

05

Структура и нанотвердость гранулированной керамики, изготовленной из суспензии с различным содержанием $Y-ZrO_2$

© А.А. Дмитриевский, Д.Г. Гусева, Н.Ю. Ефремова,
П.Н. Овчинников, А.А. Топчий

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
E-mail: aadmitr@yandex.ru

Поступило в Редакцию 5 февраля 2016 г.

Исследованы структура и микромеханические свойства гранулированной циркониевой керамики, изготовленной из суспензии с различным содержанием $Y-ZrO_2$. Установлено, что повышение концентрации $Y-ZrO_2$ в суспензии до 25% позволяет исключить растрескивание гранул в процессе термической обработки и улучшить их микромеханические свойства. Показано, что увеличение нанотвердости синтезируемых гранул связано с повышением содержания тетрагональной фазы $t-ZrO_2$.

Обязательной процедурой многих технологических процессов является фильтрация жидкостей и газов. Спектр материалов, из которых изготавливают мембраны для фильтров, весьма разнообразен. Отчасти это обусловлено отличием требований, предъявляемых к физико-химическим свойствам фильтров, эксплуатируемых в различных (в том числе экстремальных) условиях. Мембраны, изготовленные из керамических материалов, таких как Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 и др., имеют превосходную химическую, термическую и радиационную стойкость [1]. Это открывает перспективы их использования в агрессивных средах, при высоких температурах, а также в условиях повышенного радиационного фона. Кроме того, керамические мембраны обладают высокой прочностью и биоинертностью, что делает их идеальным материалом для фармацевтических и медицинских приложений [2]. Среди оксидных керамик наиболее высокой прочностью на изгиб и наилучшей трещиностойкостью обладает диоксид циркония. Это делает его наиболее перспективным среди пористых материалов для фильтрующих и сорбирующих систем, работающих в экстремальных условиях.

Структурные характеристики (фазовый состав и пористость), а также механические и трибологические свойства (модуль Юнга, твердость, ударная вязкость, коэффициент трения, износостойкость и другие) керамики на основе диоксида циркония во многом определяются параметрами исходного сырья, типом и содержанием стабилизаторов высокотемпературных фаз ZrO_2 (в частности, CaO , MgO , Y_2O_3 , SeO_2), а также условиями наноструктурирования, компактирования и термической обработки [3–6]. Поэтому целью работы являлось установление общих закономерностей влияния состава (процентного содержания $Y-ZrO_2$) керамо-полимерной суспензии на структуру и микромеханические свойства (нанотвердость) синтезируемых гранул циркониевой керамики.

Гранулы диоксида циркония (ГДЦ) синтезировали из суспензий, содержащих керамический порошок, дистиллированную воду и связующий полимер (альгинат натрия) в различных массовых соотношениях: 1:5:10 (концентрация $Y-ZrO_2$ в суспензии $C_{Y-ZrO_2} = 6.25\%$), 3:5:10 ($C_{Y-ZrO_2} = 16.7\%$), 5:5:10 ($C_{Y-ZrO_2} = 25\%$). Керамический порошок представлял собой смесь порошков ZrO_2 и Y_2O_3 (97 и 3% соответственно). Порошковую смесь предварительно гомогенизировали в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 (Германия) циркониевыми шарами диаметром 1.5 mm в течение 30 min. В предварительно проведенном контрольном эксперименте по ультратонкому помолу ZrO_2 было установлено, что измельченный порошок содержит $\approx 80\%$ моноклинной фазы ZrO_2 ($m-ZrO_2$). Добавление перед помолом Y_2O_3 приводит к снижению содержания $m-ZrO_2$ до $\approx 50\%$. Это свидетельствует о том, что при помолу в планетарной мельнице образуется твердый раствор Y_2O_3 в ZrO_2 . Аналогичные результаты были получены в [7], что подтверждает сделанное заключение.

Гомогенизацию формовочных суспензий осуществляли при помощи ультразвукового диспергатора. Полученную суспензию экструдировали через тупоконечную иглу диаметром 0.8 mm. Формируемые таким образом капли-гранулы выдерживали в растворе отвердителя (2%-м водном растворе $CaCl_2$) в течение суток, после чего высушивали на воздухе в естественных условиях. Спекание гранул проводили в две стадии: 1) нагрев до $T_1 = 1300^\circ C$ со скоростью $5^\circ C/min$, выдержка в течение 1 min; 2) охлаждение до $T_2 = 1200^\circ C$ со скоростью $5^\circ C/min$, выдержка в течение 4 h, охлаждение до комнатной температуры со скоростью $5^\circ C/min$.

