

07
Структура и механические свойства кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония после термообработки

© М.А. Борик¹, В.Т. Бублик², А.В. Кулебякин¹, Е.Е. Ломонова¹, Ф.О. Милович²,
В.А. Мызина¹, В.В. Осико¹, С.В. Серяков², Н.Ю. Табачкова²

¹ Институт общей физики РАН,
Москва, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия

E-mail: ntabachkova@gmail.com, philippmilovich@gmail.com

(Поступила в Редакцию 28 января 2013 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии изучены фазовый состав и морфология двойниковой структуры кристаллов диоксида циркония, стабилизированных Y_2O_3 (от 2.8 до 4 mol.%), после термообработки при температуре 1600°C. Показано, что с увеличением концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 изменяется характер двойниковой структуры и увеличивается количество нетрансформируемой фазы t' . Методом микроиндентирования изучена зависимость твердости и трещиностойкости кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония от концентрации Y_2O_3 , и ориентации индентора. Наиболее устойчивым к образованию трещин оказался образец с наименьшей концентрацией стабилизирующей примеси Y_2O_3 , что можно объяснить содержанием в нем большого количества тетрагональной фазы t , обеспечивающей трансформационный механизм упрочнения материала, и более многоуровневым характером двойникования.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ при финансовой поддержке Министерства науки и образования, а также при поддержке конкурса научных проектов, выполняемых ведущими молодежными коллективами (грант РФФИ № 12-02-31751).

1. Введение

Кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ) обладают уникальными механическими характеристиками, такими как высокая прочность, вязкость разрушения, малые коэффициенты трения, износостойкость, химическая и биологическая инертность [1]. Такие уникальные свойства кристаллов ЧСЦ связаны с особенностями их фазового состава и структуры, а именно со степенью тетрагональности фаз и присутствием доменно-двойниковой структуры [2,3]. Сложная двойниковая структура в кристаллах ЧСЦ формируется в процессе высокотемпературного синтеза при охлаждении материала, когда кубическая фаза трансформируется в тетрагональную. Изменение технологических условий роста и отжига кристаллов ЧСЦ влияет на фазовый состав и структуру и таким образом на механические характеристики материала.

Кристаллы ЧСЦ, получаемые методом кристаллизации из расплава, судя по диаграмме состояния и результатам анализа фазового состава, не являются равновесными при комнатной температуре [4]. Термообработку кристаллов на основе диоксида циркония можно разделить на два типа:

- 1) отжиг кристаллов при температурах выше температур фазового перехода кубическая ↔ тетрагональная фаза;
- 2) отжиг кристаллов ЧСЦ при температурах, соответствующих двухфазной области на диаграмме состояния.

В первом случае это отжиг кристаллов при температурах выше 2000°C, при которых кристаллы ЧСЦ должны иметь кубическую структуру. В зависимости от величины скорости охлаждения от этих температур формируются фазовый состав и микроструктура [5]. Кроме того, высокие температуры способствуют снятию остаточных термических напряжений в монокристаллах, возникающих при быстром охлаждении после роста в холодном контейнере. Проведение высокотемпературных (> 2000°C) отжигов для этих кристаллов по аппаратным причинам возможно только в инертной среде или вакууме.

Во втором случае термообработку проводят в области температур 1400–1600°C для исследования структурной устойчивости твердых растворов, которая зависит от природы и концентрации стабилизирующего оксида, способа получения материала. Результат будет зависеть от температуры и продолжительности дестабилизирующего отжига. В работе [6] показано, что при температуре отжига 1400°C сохраняются достаточно высокие механические характеристики кристаллов ЧСЦ, при этом отмечается их меньшая деградация по сравнению с керамикой. Исследования влияния термического отжига на структурную устойчивость твердых растворов при этих температурах чрезвычайно важны для практических применений материала, так как этот отжиг соответствует температурам эксплуатации материала.

