

УДК 536.424.1:666.3

©1995

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СТАБИЛИЗАЦИИ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Г.Я.Акимов, В.М.Тимченко, Н.Г.Лабинская

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114, Донецк, Украина
(Поступила в Редакцию 6 января 1994 г.)

Методами рентгенофазового анализа, измерений напряжения разрушения и сопротивления распространению трещины исследовано трансформационное упрочнение керамики из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДП). Обнаружено, что в ЧСДП существуют по крайней мере две тетрагональные фазы (ТФ) ZrO_2 с различными параметрами решетки и, вероятно, способами стабилизации: стабилизация вторым компонентом и сжатием окружающего материала. Второй способ стабилизации ТФ и обеспечивает высокие механические свойства. Понижение свойств после термообработки объясняется изменением способа стабилизации ТФ за счет перераспределения ионов оксида-стабилизатора.

Известно, что диоксид циркония в зависимости от температуры [1], давления [2,3], размера частицы [4,5] или второго компонента [5] может находиться в различных кристаллографических модификациях, обладающих моноклинной, орторомбической, тетрагональной и кубической симметриями кристаллических решеток, причем фаза с орторомбической симметрией является исключительно фазой высокого давления [1-3] и при обычных условиях не может быть получена ни в чистой ZrO_2 , ни в твердом растворе на основе ZrO_2 .

Из оставшихся трех кристаллографических модификаций ZrO_2 фаза с большей симметрией кристаллической решетки обладает большей плотностью. Так, превращение моноклинной фазы (МФ) в тетрагональную (ТФ) сопровождается уменьшением объема на 4-9% [5,6], при обратном превращении наблюдается расширение материала. Это обстоятельство привело к новому способу упрочнения керамических материалов — упрочнению фазовым превращением или трансформационному упрочнению. Первым и теперь уже классическим примером трансформационного упрочненного материала является так называемая «керамическая сталь» [7]. «Керамическая сталь» представляет собой материал на основе окиси алюминия, содержащий ~ 20% диоксида циркония. Изготавливается такой материал по порошковой технологии. При создании данного материала использовался тот факт, что

Al_2O_3 и ZrO_2 начинают взаимодействовать друг с другом лишь при температурах выше 1800°C ; при более низких температурах в системе $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ не существуют ни твердые растворы, ни самостоятельные промежуточные соединения [1]. Другими словами, при комнатной температуре «керамическая сталь» представляет собой спеченную матрицу из Al_2O_3 , содержащую зерна чистого ZrO_2 , в том числе и в виде выделений ZrO_2 внутри зерен матрицы при спекании материала при температурах выше 1800°C . Эти зерна или выделения ZrO_2 находятся в ТФ, которая является устойчивой модификацией от температуры спекания до $\sim 1200^\circ\text{C}$. При дальнейшем охлаждении стабильной модификацией ZrO_2 становится МФ, однако в плотном спеченном материале превращение, требующее наличия свободного объема, невозможно. Следовательно, в «керамической стали» ZrO_2 находится в ТФ, удерживаемый в метастабильном состоянии материалом матрицы.

Суть трансформационного упрочнения заключается в следующем: трещина, распространяясь по такому полидисперсному многофазному материалу, неизбежно наталкивается на зерно или выделение метастабильного ZrO_2 . Образование свободного объема при продвижении трещины через частицу ZrO_2 приводит к фазовому превращению ТФ \rightarrow МФ. Сопровождающее фазовое превращение расширение частицы ZrO_2 затуляет и тормозит трещину [6].

Как было отмечено ранее, фазовым составом ZrO_2 можно управлять за счет создания твердых растворов с такими оксидами, как Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 и т.д. При этом большое содержание второго компонента стабилизирует при комнатной температуре высокотемпературную кубическую фазу (КФ), уменьшение количества оксида-стабилизатора приводит к устойчивости ТФ, стабильной для чистого ZrO_2 при средних ($1170-2270^\circ\text{C}$) температурах [1]. Поэтому ZrO_2 с небольшим содержанием оксида-стабилизатора, достаточным лишь для стабилизации ТФ, получил название «частично стабилизированного диоксида циркония» (ЧСДЦ). Однако ЧСДЦ полностью устойчив при обычных давлении и температуре, а «частично стабилизированный» означает лишь то, что содержание стабилизирующего оксида недостаточно для стабилизации высокотемпературной КФ [8]. Однако изменение содержания оксида-стабилизатора может привести к фазовому превращению ЧСДЦ: при увеличении количества второго компонента стабильной при стандартных условиях становится КФ, при уменьшении — МФ. Тем не менее реальные условия получения порошков ЧСДЦ и приготовления из них керамики не дают возможности создать устойчивый равновесный (для стандартных условий) материал: он содержит также некоторое количество метастабильных фаз. Это приводит к тому, что керамика из ЧСДЦ, как и «керамическая сталь», имеет высокий уровень механических свойств, который также обусловлен трансформационным упрочнением.