Микроструктуру ГДЦ исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия). Тестирование

нанотвердости в режиме CSM (continuous stiffness measurement) производили на микронзондовой системе Nanoindenter G200 (Agilent, США). Для корректного тестирования нанотвердости ГДЦ запрессовывали в термопласт и шлифовали до получения плоской и гладкой поверхности. Максимальная глубина внедрения индентора составляла $1\ \mu\text{m}$. Поперечные размеры формируемого при этом отпечатка достигали примерно $7\ \mu\text{m}$, что в десятки раз превышает средний размер пор и, следовательно, обеспечивает корректность определения H при тестировании пористых структур [8]. Для регистрации рентгеновских дифракционных спектров использовали дифрактометр 2DPhaser (Bruker AXS, Германия).

Сравнительный анализ СЭМ-изображений синтезированных ГДЦ позволяет констатировать, что при малом содержании Y-ZrO_2 в суспензии ($C_{\text{Y-ZrO}_2} = 6.25\%$) термическая обработка вызывает растрескивание гранул (рис. 1, *a*). Увеличение $C_{\text{Y-ZrO}_2}$ сопровождается снижением растрескивания в процессе спекания. При $C_{\text{Y-ZrO}_2} = 25\%$ макротрещины в спеченных ГДЦ отсутствуют (рис. 1, *b*). Кроме того, при $C_{\text{Y-ZrO}_2} = 25\%$ керамические гранулы приобретают строго сферическую форму. Следует отметить, что независимо от содержания Y-ZrO_2 в суспензии синтезируемые ГДЦ имеют пористую структуру и состоят из спекшихся кристаллитов с достаточно четко выраженной огранкой. В качестве примера на врезках к рис. 1, *a* и *b* приведены СЭМ-изображения сколов керамических гранул, полученных из суспензий с $C_{\text{Y-ZrO}_2} = 6.25\%$ и $C_{\text{Y-ZrO}_2} = 25\%$ соответственно.

Наноиндентирование в режиме CSM позволяет получать зависимости нанотвердости H от глубины внедрения индентора h . На рис. 2 приведены в соответствие зависимости $H(h)$, полученные при тестировании ГДС с различным содержанием Y-ZrO_2 . Видно, что по мере увеличения глубины внедрения индентора величина нанотвердости уменьшается. Зависимость $H(h)$ при этом испытывает несколько скачков (провалов), максимальный из которых наблюдается при $h \sim 200\ \text{nm}$. Учитывая, что гранулы состоят из спекшихся кристаллитов со средним размером $\sim 50\text{--}70\ \text{nm}$, скачки на зависимости $H(h)$ можно предположительно связать с нарушением „связи“ между кристаллитами и их „проскальзыванием“ в процессе формирования отпечатка. При достижении глубины внедрения индентора $h > 600\text{--}700\ \text{nm}$ поперечный размер отпечатка значительно превышает средний размер пор, что обеспечивает необходимое условие тестирования твердости пористых

Содержание C моноклинной $m\text{-ZrO}_2$, тетрагональной $t\text{-ZrO}_2$ и кубической $c\text{-ZrO}_2$ фаз, а также средние диаметры соответствующих областей когерентного рассеяния D в зависимости от концентрации диоксида циркония в суспензии $C_{Y\text{-ZrO}_2}$

Фазы	$C_{Y\text{-ZrO}_2} = 6.25\% \text{ (wt.)}$		$C_{Y\text{-ZrO}_2} = 16.7\% \text{ (wt.)}$		$C_{Y\text{-ZrO}_2} = 25\% \text{ (wt.)}$	
	$C, \% \text{ (wt.)}$	$D_{Y\text{-ZrO}_2}, \text{ nm}$	$C, \% \text{ (wt.)}$	$D_{Y\text{-ZrO}_2}, \text{ nm}$	$C, \% \text{ (wt.)}$	$D_{Y\text{-ZrO}_2}, \text{ nm}$
$m\text{-ZrO}_2$	12	20	9	25	10	25
$t\text{-ZrO}_2$	8	65	38	45	58	45
$c\text{-ZrO}_2$	80	95	53	60	32	45

материалов. Зависимость $H(h)$ при этом выстраивается, что позволяет оценивать средние значения твердости ГДС, полученных из суспензии с различным содержанием $Y\text{-ZrO}_2$. Сравнение зависимостей $H(h)$ и соответствующих им $P-h$ -диаграмм, полученных для гранул с содержанием $C_{Y\text{-ZrO}_2} = 6.25\%$, $C_{Y\text{-ZrO}_2} = 16.7\%$ и $C_{Y\text{-ZrO}_2} = 25\%$ (рис. 2 и врезка на нем), позволяет однозначно утверждать, что увеличение содержания $Y\text{-ZrO}_2$ в суспензии приводит к повышению нанотвердости.

