

Влияние скорости нагружения на механические свойства поликристаллов твердого раствора $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$

© Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,
340114 Донецк, Украина

(Поступила в Редакцию 23 июля 1996 г.)

Изучалась зависимость прочности на изгиб и вязкости разрушения образцов поликристаллов твердого раствора $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ от скорости движения тавровы испытательной машины в интервале скоростей 0.005–50 mm/min. Показано, что в интервале скоростей нагружения 0.05–5 mm/min прочность и вязкость разрушения практически не меняются. Увеличение скорости нагружения до 50 mm/min сопровождается значительным (в 2–3 раза) уменьшением как прочности, так и вязкости разрушения. При уменьшении скорости нагружения до 0.005 mm/min наблюдается небольшое (на 10–15%) увеличение вязкости разрушения и в такой же мере уменьшение прочности. Проведен также эксперимент по влиянию выдержки образцов поликристаллов твердого раствора $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ под нагрузкой в течение нескольких часов на величину механических свойств, измеренных при скорости нагружения 0.5 mm/min. Выдержка образцов под нагрузкой приводила к значительному (на 30–50%) повышению как прочности, так и вязкости разрушения. Полученные явления объяснены с позиций изменения количества Y_2O_3 , стабилизирующего метастабильную тетрагональную фазу твердого раствора ZrO_2 .

Известно [1,2], что поликристаллы твердых растворов на основе ZrO_2 обладают чрезвычайно высокими механическими свойствами: вязкостью разрушения (K_{Ic}) и прочностью на изгиб (σ_f). Причиной такого повышения механических свойств является процесс, получивший название трансформационного упрочнения и заключающийся в превращении метастабильной тетрагональной модификации твердых растворов в стабильную моноклинную [1,3,4]. Такое превращение является мартенситным по своей природе [1,5–7], причем температура M_s , ниже которой метастабильная тетрагональная фаза самопроизвольно превращается в стабильную моноклинную, ниже комнатной [4,5]. Поэтому при комнатной температуре такое превращение тетрагональной фазы твердого раствора в моноклинную возможно лишь при наличии механических напряжений. Ранее авторами было показано [8], что деформирование ультрадисперсных частиц (300–500 Å) твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ приводит к значительному превращению тетрагональной фазы в моноклинную. В случае массивных поликристаллов напряжением, инициирующим фазовое превращение метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную, может быть поле напряжения трещины. При этом часть упругой энергии трещины расходуется на фазовое превращение, что является первопричиной повышения механических свойств твердых растворов на основе ZrO_2 [1,4]. С другой стороны, мартенситное превращение тетрагональной фазы твердых растворов в моноклинную сопровождается увеличением линейных размеров на 4% (плотность тетрагональной фазы составляет 6.10 g/cm³, а моноклинной — 5.56 g/cm³ [7]). Такое расширение трансформированного материала перед фронтом трещины приводит к образованию зон сжатия, что также затрудняет дальнейшее распространение трещины [1,4].

Как было ранее обнаружено авторами [9], в поликристаллических твердых растворах $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ присутствуют по крайней мере две рентгеновски различные модификации с тетрагональной симметрией кристаллической решетки. Из них одна способна к фазовым превращениям под действием поля напряжения трещины и обеспечивает высокие механические свойства материала, а вторая является стабильной при тех же режимах проведения нагружения и выполняет роль матрицы. Эти результаты хорошо согласуются с известными работами [5,10], где указывается, что содержание тетрагональной модификации твердых растворов ZrO_2 , способных к фазовому мартенситному превращению, должно составлять в зависимости от размера зерна такой тетрагональной фазы 15–18 mol.%. Уменьшение или увеличение содержания тетрагональной фазы, способной к мартенситному превращению под действием поля напряжения трещины, значительно снижают эффективность трансформационного превращения.

Итак, уровень механических свойств поликристаллов твердых растворов ZrO_2 зависит от количества тетрагональной фазы, способной к фазовому превращению под действием поля напряжения трещины. Количество такой тетрагональной фазы может в свою очередь определяться величиной и скоростью изменения напряжения. Поэтому в настоящей работе была изучена зависимость механических свойств (K_{Ic} и σ_f) образцов поликристаллов твердых растворов $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ от условий нагружения. Исследования проводились на поликристаллических образцах твердых растворов $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$. Фазовый состав, определенный методом рентгеновского фазового анализа [11] со шлифованной поверхности образца, соответствовал ~ 5% моноклинной фазы, ~ 70–75% тетрагональной и ~ 20–25% кубической. При этом кубическая фаза и значительная часть тетрагональной выполняют роль матрицы, и лишь часть тетра-

гональной фазы, составляющая ~ 15–18% от всего количества материала, способна к фазовому превращению и, следовательно, может обеспечить высокий уровень механических свойств материала.