Настоящая работа посвящена изложению результатов экспериментального исследования трансформационного упрочнения в ЧСДЦ. Для этой цели были использованы два порошка ЧСДЦ, полученные в ДГХТУ В.Г.Верещаком по золь-гель-технологии. Оба порошка содержали 3 mol.% Y_2O_3 . Отличие заключалось в том, что размер частиц порошка № 1 составлял 250 \AA , а порошка № 2 — 500 \AA ; размеры частиц были определены с помощью просвечивающей электронной микроскопии А.Д.Васильевым в Институте проблем материаловедения

НАН Украины. Содержание ТФ в обоих порошках было одинаковым и составляло ~ 70%. Остальной материал находился в МФ и КФ. Это обусловлено тем, что имеется распределение частиц порошка как по размерам, так и по содержанию оксида-стабилизатора. В результате размеры отдельных частиц и содержание в них оксида-стабилизатора могут обеспечивать стабильность МФ и КФ при формально таком количестве Y_2O_3 , при котором возможно существование лишь тетрагонального твердого раствора Y_2O_3 в ZrO_2 .

Из этих порошков с использованием холодного изостатического компактирования давлением до 0.6 ГПа с последующим спеканием на воздухе при температуре ~ 1550 °С с изотермической выдержкой в течение часа изготавливались поликристаллические образцы прямоугольной формы с размером 3×4×30 мм. После изготовления образцов обе партии были разделены на две части. Одна часть исследовалась непосредственно после приготовления образцов (серии 1 и 2), вторая после приготовления подвергалась нагреву до 1300 °С с изотермической выдержкой 4 часа (серии 1а и 2а).

Исследования полученных серий образцов проводились следующим образом: методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра ДРОН-3 с излучением CuK_α было измерено относительное содержание ТФ в образцах. Съёмку осуществляли методом Брегга-Брентано со шлифа при скорости вращения плоскости образца 60 оборотов в минуту. Запись вели на диаграммную ленту со скоростью 1/4 градуса в минуту. Для измерения сопротивления распространению трещины была выбрана величина K_{1c} , которая в механике разрушения называется «критический коэффициент интенсивности напряжения» (или «трещиностойкость»). K_{1c} измерялся по методике трехточечного изгиба образца с надрезом и рассчитывался по формуле [9]

$$K_{1c} = \frac{3PL\sqrt{l}}{2Bh^2} \left(1.93 - 3.07 \frac{l}{h} + 14.53 \frac{l^2}{h^2} - 25.11 \frac{l^3}{h^3} + 25.8 \frac{l^4}{h^4} \right),$$

где P — критическое значение нагрузки, L — расстояние между опорами, l — длина надреза, B — ширина образца, h — высота образца.

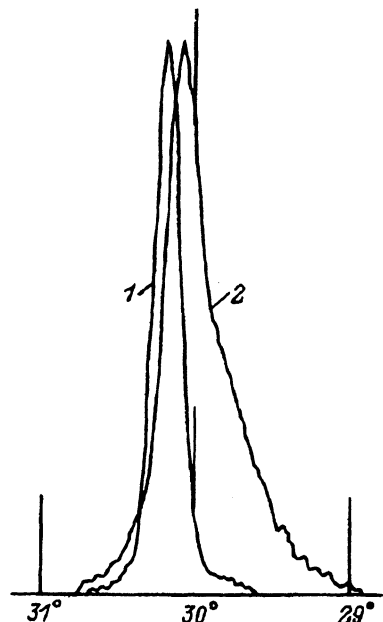
Напряжение разрушения (или прочность) измерялась по методике трехточечного изгиба и рассчитывалась по формуле $\sigma = \frac{3PL}{2Bh^2}$. Результаты измерений приведены в таблице. Как видно из таблицы, дополнительная термообработка образцов обеих серий привела практически к одинаковому снижению прочности, тогда как в поведении K_{1c} наблюдается существенное различие: в то время как в образцах серии 1 дополнительная термообработка приводит к понижению K_{1c} более чем

Физико-механические свойства серий керамик из ЧСДП с различными размерами исходных частиц порошка (d)

Номер серии	$d, \text{Å}$	$\sigma_f, \text{МПа}$	$K_{1c}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	Содержание ТФ, %	Форма пика
1	250	890	9.0	70	Асимметричная
1а	250	660	4.0	80	Симметричная
2	500	750	10.3	70	Асимметричная
2а	500	540	8.9	70	»

Характерные профили рефлексов (111) тетрагональной фазы ZrO_2 в керамике из ЧСДЦ.

