

05;12

Фазовые превращения в порошках оксидных твердых растворов, инициируемые механическим напряжением

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

Донецкий физико-технический институт АН Украины,
340114 Донецк, Украина

(Поступило в Редакцию 29 апреля 1997 г. В окончательной редакции 20 марта 1998 г.)

Исследовано влияние холодного изостатического прессования (ХИП) до 2.0 ГПа на фазовые превращения в порошках твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$. Показано, что ХИП порошков твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ приводит к превращению тетрагональной модификации в моноклинную. Степень превращения понижается по мере увеличения содержания Y_2O_3 и размера частицы. В случае порошков $\gamma-Al_2O_3$ ХИП давлением 1.5 ГПа приводит к снижению температуры появления α -фазы на 100 К по сравнению с порошком $\gamma-Al_2O_3$, подвергнутому ХИП 0.1 ГПа. Предложена количественная модель, объясняющая обнаруженные экспериментальные результаты.

Введение

Известно, что фазовые превращения в кристаллах могут быть инициированы механическим воздействием [1,2]. Стандартным способом механического воздействия на кристаллические частицы является обработка в различного рода мельницах [3]. Альтернативным способом является ХИП, во время которого происходит самодеформирование частиц по механизмам скрайбирования, самоиндентирования, сжатия, кручения изгиба и т.д. При этом процессы самодеформирования сопровождаются повышением температуры в зоне контакта. ХИП является наиболее эффективным способом механического воздействия, поскольку давление может достигать многих ГПа и действует на прессуемую систему равномерно во всех направлениях [4].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния ХИП на фазовые превращения в порошках твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$.

Исходные материалы и методика эксперимента

В качестве исходных материалов были использованы порошки твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ с содержанием 3 или 6 mass % Y_2O_3 , полученные совместным осаждением гидроксидов из водных растворов солей с последующим обжигом 1 h при 1000°C; золь-гель-способом с обжигом 1 h при 800°C; плазмохимическим синтезом с последующим обжигом 1 h при 1000°C. Порошки $\gamma-Al_2O_3$ получены обжигом гидроксида алюминия при 1000°C.

ХИП порошков осуществлялось в лабораторном прессе УВД-1. Время пребывания порошков в условиях высокого давления составляло 1–3 min. Использовались значения ХИП от 0.1 до 2.0 ГПа. После ХИП порошковые компакты извлекались из латексных оболочек, применяемых для исключения контакта порошка с обеспечивающей давление жидкостью, и шлифовались алмазным

кругом. Образцы твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ больше никак не обрабатывались. Часть образцов $\gamma-Al_2O_3$ обжигалась в течение 20 min при температурах от 900 до 1600°C (эксперименты с $\gamma-Al_2O_3$ проводились при участии В.В. Сторожа и И.В. Горелик). Образцы вносились в уже нагретую печь [5].

Фазовые превращения исследовались методом рентгенофазового анализа (РФА) компактов после ХИП, а в случае Al_2O_3 и после обжига. РФА проводился на дифрактометре ДРОН-3М с использованием излучения $Cu K\alpha$. Количественный фазовый анализ твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ вычислялся по методике [6].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость содержания моноклинной фазы твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ от давления ХИП. Повышение давления ХИП приводит к увеличению степени превращения. Кроме того, степень превращения растет при уменьшении содержания Y_2O_3 и температуры обжига.

На рис. 2 приведена зависимость площадей рентгеновских пиков $\alpha-Al_2O_3$ образцов, обработанных ХИП 0.1 и 1.5 ГПа от температуры обжига. Видно, что при увеличении ХИП температура возникновения α -фазы снижается на 100 К.

При нормальном давлении у чистого ZrO_2 моноклинная фаза стабильна до 1170–1200°C, тетрагональная — от 1200 до 2300°C [7,8]. Тетрагональная фаза может стать стабильной при комнатной температуре при уменьшении размера кристалла [9], образовании твердых растворов [7,8] и высокого внешнего давления (в интервале 4.0–12.0 ГПа, по различным данным [7]).

