

# Низкочастотное внутреннее трение поликристаллического $ZrO_2-4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$ в интервале температур 273–373 К

© Г.А. Маринин, Г.Я. Акимов, В.Н. Варюхин, О.Н. Потапская

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,  
83114 Донецк, Украина

E-mail: akimov@host.dipt.donetsk.ua

(Поступила в Редакцию 16 июля 2001 г.

В окончательной редакции 25 ноября 2001 г.)

Изучены особенности низкочастотного внутреннего трения (НВТ), структуры и фазового состава поликристаллического  $ZrO_2-4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  в интервале температур 273–373 К. Показано, что НВТ при нагреве и охлаждении имеет два максимума: первый — в районе 293 К, второй — при 313 К. Высказано предположение, что появление пика НВТ при 293 К обусловлено релаксационным рассеянием энергии при движении границ раздела двойников в моноклинной фазе, а пик при 313 К связан с релаксационными процессами при смещении границ тетрагональных  $T'$ -доменов.

Исследования внутреннего трения в тетрагональном поликристаллическом  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  [1,2] и в стабилизированном кубическом  $ZrO_2-10 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  [3] (с использованием крутильного маятника [2,3]) хорошо известны. Они показывают, что в интервале температур 273–373 К аномалии внутреннего трения не наблюдаются. Однако отсутствуют данные о низкочастотном внутреннем трении (НВТ) в поликристаллах  $ZrO_2-4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$ , в том числе с большим содержанием моноклинной фазы.

Цель настоящей работы — исследовать НВТ поликристаллического  $ZrO_2-4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  с повышенным содержанием моноклинной фазы ( $\approx 40\%$ ).

## 1. Методики эксперимента и подготовки образца

Для исследования НВТ использовался обратный крутильный маятник [4] при частотах колебаний  $f = 10-24 \text{ Hz}$  и амплитудах деформации от  $10^{-5}$  до  $2.5 \cdot 10^{-6}$ , которым соответствуют сдвиговые напряжения  $\approx 0.8-0.2 \text{ МПа}$ . Свободные затухающие колебания записывались на фото пленку, что позволяло анализировать амплитудную зависимость НВТ. За меру НВТ принималась величина  $Q^{-1} = \Delta/\pi$ , где  $\Delta$  — логарифмический декремент затухания, который измерялся по изменению амплитуды от  $A_0$  до  $0.9A_0$  на всех участках осциллограммы затухания. Погрешность измерения  $Q^{-1}$  не превышала  $\pm 5\%$ , а частоты колебаний  $\pm 1\%$ . Многократные измерения производились на одном образце при постоянной инерционной системе маятника. В этом случае  $f^2 = G_\omega/KL$ , где  $G_\omega$  — динамический модуль сдвига,  $K$  — постоянная, зависящая от диаметра образца и момента инерции маятника,  $L$  — длина образца между захватами. Нагрев и охлаждение проводились со скоростью  $0.05-0.1 \text{ K/min}$ . Температура измерялась медьконстантановыми дифференциальными термодарами.

Технология получения образцов для исследования описана в работе [5]. Конечной стадией изготовления керамики  $ZrO_2-4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  было горячее изостатическое прессование (ГИП) в атмосфере аргона в течение 4 h под давлением 0.2 GPa при температуре 1753 К с последующим охлаждением под высоким давлением. Для исследования НВТ после ГИП из массивной заготовки  $ZrO_2-4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$ , плотность которой была равна  $\approx 6.0 \text{ g/cm}^3$  ( $\approx 100\%$  теоретической), с помощью алмазного диска вырезались образцы размером  $1 \times 1 \times 60 \text{ mm}$ , которые не подвергались последующей полировке и термической обработке.