Поэтому целью настоящей работы является исследование эволюции фазового состава и двойниковой струк-

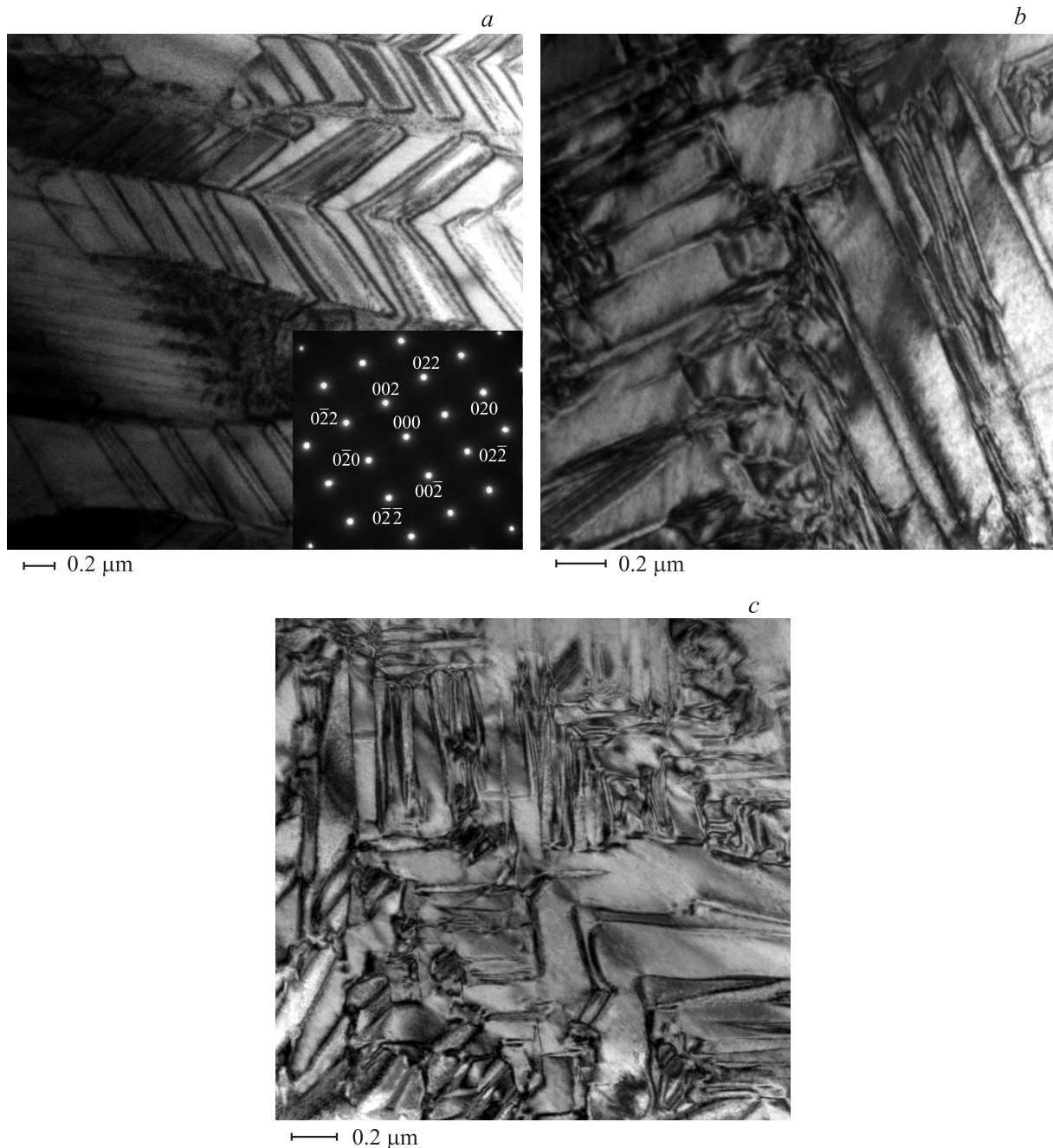


Рис. 1. ПЭМ-изображения двойниковой структуры, характерной для образцов с концентрацией стабилизирующей примеси Y_2O_3 2.8 (a), 3.0 (b) и 3.2 mol.% (c).

туры в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 после термообработки при температуре $1600^\circ C$ на воздухе, а также выявление закономерностей влияния стабилизирующей примеси на механические свойства кристаллов ЧСЦ.

