

## Краткие сообщения

05;11;12

## Влияние размера зерна на формирование нанофазной структуры и трибологические свойства поверхности трения керамики из частично стабилизированного диоксида циркония

© Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, Э.В. Чайка, В.Н. Варюхин

Донецкий физико-технический институт НАН Украины,  
83114 Донецк, Украина  
e-mail: genceg47@mail.ru

(Поступило в Редакцию 20 декабря 2006 г.)

Установлено, что при сухом трении скольжения керамики  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\%} Y_2O_3$  о сталь износ керамики с размером зерна порядка 180 нм в 20–60 раз меньше, чем износ керамики со средним размером зерна 700 нм. Показано, что этот эффект связан с тем, что в процессе периодического трения на трущейся поверхности керамики с размером зерна 180 нм формируется нанофазная структура, состоящая из ферроупругих нанодоменов нетрансформируемой  $T'$ -фазы.

PACS: 46.55.+d, 81.40.Pq

Известно [1], что характерной особенностью нанокристаллических (наноструктурных, нанофазных) материалов (НМ) является размер отдельных объектов, составляющих их структурную основу, который не должен превышать  $\approx 100$  нм хотя бы в одном измерении. Переход материала в наноструктурное состояние сопровождается значительным повышением уровня физико-механических свойств. Так, например, в работе [2] методом прессования и спекания ультрадисперсного порошка получен нанокристаллический никель с повышенной твердостью.

Керамику из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ), как правило, изготавливают из порошков методом их прессования и спекания. Есть много исследований [3–5], показывающих, что при быстром охлаждении от температуры образования кубической ( $F$ ) фазы (для  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\%} Y_2O_3$  это  $\geq 1600$  К) происходит бездиффузионное превращение  $F$  фазы в промежуточную тетрагональную ( $T'$ ) фазу [3]. При этом увеличиваются внутренние напряжения, и образуется текстура  $I_{(002)}/I_{(200)}$  [4].  $T'$ -фаза двойнируется [3–5], но не превращается в моноклинную ( $M$ ) даже при механическом разрушении образца [3]. При трении о сталь ЧСДЦ керамики с размером зерна от 600 до 2000 нм со скоростями  $> 2$  м/с на поверхности трения образца не наблюдается  $M$ -фазы [6], но формируется текстура  $I_{(002)}/I_{(200)}$ . Сравнение поведения при трении образцов ЧСДЦ керамики с различной пористостью показало [7], что образцы с большей пористостью при одинаковом размере зерна  $\approx 700$  нм при скорости трения 2.5 м/с изнашиваются меньше. При этом  $F$ -фаза необратимо трансформируется в  $T'$ -фазу, формируется текстура  $I_{(002)}/I_{(200)}$ , а  $T$ -фаза частично переходит в  $M$ -фазу.

Целью настоящей работы является исследование износа мелкозернистой ЧСДЦ керамики в системе

$ZrO_2 + 3 \text{ mol\%} Y_2O_3$  при трении о сталь. Для сравнения была выбрана крупнозернистая ЧСДЦ керамика  $ZrO_2 + 3 \text{ mol\%} Y_2O_3$ , использованная ранее в работе [7]. Таким образом, исследование проводилось на двух образцах: мелкозернистом № 1 со средним размером зерна 180 нм и крупнозернистом № 2 с размером зерна 700 нм. При сухом трении скольжения изучался износ керамики, эволюция фазового состава материала, образование текстуры и наноструктуры на поверхности трения.

В соответствии с методикой, описанной ранее в работах [7,8], из порошка TZ-3Y фирмы TOSOH с помощью холодного изостатического прессования и спекания на воздухе были изготовлены цилиндрические образцы диаметром 8 мм. Образец № 1 спекался при  $T = 1623$  К, а № 2 — при  $T = 1773$  К. Поверхности трения образцов перед экспериментом полировались. Исходные данные образцов приведены в табл. 1. Плотность керамики измерялась методом гидростатического взвешивания. Размер зерна определялся с помощью растровой микроскопии. Твердость  $HV_{10}$  и трещиностойкость  $K_{IC}(RT)$  измерялись методом микроиндентирования.

**Таблица 1.** Физико-механические свойства исходных образцов

№ образца	$d$ , nm	$\rho_{ex}$ , g/cm <sup>3</sup>	$P^*$ , %	$HV_{10}$ , GPa	$K_{IC}(RT)$ , MPa · m <sup>1/2</sup>	Средняя скорость износа за 30 min, mg/s
1	180	6.04	0.98	12.0	3.60	$3.3 \cdot 10^{-2}$
2	700	6.08	0.33	12.3	3.94	$5 \cdot 10^{-2}$

\* Пористость  $P = (1 - \rho_{ex}/\rho_t) \cdot 100\%$ ; теоретическая плотность  $\rho_t = 6.1$  г/см<sup>3</sup>, при содержании  $M$ -фазы 0%.

