

УДК: 666.3

К вопросу об определении фазового состава в объеме образцов циркониевой керамики*

С.А. Гынгазов^a, Т.С. Франгульян^b, И.П. Васильев^c

НИ «Томский политехнический университет», пр. Ленина 30, Томск, Россия

^aghyngazov@tpu.ru, ^cvasil'ev1990@tpu.ru

Статья поступила 13.01.2013, принята 07.05.2013

Рассмотрен вопрос о распределении фазового состава по глубине образцов циркониевой керамики, спеченной из ультрадисперсных плазмохимических порошков $ZrO_2 - 3 \text{ мол. } \% Y_2O_3$. Методом рентгенофазового анализа (РФА) изучено влияние процессов шлифовки приповерхностных слоев циркониевой керамики на ее фазовый состав. Установлено, что механическая обработка поверхности керамики абразивами приводит к образованию моноклинной (m) фазы в ее приповерхностных слоях. Показано, что образующиеся в результате шлифовки зерна моноклинной фазы при последующем кратковременном термическом отжиге при $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ испытывают обратный фазовый переход в тетрагональную (t) модификацию. Восстановительный термический отжиг рекомендован в качестве обязательной процедуры при проведении РФА керамики на основе диоксида циркония, поверхность которой подвергалась абразивной обработке. Полученные результаты свидетельствуют о том, что спеченная циркониевая керамика состоит из тетрагонального диоксида циркония и характеризуется его однородным распределением по глубине образца.

Ключевые слова: циркониевая керамика, механическая шлифовка, рентгенофазовый анализ.

On the issue of determination of phase composition in bulk zirconia ceramics

S.A. Gyngazov^a, T.S. Frangul'yan^b, I.P. Vasil'yev^c

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin av., Tomsk, Russia

^aghyngazov@tpu.ru, ^cvasil'ev1990@tpu.ru

Received 13.01.2013, accepted 07.05.2013

The issue of the depth phase composition distribution in the samples of zirconia ceramics sintered from ultrafine plasma-chemical powder $ZrO_2 - 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$ has been discussed. The X-ray diffraction (XRD) was used to study the effect of sub-surface layers grinding on the zirconia ceramics phase composition. It has been found that machine processing of ceramic surface using abrasive materials leads to the formation of monoclinic (m) phase in its sub-surface layers. It has been shown that the monoclinic phase particles forming at the subsequent short-time thermal annealing at $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ experience a reverse phase transition to the tetragonal (t) modification. The regenerative thermal annealing of ceramics is advisable as a compulsory procedure while conducting the XRD on the zirconium oxide, its surface being machine processed. The results obtained demonstrate that sintered zirconia ceramics consists of tetragonal zirconium oxide and is characterized by its uniform distribution along the sample depth.

Key words: zirconia ceramics, mechanical grinding, X-ray phase analysis.

Введение. В настоящее время керамика на основе стабилизированного диоксида циркония по праву считается одним из наиболее перспективных материалов. Она обладает целым комплексом полезных в практическом плане физических свойств. А именно, высокой прочностью и трещиностойкостью, химической стабильностью, низкой теплопроводностью, высокой пластичностью и ионной проводимостью при высоких температурах, биологической совместимостью и т. д. [1 – 3]. В силу этого данная керамика по широте применения в различных областях науки и техники находится вне конкуренции.

При разработке керамики с необходимым для конкретных практических приложений комплексом физико-механических свойств существенным является зна-

ние ее фазового состава. Хорошо известно, что диоксиду циркония свойственно явление полиморфизма [1]. Он может существовать преимущественно в трех кристаллических модификациях – низкотемпературной моноклинной (m) и высокотемпературных, тетрагональной (t) и кубической (c). Соотношение между количеством m и t фаз определяет эффективность механизма трансформационного упрочнения керамики на основе диоксида циркония и оказывает заметное влияние на многие ее свойства.

Для того чтобы обеспечить существование тетрагональной фазы при комнатной температуре, в кристаллическую решетку ZrO_2 вводят иновалентные катионы, которые увеличивают дефектность анионной подсистемы [4]. Такое состояние диоксида циркония называется стабилизированным. При появлении и распространении трещины в условиях действия критических

* Работа выполнена в рамках НИР по госзаданию «Наука» (регистрационный номер 7.1122.2011 от 23.11.2011)

нагрузок зерна метастабильной тетрагональной модификации переходят в моноклинную модификацию с увеличением своего объема. В результате структурного перехода трещина теряет свою энергию и останавливается, увеличивая тем самым прочность материала [5, 6].