Проводились измерения зависимости K_{Ic} и σ_f от скорости движения траверзы испытательной машины при комнатной температуре и атмосферном давлении. Испытания проводились на образцах прямоугольного сечения размером $3 \times 4 \times 30$ mm на испытательной машине УМЭ-10 ТМ. Перед механическими испытаниями образцы шлифовались алмазным кругом АСМ 28/20-Б 156-4. Прочность на изгиб определялась трехточечным изгибом образца, а вязкость разрушения — трехточечным изгибом образца с надрезом. Надрез осуществлялся алмазной пилой толщиной 0.4 mm. База изгиба составляла 14.5 mm. Вязкость разрушения рассчитывалась по формуле

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

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

Прочность на изгиб рассчитывалась по формуле $\sigma_f = \frac{3PL}{2Bh^2}$.

На рис. 1 представлены результаты измерения зависимостей σ_f и K_{Ic} от скорости движения траверзы испытательной машины в интервале скоростей 0.005–50 mm/min. Приведенные значения σ_f являются средними по четырем независимым измерениям, K_{Ic} — по двум измерениям.

Как видно из рис. 1, в интервале скоростей движения траверзы 0.05–5 mm/min прочность на изгиб и вязкость разрушения практически не меняются. Понижение скорости нагружения до 0.005 mm/min приводит к небольшому, но достоверному увеличению K_{Ic} с одновременным небольшим падением прочности. Увеличение же скорости нагружения до 50 mm/min приводит к значительному снижению как σ_f , так и K_{Ic} . Следует отметить, что значение K_{Ic} , полученное при скорости нагружения 50 mm/min, близко к значениям K_{Ic} тетрагональной фазы твердых растворов ZrO_2 при отсутствии трансформационного упрочнения [2,5]. Это означает, что при скорости нагружения 50 mm/min происходит ликвидация трансформационного упрочнения, связанная скорее всего, с тем, что зерна тетрагональной фазы, способные к фазовому превращению при скоростях нагружения 0.05–5 mm/min, при высокой (50 mm/min) скорости нагружения теряют способность к мартенситному фазовому превращению под действием поля напряжения трещины. Испытания же при минимальной (0.005 mm/min) скорости нагружения, вероятно, приводят к тому, что фазовое превращение под действием поля напряжения

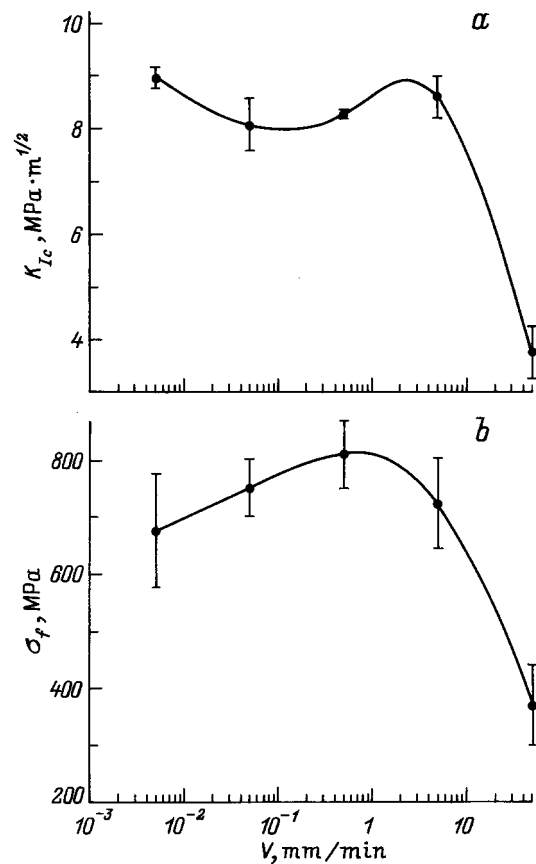


Рис. 1. Зависимости вязкости разрушения (а) и прочности на изгиб (б) поликристаллов твердого раствора ZrO_2 -3 mol.% Y_2O_3 от скорости нагружения.

трещины способно испытывать большее количество зерен тетрагональной фазы твердых растворов ZrO_2 .