Таблица 2. Данные РФА, параметры решетки, текстура образцов до испытания

№ образца	Фазовый состав			Параметры решетки					Текстура $I_{002}/I_{200}$
				T-фазы				F-фазы	
	M, vol.%	T, vol.%	F, vol.%	a, nm	c, nm	$\sqrt[3]{a^2c}$ , nm	c/a	a, nm	
1	0	90	10	0.5091	0.5167	0.5116	1.015	0.5121	0.63
2	0	79	21	0.5078	0.5155	0.5104	1.015	0.5121	0.60

Таблица 3. Данные РФА, параметры решетки, текстура и износ образцов через 180 min трения

№ образца	Средняя скорость износа, mg/s	Фазовый состав				Параметры решетки					Текстура $I_{002}/I_{200}$
						T- и T'-фазы				F-фазы	
		M, vol.%	T, vol.%	T', vol.%	F, vol.%	a, nm	c, nm	$\sqrt[3]{a^2c}$ , nm	c/a	a, nm	
1	$1.7 \cdot 10^{-2}$	0	70	30	0	0.5088 0.5108	0.5159 0.5147	0.5111 0.5121	1.014 1.008	—	1.14
2	1.02	0	81	—	19	0.5091	0.5160	0.5114	1.014	0.5121	0.6

При трении в качестве контртела использовался шлифованный диск из стали 40XH ГОСТ 4543-71, закаленный до твердости 55HRC. Скорость скольжения керамического образца по стали равнялась 2.5 m/s. Движение осуществлялось по окружности диаметром 100 mm. Давление прижима керамического образца к контртелу равнялось 1.4 МПа. Износ керамики определялся взвешиванием образцов через каждые 30 min трения.

Рентгенография образцов проводилась на установке ДРОН-3М в  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении. Исследовались рефлексы от плоскостей (111) M-, T- и F-фаз и рефлексы тетрагональных дуплетов (002)–(200) и (004)–(400) для определения текстуры  $I_{(002)}/I_{(200)}$  и содержания M-, T- и F-фаз. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в соответствии с методикой, описанной в работах [9,10]. Сравнивался фазовый состав и текстура поверхности трения керамики в исходном состоянии и после испытания на износ в течение 3 h. Результаты исследований приведены в табл. 1–3, а также на рис. 1 и 2.

Данные РФА (табл. 2, 3 и рис. 1) показывают, что как в мелкозернистом образце № 1, так и в крупнозернистом № 2 в исходном состоянии присутствуют T- и F-фазы. При этом содержание кубической фазы в образце № 1 в два раза меньше, чем в образце № 2, что полностью соответствует данным, приведенным в работе [11], где также исследовались образцы, изготовленные из порошка TZ-3Y фирмы TOSOH. Данные РФА показывают также, что объемный параметр решетки  $\sqrt[3]{a^2c}$  T-фазы выше в мелкозернистой керамике, а это значит, что в ней содержание стабилизирующей примеси  $\text{Y}_2\text{O}_3$  несколько больше. Однако текстура  $I_{(002)}/I_{(200)} \approx 0.6$  и тетрагональность  $c/a = 1.015$  у обоих образцов в исходном состоянии примерно одинаковы.

Износ исследуемых образцов за первые 30 min отличается незначительно. При дальнейшем увеличении

времени эксперимента происходит значительное снижение износа образца № 1 по сравнению с износом образца № 2. После 60–180 min трения износ первого образца в  $\approx 20$ –60 раз меньше второго (рис. 2).

После 180 min трения (рис. 1, табл. 3) в образце № 1 содержание F-фазы уменьшается, но увеличивается до 30% содержание нетрансформируемой двойнивающейся T'-фазы с тетрагональностью  $c/a = 1.008$ . Моноклинная фаза не регистрируется, а текстура увеличивается от 0.6 до 1.14. В образце № 2 после 180 min трения изменение фазового состава и текстуры практически не происходит. Как было показано в работах [6,7], это может быть связано с обратимостью фазовых превращений  $F \rightarrow T'$  и  $T \rightarrow M$  в образцах с плотностью, близкой к теоретической. При этом текстура не изменяется и моноклинная фаза не появляется.