Выполненный по стандартной методике [6] рентгенофазовый анализ (РФА) массивной заготовки и изго-

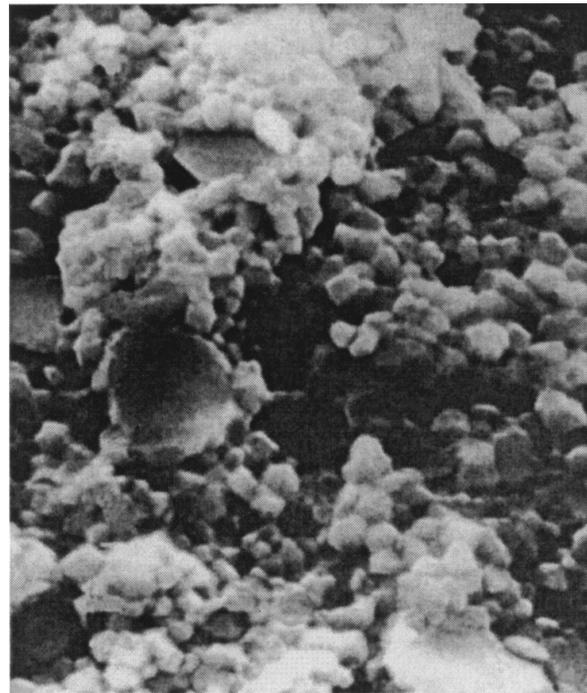


Рис. 1. РЭМ-микрофотография скола исследуемого образца.

товленных для измерения НВТ образцов показал, что процесс изготовления привел к изменению фазового состава образца в его приповерхностном слое. Количество моноклинной ( $M$ ) фазы увеличилось с  $\approx 8\%$  в заготовке до  $\approx 35-40\%$  в образце за счет уменьшения трансформируемой тетрагональной ( $T$ ) фазы, а количество кубической ( $F$ ) фазы осталось неизменным ( $\approx 20\%$ ), т. е. произошло хорошо известное механически активированное мартенситное  $T \rightarrow M$ -превращение [7].

Микрофотография структуры излома исследуемого образца, полученная с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ), показана на рис. 1. Крупные зерна (больше  $2 \mu\text{m}$ ) находятся в кубической  $F$ -фазе, внутри них могут быть тетрагональные  $T'$ -домены, возникающие при ГИП в процессе быстрого охлаждения под давлением благодаря мартенситному  $F \rightarrow T'$ -превращению ( $T'$ -тетрагональная нетрансформируемая фаза). По данным РФА и оптической микроскопии в поляризованном свете [8] такое превращение в крупных зернах не происходит только при медленном охлаждении и при концентрациях  $Y_2O_3$  больше  $6 \text{ mol.}\%$ . Зерна средних размеров (до  $1 \mu\text{m}$ ) и мелкие угловатые (размером до  $0.5 \mu\text{m}$ ) находятся в тетрагональной фазе, а округлые — в моноклинной, возникшей за счет  $T \rightarrow M$ -превращения [9].

## 2. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости НВТ ( $Q^{-1}$ ) и модуля сдвига ( $G_\omega \sim f^2$ ) в интервале температур  $273-373 \text{ K}$  при нагреве и охлаждении образца показаны на рис. 2. Все данные, приведенные на этом рисунке, усреднялись по результатам многих измерений.

Главной особенностью НВТ керамики  $ZrO_2-4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  является присутствие максимумов внутреннего трения при температурах  $293$  и  $313 \text{ K}$  и заметное уменьшение (увеличение) модуля сдвига  $G_\omega \sim f^2$  в районе  $293 \text{ K}$ .

Другая важная особенность заключается в том, что наблюдаемые аномалии  $Q^{-1}$  и  $f^2$  присутствуют как при нагреве, так и при охлаждении без заметного гистерезиса. Температура максимума НВТ при  $293 \text{ K}$  с уменьшением частоты измерения от  $24$  до  $10 \text{ Hz}$  смещается к низким температурам ( $283 \text{ K}$ ), при этом увеличивается его высота (рис. 2). Это позволяет определить время релаксации  $\tau$  из условия резонанса  $\omega\tau = 1$ , где  $\omega = 2\pi f$ , и по зависимости  $\ln \tau = F(1/T)$  найти энергию активации  $H_1$ . Расчеты показывают, что энергия активации этого пика  $H_1 \approx 0.6 \text{ eV}$ .

Максимум НВТ в районе  $313 \text{ K}$  слабо выражен. Частотная зависимость этого пика в настоящей работе не исследовалась. Его энергия активации  $H_2$  определялась по частоте и температуре максимума с использованием формулы Верта–Маркса для релаксационных явлений, связанных с атомарной и молекулярной перестройкой [10]. Расчеты показывают, что  $H_2 \approx 0.7 \text{ eV}$ .