2. Методика эксперимента

Кристаллы ЧСЦ были получены методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере

с использованием высокочастотного нагрева (гарнисажный метод). Выращивание кристаллов ЧСЦ $ZrO_2-Y_2O_3$ (2.8, 3.0, 3.2, 3.7, 4.0 mol.%) осуществлялось на установке „Кристалл-403“ в холодном контейнере диаметром 400 mm при скорости роста 10 mm/h. Для приготовления шихты использовались порошки оксидов циркония и иттрия с содержанием основного вещества не менее 99.99%. Размеры выращенных кристаллов были следующими: поперечное сечение от 10 до 50 mm, высота от 70 до 100 mm. Из кристаллов были вырезаны

пластины толщиной $\sim 300\ \mu\text{m}$, плоскость которых была ориентирована перпендикулярно оси $\langle 100 \rangle$ кристалла. Затем пластинки ZrO_2 , стабилизированные Y_2O_3 (концентрация от 2.8 и 4.0 mol.%), отжигались на воздухе при температуре 1600°C . Условия термообработки: 6 h нагрева, 14 h выдержки, 6 h охлаждения.

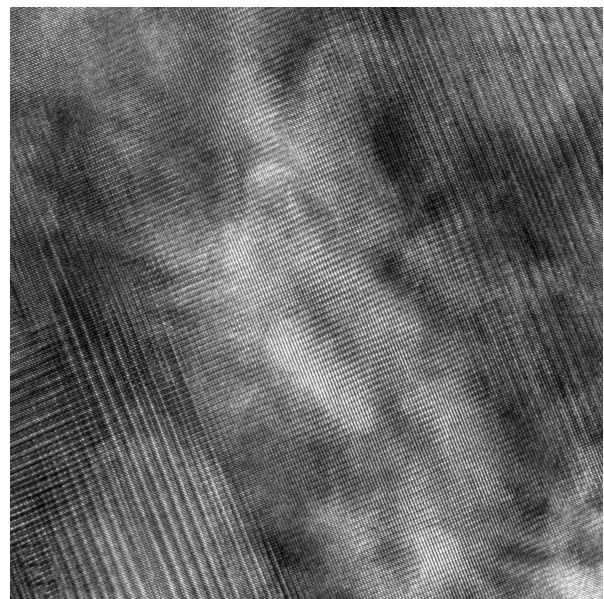
Фазовый анализ проводился рентгенодифрактометрическим методом на дифрактометре Bruker D8 при использовании $\text{CuK}\alpha$ - и $\text{CuK}\beta$ -излучения. Структура исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 kV. Для электронно-микроскопических исследований образцы шлифовались до толщины $200\ \mu\text{m}$. Для того чтобы вырезать диск диаметром 3 mm применялась ультразвуковая резка, затем в центральной части диска формировалась лунка. Для дальнейшего утонения образца использовалось ионное травление с помощью установки PIPS (Precision Ion Polishing System, Gatan).

Измерения микротвердости проводились на микро-твердомере Викерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments с максимальной нагрузкой 2 kg, а трещиностойкость измерялась на приборе Wolpert Hardness Tester 930 с минимальной нагрузкой 5 kg на пластинках, вырезанных из кристаллов по плоскости (100) . Привлечение второго микро-твердомера обусловлено тем, что трещины в образцах ЧСЦ с концентрацией Y_2O_3 2.8 mol.% возникали только при нагрузке 10 kg. Для выявления в кристаллах ЧСЦ анизотропии микротвердости и трещиностойкости измерения проводились при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям в плоскости измерения.

3. Результаты и их обсуждение

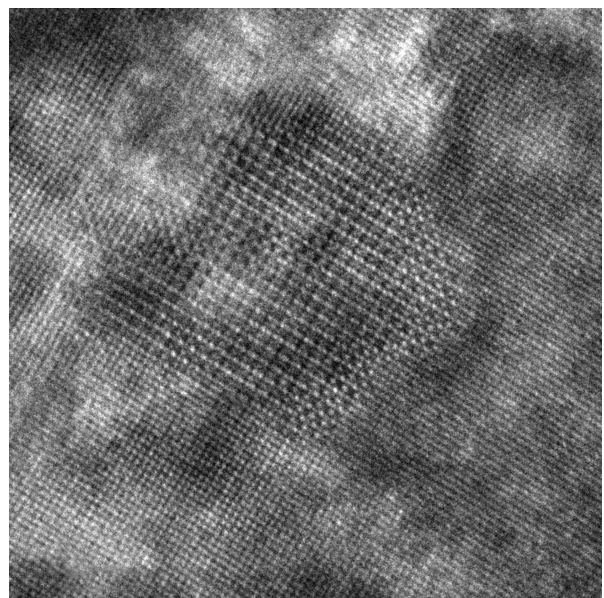
3.1. Исследование структуры кристаллов ЧСЦ методом просвечивающей электронной микроскопии. Все образцы обладали развитой доменно-двойниковой структурой. На рис. 1 представлены светлопольные ПЭМ-изображения, типичные для образцов с 2.8, 3.0 и 3.2 mol.% Y_2O_3 . Видно, что дисперсность и морфология структуры существенно не изменяются при росте концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 до 3.2 mol.%. Исследование структуры диоксида циркония методом ПЭМ показало, что, судя по виду электронограмм, все образцы являются монокристаллическими. На рис. 1, а (внизу справа) приведена дифракционная картина, характерная для образцов, вырезанных перпендикулярно оси кристалла $\langle 100 \rangle$.