1 — симметричный пик, 2 — асимметричный пик.



в 2 раза, понижение K_{1c} после дополнительного нагрева образцов серии 2 мало. Содержание ТФ, как видно из таблицы, также изменилось существенно.

При анализе этих результатов было обращено внимание на профиль рефлекса (111) ТФ (см. рисунок). Было обнаружено, что высокие значения K_{1c} наблюдаются у тех образцов, которые имеют асимметричный пик. Узкий симметричный пик соответствовал серии с низким значением K_{1c} (см. таблицу и рисунок).¹

Асимметрия пика связана, скорее всего, с наличием двух или большего числа ТФ твердых растворов Y_2O_3 в ZrO_2 . Присутствие нескольких фаз с тетрагональной симметрией кристаллической решетки может наблюдаться при различном содержании оксида-стабилизатора. Следует отметить, что дополнительная тетрагональная фаза, присутствующая только при асимметричной форме пика, наблюдается при меньших углах, т.е. характеризуется меньшим параметром элементарной ячейки. Учитывая, что размер иона Y^{3+} больше размера Zr^{4+} [10], заключаем, что дополнительный пик тетрагональной фазы может соответствовать чистой ZrO_2 , в то время как основной тетрагональный пик — твердому раствору Y_2O_3 в ZrO_2 .

Тетрагональная фаза чистой ZrO_2 (имеется в виду ZrO_2 , совсем не содержащая Y_2O_3 или содержащая такое его количество, при котором устойчивой фазой ZrO_2 при нормальных температуре и давлении является моноклинная) в керамике из ЧСДЦ может образоваться следующим образом: холодное изостатическое компактирование ультра-

¹ Аналогичное явление — изменение профиля рентгеновской линии при дополнительной термообработке керамики, сопровождающееся уменьшением прочности и вязкости разрушения, — наблюдалось авторами и на других материалах из ZrO_2 (3 mol.% Y_2O_3), полученных из порошков, приготовленных другими способами.

дисперсных порошков ЧСДЦ (ZrO_2 , содержащий 3 mol.% Y_2O_3) сопровождается существенным изменением фазового состава — значительная часть ТФ превращается в МФ [11]. Происходит это, вероятно, за счет выхода Y_2O_3 из объема частиц ZrO_2 на поверхность. Подобная диффузия ионов иттрия из объема частиц происходит при приложении высоких напряжений, которым подвергаются частицы порошка при компактировании. Аналогичные явления (изменение фазового состава ЧСДЦ), но в гораздо меньшей степени наблюдаются и при нагружении массивных поликристаллических тел [12]. Таким образом, как бы равномерно ни был распределен Y_2O_3 по объему частиц ZrO_2 в исходном порошке ЧСДЦ, холодное изостатическое компактирование приводит к существенным различиям отдельным частиц по фазовому составу, а следовательно, и по содержанию Y_2O_3 в объеме частиц. Если условия спекания не приводят к получению равновесной системы (что имеет место в данном случае), в керамике из ЧСДЦ образуются две тетрагональные модификации. Одна из них стабилизируется наличием примеси (в данном случае Y_2O_3), устойчива при обычных температуре и давлении; подрастающая трещина обычно не оказывает дестабилизирующего действия на такую тетрагональную модификацию. Вторая тетрагональная модификация в ЧСДЦ представляет собой чистую ZrO_2 (в указанном смысле), неустойчивую при обычных условиях; стабилизируется такая тетрагональная модификация сжатием окружающего спеченного материала (аналогичный эффект наблюдается в «керамической стали»). Упругое поле трещины вблизи этой тетрагональной модификации ZrO_2 в керамике из ЧСДЦ уменьшает или ликвидирует эффект сжатия окружающим материалом. Это приводит к превращению такой ТФ в МФ с соответствующим увеличением объема, в результате чего дальнейший рост трещины затрудняется. Однако если в «керамической стали» и материал матрицы, и упрочняющий компонент являются различными веществами (Al_2O_3 и ZrO_2), то в керамике из ЧСДЦ это практически один и тот же материал, а именно ZrO_2 с различным содержанием оксида-стабилизатора. Поэтому небольшие изменения содержания Y_2O_3 в зернах могут привести к изменению способа стабилизации ТФ ZrO_2 , а следовательно, и механических свойств керамики. Изменение количества ионов иттрия в зернах ЧСДЦ происходит при длительной выдержке при высоких температурах (при этом выравнивается концентрация примеси и ТФ в ЧСДЦ становится примесно стабилизированной) или в результате воздействия внешних механических напряжений (в таком случае под действием напряжений примесные ионы диффундируют из объема зерен на границу [12] и повышается количество ТФ, стабилизированной сжатием окружающей матрицы). Если условия нагружения (скорость нагружения и температура) таковы, что диффузия примесных ионов из объема зерен на поверхность происходит раньше возникновения и прорастания трещины, т.е. способ стабилизации ТФ в ЧСДЦ меняется в процессе испытаний, можно получить высокие механические свойства на материале, исходно содержащем лишь примесно стабилизированную ТФ ZrO_2 .