Определение фазового состава различных типов керамических материалов, как правило, осуществляется методами рентгенофазового анализа (РФА). Применительно к циркониевой керамике корректная оценка ее фазового состава с использованием РФА невозможна без учета следующих факторов. Вследствие малой глубины поглощения наиболее часто используемого характеристического рентгеновского излучения $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) данные рентгеновского анализа, в сущности, несут информацию о фазовом составе приповерхностных слоев образца. Вместе с тем, из-за разницы напряженного состояния приповерхностных слоев и объема циркониевой керамики их фазовый состав может заметно отличаться. В силу более эффективного протекания процессов спекания приповерхностные слои керамики обычно характеризуются пониженным содержанием пор и повышенным уровнем сжимающих механических напряжений, которые способствуют стабилизации t-фазы диоксида циркония [7].

Чтобы определить фазовый состав в объеме керамического образца, обычно проводят механическую сошлифовку его приповерхностных слоев. Однако при этом необходимо иметь в виду, что механическая обработка абразивами керамики на основе диоксида циркония может приводить к изменению фазового состава ее приповерхностных слоев вследствие протекания мартенситных $t \rightarrow m$ переходов. Поэтому увеличение содержания моноклинной фазы в образце после процедуры шлифования приобретает неоднозначное толкование. Оно может свидетельствовать либо о повышенном содержании моноклинной фазы в объеме керамики, либо быть вызвано процессами шлифования.

К сожалению, априори однозначно оценить влияние абразивной обработки поверхности на фазовый состав циркониевой керамики не представляется возможным. В связи с этим, в каждом конкретном случае возникает необходимость в проведении дополнительных экспериментов и разработке определенных методических приемов, которые позволили бы исключить (или минимизировать) это влияние и обеспечить корректный контроль фазового состава исследуемого керамического материала.

Данная работа направлена на решение этой проблемы.

Методика эксперимента. Циркониевая керамика была спечена из ультрадисперсных порошков (УДП) твердого раствора $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ мол. \% Y}_2\text{O}_3$, которые были синтезированы в Сибирском химическом комбинате методом разложения водных растворов азотнокислых солей циркония и иттрия в плазме высокочастотного разряда [8]. С целью улучшения морфологии и повышения однородности гранулометрического состава УДП обрабатывались в планетарной мельнице «Активатор-2SL» в течение 15 минут. Соотношение массы

шаров к массе порошка равнялось 1,5, частота вращения барабанов – 1500 об/мин.

Образцы для спекания формовали сухим одноосным статическим прессованием в виде таблеток диаметром 9 мм и толщиной 3-4 мм при давлении $P = 150 \text{ МПа}$. Плотность полученных компактов составляла в среднем 2.65 г/см^3 . Их обжиг осуществляли в воздушной среде в печи сопротивления СНОЛ при температуре $T = 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. При этом скорость нагрева и охлаждения равнялась $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$.

Кажущуюся плотность и открытую пористость керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде с использованием аналитических весов Shimadzu AUW-220 D, оснащенных для этих целей специальной приставкой. По данным экспериментальных исследований, кажущаяся плотность спеченных образцов циркониевой керамики составляла $\rho = 5.656 \text{ г/см}^3$. При этом уровень открытой пористости равнялся $\Theta_{\text{откр.}} = 1.5 \text{ \%}$.

РФА спеченной керамики проводили на дифрактометре ARL X'tra с использованием монохроматизированного $\text{Cu K}\alpha$ излучения. Полученные рентгенограммы обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программного комплекса *Powder Cell 2.4*.