При детальном исследовании образцов с 2.8–3.2 mol.% Y_2O_3 в высоком разрешении внутри крупных двойников были обнаружены нанодвойники шириной порядка 10 nm (рис. 2), а также области моноклинной фазы. Для включения возникновения моноклинной фазы в процессе приготовления образцов для ПЭМ из-за механического



5 nm

Рис. 2. ПЭМ-изображение высокого разрешения двойника шириной 10 nm.



5 nm

Рис. 3. ПЭМ-изображение высокого разрешения включения моноклинной фазы в постростовых кристаллах.

воздействия [7] последнюю стадию утонения ионами аргона проводили начиная с толщины кристаллов порядка $150\ \mu\text{m}$. В отличие от постростовых кристаллов, где наблюдались небольшие включения моноклинной фазы размером $\sim 10\ \text{nm}$ с нечеткими границами (рис. 3) [5], после отжига при температуре 1600°C в образцах с содержанием стабилизирующего оксида иттрия до 3.2 mol.% формируются области моноклинной фазы,

встроенные в нанокристаллическую структуру в виде доменов шириной ~ 20 nm, которые когерентно сопряжены с доменами тетрагональной фазы (рис. 4). Количество моноклинной фазы увеличивается после отжига, но остается достаточно малым, поскольку ее присутствие можно обнаружить лишь на ПЭМ-изображениях в высоком разрешении. Можно предположить, что увеличение областей моноклинной фазы происходит при отжиге за счет перехода тетрагональной фазы t в моноклинную фазу. Появление в выращенных кристаллах когерентных включений моноклинной фазы, возможно, связано с небольшой концентрацией стабилизирующей примеси и ее локальными колебаниями в процессе кристаллизации. Данные включения могут служить зародышами для формирования областей моноклинной фазы в процессе последующей термообработки кристаллов при температуре, соответствующей двухфазной области на диаграмме состояния.

Морфология и взаимное расположение двойниковых доменов в образцах с 3.7–4.0 mol.% Y_2O_3 , отличались от наблюдаемых в кристаллах с меньшими концентрациями Y_2O_3 2.8–3.2 mol.%. Двойниковая структура становится более однородной и дисперсной (рис. 5). Следы атомных плоскостей внутри доменов не нарушались, и минимальные размеры двойниковых доменов можно было выявить на изображениях, полученных в дифракционном контрасте. Это позволяет предположить, что двойникование идет одновременно и локализуется в малых объемах. А в образцах с концентрацией стабилизирующей примеси Y_2O_3 от 2.8 до 3.2 mol.% двойникование сначала идет в более крупных доменах, которые в свою очередь тоже двойнируются.

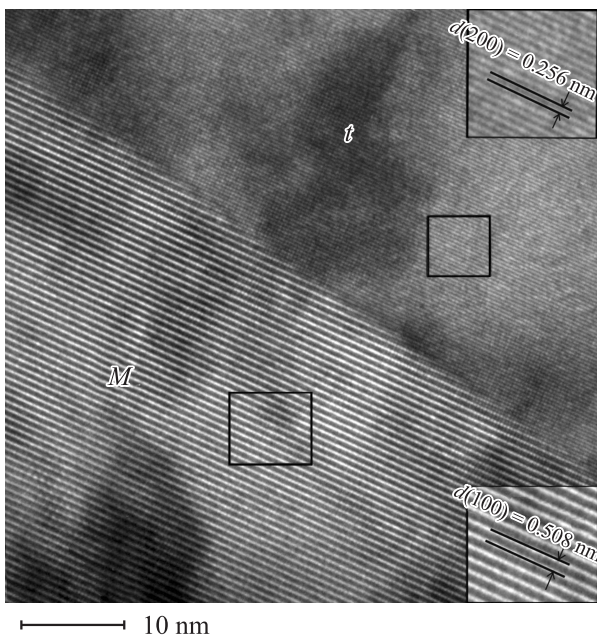


Рис. 4. ПЭМ-изображение высокого разрешения когерентной границы между тетрагональной (t) и моноклинной (M) фазой в образце после отжига при температуре 1600°C .

