

Влияние модификаций тетрагональной фазы поверхностных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность

© Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, В.М. Тимченко

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

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

(Поступила в Редакцию 13 января 2005 г.
В окончательной редакции 10 марта 2005 г.)

Проведен анализ зависимости прочности керамики из частично стабилизированного диоксида циркония от пористости, размера зерна и степени тетрагональности тетрагональной фазы, который показывает, что прочность исследованной керамики в отличие от традиционных материалов практически не зависит от пористости и среднего размера зерна, а определяется количеством легкотрансформируемой тетрагональной фазы.

Известно, что прочность при изгибе (σ_f) поликристаллических керамических материалов наиболее успешно описывается формулой, предложенной Кнудсеном в работе [1],

$$\sigma_f = B\bar{d}^{-a} \exp(-kP), \quad (1)$$

где B — постоянная; \bar{d} — средний размер зерна; a — численный коэффициент, равный приблизительно 0.5; k — численный коэффициент, находящийся в пределах от 4 до 9; P — относительная пористость. Как видно, формула (1) не учитывает возможные в процессе разрушения фазовые превращения. Влияние фазовых превращений подробно обсуждается в работах, посвященных исследованию трещиностойкости (K_{Ic}). Например, авторы работ [2,3] вывели формулы, связывающие значение K_{Ic} с механически активированным фазовым превращением тетрагональной (T) фазы в моноклинную (M) в керамике из частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ — PSZ¹). В то же время известно, что механические напряжения вызывают $T \rightarrow M$ превращение и на поверхности PSZ-керамики. Поскольку такое превращение идет с увеличением объема, оно должно вызывать появление сжимающих напряжений на поверхности и тем самым оказывать влияние на значение σ_f [4]. Вообще состояние поверхности керамического материала, как правило, играет важную роль в определении значения σ_f . Хорошо известно, что, выглаживая поверхность, т.е. ликвидируя имеющиеся на ней концентраторы напряжений, можно существенно увеличить прочность керамики. Но концентраторы напряжения на поверхности и под поверхностью можно, не ликвидируя, блокировать, например, сжимающими напряжениями.

Настоящая работа посвящена дополнительному анализу результатов опубликованных ранее в [5,6], с учетом новых данных, полученных после публикации этих работ.

Исследовались керамические образцы, изготовленные с использованием холодного изостатического прессо-

вания (ХИП — CIP²) из нанокристаллического порошка $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ [5] (серия 1) и порошка $ZrO_2 + 4 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ [6] (серия 2). Порошки серии 1 компактировались давлением 0.1 ГПа и спекались при температурах 1623 и 1773 К. Порошки серии 2 также компактировались давлением 0.1 ГПа и спекались при температуре 1773 К. Часть образцов серии 2 после спекания на воздухе была подвергнута горячему изостатическому прессованию (ГИП — HIP³) в атмосфере аргона под давлением 0.2 ГПа при температуре 1723 К [6].

Методом гидростатического взвешивания была определена плотность ρ_{exp} всех образцов, и по формуле $P = 1 - \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{theor}}}$ вычислялась пористость. Величина ρ_{theor} рассчитывалась из данных рентгенофазового анализа.

После шлифовки все образцы испытывались на прочность по методике трехточечного изгиба образца. База изгиба составляла 14.5 мм, скорость движения подвижной траверсы испытательной машины — 0.5 мм/мин.

Фазовый состав определялся методом РФА (XRD⁴) при комнатной температуре на установке ДРОН-3М в $Co K_{\alpha}$ -излучении с компьютерной записью и построением рентгенограмм. Количественный расчет фазового состава производился согласно методике, изложенной в работе [7]. Использовались рентгенограммы рефлексов (111) в интервале углов $33^\circ \leq 2\theta \leq 39^\circ$ и рефлексов (400) в интервале углов $85^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Данные усреднялись по пяти точкам.

По методике, изложенной в [6], определялась степень тетрагональности c/a для тетрагональной фазы.