Для определения микротвердости образцов применяли микротвердомер ZHV1M фирмы Zwick (Германия). Нагрузка на индентор составляла $P = (50-500) \text{ г}$. Время выдержки под нагрузкой равнялось 10 с. На поверхность образцов наносилось 10 отпечатков индентора.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

На рис. 1 приведены наиболее характерные участки дифрактограмм УДП порошка системы $\text{ZrO}_2 - 3 \text{ мол. \% Y}_2\text{O}_3$ и спеченной из него керамики. Их анализ показал, что используемый в работе УДП состоит из смеси двух фаз: тетрагональной и моноклинной (рис. 1а). На дифрактограммах t-фаза представлена наиболее интенсивным рефлексом (111). На присутствие значительного количества моноклинной фазы указывают достаточно интенсивные линии ($\bar{1}11$) и (111). По данным количественного фазового анализа содержание m-фазы в УДП достигает $\approx 45 \text{ масс. \%}$. Присутствие столь большого количества моноклинной фазы в УДП, вероятнее всего, обусловлено неоднородным распределением примеси иттрия, стабилизирующей тетрагональную решетку диоксида циркония, в объеме порошнок. Хорошо известно, что примеси в твердых растворах склонны к сегрегации в области различных границ раздела, в том числе и на поверхности частиц и зерен [9]. Это означает, что в объеме частиц содержится меньше ионов иттрия, чем на их поверхности. Такая гетерогенность порошковой структуры по химическому составу способствует повышенному содержанию моноклинной фазы, что может накладывать определенный отпечаток на фазовый состав спеченной из таких порошков керамики.