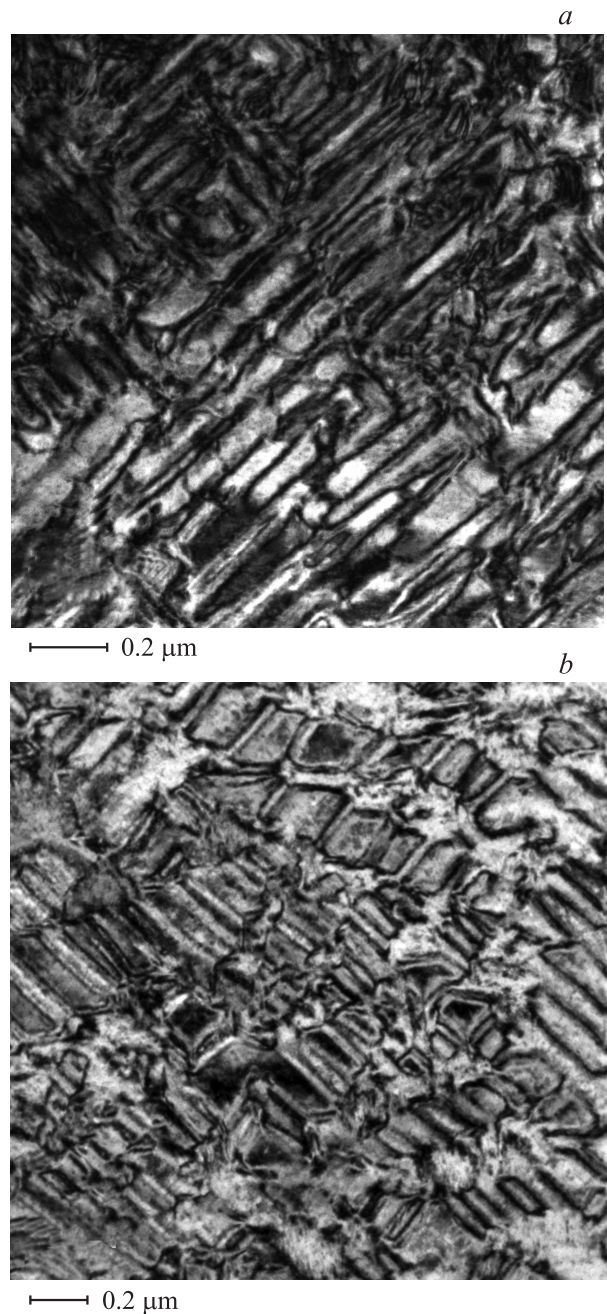


Рис. 5. ПЭМ-изображения двойниковой структуры, характерной для образцов с концентрацией стабилизирующей примеси Y_2O_3 3.7 (а) и 4.0 mol.% (b).

3.2. Исследование структуры кристаллов ЧСЦ методом рентгеновской дифрактометрии. На дифрактограммах, полученных от образцов, вырезанных из кристаллов ЧСЦ по плоскости (100), видны отражения второго, четвертого и шестого порядков от плоскостей (001) и (100). На рис. 6, а и b представлены фрагменты дифрактограмм при больших углах 2θ в области отражений (006) и (600) для кристаллов с концентрацией стабилизирующей примеси 2.8 и 4.0 mol.% соответственно. Присутствие одновременно