Средний размер зерна оценивался при анализе микрофотографий, полученных с использованием растровой электронной микроскопии. При этом для серии 1 изучались фотографии шлифов, а для серии 2 — фотографии сколов. Полученные данные приведены в таблице.

Приведенные в таблице данные, подставленные в уравнение Кнудсена (1), не обеспечивают его выполнение. Это хорошо видно и при внимательном изучении

² CIP — cold isostatic pressure.

³ HIP — hot isostatic pressure.

⁴ XRD — X-ray diffraction.

¹ PSZ — partially stabilized zirconia.

Влияние модификаций тетрагональной фазы поверхностных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность

Параметры	Керамика		Керамика	
	ZrO ₂ + 3 mol.% Y ₂ O ₃	(серия 1)	ZrO ₂ + 4 mol.% Y ₂ O ₃	(серия 2)
	Режим спекания *T _s , К		Режим спекания	
			T _s , К	T _s , К + T _{НПР} , К
	1623	1773	1773	1773 + 1723
ρ, g/cm ³	5.99	5.99	5.98	6.13
P, %	1.5	1.5	1.64	Нет**
σ _f , МПа	720 ± 20	720 ± 20	1026 ± 30	1400 ± 20
d, μm	0.20 ± 0.05	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.3	1.6 ± 0.3
c/a для T-фазы (%)***	1.0080 (43)	1.0100 (30)	1.0170 (71)	1.0170 (61)
Содержание другой фазы, (%)	Не обнаружена	Не обнаружена	M (4) ****F (25)	M (8) F (17)

*T_s — температуры спекания.

** — авторам неизвестна теоретическая плотность PSZ-керамики после НПР, поэтому посчитать пористость невозможно. Значение ρ^{theor} PSZ-керамики составляет 6.1 g/cm³.

*** — содержание T-фазы.

****F — кубическая фаза (флюорит).

результатов, приведенных в таблице. Так, например, керамика серии 1, спеченная при различных температурах, различается по среднему размеру зерна в три раза при одинаковой пористости, демонстрируя при этом одинаковую прочность. Керамика серии 2 после НПР имеет размер зерна, почти в три раза больший, чем до НПР, при этом прочность после НПР не только не снижается, а даже возрастает на 30%. Пористость 1.64% не позволяет объяснить эти результаты: при максимальной зависимости прочности от пористости (коэффициент *k* в уравнении (1) принимает значение 9), уменьшение пористости на 1.64% должно приводить к повышению прочности всего на 14%.

Это обстоятельство заставляет проанализировать главную характеристику T-фазы, а именно отношение параметра решетки *c* к параметру *a*, т.е. степень тетрагональности *c/a*. Поскольку только T-фаза под действием растягивающих напряжений превращается в M-фазу, а максимальные напряжения при трехточечном изгибе локализованы на растягиваемой поверхности образца, именно на этой поверхности, прежде всего, происходит данное фазовое превращение, которое сопровождается возникновением сжимающих напряжений, блокирующих концентраторы напряжения. Это и приводит к повышению значения σ_f.

В керамике серии 1 вся поверхность образцов на глубину до 20 μm (глубина проникновения рентгеновских лучей данной длины волны) состоит из зерен в T-фазе. Это наблюдение справедливо в рамках точности XRD. При этом наблюдаются две модификации T-фазы: *c/a* = 1.008–1.010 и *c/a* = 1.0155–1.0157.

Керамика серии 1, спеченная при 1623 К, имеет меньшее зерно, что должно приводить к повышению прочности, но и несколько меньшие значения *c/a*, что

затрудняет T → M превращение. Здесь следует напомнить, что значение *c/a* тетрагональной фазы может меняться в широких пределах от 1.005 (так называемая T'-фаза, которая не трансформируется под действием внешних напряжений) до *c/a* = 1.035, что соответствует легкотрансформируемой фазе [6,8]. В то же время увеличение зерна в керамике серии 1, спеченной при 1773 К, компенсируется увеличением значений *c/a*.