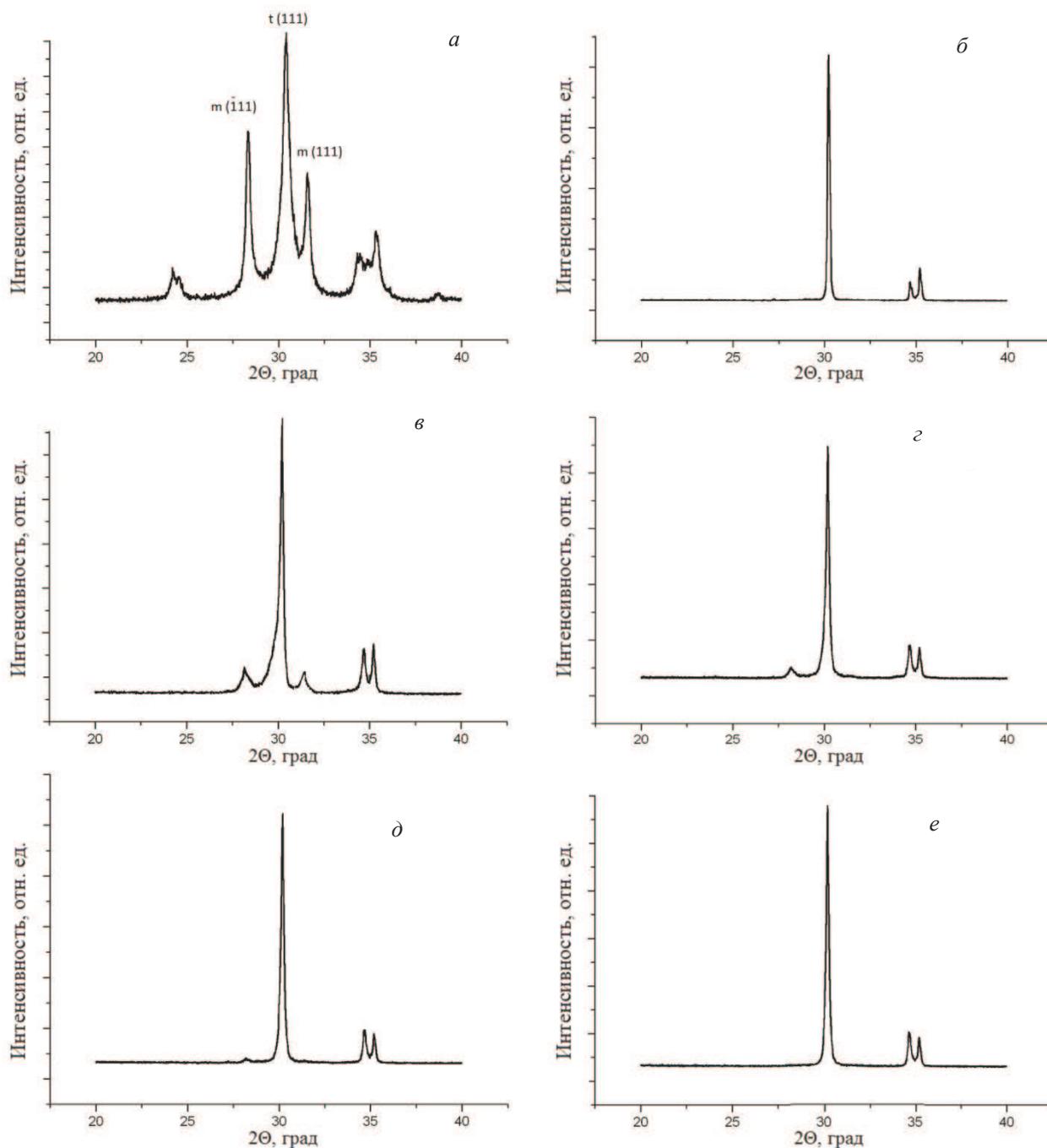


Рис. 1. Дифрактограммы УДП порошка системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ (а) и спеченной из него керамики (б – е): б – после обжига при температуре $1550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч; в – после шлифовки приповерхностного слоя толщиной $\sim 60\text{ }\mu\text{m}$; г, д, е – по завершению последующего термического отжига шлифованного образца в течение 30 мин. при $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно

Из данных, приведенных на рис. 1б, видно, что на рентгенограмме керамического образца в исходном состоянии дифракционные отражения, обусловленные *m*-фазой, отсутствовали. Следовательно, в пределах толщины слоя керамики (менее $100\text{ }\mu\text{m}$), зондируемого рентгеновским излучением, моноклинная фаза в процессе обжига полностью трансформировалась в тетрагональную модификацию. Для того чтобы иметь представление о фазовом составе в объемных слоях образца, у керамических образцов путем шлифовки абразивами последовательно удалялись приповерхностные слои толщиной около $60\text{ }\mu\text{m}$. Рентгенограмма, измеренная после первой процедуры шлифовки

(рис. 1в), явно указывает на присутствие в образце моноклинной фазы.

Необходимо было выяснить, указывает ли данный факт на изменение фазового состава по глубине керамики или является следствием механической обработки. Для этого был проведен ступенчатый термический отжиг образцов в интервале температур $T = (700-1000)^\circ\text{C}$. Время выдержки при заданной температуре составляло 30 минут. Представленные результаты (рис. 1 г, д, е) свидетельствуют о том, что по мере повышения температуры отжига интенсивность линий моноклинной фазы закономерно уменьшается. После отжига при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ на рентгенограмме наблюдаются

дифракционные отражения только от тетрагональной фазы (рис. 1е). При неоднократном повторении операций шлифовки слоев определенной толщины и последующего отжига керамического образца были получены аналогичные результаты. На наш взгляд, они однозначно указывают на то, что наблюдаемое нами появление моноклинной фазы в циркониевой керамике после шлифовки обусловлено механическим воздействием абразива на ее поверхностные слои. В процессе шлифования возникают механические напряжения, которые и вызывают структурную $t \rightarrow m$ трансформацию.

Поскольку образующиеся в результате шлифовки зерна моноклинной фазы при последующем термическом отжиге при $T = 1000$ °С испытывают обратный фазовый $m \rightarrow t$ переход, данный методический прием, основанный на проведении дополнительного обжига после механической шлифовки, может быть рекомендован в качестве обязательной процедуры при проведении РФА керамики на основе диоксида циркония, поверхность которой подвергалась абразивной обработке.

Представляет интерес тот факт, что тонкая полировка поверхности мелкодисперсной алмазной пастой позволяет полностью удалить слой керамики, в котором шлифовкой была наведена моноклинная фаза. По ориентировочным оценкам, толщина этого слоя составляла около 5 мкм. Однако в силу большей трудоемкости и меньшей надежности такой способ проигрывает термическому восстановительному отжигу.

Проведенные исследования дают основание считать, что в исходном состоянии спеченная по указанному выше режиму циркониевая керамика состоит из тетрагонального диоксида циркония и характеризуется его однородным распределением по глубине образца. Следовательно, в процессе спекания вся моноклинная фаза, содержащаяся в УДП, необратимо трансформируется в тетрагональную модификацию. По нашему мнению, при обжиге компакта сосредоточенные на поверхности порошинок и границ зерен ионы стабилизирующей примеси иттрия диффундируют внутрь зерен. В результате обогащения зерен ионами иттрия происходит их переход в тетрагональную модификацию.