Переходя к обсуждению полученных результатов, заметим, что в материаловедении известна сильная зависимость прочностных характеристик поликристаллических материалов, в том числе стабилизированных оксидных керамик, от размера зерна. Согласно закону Петча–Холла, с уменьшением размера зерен предел текучести увеличивается. В соответствии с этим наблюдаемое упрочнение ГДС при повышении содержания $Y\text{-ZrO}_2$ в суспензии можно было бы связать с уменьшением размера кристаллитов. Однако для более чем двукратного упрочнения средний размер кристаллитов (в соответствии с законом Петча–Холла) должен уменьшиться не менее чем в 4 раза. С использованием рентгеновской дифрактометрии была произведена оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), близких по размеру к кристаллитам. Данные, приведенные в таблице, а также представленные в [9], не дают основания говорить о столь существенном уменьшении размера кристаллитов.

Способность керамик на основе диоксида циркония к трансформационному упрочнению дает еще одну возможность значительного улучшения механических характеристик. Такое упрочнение в сильной степени зависит от содержания тетрагональной фазы. В связи с этим

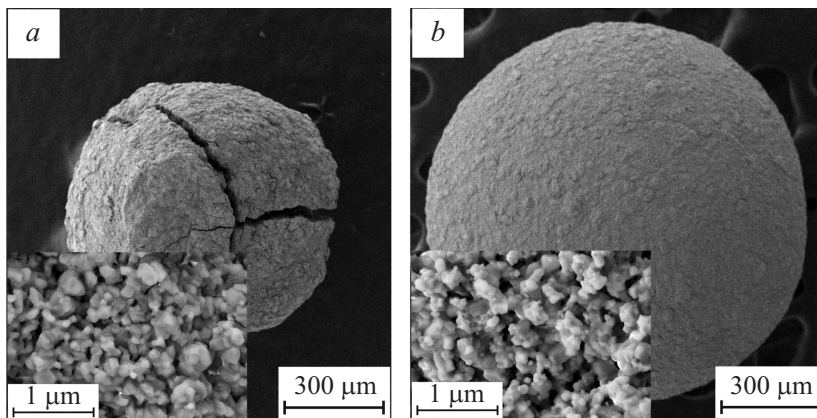


Рис. 1. СЭМ-изображения керамических гранул, полученных из суспензии с содержанием $Y-ZrO_2$: $C_{Y-ZrO_2} = 6.25\%$ (a) и $C_{Y-ZrO_2} = 25\%$ (b). На врезках представлены СЭМ-изображения фрагментов скола соответствующих керамических гранул.

был проанализирован фазовый состав ГДЦ, полученных из суспензии с различным содержанием $Y-ZrO_2$. Из приведенных в таблице данных следует, что повышение C_{Y-ZrO_2} от 6.25 до 25% вызывает более чем семикратное увеличение содержания тетрагональной фазы $t-ZrO_2$. При этом содержание моноклинной фазы $m-ZrO_2$ практически не изменяется, а кубической $c-ZrO_2$ — уменьшается от 80 до 32%. Следует отметить, что с повышением C_{Y-ZrO_2} вдвое уменьшается средний диаметр ОКР кубической фазы (см. таблицу). При этом размеры ОКР тетрагональной D_{t-ZrO_2} и моноклинной D_{m-ZrO_2} фаз остаются без явных изменений (65–45 и 20–25 нм соответственно). Следовательно, уменьшение содержания фазы $c-ZrO_2$ в ГДЦ по мере увеличения концентрации $Y-ZrO_2$ в суспензии пропорционально снижению среднего размера ее ОКР и увеличению содержания фазы $t-ZrO_2$ (с неизменным значением D_{t-ZrO_2}). На основании этого можно предположить, что уменьшение размеров ОКР кубической фазы D_{c-ZrO_2} связано с меньшими расстояниями между центрами роста зерен при образовании материала из суспензии. Подобные закономерности в изменении фазового состава и размеров ОКР наблюдались авторами [10] при увеличении содержания стабилизирующей добавки (MgO) в диоксиде циркония.