Вероятно, что изменение свойств при скорости нагружения 0.005 mm/min имеет кинетический характер и связано с большим временем нахождения образца под механической нагрузкой. Для проверки этого предположения был проведен эксперимент по влиянию выдержки образца под механической нагрузкой на уровень механических свойств. Эксперимент проводился следующим образом: образец, подготовленный для проведения механических испытаний, со скоростью 0.005 mm/min нагружался до значения напряжения, не превышающего уровня напряжения разрушения, выдерживался при этом напряжении определенное время и разгружался. Выдержанный подобным образом под нагрузкой образец испытывался со скоростью нагружения 0.5 mm/min, которая является средней логарифмической в интервале скоростей 0.05–5 mm/min, когда механические свойства можно считать постоянными.

На рис. 2 представлена зависимость K_{Ic} от величины фактора интенсивности напряжения в устье надреза (K_I); время выдержки при данном K_I составляло 6 h. Выдержка образцов в течение 15 h под нагрузкой 450 МПа привела к увеличению среднего значения прочности с 720 до

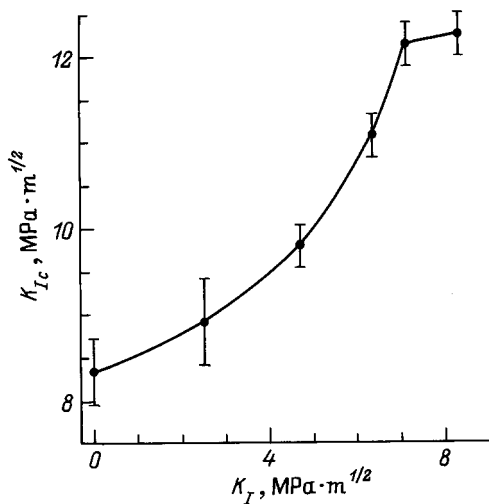


Рис. 2. Зависимость вязкости разрушения K_{Ic} от выдержки поликристаллов твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ в течение 6 h под нагрузкой, соответствующей фактору интенсивности напряжения K_I .

830 МПа. Контрольные значения K_{Ic} соответствуют механическим свойствам образцов, испытанных при тех же условиях (со скоростью нагружения 0.5 mm/min), но без какой-либо предварительной выдержки под нагрузкой. Из полученных данных видно, что выдержка образцов под нагрузкой существенным образом увеличивает как K_{Ic} , так и σ_f . Причем если в случае K_{Ic} его значение просто значительно повышается (увеличение после предварительного нагружения и выдержки в течение 6 h в 1.5 раза по сравнению с увеличением на ~ 10% при снижении скорости нагружения с 0.05 до 0.005 mm/min), то для σ_f изменение значения прочности даже меняет знак (при уменьшении скорости нагружения до 0.005 mm/min σ_f уменьшилась на 75 МПа, выдержка в течение 15 h при напряжении 450 МПа увеличивает σ_f на 110 МПа).

Для объяснения полученных экспериментальных данных рассмотрим процессы, протекающие в поликристаллах твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ при нагружении, и выясним, как эти процессы могут влиять на механические свойства.

Как было обнаружено [12], низкая скорость нагружения ($\dot{\epsilon} \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) при комнатной температуре делает возможной пластическую деформацию по дислокационному механизму твердых растворов на основе ZrO_2 . Дислокации при своем движении по кристаллу твердого раствора, содержащего химически различные ионы в кристаллографически эквивалентных узлах, способны тормозиться, встречая на своем пути примесные ионы (Y^{3+}). При этом дальнейшая пластическая деформация существенно замедляется, однако ионы Y^{3+} оказываются в области ядра дислокации. Напомним, что уровень механических свойств твердых растворов ZrO_2 определяется количеством тетрагональной фазы, способной к фазовому превращению под действием поля

напряжения трещины. Способность же твердого раствора ZrO_2 находиться в тетрагональной фазе и способность такой тетрагональной фазы к мартенситному фазовому превращению под действием поля напряжения трещины определяются величиной сжимающих напряжений, которые создают ионы Y^{3+} , находясь в кристаллической решетке ZrO_2 (ионный радиус Y^{3+} равен 0.97 Å, а ионный радиус Zr^{4+} — 0.82 Å [13]). Поэтому при попадании иона Y^{3+} в область ядра дислокации он, формально оставаясь внутри кристалла, снижает стабилизирующее действие на тетрагональную фазу. Это может изменить количество тетрагональной фазы, способной к фазовому мартенситному превращению под действием поля напряжения трещины, что в свою очередь приведет к изменению механических свойств поликристаллов.