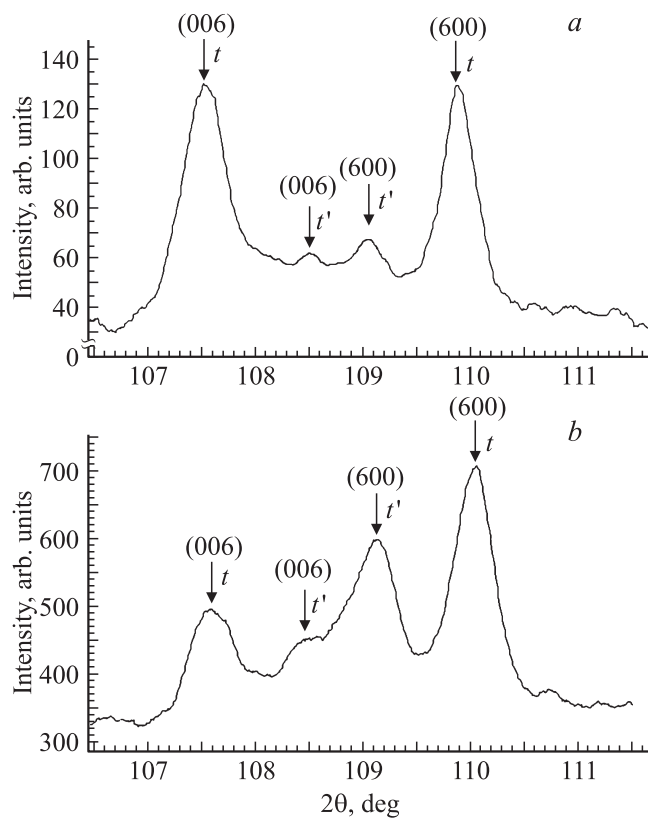


Рис. 6. Участок дифрактограммы в области отражений (006) и (600) для кристаллов ЧСЦ с концентрацией стабилизирующей примеси Y_2O_3 2.8 (a) и 4.0 mol.% (b).

отражений (006) и (600) при симметричной схеме съемки свидетельствует о наличии в кристаллах ЧСЦ двойников. Анализ профиля дифракционных линий мешало наложение расщепления отражений из-за тетрагональности и расщепления K_α -дублета, поэтому эксперимент был проведен с использованием K_β -излучения. Данный эксперимент подтвердил расщепление линий и наличие двух тетрагональных фаз с разной степенью тетрагональности (рис. 6). В работе [8] показано, что существует целый спектр модификаций тетрагональной фазы, определяемый степенью ее тетрагональности. Значение c/a может меняться в широких пределах от 1.004 (так называемая t' -фаза, которая не трансформируется в моноклинную фазу под действием внешних напряжений) до 1.035, что соответствует легко трансформируемой фазе. В настоящей работе во всех исследуемых образцах независимо от концентрации стабилизирующей примеси присутствовали две тетрагональные фазы (t и t'). Обе фазы принадлежали к пространственной группе симметрии $P4_2/mnc$. Тетрагональная фаза t с соотношением $c/a = 0.014-1.015$ является трансформируемой, т.е. при воздействии механических напряжений может подвергаться мартенситному переходу в моноклинную форму. Вторая тетрагональная фаза (t') с $c/a = 1.004-1.005$ нетрансформируемая и

даже при интенсивном размоле образца не превращается в моноклинную фазу [9,10]. Увеличение концентрации стабилизирующей примеси приводит к монотонному увеличению количества слаботетрагональной нетрансформируемой фазы и уменьшению количества трансформируемой фазы (с большим параметром c/a). Из рис. 6 по изменению интенсивности дифракционных линий для кристаллов с концентрацией стабилизирующей примеси 2.8 и 4.0 mol.% хорошо видно увеличение количества нетрансформируемой слаботетрагональной фазы. Изменение количественного соотношения тетрагональных фаз может влиять на трансформационный механизм упрочнения в кристаллах ЧСЦ, что сказывается на механических характеристиках материала, в частности на его трещиностойкости.

Анализ уширения дифракционных максимумов показал, что после отжига при температуре $1600^\circ C$ ширина дифракционных линий уменьшается по сравнению с постростовыми кристаллами [11]. Вклад в ширину дифракционных максимумов могут вносить микронапряжения и дисперсность областей когерентного рассеяния в доменно-двойниковой структуре. Сравнение размеров двойниковых доменов наблюдаемых на ПЭМ-изображениях после отжига при $1600^\circ C$, показало, что значительного изменения дисперсности не произошло. На основе полученных данных можно предположить, что на ширину дифракционных максимумов повлияло не изменение размеров доменов, а снятие микронапряжений в кристаллах ЧСЦ после отжига. Микронапряжения, имеющиеся в постростовых кристаллах, могут частично сниматься за счет формирования более упорядоченной доменной структуры и частичного перехода тетрагональной фазы t в моноклинную.