Таким образом, в керамике из ЧСДЦ присутствуют две ТФ: одна стабилизируется оксидом-стабилизатором (в данном случае Y_2O_3), другая — сжатием окружающего спеченного материала. Низкое значе-

ние K_{1c} при наличии только одного, начального пика на рентгенограмме (серия 1а) указывает на то, что ТФ ZrO_2 , стабилизированная Y_2O_3 , не оказывает эффективного сопротивления распространению трещины путем фазового превращения. Только ТФ, стабилизированная сжатием окружающей матрицы, неустойчивая при снятии внешних нагрузок, оказывает упрочняющее действие: во-первых, путем создания упругих полей сжатия и, во-вторых, путем фазового превращения.

Поскольку подобная ситуация — наличие различных кристаллографических модификаций твердых растворов Y_2O_3 в ZrO_2 — является термодинамически нестабильной, дополнительная термообработка должна приводить к диффузионному выравниванию концентраций Y_2O_3 в зернах ZrO_2 . При этом снимается упрочняющее действие ТФ, стабилизированной сжатием окружающего материала. В процессе диффузии зерна такой ТФ получают достаточное количество оксида-стабилизатора, и ТФ при этом стабилизируется уже не сжатием матрицы, а наличием второго компонента. Такую картину мы наблюдаем при дополнительной термообработке образцов серии 1. Некоторое увеличение при этом количества ТФ объясняется теми же диффузионными процессами: выравнивание концентрации Y_2O_3 в зернах ZrO_2 приводит к превращениям в ТФ как кубической, так и моноклинной модификации твердых растворов Y_2O_3 в ZrO_2 .

Отсутствие подобного эффекта при дополнительной термообработке образцов серии 2 можно объяснить кинетикой процесса: исходные частицы порошка 2 имели размер, вдвое больший размера частиц порошка 1. Весьма вероятно, что при спекании это соотношение сохранилось. Тогда режим дополнительной термообработки мог оказаться таким, что перераспределение Y_2O_3 в зернах ZrO_2 успешно прошло в образцах серии 1 и оказалось малоэффективным для образцов серии 2.

Что касается одинакового снижения прочности образцов обеих серий, то это происходит скорее всего из-за некоторого роста зерен при дополнительной термообработке. Отсутствие корреляции между изменениями прочности и изменениями K_{1c} объясняется тем, что трансформационное упрочнение керамики приводит в первую очередь к высоким значениям K_{1c} , а не прочности [6].

Список литературы

- [1] Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева И.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Л. (1969), с. В. 1. 824 с.
- [2] Бенделиани Н.А., Попова С.В., Верецагин Л.Ф. Геохимия, 6, 677 (1967).
- [3] Тацуо Н., Масахиро Е. Кагаку когё 40, 8, 711 (1987).
- [4] Bailey J.E., Lewis D., Librant Z.M., Porter L.J. Trans. J. Brit. Ceram. Soc. 71, 1, 25 (1972).
- [5] Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуйев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. М. (1987). 160 с.
- [6] Масахиро Е., Сомия С. Сэрамиккусу 21, 2, 126 (1986).
- [7] Garvie R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T. Nature 258, 703 (1975).
- [8] Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М. (1985). 136 с.
- [9] Зайцев Ю.В. Механика разрушения для строителей. М. (1991). 288 с.
- [10] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л. (1978). 392 с.
- [11] Акимов Г.Я., Тимченко В.М., Горелик И.В. ФТТ 36, 12, 3582 (1994).
- [12] Marshall D.B., James M.R. J. Amer. Ceram. Soc. 66, 11, 212 (1983).