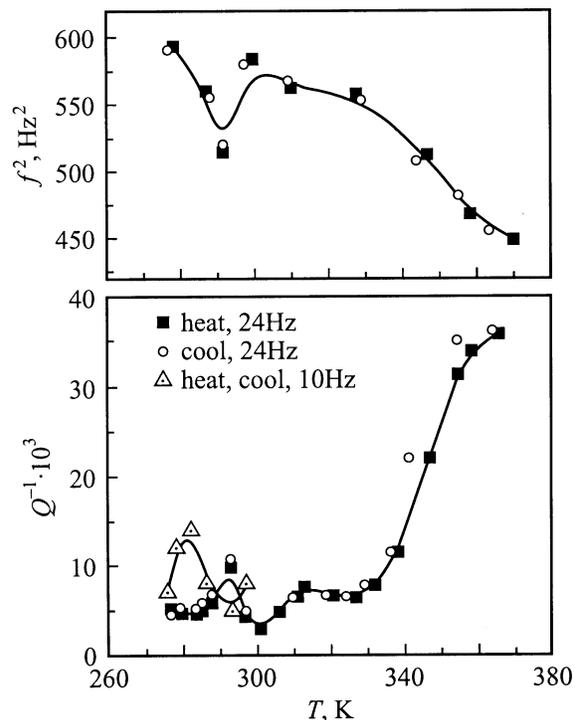


Рис. 2. Температурные зависимости НВТ ( $Q^{-1}$ ) и квадрата частоты крутильных колебаний  $f^2$  при нагреве и охлаждении.

Известно, что в тетрагональном поликристаллическом  $ZrO_2-3 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  [1,2] и в стабилизированном кубическом монокристалле  $ZrO_2-10 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  [3] при частотах колебаний  $f \approx 1.4 \text{ kHz}$  [1],  $f \approx 3 \text{ Hz}$  и  $3.06 \text{ kHz}$  в интервале температур  $273-600 \text{ K}$  наблюдается широкий максимум внутреннего трения в области температур  $380-480 \text{ K}$ , энергия активации которого  $H_3 \approx 1 \text{ eV}$  [2,3]. Низкотемпературная ветвь этого пика обнаружена и в исследуемом  $ZrO_2-4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  (рис. 2).

Как было показано выше, особенностью исследуемого материала является то, что в нем одновременно присутствуют кубическая, тетрагональная и моноклинная фазы, для трансформации которых нужны более значительные изменения напряжения, температуры и времени, чем используемые при измерении НВТ. Структура  $ZrO_2-4 \text{ mol.}\%Y_2O_3$  после ГИП состоит из крупных ( $\approx 3 \mu\text{m}$ ) и мелких ( $\approx 0.5 \mu\text{m}$ ) зерен (рис. 1). В процессе механической обработки при изготовлении образца для измерения НВТ происходит мартенситное  $T \rightarrow M$ -превращение, сопровождающееся двойникованием [7].

Ранее Веллер и Шуберт [2], обсуждая механизм широкого пика внутреннего трения в районе  $380-480 \text{ K}$ , показали, что он не может быть обусловлен рассеянием энергии при движении двойниковых границ в моноклинной фазе под действием приложенных напряжений  $\sigma \approx 1 \text{ MPa}$ , как считают Шимада и др. [1]. По данным [2,3], при этих же температурах наблю-

дается максимум диэлектрических потерь, что может быть обусловлено только термоактивируемым процессом ориентирования электрических (упругих) диполей  $(V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} Y_{\text{Zr}}^{\bullet})^{\bullet}$ , где штрих означает отрицательный, а точка — положительный заряд. Такие диполи „вакансия–примесь замещения“ возникают при замещении в структуре  $\text{ZrO}_2$  ионов  $\text{Zr}^{4+}$  ионами  $\text{Y}^{3+}$ , при этом для сохранения электронейтральности кристалла на каждые два иона  $\text{Y}^{3+}$  вместо иона кислорода  $\text{O}^{2-}$  приходится одна кислородная вакансия  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$  [11,12]. Сухаревским и др. [11] было показано, что кислородные вакансии оказывают существенное влияние на процесс стабилизации высокотемпературных фаз  $\text{ZrO}_2$ .