Поскольку в данном случае действуют одновременно два фактора, повышающих устойчивость тетрагональной фазы — мелкий размер кристалла, составляющий 300–1000 Å [10], и образование твердого раствора, то тетрагональную фазу твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ следует признать термодинамически стабильной. Тогда для

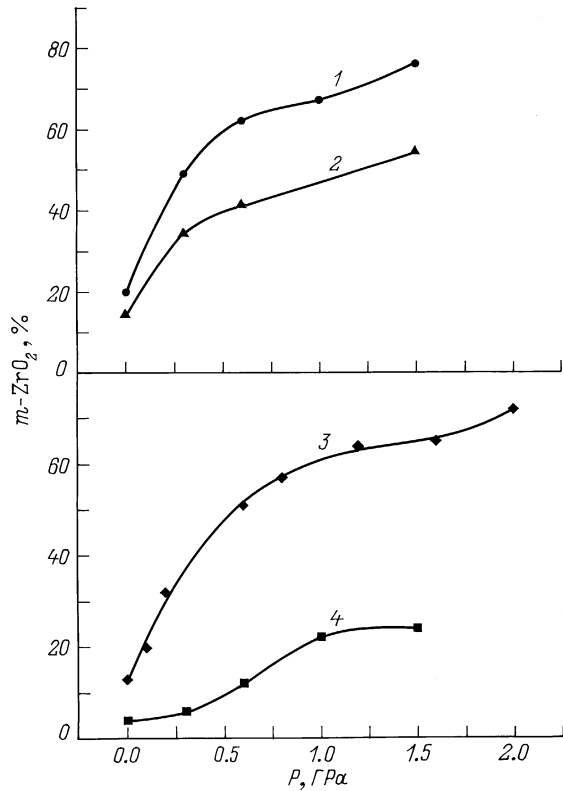


Рис. 1. Зависимость содержания моноклинной фазы ($m\text{-ZrO}_2$) в компактах порошков твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ от давления предварительного ХИП: 1 — $\text{ZrO}_2\text{-3 mass \% Y}_2\text{O}_3$, соосаждение, синтез 1 h при 1000°C ; 2 — $\text{ZrO}_2\text{-3 mass \% Y}_2\text{O}_3$, ПХС + обжиг 1 h при 1000°C ; 3 — $\text{ZrO}_2\text{-6 mass \% Y}_2\text{O}_3$, золь-гель, синтез 1 h при 800°C ; 4 — $\text{ZrO}_2\text{-6 mass \% Y}_2\text{O}_3$, соосаждение, синтез 1 h при 1000°C .

осуществления тетрагонально-моноклинного превращения прежде всего необходимо перевести кристалл в метастабильное состояние, например за счет удаления оксида-стабилизатора из объема кристалла (увеличение размера кристалла при ХИП практически невозможный процесс).

Альтернативная точка зрения — считать тетрагональную фазу твердого раствора метастабильной является неправильной, так как не позволяет объяснить увеличение степени превращения по мере уменьшения температуры обжига, т.е. уменьшения размера кристалла, поскольку более мелкому размеру кристалла соответствует большая стабильность тетрагональной фазы.

Уменьшение количества Y_2O_3 в объеме кристалла при ХИП порошков твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ может происходить в результате диффузии ионов Y^{3+} из объема кристалла на поверхность или перераспределение ионов Y^{3+} в объеме кристалла под действием механического напряжения. Такой процесс в какой-то мере аналогичен эффекту Горского, открытому в 1934 г. [11].

Оценим вероятность диффузии ионов Y^{3+} в кристалле твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ при его упругой дефор-

мации. Для этого необходимо решить уравнение Вагнера [12], выражающее поток диффундирующих частиц в поле электрохимического потенциала

$$J_k = -\frac{K_k}{q_k^2} (\nabla \mu_k + q_k \nabla \varphi), \quad (1)$$

где J_k — поток частиц сорта k , K_k — парциальная удельная проводимость, q_k — плотность носителей заряда, μ_k и φ — соответственно химический и электрический потенциалы.