Такой эффект можно, по-видимому, объяснить тем, что в процессе трения образца № 1 при мартенситном  $F \rightarrow T'$  превращении образуются ферроупругие домены, представляющие собой двойники с постоянной тетрагональностью [3–5,12]. Домены разделены когерентной границей с переменной тетрагональностью, т.е. с переменной концентрацией стабилизатора. Ширина когерентных границ с переменной тетрагональностью зависит от тетрагональности доменов — со снижением тетрагональности ширина двойниковых границ уменьшается [12]. Согласно данным работы [13], ширина двойниковой полосы (домена) зависит от размера зерна и при росте зерна она может изменяться от нескольких nm до  $\approx 1 \mu\text{m}$ . Однако отношение ширины двойника к размеру зерна остается постоянным. Это значит, что с уменьшением размера зерен на поверхности трения может образовываться нанофазная T'-структура, свойства которой и будут определять поведение поверхности трения ЧСДЦ керамики. По-видимому, повышение

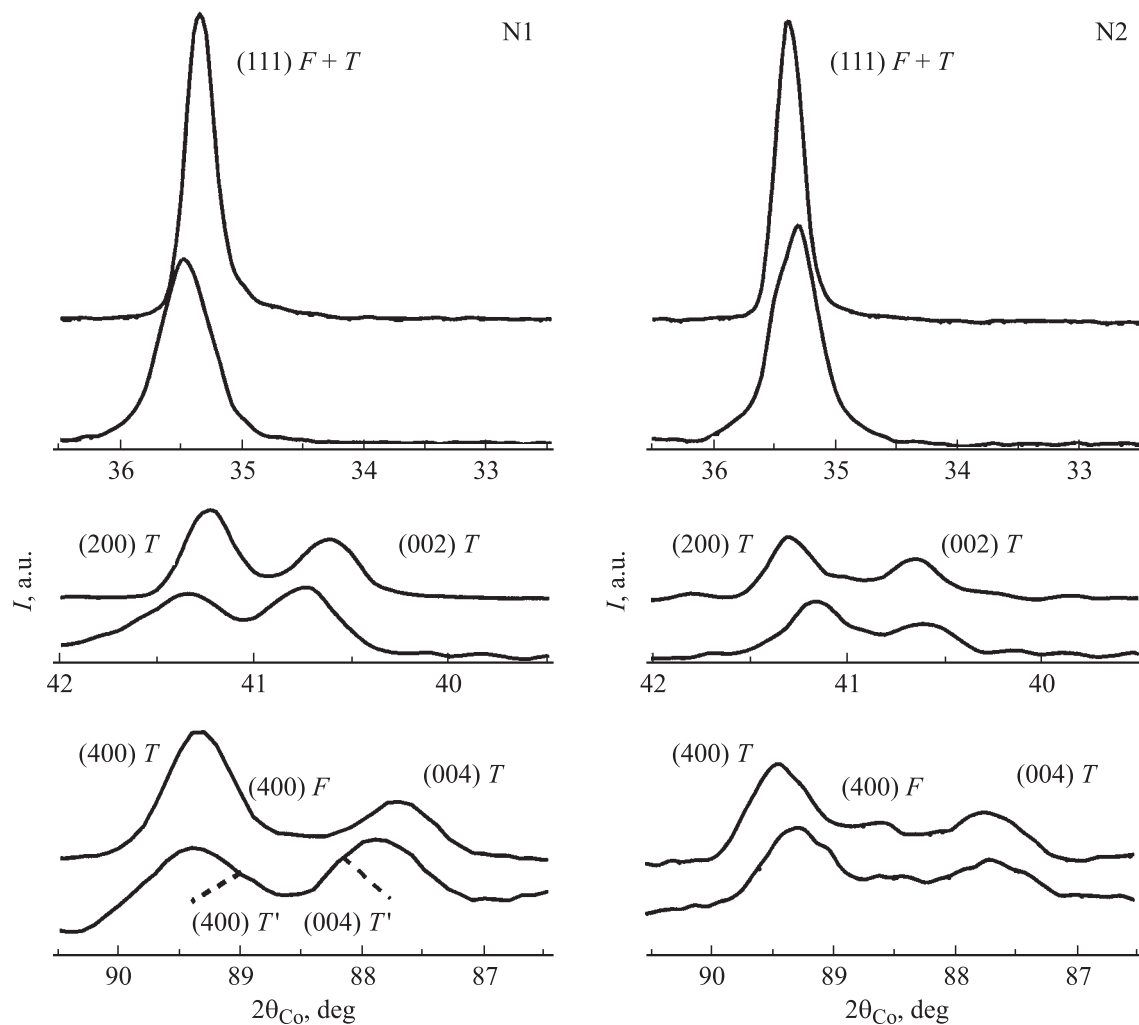


Рис. 1. Рентгенограммы керамических образцов: до трения — верхние кривые; после трения 180 min — нижние.