3.3. Измерение механических свойств. Измерения микротвердости проводились при нагрузке 500 g. При выборе нагрузки для измерений микротвердости учитывались два соображения: чтобы значение микротвердости не зависело от нагрузки, т.е. на величину микротвердости не влияли поверхностные дефекты, и чтобы не было трещин вокруг отпечатков на всех образцах с разной концентрацией стабилизирующей примеси. Для образцов всех составов микротвердость измеряли, поворачивая диагональ индентора относительно направления $\langle 100 \rangle$ через каждые 15° . В пределах ошибки не было обнаружено изменения микротвердости в зависимости от ориентации диагонали индентора. В табл. 1 представлены средние значения микротвердости при различной концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 для двух конкретных направлений: $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.

Из данных таблицы видно, что микротвердость не зависит от состава в данном интервале концентраций Y_2O_3 . При сравнении микротвердости кристаллов ЧСЦ до и после отжига существенного изменения также обнаружено не было.

Для оценки трещиностойкости использовалась методика [12], основанная на измерении длины трещины в

Таблица 1. Зависимость микротвердости по Виккерсу H_V (в kgf/mm^2) кристаллов ЧСЦ от концентрации Y_2O_3

| Ориентация граней индентора | Концентрация стабилизирующей примеси Y_2O_3 , mol.% | | | | |
|-----------------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | 2.8 | 3.0 | 3.2 | 3.7 | 4.0 |
| $\langle 100 \rangle$ | 1410 ± 40 | 1420 ± 30 | 1400 ± 20 | 1420 ± 25 | 1450 ± 40 |
| $\langle 110 \rangle$ | 1420 ± 40 | 1440 ± 30 | 1410 ± 40 | 1450 ± 50 | 1440 ± 50 |

Таблица 2. Зависимость микротрещиностойкости K_{1c} от концентрации Y_2O_3

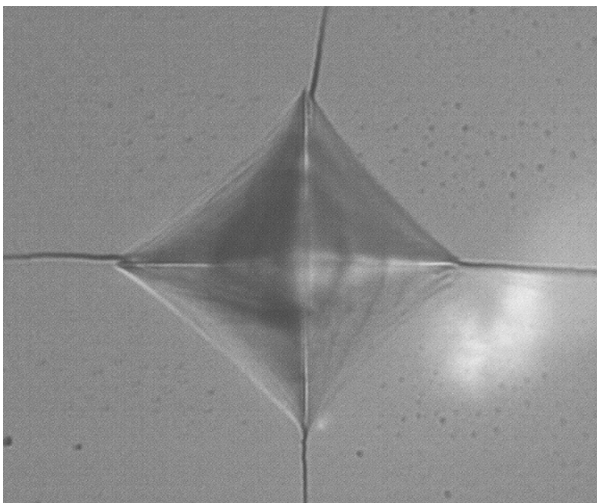
| Концентрация стабилизирующей примеси Y_2O_3 , mol.% | K_{1c} , $\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$ | |
|---|--|-----------------------------|
| | Для кристаллов после отжига 1600°C | Для постростовых кристаллов |
| 2.8 | 11 ± 0.5 | 12 ± 0.5 |
| 3.0 | 9 ± 0.5 | 10 ± 0.5 |
| 3.2 | 8 ± 0.5 | 9 ± 0.5 |
| 3.7 | 7 ± 0.5 | 7 ± 0.5 |
| 4.0 | 6 ± 0.5 | 6 ± 0.5 |

зависимости от диагонали индентора. Величина трещиностойкости определялась по формуле [12]

$$K_{1c} = 0.035(L/a)^{-1/2}(CE/H)^{2/5}Na^{1/2}C^{-1},$$

где K_{1c} — коэффициент интенсивности напряжений [$\text{MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$], L — длина радиальной трещины [м], a — полуширина отпечатка [м], C — коэффициент Пуассона, E — модуль Юнга [Па], H — микротвердость [Па].

Для получения зависимости трещиностойкости от процентного содержания Y_2O_3 была выбрана нагрузка, при которой трещины образовывались на кристаллах всех составов. Была выбрана нагрузка 10 kg, так как только при этой нагрузке на кристаллах ЧСЦ с 2.8 mol.%