K_k в свою очередь выражается следующим образом:

$$K_k = \gamma \left(\frac{N_k \cdot q_k^2}{kT} \right) \cdot c_k (1-c) z_k a^2 \nu_0 \times \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(-\frac{E_m}{kT} \right) (\nabla \mu_k + q_k \nabla \varphi), \quad (2)$$

где γ — геометрический и корреляционный коэффициент; N_k — число частиц сорта k в единице объема; k — константа Больцмана; T — температура, c_k — атомная доля частиц сорта k в своей подрешетке; $(1-c)z_k$ соответствует числу свободных мест, т.е. z_k — координационное число частиц k в собственной подрешетке; $(1-c)$ соответствует относительной концентрации вакансий в k подрешетке; a — длина скачка; ν_0 — частота колебаний частиц в узлах решетки; ΔS — изменение энтропии при диффузии; E_m — энергия активации диффузии (энергия активации миграции вакансий).

С учетом (2) уравнение Вагнера (1) запишется следующим образом:

$$J_k = -\gamma \frac{N_k}{kT} c_k c_v z_k a^2 \nu_0 \times \exp \left(\frac{\Delta S}{k} \right) \exp \left(-\frac{E_m}{kT} \right) (\nabla \mu_k + q_k \nabla \varphi), \quad (3)$$

где c_v — относительная концентрация вакансий в подрешетке k .

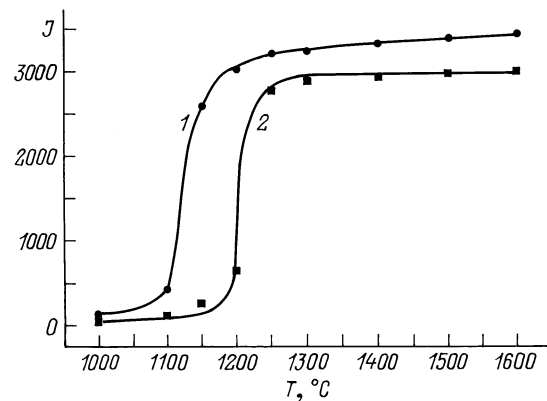


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности рентгеновских рефлексов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ от температуры обжига порошков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 1 — давление предварительного ХИП 1.5 GPa, 2 — 0.1 GPa.

Пусть кристалл деформируется изгибом. Тогда на одну из поверхностей кристалла действует сжимающее напряжение $+\sigma_0$, на противоположную — растягивающее $-\sigma_0$. Тогда в случае действия линейного приближения теории упругости, полагая, что напряжение линейно меняется по глубине кристалла, получаем

$$\nabla \mu_k = \frac{kT}{N_k} \frac{\partial N_k}{\partial x} + \frac{2V\sigma_0^2}{Er} \left(\frac{2x}{r} - 1 \right), \quad (4)$$

где V — объем; E — модуль Юнга; r — линейный размер кристалла; x — координата, меняющаяся от нуля до r .

Положим, что

$$\frac{kT}{N_k} \frac{\partial N_k}{\partial x} \ll \frac{2V\sigma_0^2}{Er} \left(\frac{2x}{r} - 1 \right)$$

(предполагаем, что в исходном кристалле компоненты распределены равномерно). Тогда (3) запишется как

$$J_k = -\gamma \frac{N_k}{kT} c_k c_v z_k a^2 \nu_0 \times \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \frac{2V\sigma_0^2}{Er} \left(\frac{2x}{r} - 1 \right). \quad (5)$$

Подставив в (5) значения входящих в уравнения величин [13] и произведя вычисления, получаем, что достаточные значения потоков собственных катионов возникают лишь при температурах, превышающих 500°C .

