

Эволюция фазового состава и физико-механических свойств керамики $ZrO_2 + 4 \text{ mol.}\% Y_2O_3$

© Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, В.Ю. Каменева

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

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

(Поступила в Редакцию 22 апреля 2003 г.
В окончательной редакции 21 июня 2003 г.)

Изучена эволюция фазового состава и физико-механических свойств керамики $ZrO_2 + 4 \text{ mol.}\% Y_2O_3$, происходящая под действием горячего изостатического прессования (ГИП) и последующего обжига образцов на воздухе. Обнаружено, что после ГИП в керамике появляется легко трансформируемая фаза T_{et} со степенью тетрагональности $c/a = 1.035$, которая определяет высокий уровень трещиностойкости. Показано, что после обжига на воздухе T_{et} исчезает, но появляется нетрансформируемая фаза T' с $c/a = 1.005$, которая определяет низкие значения трещиностойкости.

Известно, что в зависимости от содержания стабилизирующей примеси, давления, температуры, окружающей газовой среды, влажности и времени их воздействия в керамике частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) происходят диффузионные и бездиффузионные фазовые превращения [1], которые приводят к существенным изменениям фазового состава и физико-механических свойств этого материала. Эти явления в настоящее время интенсивно исследуются, так как это позволяет глубже понять физическую природу фазовых превращений в ЧСДЦ, а также научиться управлять его свойствами и даже программировать заданное поведение керамики.

Целью настоящей работы является исследование влияния эволюции фазового состава на физико-механические свойства ЧСДЦ-керамики $ZrO_2 + 4 \text{ mol.}\% Y_2O_3$, в которой при комнатной температуре присутствуют моноклинная, тетрагональная и кубическая фазы [2,3].

1. Методика эксперимента и подготовки образцов

Порошок ЧСДЦ ($ZrO_2 + 4 \text{ mol.}\% Y_2O_3$), полученный соосаждением, компактировался в образцы с использованием холодного изостатического прессования (ХИП) при давлении 0.6 GPa, а затем спекался на воздухе при $T = 1773 \text{ K}$ в течение 2 h. Спеченные образцы были разделены на две группы, одна из которых подвергалась горячему изостатическому прессованию (ГИП) в атмосфере аргона при $P = 0.2 \text{ GPa}$ и $T = 1723 \text{ K}$ в течение 4 h [3]. После этого образцы, прошедшие ГИП, были разделены на две части, одна из которых обжигалась на воздухе при $T = 1773 \text{ K}$ в течение 2 h. Далее образцы после спекания на воздухе именуется — серией 1, после ГИП — серией 2, после обжига на воздухе — серией 3.

Фазовый состав исследовался с помощью рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре на установке ДРОН-3М в CoK_α -излучении (длина волны $\lambda = 0.17902 \text{ nm}$) с компьютерной записью и построением рентгенограмм. Количественный расчет фазового

состава проводился согласно методике, описанной в работах [4,5]. Использовались рентгенограммы рефлексов (111) в интервале углов $33 \leq 2\theta \leq 39^\circ$ и рефлексов (400) в интервале углов $85 \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Интенсивность одной точки измерялась при сканировании в течение 10 s с шагом $\Delta 2\theta = 0.01^\circ$. Данные для больших углов усреднялись по пяти точкам.

Измерения прочности σ_F и трещиностойкости K_{Ic} проводились при трехточечном изгибе образца с надрезом и без него [6]. Все образцы имели размер $3 \times 4 \times 30 \text{ mm}$. Глубина надреза была равна 1.0 mm, ширина 0.4 mm. База изгиба равнялась 14.5 mm. Скорость движения подвижной траверзы испытательной машины составляла 0.5 mm/min. Перед исследованием все образцы полировались. Плотность керамики (ρ_{exp}) определялась гидростатическим взвешиванием на весах ВЛР-200. По данным фазового анализа рассчитывалась теоретическая плотность (ρ_{th}). Пористость вычислялась по формуле $P = (1 - \rho_{\text{exp}}/\rho_{\text{th}}) \cdot 100$. Прочность и трещиностойкость рассчитывались по стандартным формулам [7]. Средний размер зерна, как показано в [3], был равен 0.5 μm .