По мере увеличения нагрузки после пластической деформации происходит образование трещины и наблюдается ее устойчивый докритический рост. Именно на этом этапе и реализуется трансформационное упрочнение твердых растворов ZrO_2 . Известно [14], что при разрушении материала происходит его локальный разогрев в области, примыкающей к устью трещины. У материалов с низкой теплопроводностью такой разогрев может достигать нескольких сотен градусов (200–300 К) при комнатной температуре окружающей среды. ZrO_2 характеризуется теплопроводностью, низкой даже для класса оксидов ($\lambda = 1.95 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) [15]. При увеличении скорости деформирования разогрев материала, прилегающего к поверхности разрушения, усиливается. Кроме того, в твердых растворах ZrO_2 при распространении трещины должно происходить выделение тепла и в результате мартенситного фазового превращения метастабильной тетрагональной фазы в стабильную моноклинную. Если предположить, что вся энергия, выделившаяся при фазовом переходе (численно равная энтальпии фазового перехода $\Delta H = 17530 \text{ J/mol}$ [15]), перейдет исключительно в тепловую энергию испытанных превращение кристаллов (такое предположение возможно, поскольку ZrO_2 обладает низкой теплопроводностью, а скорость превращения высока), это приведет к нагреву области, в которой произошло фазовое превращение, приблизительно на 250 К (теплоемкость ZrO_2 $c_p \approx 70 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ [15]). Таким образом, материал, прилегающий к устью трещины, может иметь температуру, на 500–600 К превышающую температуру окружающей среды. В этом случае температура кристаллов может превысить максимальную температуру (823 К [16]), при которой тетрагональная фаза твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{--}3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ способна превращаться в моноклинную. Это означает, что фазовое превращение становится невозможным при переохлаждении менее чем на 250 К (либо должна образоваться автоколебательная система — превращение тетрагональной фазы в моноклинную и обратно; такие колебания будут продолжаться до тех пор, пока диссипация тепловой энергии не понизит температуру кристалла настолько, что после очередного превращения тетрагональной фазы в моно-

клинную образовавшаяся моноклинная фаза становится термодинамически стабильной). В любом случае при переохлаждении метастабильной тетрагональной фазы менее чем на 250 К фазовое превращение (если оно имеет место) перестает вызывать трансформационное упрочнение материала.

Теперь выясним, какие из описанных процессов могут оказывать влияние на те изменения механических свойств, которые были показаны в экспериментальной части настоящей работы.

При высокой скорости нагружения (см. рис. 1, скорость нагружения 50 mm/min) происходит существенный разогрев материала в области, прилегающей к поверхности разрушения. Высокая температура в области устья трещины должна облегчать протекание всех процессов, в том числе и движение дислокаций. Как известно, по мере увеличения температуры скорость процесса экспоненциально увеличивается. С другой стороны, время, за которое данный процесс (движение дислокаций), может успеть реализоваться, экспоненциально уменьшается. Скорее всего, за счет короткого времени движение дислокаций не оказывает существенного влияния при максимально большой (50 mm/min) скорости нагружения образцов. В то же время значительный разогрев материала вблизи зоны разрушения может привести к термодинамической невозможности мартенситного фазового превращения (температура в области кончика трещины может оказаться выше 573 К, т.е. материал будет переохлажден менее чем на 250 К). Не следует забывать также и о влиянии кинетики фазового превращения на механические свойства. Фазовое превращение тетрагональной фазы ZrO_2 и твердых растворов на его основе считается мартенситным, т.е. бездиффузионным и протекающим с большой скоростью (порядка скорости звука). Однако не следует забывать, что при трансформационном упрочнении необходимо, чтобы превращение произошло в промежуток времени между взаимодействием упругого поля трещины с зерном и прохождением самой трещины через или рядом с зерном. В этом случае существенным может оказаться период инициализации фазового превращения, связанный с образованием и ростом докритического зародыша новой фазы. Действие каждого из этих факторов (кинетического и температурного) приводит к тому, что при высокой скорости нагружения может существенно снижаться вероятность трансформационного превращения. Поэтому при действии обоих этих факторов они лишь усилят друг друга. В результате при скорости нагружения 50 mm/min (рис. 1) были получены значения K_{Ic} , соответствующие материалу в отсутствие трансформационного упрочнения, и соответствующие этому значению K_{Ic} низкие значения σ_f .