По данным РФА параметры кристаллической решетки тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного иттрием, составляли $a = b = 5.102$ Å; $c = 5.176$ Å. Используя эти значения, рассчитана рентгенографическая (теоретическая) плотность керамики ($\rho_T = 6.08$ г/см³) и ее пористость: $\Theta = (1 - \rho_{\text{кер}} / \rho_T) \cdot 100$ %. $\Theta = 7$ %. Исследования показали, что керамика с пористостью $\Theta = 7$ %, в которой диоксид циркония находится в полностью стабилизированном состоянии, имеет микротвердость $H_v = 9.8 \pm 0.4$ ГПа.

Выводы по работе. Полученные в работе результаты демонстрируют важность учета характера обработки поверхности керамики на основе диоксида циркония

при определении ее фазового состава. В любом случае, если керамика подвергалась абразивному воздействию, для того чтобы ликвидировать ее последствия, необходимо проводить термический отжиг.

К сожалению, как правило, во многих публикациях при проведении РФА керамики на основе стабилизированного диоксида не приводятся сведения о методике подготовки образцов перед измерениями. На наш взгляд, такую информацию необходимо представлять, так как в противном случае могут возникать сомнения в корректности интерпретации экспериментальных результатов.

Литература

1. Физико-химические свойства окислов / под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
2. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.
3. Новая керамика / под ред. П.П. Будникова П.П. М.: Стройиздат, 1969. 310 с.
4. Garvie R.C. Stabilization of tetragonal structure in zirconia microcrystals // J. Phys. Chem. 1978, Vol. 82, № 2. P. 218-224.
5. Плинер С.Ю., Дабиза А.А. Упрочнение керамики из диоксида циркония за счет тетрагонально-моноклинного превращения. // Огнеупоры. 1986. № 3. С. 58-62.
6. Lange F. F. Transformation toughening. Part 3: Experimental observation in the $ZrO_2 - Y_2 O_3$ system // Mater.Sci. 1982. Vol.17, № 1. P. 240-246
7. Кульков С.Н., Буякова С.П., Масловский В.И. Структура, фазовый состав и механические свойства керамик на основе диоксида циркония // Вестн. ТГУ. 2003. № 13. С. 34-57.
8. Ларин В.К., Кондаков В.М., Малий Е.Н. Матюха В.А., Дедов Н.В. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2003. № 5. С. 59-64.
9. Theunissen G.S.A., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J. Surface and grain boundary analysis of doped zirconia ceramics by AES and XPS // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27. P. 5057-5066.

Reference

1. Oxides' physicochemical properties / pod red. G.V. Samsonova. M.: Metallurgiya, 1978. 472 s.
2. Shevchenko V.Ya., Barinov S.M. Engineering ceramics. M.: Nauka, 1993. 187 s.
3. New ceramics / pod red. P.P. Prudnikova. M.: Stroyizdat, 1969. 310 s.
4. Garvie R.C. Stabilization of tetragonal structure in zirconia microcrystals // J. Phys. Chem. 1978, V.82, № 2. S. 218-224.
5. Pliner S.Yu., Dabizha A.A. Strengthening the zirconium oxide ceramics due to tetragonal-monoclinic transformation // Ogneupory. 1986. № 3. S. 58-62.
6. Lange F. F. Transformation toughening. Part 3: Experimental observation in the $ZrO_2 - Y_2 O_3$ system // Mater.Sci. 1982. V.17, № 1. S. 240-246.
7. Kul'kov S.N., Buyakova S.P., Maslovsky V.I. The structure, phase composition and mechanical properties of zirconium oxide ceramics // Vestnik TGU. 2003. № 13. S. 34-57.
8. Larin V.K., Kondakov D.M., Maly E.N., Matyukha V.A., Dedov N.B. et al. Plasma-chemical method to obtain ultrafine (nano) powders of metal oxides and prospective lines of their development // Izv. vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya. 2003. № 5. S. 59-64.
9. Theunissen G.S.A., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J. Surface and grain boundary analysis of doped zirconia ceramics by AES and XPS // J.Mater. Sci. 1992. V.27. S. 5057-5066.