Теперь рассмотрим, насколько изменятся значения потоков при диффузии примесных ионов Y^{3+} . Исходя из (5), должны измениться c_k и E_m . Значение c_k однозначно определяется составом твердого раствора. Для вычисления значения E_m рассмотрим кристаллическую структуру и определим, как происходят элементарные акты диффузии для ионов Y^{4+} и Y^{3+} в ZrO_2 . Будем для простоты считать кристаллическую решетку ZrO_2 кубической (параметр тетрагональности составляет 1.016 [7]) со структурным типом сфалерита CaF_2 [8], с параметром элементарной ячейки 5.08 \AA [7]. Ионные радиусы кислорода, циркония и иттрия по Белову и Бокию [14] с поправками Захариасена и Полинга [15] на координационное число и валентность составляют $r_{O^{2-}} = 1.286 \text{ \AA}$, $r_{Zr^{4+}} = 0.844 \text{ \AA}$, $r_{Y^{3+}} = 0.998 \text{ \AA}$. Исходя из структуры ZrO_2 , наиболее вероятным механизмом диффузии ионов Zr^{4+} следует признать перемещение катиона сначала в междоузлии собственной подрешетки с последующим переходом в регулярный вакантный узел решетки (рис. 3).

Энергия активации диффузии, скорее всего, состоит из двух компонент: механической, связанной с деформированием ближайшего окружения диффундирующего иона при образовании активированного состояния, и электростатической, связанной с изменением электростатического взаимодействия диффундирующего иона со своим окружением в активированном состоянии по сравнению с исходным.

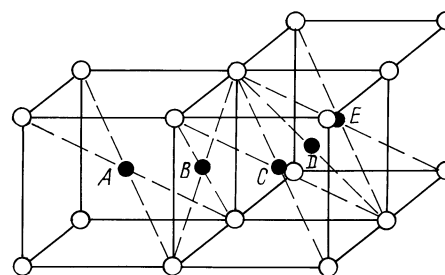
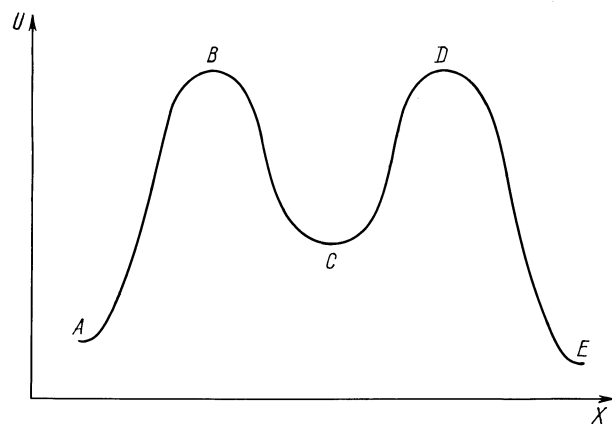


Рис. 3. Предполагаемая зависимость энергии системы от координаты реакции при диффузии собственного иона (Zr^{4+}) и соответствующие экстремальным значениям энергии положения диффундирующего иона в кристаллической решетке ZrO_2 .

Минимальный размер диагонали кислородного квадрата, деформированного ионом Zr^{4+} при образовании активированного состояния, составляет 4.26 \AA . Длина диагонали кислородного квадрата при отсутствии деформации составляет 3.59 \AA . Следовательно, при образовании активированного состояния деформация кислородного квадрата составит $\varepsilon = 0.1866295$. Будем для простоты считать деформируемым объемом квадратную призму с высотой, равной диаметру иона кислорода и с длиной стороны основания, равной $2.54 \cdot (1 + \varepsilon) \text{ \AA}$, где ε — деформация, меняющаяся от нуля до 0.1866295 . Проведя необходимые вычисления, получим, что значение механической компоненты энергии активации диффузии катионов в ZrO_2 составляет по меньшей мере 46.3 kJ/mol .

При замещении в структуре ZrO_2 ионов Zr^{4+} на ионы Y^{3+} для сохранения электронейтральности кристалла на каждые два иона Y^{3+} возникает одна кислородная вакансия [11]. Из требования электронейтральности любого микрообъема в кристалле следует, что вакансия должна находиться вблизи ионов Y^{3+} . В пределе кислородная вакансия оказывается в первой координационной сфере одного из двух ионов Y^{3+} [16].