2. Результаты и обсуждение

На рисунке, а показаны рентгенограммы образцов трех серий в интервале углов $33 \leq 2\theta \leq 39^\circ$ для максимумов (111) F - и T -фаз и $(11\bar{1})$ M -фазы. Видно, что дифрактограмма образцов серии 1 (кривая 1) существенно отличается от дифрактограмм образцов серий 2 и 3 (кривые 2 и 3 соответственно). После ГИП пик интенсивности $T(111)$ уменьшается и расширяется в сторону меньших значений углов 2θ , т.е. больших межплоскостных расстояний $d_{(111)}$. Обжиг на воздухе (кривая 3) уменьшает ширину и существенно увеличивает высоту пика, смещая его к меньшим значениям $d_{(111)}$. Такое изменение пика $T(111)$ свидетельствует о том, что происходит изменение параметров решетки F - и T -фаз и степени тетрагональности (c/a) T -фазы. Среднее значение c/a увеличивается в образцах, прошедших

Таблица 1. Фазовый состав и физико-механические свойства керамики $ZrO_2 + 4 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ после различных термомеханических обработок

Обработка	Фазовый состав, %			Плотность, g/cm^3		Пористость $P, \%$	σ_F, MPa	$K_{1c}, \text{MPa} \cdot m^{1/2}$	Цвет
	M	T	F	ρ_{th}^*	ρ_{exp}				
Спекание после ХИП (серия 1)	4	71	25	6.08	5.98	1.64	1023	11.0	Белый
ГИП (серия 2)	8	75	17	**	6.13	—	1400	18.0	Черный
Обжиг на воздухе (серия 3)	5	80	15	6.09	5.90	3.12	720	5.7	Белый

* $\rho_M = 5.83 \text{ g/cm}^3, \rho_T = 6.10 \text{ g/cm}^3, \rho_F = 6.09 \text{ g/cm}^3$ [8].

** Точные значения теоретической плотности в черной (кислородно-дефицитной) керамике авторам неизвестны.

ГИП, и уменьшается после их обжига на воздухе. Содержание моноклинной фазы в образцах серий 1 и 3 было практически одинаковым, а в образцах серии 2 несколько выше (табл. 1).

На рисунке, *b* показаны дифрактограммы образцов трех серий в интервале углов $85 \leq 2\theta \leq 90^\circ$ в области рефлексов от плоскостей (400) и (004) для T - и F -фаз. Дифрактограмма образца серии 1 (кривая 1) показывает, что характерной особенностью его фазового состава является большое ($\sim 25\%$) содержание в нем F -фазы (табл. 1). После ГИП содержание F -фазы падает до 17%, но растет количество T -фазы (табл. 1) и происходит расщепление T -фазы на две тетрагональные модификации T_t и T_{et} с изменением параметров решетки c и a (табл. 2). После обжига (серия 3) исчезает T_{et} -фаза,

но расщепление T -фазы сохраняется. Кроме T_t - и F -фаз появляется T' -фаза со степенью тетрагональности $c/a = 1.005$. Аналогично полиморфному методу расчета содержания M -, T - и F -фаз [4] производился расчет относительного содержания модификаций T -фазы [5]. При появлении в области рефлексов $T(400)$ и рефлексов $T(004)$ модификаций T -фазы их интенсивности суммировались. Содержание различных модификаций T -фазы, параметры решетки и степень тетрагональности (c/a) приведены в табл. 2.