**Рис. 7.** Отпечаток индентора с трещинами при определении трещиностойкости по методу Виккерса.

Y_2O_3 появлялись трещины. Трещиностойкость измерялась по 25 отпечаткам в каждом направлении. Во всех случаях измерялась длина трещины, распространяющейся от диагонали отпечатка (рис. 7). Зависимости величины трещиностойкости от ориентации индентора обнаружено не было. Поэтому в табл. 2 приведено значение трещиностойкости для разных концентраций стабилизирующей примеси для одной ориентации диагонали индентора — $\langle 100 \rangle$. Из полученных значений видно, что с увеличением концентрации Y_2O_3 , трещиностойкость уменьшается. Наиболее устойчивым к образованию трещин оказался образец с наименьшей концентрацией стабилизирующей примеси Y_2O_3 (2.8 mol.%), что, видимо, объясняется содержанием в нем большого количества тетрагональной фазы t , обеспечивающей трансформационный механизм упрочнения материала, и более многоуровневым характером двойникования. По сравнению с постростовыми кристаллами ЧСЦ отжиг при температуре 1600°C привел к небольшому уменьшению значений трещиностойкости для кристаллов с концентрацией стабилизирующей примеси Y_2O_3 2.8–3.2 mol.%, что может быть связано с переходом части трансформируемой тетрагональной фазы в моноклинную в процессе отжига.

4. Заключение

Проведены исследования структуры, фазового состава и измерения микротвердости и трещиностойкости кристаллов ЧСЦ после отжига при температуре 1600°C .

Исследования методом ПЭМ показали, что кристаллы всех составов имеют сложную двойниковую структуру. При охлаждении кристалла превращение фаз с разными удельными объемами (кубической в тетрагональную) приводит к образованию упругих напряжений, релаксация которых происходит путем двойникования. Более тщательное исследование методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что крупные домены состоят из более мелких двойниковых доменов. Можно предположить, что процесс двойникования идет до тех пор, пока в образце остаются упругие напряжения, достаточные для двойникования. При этом дислокации в исследуемых образцах не обнаружены. При охлаждении кристалла переход из однофазной кубической в двухфазную область в соответствии с диаграммой состояния происходит при более низких температурах при увеличении концентрации ок-

сида иттрия, что сказывается на характере двойниковой структуры.

Для образцов всех составов однозначно установлено присутствие двух тетрагональных фаз с разной степенью тетрагональности (t и t'), причем количество трансформируемой (t) фазы уменьшается с увеличением концентрации стабилизирующей примеси. Уменьшение количества t -фазы влияет на трансформационное упрочнение, когда продвигающаяся микротрещина индуцирует мартенситный t - M -переход, который поглощает энергию напряжений, а также блокирует продвигающуюся микротрещину, в конечном итоге останавливая ее.

Измерение механических свойств показало, что микротвердость не меняется для кристаллов разного состава. Однако обнаружено заметное уменьшение величины трещиностойкости с ростом концентрации легирующей примеси. Мы полагаем, что это обусловлено уменьшением количества трансформируемой тетрагональной фазы.

Список литературы

- [1] G.A. Gogotsi, E.E. Lomonova, Y. Furmanova, I.M. Savitskaya. *Ceramurg. Int.* **20**, 343 (1994).
- [2] T. Sakuma. *J. Jpn. Inst. Met.* **29**, 879 (1988).
- [3] V.V. Alisin, M.A. Borik, E.E. Lomonova, A.F. Melshanov, G.V. Moskvitin, V.V. Osiko, V.A. Panov, V.G. Pavlov, M.A. Vishnyakova. *Mater. Sci. Eng. C* **25**, 577 (2005).
- [4] D. Baither, B. Baufeld, U. Messerschmidt, F.H. Foitzik, M. Ruhle. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 1691 (1997).
- [5] M.A. Borik, V.T. Bublik, M.A. Vishnyakova, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, F.O. Milovich, V.V. Osiko, N.Yu. Tabachkova. *J. Inorgan. Mater.* **48**, 158 (2012).
- [6] R.P. Ingel, D. Lewis, B.A. Bender, P.W. Rice. *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 150 (1982).
- [7] М.А. Борик, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Ф.О. Милович, Н.Ю. Табачкова. *Завод. лаб. Диагностика материалов* **78**, 26 (2012).
- [8] Г.Я. Акимов, Г.А. Маринин, В.М. Тимченко. *ФТТ* **47**, 1978 (2005).
- [9] I.R. Gibson, J.T.S. Irvine. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 615 (2001).
- [10] J. Chevalier, L. Gremillard, D.R. Clarke, A.V. Virkar. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 1901 (2009).
- [11] M.A. Borik, V.T. Bublik, M.A. Vishnyakova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, N.Yu. Tabachkova. *J. Surf. Investigation* **5**, 166 (2011).
- [12] В.К. Григорович. *Твердость и микротвердость металлов.* Наука, М. (1976). 230 с.