Возможность появления при температурах, близких к 273 К, острого релаксационного пика НВТ, обусловленного релаксацией напряжений при движении когерентных границ раздела двойников, возникающих в процессе мартенситного превращения кубической фазы в тетрагональную, обсуждалась в работах, посвященных исследованию сплавов марганца с медью [13–15]. Энергия активации этого пика, определенная по частотному сдвигу, равна  $H \approx 0.50 \pm 0.05$  eV [15], что хорошо согласуется с энергией, необходимой для смещения когерентных границ полисинтетических двойников в поле сдвиговых напряжений  $\approx 0.5$  МПа [15]. Особенностью указанного пика является то, что при уменьшении частоты колебания маятника он не только смещается в сторону низких температур, но и увеличивается по высоте.

Таким образом, исходя из литературных данных и экспериментальных результатов этой работы, можно предположить, что в  $\text{ZrO}_2$ –4 mol.% $\text{Y}_2\text{O}_3$  с содержанием фаз  $\approx 40\%M$ ,  $40\%(T + T')$  и  $20\%F$  первый максимум НВТ, наблюдаемый в районе 293 К, обусловлен рассеянием энергии приложенных напряжений при движении границ раздела двойников в моноклинной фазе. Второй пик НВТ в районе 313 К, вероятно, связан с релаксацией приложенных напряжений при смещении границ тетрагональных  $T'$ -доменов.

Для проверки высказанных предположений проведено измерение НВТ в тетрагональном поликристаллическом  $\text{ZrO}_2$ –3 mol.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , не прошедшем ГИП (размер зерна  $\approx 0.5$  мкм, плотность  $\approx 6.05$  г/см<sup>3</sup>), который таким же способом, как и исследованный  $\text{ZrO}_2$ –4 mol.% $\text{Y}_2\text{O}_3$ , обрабатывался механически при получении образца для измерений. Исследования показали, что после механической обработки при получении образца в нем содержится  $\approx 6\%M$ -фазы, однако заметных аномалий НВТ в интервале температур 273–373 К не наблюдалось, регистрировалась только низкотемпературная ветвь пика в районе 380 К, что согласуется с литературными данными [1–3].

Авторы выражают благодарность за участие в подготовке образца В.Г. Верещаку и В.И. Корбаню.

## Список литературы

- [1] M. Shimada, K. Matsushita, S. Kuratani, T. Okamoto, M. Koizumi, K. Tsukuma, T. Tsukidate. *J. Am. Cer. Soc.* **67**, 2, C-23 (1984).
- [2] M. Weller, H. Shubert. *J. Am. Cer. Soc.* **69**, 7, 573 (1986).
- [3] M. Weller. *Z. Metallkunde.* **84**, 6, 381 (1993).
- [4] Г.А. Маринин, А.В. Леонтьева, И.А. Оберемченко, В.А. Стрельцов. *ФТТ* **25**, 8, 2301 (1983).
- [5] Г.Я. Акимов, В.Г. Верещак, А.Д. Васильев, В.М. Тимченко, Э.В. Чайка, А.Д. Грабчук. *Огнеупоры и техническая керамика* **9**, 17 (1998).
- [6] R.C. Carvie, P.S. Nikolson. *J. Am. Cer. Soc.* **55**, 6, 303 (1972).
- [7] M. Rühle, A.G. Evans. *Prog. Mat. Sci.* **33**, 85 (1989).
- [8] J.F. Jue, A.V. Vikar. *J. Am. Cer. Soc.* **73**, 12, 3650 (1990).
- [9] T. Sato, M. Shimada. *J. Am. Cer. Soc.* **67**, 10, C-212 (1984).
- [10] В.С. Постников. *Внутреннее трение в металлах. Металлургия, М.* (1974). 251 с.
- [11] Б.Я. Сухаревский, А.Н. Гавриш, Б.Г. Алапин. *Теоретические и технические исследования в области огнеупоров / Под ред. К.Г. Романченко. Металлургиздат, М.* (1968). В. 9 (LVI). 300 с.
- [12] А. Новик, Б. Берри. *Релаксационные явления в кристаллах. Атомиздат, М.* (1975). 472 с.
- [13] F.T. Worrell. *J. Appl. Phys.* **19**, 10, 929 (1948).
- [14] К. Зинер. *Упругость и неупругость металлов / Под ред. С.В. Вонсовского. ИЛ, М.* (1954). 396 с.
- [15] В.С. Постников, И.В. Золотухин, И.С. Пушкин. *Релаксационные явления в твердых телах / Под ред. В.С. Постникова. Металлургия, М.* (1968). 694 с.