При средних (0.05–5 mm/min) скоростях нагружения по соображениям кинетики и повышения температуры в области вблизи поверхности разрушения становится возможным фазовое превращение, инициируемое упругим полем трещины. С другой стороны, при таких скоростях

нагружения пластическая деформация и процессы, с ней связанные, скорее всего, еще незначительны. В результате в этом интервале скоростей нагружения механические свойства практически постоянны.

При минимальной (0.005 mm/min) скорости нагружения уже становится значительной роль пластической деформации, что приводит к изменению уровня механических свойств. Выдержка образца под нагрузкой также создает условия для пластической деформации. Однако при выдержке под нагрузкой время, в течение которого образец находится в нагруженном состоянии, в 5–10 раз больше, чем при испытаниях со скоростью нагружения 0.005 mm/min. Это должно приводить к тому, что при выдержке образцов под нагрузкой становится возможной генерация дислокаций теми источниками, которые не в состоянии были срабатывать при испытаниях со скоростью нагружения 0.005 mm/min. В результате большее количество ионов Y^{3+} будет попадать в область ядра дислокации, т.е. такие ионы снизят стабилизирующее действие на тетрагональную модификацию твердых растворов ZrO_2 . Экспериментально это проявляется в том, что выдержка образцов под нагрузкой привела к большему изменению механических свойств, чем испытания со скоростью нагружения 0.005 mm/min. То, что выдержка образцов под нагрузкой и испытание со скоростью нагружения привели к увеличению механических свойств (K_{Ic} в первую очередь), может означать, что исходный поликристалл твердого раствора $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ содержал количество тетрагональной фазы, способной к превращению, меньшее оптимального. В этом случае попадание ионов Y^{3+} в область ядра дислокации при пластической деформации приводит к тому, что такие ионы Y^{3+} перестают оказывать стабилизирующее действие на зерно твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$, в результате чего это зерно становится более метастабильным, а следовательно, способно к фазовому превращению при более мягких условиях. Поэтому пластическая деформация образцов твердых растворов ZrO_2 должна приводить к увеличению количества тетрагональной фазы, способной к фазовому превращению под действием поля напряжения трещины.

Таким образом, в работе получены следующие основные результаты: 1) обнаружено, что механические свойства поликристаллов твердого раствора $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ существенным образом зависят от скорости нагружения при механических испытаниях; 2) показано, что выдержка под нагрузкой, составляющей не менее 50% от нагрузки разрушения (как для K_{Ic} , так и для σ_f) в течение нескольких часов, способна значительно увеличивать механические свойства.

Полученные экспериментальные факты объяснены с позиций изменения количества тетрагональной фазы твердых растворов $ZrO_2-3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$, способной к фазовому превращению под действием поля напряжения трещины.

Авторы выражают благодарность Э.В. Чайке за участие в проведении экспериментов и полезные обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] Ё. Масахиро, С. Сомия. Сэрамиккусу **21**, 2, 126 (1986).
- [2] T.K. Gupta, F.F. Lange, J.H. Bechtold. *J. Mat. Sci.* **13**, 1464 (1978).
- [3] T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznick, L.H. Cadoff, B.R. Rossing. *J. Mat. Sci.* **12**, 2421 (1977).
- [4] M. Rühle, A.G. Evans. *Prog. Mat. Sci.* **33**, 85 (1989).
- [5] Ё. Масахиро, С. Сомия. Кагаку когё **33**, 11, 52 (1982).
- [6] R.M. McMeeking, A.G. Evans. *J. Am. Cer. Soc.* **65**, 5, 242 (1982).
- [7] В.Н. Стеркаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгубев. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. Наука, М. (1987). 160 с.
- [8] Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, И.В. Горелик. *ФТТ* **36**, 12, 3582 (1994).
- [9] Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, Н.Г. Лабинская. *ФТТ* **37**, 7, 2146 (1995).
- [10] N. Claussen. *J. Am. Cer. Soc.* **42**, 49 (1976).
- [11] R.C. Garvie. P.S. Nicolson. *J. Am. Cer. Soc.* **55**, 6, 303 (1972).
- [12] J. Lankford. *J. Am. Cer. Soc.* **66**, 11, C-212 (1983).
- [13] В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. Химия, Л. (1978). 392 с.
- [14] О.В. Клявин. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. Наука, М. (1987). 256 с.
- [15] Р.А. Андриевский, Н.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Металлургия, Челябинск (1989). 386 с.
- [16] И.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 1. Двойные системы. Наука, Л. (1969). 822 с.