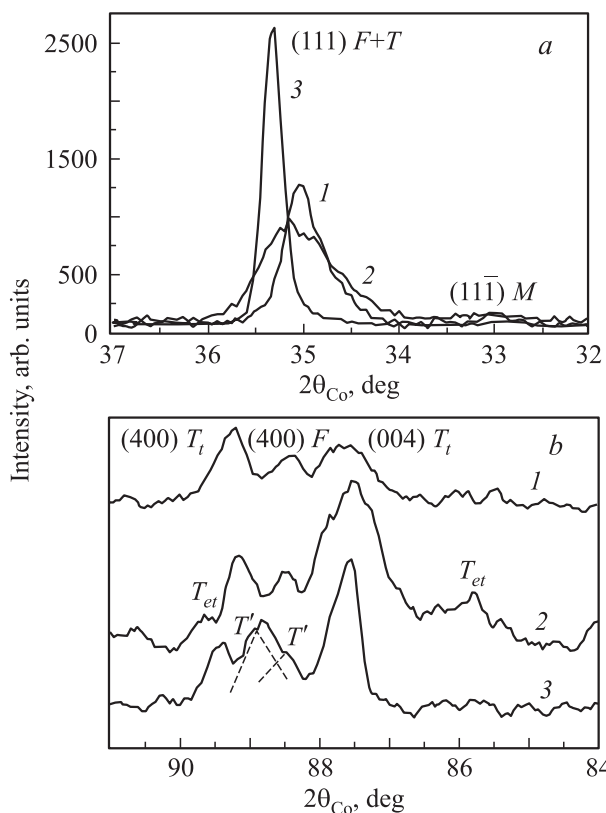
Таблица 2. Относительное содержание модификаций T -фазы в $ZrO_2 + 4 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ после различных обработок

Модификация T -фазы, %	Обработка			c/a	c, nm	a, nm
	Спекание (серия 1)	ГИП (серия 2)	Обжиг (серия 3)			
T'	—	—	32	1.005	0.5131	0.5105
T_t	71	61	57	1.017	0.5180	0.5095
T_{et}	—	14	—	1.035	0.5260	0.5080

Примечание. T' — нетрансформируемая, T_t — трансформируемая, T_{et} — легкотрансформируемая T -фаза.

Исследования физико-механических свойств показывают, что наибольшие значения σ_F и K_{1c} демонстрирует керамика, прошедшая ГИП. После обжига на воздухе механические свойства резко ухудшаются (табл. 1). Из этой таблицы видно, что изменение прочности хорошо коррелирует с изменением пористости. Для более полной оценки влияния плотности на прочность необходимо было бы учесть возможное изменение размера зерна. Однако есть основания предполагать, что существенного увеличения размера зерна не происходит, так как это увеличение должно приводить к снижению стабильности T -фазы, которое при заданном содержании стабилизатора должно вызывать увеличение K_{1c} [6], а этого, как видно из табл. 1, не происходит.

Трещиностойкость определялась фазовым составом керамики, а точнее, способностью к трансформации T -фазы под действием приложенных внешних напряжений. Как известно, трещиностойкость (и в меньшей мере прочность) ЧСДЦ-керамики обусловлена механически активируемым мартенситным $T \rightarrow M$ -фазовым превращением [6,9]. Однако этот переход не всегда



Рентгенограммы керамики $ZrO_2 + 4 \text{ mol.}\% Y_2O_3$. 1 — после ХИП и спекания на воздухе, 2 — после ГИП в атмосфере аргона, 3 — после ГИП и обжига на воздухе.

одинаково возможен. Так, например, если при мартенситном $F \rightarrow T$ -превращении образуется T' -фаза, то она даже при интенсивном размоле образца, т.е. массовом разрушении, не превращается в M -фазу [10]. В работе [11] показано, что существует целый спектр модификаций тетрагональной фазы, определяемый степенью ее тетрагональности (c/a). Естественно, что наиболее легко трансформироваться под действием упругого поля трещины будет та T -фаза, у которой c/a больше.

Расщепление на дифрактограмме рефлексов тетрагональной фазы $T(004)$ и $T(400)$ (см. рисунок, *b*), а также интенсивность и ширина рефлексов $T(111)$ (см. рисунок, *a*) показывают (табл. 2), что для серии 1 тетрагональная T_i -фаза имеет $c/a = 1.017$, тогда как после ГИП одновременно с уменьшением содержания F -фазы происходит образование T_{et} -фазы с $c/a = 1.035$, а содержание T_i -фазы уменьшается на 10% (табл. 1 и 2). После обжига на воздухе T_{et} -модификация исчезает, но при этом образуется T' -фаза с $c/a = 1.005$, а содержание T_i -фазы снижается до 23% и уменьшается количество F -фазы.

