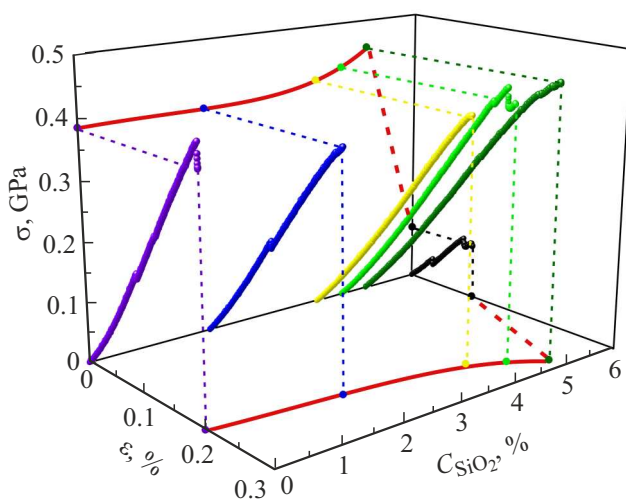


Рис. 2. Диаграммы деформирования методом „бразильского теста“ образцов CaO-ATZ + SiO₂-керамики с различным содержанием SiO₂.

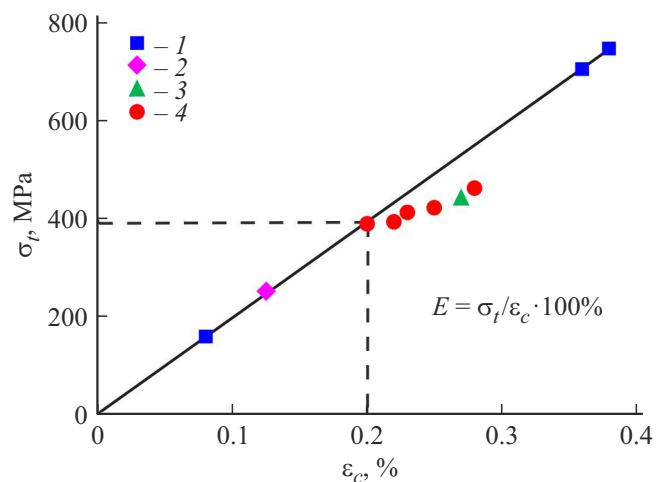


Рис. 3. Соотношения пределов прочности на растяжение σ_t и соответствующих предельных деформаций ε_c , полученных на образцах Y₂O₃-ZrO₂ с различным содержанием Y₂O₃ — 1 и 2 (адаптировано из [19] и [15] соответственно), CeO₂-ZrO₂ — 3 (адаптировано из [20]) и CaO-ATZ + SiO₂ с различным содержанием SiO₂ — 4.

Для хрупких материалов (в том числе, для циркониевых керамик) отношение предела прочности к предельной деформации эквивалентно модулю Юнга. Циркониевые керамики и их композиты (с малым содержанием армирующих добавок) имеют модуль Юнга $E = 200 \pm 15 \text{ GPa}$ [2,11,13,15,19]. Вместе с тем, управление фазовым составом (механо-индуцированной трансформируемостью тетрагональной фазы диоксида циркония) позволяет повышать предел прочности [19]. С учетом слабой чувствительности модуля Юнга к типу и концентрации стабилизатора $t\text{-ZrO}_2$ [15,19,20], это сопровождается практически пропорциональным повышением предельной деформации. В качестве примера, на рис. 3 (данные обозначенные значками 1, 2 и 3) приведены в соответствие соотношения σ_t и ε_c , полученные в [15,19,20] традиционными способами деформации на растяжение циркониевых керамик, стабилизированных оксидами Y₂O₃ (в различных концентрациях) и CeO₂. Видно, что совокупность этих соотношений описывается линейной функцией с коэффициентом (тангенсом угла наклона прямой), соответствующим значению модуля Юнга $E \approx 200 \text{ GPa}$, характерного для циркониевых керамик, стабилизированных оксидом иттрия [15,19]. На этом же рисунке представлены соотношения σ_t и ε_c , полученные нами методом „бразильского теста“ на образцах CaO-ATZ + SiO₂-керамики, содержащих SiO₂ в концентрациях 0, 2, 4, 4.5 и 5 mol.% (данные, обозначенные значками 4). Видно, что одно из соотношений σ_t и ε_c , полученное нами на CaO-ATZ-керамике ($C_{\text{SiO}_2} = 0 \text{ mol.}\%$), „ложится“ на проведенную прямую. Следовательно, значения σ_t и ε_c , полученные методом „бразильского теста“, можно считать достоверными, а сам метод („бразильский тест“) — пригодным для диа-

гностики предела прочности на растяжение циркониевых керамик (диаметр образцов не превышает 10 mm).

Введение диоксида кремния в CaO–ATZ-керамику вызывает отклонение соотношений σ_t и ε_c от проведенной на рис. 3 прямой линии (данные обозначенные значками 4). Это свидетельствует о постепенном уменьшении модуля Юнга CaO–ATZ + SiO₂-керамики по мере увеличения в ней концентрации диоксида кремния. Сделанный вывод согласуется с данными, полученными методом наноиндентирования [13].