В результате такого образования кластеров Y^{3+} –кислородная вакансия активированному состоянию в случае диффузии Y^{3+} будет, скорее всего, соответствовать

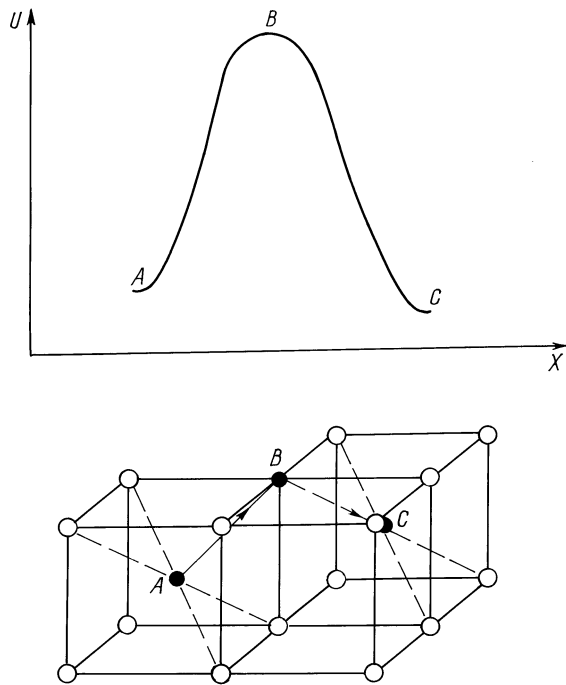


Рис. 4. Предполагаемая зависимость энергии системы от координаты реакции при диффузии собственного иона (Y^{3+}) и соответствующие экстремальным значениям энергии положения диффундирующего иона в кристаллической решетке ZrO_2 .

расположение иона Y^{3+} в собственной первой координационной сфере (ион Y^{3+} занимает место вакантного иона кислорода; рис. 4). Так как радиус Y^{3+} меньше радиуса O^{2-} , механическая компонента энергии активации равна нулю и, следовательно, значение энергии активации будет снижено на 46 кДж/моль по сравнению с энергией активации самодиффузии. В результате значения потоков Y^{3+} на 2–3 порядка превысят значения потоков собственных ионов Zr^{4+} (при 500–700°C).

Значительные потоки ионов можно ожидать лишь при температурах, превышающих 500°C. Разогрев порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ может происходить по нескольким причинам. Во-первых, ХИП порошков сопровождается процессами трения, что может увеличить температуру на многие сотни градусов [3,17]. Во-вторых, фазовое превращение в моноклинную фазу проходит с высокой скоростью, поэтому переход энтальпии фазового превращения в тепловую энергию должен вызвать большой разогрев материала. Для ZrO_2 такое повышение температуры составляет 250 К [13], т.е. при ХИП порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ температура легко может достичь 500°C и больших значений, особенно на контактах [3,17].

Приведенные оценки (необходимость нагрева до 500°C) справедливы при условии, что во время ХИП происходит лишь упругая деформация кристаллов. Если же при ХИП происходит размножение и движение дислокаций, то это лишь облегчит фазовое превращение. Учитывая высокие значения температуры, механическо-

го напряжения и пластические свойства тетрагональной фазы ZrO_2 [18], можно ожидать высокой подвижности дислокаций в кристаллах. Движущаяся дислокация, встречая на своем пути ион Y^{3+} будет стопориться. Оказываясь в области ядра дислокации, ион Y^{3+} может диффундировать по трубке дислокации на поверхность кристалла. Оставаясь же в объеме кристалла в области ядра дислокации, ион Y^{3+} существенно снижает или вообще прекращает оказывать механическое воздействие на кристаллическую структуру, т.е. стабилизировать тетрагональную фазу ZrO_2 . Значит, при движении и размножении дислокаций фазовое превращение становится возможным и при значительно меньших потоках катионов (например, для превращения достаточен меньший разогрев кристалла).