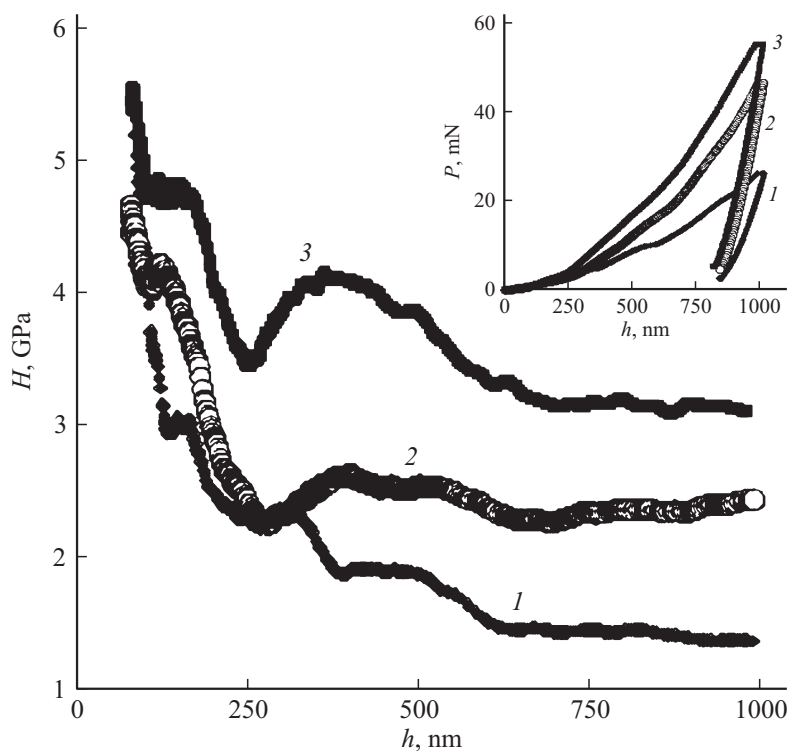


Рис. 2. Зависимости нанотвердости H от глубины внедрения индентора в гранулы диоксида циркония, изготовленные из суспензий с содержанием $Y-ZrO_2$: $C_{Y-ZrO_2} = 6.25\%$ (кривая 1), $C_{Y-ZrO_2} = 16.7\%$ (кривая 2) и $C_{Y-ZrO_2} = 25\%$ (кривая 3). На врезке — типичные $P-h$ -диаграммы, полученные при индентировании соответствующих гранул.

Таким образом, установлено, что повышение содержания $Y-ZrO_2$ в суспензии до 25% позволяет исключить растрескивание гранул при спекании и повысить их нанотвердость за счет увеличения доли тетрагональной фазы $t-ZrO_2$. На основании результатов настоящей работы подобраны оптимальные условия синтеза прочных, не имеющих макротрещин пористых гранул $Y-ZrO_2$, пригодных для использования в качестве фильтрующего и/или сорбирующего материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405).

Список литературы

- [1] *Wei Ch.Ch., Chen O.Y., Liu Y., Li K.* // J. Membrane Sci. 2008. V. 320. Iss. 1–2. P. 191.
- [2] *Hosseini A.A., Sadigzadeh A., Mohammadi S., Soltani R.* // Iran. J. Mater. Sci. Eng. 2011. V. 8. N 3. P. 17.
- [3] *Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В., Фарбер Б.Я.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 11. С. 2021.
- [4] *Kuwabara A., Tohei T., Yamamoto T., Tanaka I.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 064301.
- [5] *Jang B.-K., Matsubara H.* // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 3462.
- [6] *Coussy O.* Mechanics and physics of porous solids. Wiley, 2010. 281 p.
- [7] *Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Zhyzhaev A.M., Pashkov G.L., Boldyrev V.V.* // Appl. Cat. A-Gen. 2002. V. 227. P. 299.
- [8] *Головин Ю.И.* // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 12. С. 2113.
- [9] *Дмитриевский А.А., Гусева Д.Г., Родаев В.В., Жигачев А.О., Столяров Р.А.* // Деформация и разрушение материалов. 2016. № 3. С. 6.
- [10] *Промахов В.В., Буякова С.П., Кульков С.Н., Калатур Е.С., Коноваленко И.С.* // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 7/2. С. 316.