Одним из важных результатов данного исследования является обнаружение в образцах, прошедших ГИП, T_{et} -фазы. Здесь следует подробнее рассмотреть, что происходит в керамике во время ГИП. Во-первых, в процессе ГИП в атмосфере аргона частично восстанавливается диоксид циркония и образуется большое количество кислородных вакансий, которое проявляется в том, что керамика становится черной. Как известно, кислородные вакансии могут участвовать в стабилизации T - и F -фаз [12] и, вероятно, снижать в определенных условиях стабилизирующее действие ионов иттрия. Во-вторых: в процессе ГИП идет уплотнение материала. Это уплотнение реализуется за счет разжижения межкристаллитного материала и аккомодации формы зерна под форму соседних зерен путем их пластической деформации. Известно, что пластическая деформация дислокационной природы в ЧСДЦ начинается при температуре порядка 973 К [13]. Следовательно, во время ГИП идут два взаимно дополняющих друг друга процесса. Это потеря кислорода и пластическая деформация зерен керамики. Дислокации, встречая на своем пути ионы иттрия, также могут снижать его стабилизирующее действие.

Таким образом, возникновение в результате ГИП T_{et} -фазы может быть обусловлено аддитивным влиянием кислородных вакансий и дислокаций. Легкая трансформируемость этой фазы может быть аналогичной легкой трансформируемости диоксида циркония с низким содержанием стабилизатора [1]. Следовательно, наличие T_{et} -фазы и высокая плотность образцов серии 2 обуславливают большие значения K_{1c} и σ_F для керамики этой серии.

Следующим, не менее важным результатом является изменение фазового состава исследуемой керамики после ее обжига на воздухе. Исчезает T_{et} -фаза, снижается содержание T_i - и F -фаз, но появляется большое количество T' -фазы. Эти изменения в составе тетрагональной

фазы и уменьшение плотности керамики проявляются в снижении значений K_{1c} и σ_F для образцов серии 3.

Для объяснения эффекта обжига на воздухе необходимо напомнить, что после ГИП зерна исследуемой керамики, во-первых, уже содержали дислокации и вакансии, а во-вторых, за счет, возможно, не полной аккомодации формы зерна находились в напряженном состоянии. Во время обжига под действием внутренних напряжений, а также благодаря наличию дислокационных „трубок“ могло происходить предполагаемое более равномерное распределение ионов иттрия по объему зерен, что привело к появлению T' -фазы, а ликвидация кислородных вакансий вызвала исчезновение T_{et} -фазы.

Авторы считают своей приятной обязанностью выразить благодарность О.Н. Потапской за участие в обработке экспериментальных результатов.

Список литературы

- [1] M. Yoshimura. J. Am. Cer. Soc. Bull. **67**, 12, 1950 (1988).
- [2] K. Tsukuma, M. Shimada. J. Am. Cer. Soc. Bull. **64**, 2, 310 (1985).
- [3] Г.А. Маринин, Г.Я. Акимов, В.Н. Варюхин, О.Н. Потапская. ФТТ **44**, 7, 1266 (2002).
- [4] R.C. Garvie, P.S. Nikolson. J. Am. Cer. Soc. **55**, 6, 303 (1972).
- [5] М.И. Кабанова, В.А. Дубок. Порошковая металлургия **5**, 85 (1992).
- [6] Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, Н.Г. Лабинская. ФТТ **37**, 7, 2146 (1995).
- [7] Ю.В. Зайцев. Механика разрушения для строителей. М. (1991). С. 288.
- [8] В.Н. Стрекаловский, Ю.М. Полежаев, С.Ф. Пальгуйев. Оксиды с примесной разупорядоченностью. Наука, М. (1987), С. 157.
- [9] M. Rühle, A.G. Evans. Prog. Mater. Sci. **33**, 85 (1989).
- [10] T. Noma, M. Yoshimura, M. Kato, M. Shibata, H. Sato, Sh. Somija. YOGYO-KYOKAI-SHI **8**, 887 (1986).
- [11] В.Ю. Никольский, С.К. Филатов, Т.А. Журавина, В.А. Франк-Каменецкий. Изв. АН СССР. Неорг. материалы **8**, 8, 1506 (1972).
- [12] Б.Я. Сухаревский, А.Н. Гавриш, Б.Г. Алапин. В сб.: Теоретические и технические исследования в области огнеупоров / Под ред. К.Г. Романенко. Металлургиздат, М. (1968). В. 9 (LVI). 300 с.
- [13] M. Bauteld, U. Messerschmidt, M. Bartsch, D. Baither. Rev. Eng. Mater. **97–98**, 431 (1994).