В предложенном механизме фазового превращения стадией, лимитирующей весь процесс, является диффузионное удаление ионов Y^{3+} из объема кристалла, что приводит к переходу тетрагональной фазы твердого раствора в метастабильное состояние. Диффузия же ионов Y^{3+} , согласно (5), по мере уменьшения размера кристалла становится более эффективной, что и проявляется в увеличении степени превращения по мере уменьшения температуры обжига (рис. 1). С другой стороны, подобное диффузионное удаление ионов эффективно, скорее всего, при количестве таких ионов ~ 5 at% (сравните степень превращения на рис. 1 для твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$, содержащих 3 и 6 mass% Y_2O_3).

Что касается фазовых превращений Al_2O_3 , то $\gamma-Al_2O_3$ имеет структурный тип шпинели (где ионы Al^{3+} имеют координационные числа 4 и 6), а в α - или θ -модификациях Al_2O_3 координационное число Al^{3+} равняется 6 [5]. Поскольку, по имеющимся данным [5], до сих пор нет определенности в порядке заполнения ионами Al^{3+} структуры $\gamma-Al_2O_3$, т.е. для превращения γ -модификации Al_2O_3 в θ - или α -фазу, то необходимо, чтобы от 25 до 37.5% ионов Al^{3+} изменили свое координационное число. С одной стороны, такое количество слишком велико, с другой стороны, ионы Al^{3+} являются собственными ионами, а не гетеровалентными ионами замещения. В результате при самодеформировании $\gamma-Al_2O_3$ при ХИП происходит лишь образование зародышей или даже потенциальных зародышей α -фазы Al_2O_3 .

Выводы

Экспериментально показано, что самодеформирование при ХИП ультрадисперсных порошков твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ приводит к тетрагонально-моноклинному превращению. Степень превращения снижается по мере увеличения содержания Y_2O_3 и размера кристалла.

ХИП порошков $\gamma-Al_2O_3$ приводит к снижению температуры $\gamma \rightarrow \alpha$ превращения на 100 К.

Предложена количественная модель, объясняющая фазовое превращение диффузией ионов в поле механи-

ческого напряжения. Показано, что диффузия гетеро-валентных ионов замещения протекает легче (меньше значения энергии активации), чем собственных ионов.

Авторы благодарят В.Г. Верещака за предоставленные порошки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные золь-гель-способом и ПХС, А.Г. Белоуса за порошки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученные методом соосаждения, И.М. Белову за порошки Al_2O_3 , а также И.Ю. Прохорова за конструктивное замечание.

Список литературы

- [1] Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. М.: ИЛ, 1962. 244 с.
- [2] Брик В.Б. Диффузия и фазовые превращения в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1985. 232 с.
- [3] Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
- [4] Акимов Г.Я. // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 2. С. 654–658.
- [5] Сторож В.В., Акимов Г.Я., Горелик И.В., Лабинская Н.Г. // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 9. С. 86–97.
- [6] Schmid H.K. // J. Am. Ceram. Soc. 1987. Vol. 70. N 5. P. 367–376.
- [7] Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения. М.: Наука, 1987. 160 с.
- [8] Rühle M., Evans A.G. // Progress in Materials Science. 1989. Vol. 33. P. 85–167.
- [9] Bailey J.E., Lewis D., Librant Z.M., Porter L.J. // Trans. and J. Brit. Ceram. Soc. 1972. Vol. 71. N 1. P. 25–30.
- [10] Bernstein E., Blanchin M.G., Ravelle-Chapuis R., Rodrigues-Carvajal J. // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27. P. 6519–6524.
- [11] Шувалов Л.А., Урусовская А.А., Желудев И.С. и др. Современная кристаллография. Т. 4. М.: Наука, 1981. 495 с.
- [12] Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 208 с.
- [13] Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочное изд. Челябинск: Металлургия, 1989. 368 с.
- [14] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
- [15] Справочник по рентгеноструктурному анализу / Под ред. А.И. Китайгородского. М.; Л.: Гостехиздат, 1940. 316 с.
- [16] Хенней Н. Химия твердого тела. М.: Мир, 1971. 244 с.
- [17] Клявин О.В. Физика пластичности кристаллов при гелиевых температурах. М.: Наука, 1987. 256 с.
- [18] Lankford J. // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. Vol. 66. N 11. P. C-212–C-213.