Переходя к обсуждению полученных результатов, отметим, что, возникновение растягивающих напряжений в диаметральной плоскости цилиндрического образца при деформации методом „бразильского теста“ инициирует в циркониевой керамике тетрагонально-моноклинные $t \rightarrow m$ фазовые превращения. Этот процесс сопровождается увеличением объема на 4% и сдвиговой деформацией на 16%, что частично компенсирует растягивающие напряжения и препятствует зарождению и развитию трещин. Согласно данным, полученным в [10 и 13], введение SiO₂ в CaO–ATZ-керамику способствует повышению трансформируемости тетрагональной фазы диоксида циркония, т.е. усиливает роль механизма трансформационного упрочнения. Этим, на наш взгляд, обусловлено обнаруженное увеличение предела прочности на растяжение и предельной деформации CaO–ATZ-керамики при введении в нее 4–5 mol.% диоксида кремния (рис. 2). Однако превышение порогового значения концентрации SiO₂ в CaO–ATZ + SiO₂-керамике ($C_{\text{SiO}_2} > 5 \text{ mol.}\%$) приводит к дестабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония и резкому охрупчиванию керамики.

4. Заключение

Продемонстрирована возможность применения метода „бразильского теста“ для испытания малоразмерных образцов циркониевой керамики для косвенной оценки предела прочности на растяжение. На однотипных по структуре образцах CaO–ATZ + SiO₂-керамики (отличающихся содержанием SiO₂) установлены зависимости пределов прочности на растяжение σ_t и соответствующих им предельных деформаций ε_c от концентрации диоксида кремния C_{SiO_2} . Показано, что максимальное соотношение σ_t и ε_c достигается при $C_{\text{SiO}_2} = 5 \text{ mol.}\%$. Согласно полученным ранее данным, CaO–ATZ + SiO₂-керамика с 5% содержанием диоксида кремния обладает повышенной прочностью на сжатие ($\sigma_c = 2.4 \text{ GPa}$ [13]) и высоким соотношением твердости и вязкости разрушения ($H = 10.9 \text{ GPa}$, $K_C = 12.43 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ [10]). Обнаруженное увеличение прочности ATZ-керамики при введении в нее добавки SiO₂ объясняется с позиции повышения механо-индуцированной трансформируемости тетрагональной фазы диоксида циркония и, соответственно, усиления роли механизма трансформационного упрочнения.

Финансирование работы

Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ им. Г.П. 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 об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.C. Garvie, R.H.J. Hannink, R.T. Pascoe. *Nature* **258**, 703 (1975).
- [2] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 461 (2000).
- [3] J.-D. Lin, J.-G. Duh, C.-L. Lo. *Mater. Chem. Phys.* **77**, 808 (2002).
- [4] А.А. Дмитриевский, Д.Г. Жигачева, Н.Ю. Ефремова, А.В. Умрихин. *Рос. нанотехнологии* **14**, 3–4, 39 (2019).
- [5] J.-K. Lee, M.J. Kim, E.G. Lee. *J. Mater. Sci. Lett.* **21**, 259 (2002).
- [6] A. Maji, G. Choubey. *Mater.Today Proc.* **5**, 7457 (2018).
- [7] B. Basu, K. Balani. *Adv. Struct. Ceram.* Hoboken, Wiley (2011). 504 p.
- [8] V.R. Khrustov, V.V. Ivanov, S.V. Zayats, A.S. Kaygorodov, S.N. Paranin, S.O. Cholakh. *Inorg. Mater.* **5**, 5, 482 (2014).
- [9] A. Smirnov, J.F. Bartolome, H.-D. Kurland, J. Grabow, F.A. Muller. *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 10, 3205 (2016).
- [10] А.А. Дмитриевский, А.О. Жигачев, Д.Г. Жигачева, В.В. Родаев. *ЖТФ* **90**, 12, 2108 (2020).
- [11] J. Chevalier, A. Liens, H. Reveron, F. Zhang, P. Reynaud, T. Douillard, L. Preiss, V. Sergo, V. Lughy, M. Swain, N. Courtois. *J. Am. Ceram. Soc.* **103**, 1482 (2020).
- [12] A. Liens, M. Swain, H. Reveron, J. Cavoret, Ph. Sainsot, N. Courtois, D. Fabr'egue, J. Chevalier. *J. Eur. Ceram. Soc.* **41**, 691 (2021).
- [13] А.А. Дмитриевский, Д.Г. Жигачева, В.М. Васюков, П.Н. Овчинников. *J. Phys. Conf. Ser.* **2103**, 012075 (2021).
- [14] А.А. Дмитриевский, Д.Г. Жигачева, А.О. Жигачев, П.Н. Овчинников. *ФТТ* **63**, 2, 259 (2021).
- [15] J. Kondoh, H. Shiota, K. Kawachi, T. Nakatani. *J. Alloys Comp.* **365**, 253 (2004).
- [16] V.J. García, C.O. Márquez, A.R. Zúñiga-Suárez, B.C. Zúñiga-Torres, L.J. Villalta-Granda. *Int. J. Concr. Struct. Mater.* **11**, 2, 343 (2017).
- [17] H. Ren, Sh. Song, J. Ning. *Eng. Fract. Mech.* **262**, 108093 (2022).
- [18] V.Yu. Goltsev, A.V. Osintsev, A.S. Plotnikov. *Lett. Mater.* **7**, 1, 21 (2017).
- [19] K. Noguchi, M. Fujita, T. Masaki, M. Mizushina. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 7, 1305 (1989).
- [20] Sh.-Yu. Liu, I.-W. Chen. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 8, 2025 (1989).

Редактор Д.В. Жуманов