концентрации стабилизирующей примеси на границах зерен в мелкозернистом образце [11] и обнаруженное нами образование  $T'$ -нанофазы увеличивает стабильность  $T$ -фазы на поверхности трения и уменьшают износ керамики.

Таким образом, с ЧСДЦ керамике, спеченной при температуре 1623 К (размер зерна 180 nm), кубической фазы мало и, согласно работе [11], она практически вся локализована в приграничной зоне зерна. При трении  $F$ -фаза и часть  $T$ -фазы необратимо переходят в  $T'$ -фазу, двойникуюющуюся, но не трансформируемую в  $M$ -фазу. Это приводит к формированию на поверхности трения нанофазной  $T'$ -структуры, образованию текстуры, росту внутренних напряжений и упрочению поверхности трения. Отсутствие  $T \rightarrow M$ -превращения, по-видимому, обусловлено тем, что возникшие в процессе трения внутренние напряжения делают метастабильную  $T$ -фазу более устойчивой по отношению к действию приложенных при трении внешних напряжений.

Спекание ЧСДЦ керамики при температуре 1773 К приводит к росту размера зерна до 770 nm и увеличению содержания стабилизирующей примеси в зерне

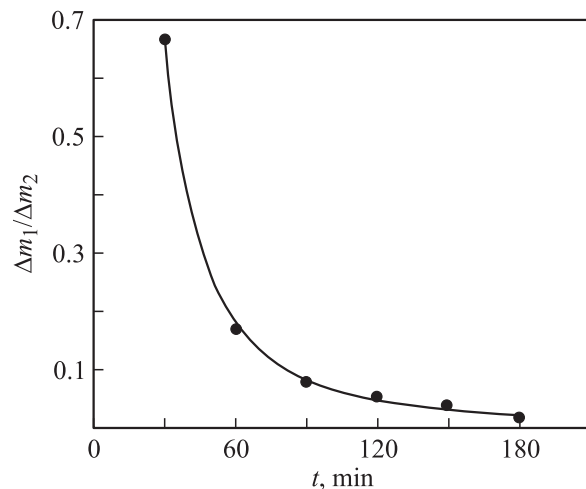


Рис. 2. Уменьшение относительного износа  $\Delta m_1/\Delta m_2$  в зависимости от времени трения, где  $\Delta m_1$  и  $\Delta m_2$  — износ первого и второго образцов соответственно.

вблизи границы, что сопровождается формированием в приграничной зоне этого зерна до 20% кубической фазы. При этом повышается плотность образца. Эти обстоятельства делают фазовые превращения  $F \rightarrow T'$  и  $T \rightarrow M$  обратимыми. Фазовый состав и текстура при трении не меняются, т.е. отсутствие условия для накопления внутренних напряжений и увеличения прочности поверхности трения; растет износ образца.

## Список литературы

- [1] Андреевский Р.А., Глейзер А.М. // ФММ. 1999. Т. 88. № 1. С. 50–73.
- [2] Яковлев Е.Н., Грязнов Г.М., Сербин В.И. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 4. С. 138–141.
- [3] Yoshimura M. // J. Am. Ceram. Soc. Bull. 1988. Vol. 67. N 12. P. 1950–1955.
- [4] Jue J.F., Virkar A.V. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73 (12). P. 3650–3657.
- [5] Sakuma T. // J. of Mat. Sci. 1987. Vol. 22. N 12. P. 4470–4475.
- [6] Королев П.В., Савченко Н.В., Кульков С.Н. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 1. С. 28–34.
- [7] Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Чайка Э.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 3. С. 49–54.
- [8] Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Тимченко В.М. // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 5. С. 34–37.
- [9] Кабанова М.И., Дубок В.А. // Порошковая металлургия. 1992. № 5. С. 85–89.
- [10] Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Каменева В.Ю. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 2. С. 250–252.
- [11] Koji Matsui, Hideharu Horikoshi, Nobukatsu Ohmichi, and Michiharu Ohgai // J. Am. Ceram. Soc. 2003. Т. 86 (8). P. 1401–1408.
- [12] Устинов А.И., Олиховский Л.А., Ниенс Ж.-К., Бернар Ф. // Успехи физ. мет. 2002. Т. 2. С. 51–84.
- [13] Зинер К. Упругость и неупругость металлов / Под ред. С.В. Вонсовского. М.: ИЛ, 1954. 396 с.