Особенно ярко эффект влияния степени тетрагональности демонстрируется на керамике серии 2.

Керамика этой серии, прошедшая НПР, имеет очень большое зерно для PSZ и состоит из нескольких фаз, что должно было бы привести к резкому снижению σ_f, но наблюдается совершенно противоположный эффект: σ_f достигает 1400 МПа. И это значение σ_f, очевидно, обеспечивают 14% (всего лишь) легко трансформируемой T-фазы с величиной *c/a* = 1.035. Зерно же керамики серии 2, не прошедшей НПР, более чем в 2 раза меньше, а прочность ниже, хотя T-фаза со сравнительно большим значением *c/a* = 1.017 составляет 71%. В конце анализа экспериментальных результатов следует обратить внимание еще на один сильный эффект. В керамике серии 1, спеченной при 1623 К, при размере зерна ~ 0.2 μm σ_f = 720 МПа, а в керамике серии 2, спеченной при 1773 К, с размером зерна ~ 0.6 μm σ_f = 1026 МПа. Степени тетрагональности этих материалов отличаются максимум на 0.0015, а величины σ_f — на 306 МПа.

Если проведенный анализ экспериментальных результатов адекватен реальности, то следует признать, что при достаточно больших значениях плотности (98–99% от теоретической) решающее значение в определении прочности PSZ-керамики имеет не количество, а степень тетрагональности имеющейся T-фазы. Чем больше значение *c/a*, тем больше прочность PSZ-керамики. При-

чиной такого повышения прочности керамики является присутствие легкотрансформируемой T -фазы, характеризующейся большим значением c/a . Согласно данным работы [8], большое значение c/a связано с пониженным содержанием в решетке диоксида циркония ионов иттрия. В этом случае уже при малых упругих растягивающих напряжениях происходит $T \rightarrow M$ превращение, которое, естественно, осуществляется на наиболее сильных концентраторах, затрудняя зарождение на них трещины.

Когда же количество легкотрансформируемой T -фазы исчерпывается, приложенное напряжение будет уже большим, и оно включит в работу и T -фазу с меньшими значениями c/a , что приводит к высокой прочности керамики.

Таким образом, результаты, приведенные в данном сообщении, а также их анализ, позволяют сделать следующие выводы. Прочность PSZ-керамики при сравнительно высокой плотности (~ 98 – 99% от теоретической) существенным образом зависит от присутствия (отсутствия) в ее структуре модификации T -фазы с большим значением степени тетрагональности. При этом присутствие или отсутствие в структуре элементов, находящихся в M - или F -фазах, очевидно, не играют решающей роли. Размер зерна также не играет заметной роли, по крайней мере, в диапазоне от 0.2 до $1.9 \mu\text{m}$, а возможно, и при больших размерах зерна, так как, согласно работе [9], в таких зернах появляются морфологические элементы (двойники или домены) с размером $\sim 0.3 \mu\text{m}$, находящиеся в тетрагональной фазе.

Список литературы

- [1] F.P. Knudsen. J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 8, 376 (1959).
- [2] R.M. McMeeking, A.G. Evans. J. Amer. Ceram. Soc. **65**, 5, 242 (1982).
- [3] F.F. Lange. J. Mater. Sci. **17**, 235 (1982).
- [4] N. Claussen. Advances in Ceramics. Vol. 12, Part II / Eds N. Claussen, M. Rühle, A.H. Heuer. Am. Ceram. Soc. (1984). P. 325.
- [5] Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко. Огнеупоры и техн. керамика **10**, 6 (2003).
- [6] Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, В.Ю. Каменева. ФТТ **46**, 2, 250 (2004).
- [7] М.И. Кабанова, В.А. Дубок. Порошковая металлургия **5**, 85 (1992).
- [8] В.Ю. Никольский, С.К. Филагов, Т.А. Журавина, В.А. Франк-Каменецкий. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **8**, 8, 1500 (1972).
- [9] J.F. Jue, A.V. Vikar. J. Amer. Ceram. Soc. **73**, 12, 3650 (1990).