

УДК 536.424.1: 541.12.034

©1994

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В МЕЛКОДИСПЕРСНОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ, ДЕФОРМИРОВАННОМ ВЫСОКИМ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Г.Я.Акимов, В.М.Тимченко, И.В.Горелик

Методом количественного рентгенофазового анализа изучено изменение фазового состава мелкодисперсного (300–500 Å) ZrO_2 , стабилизированного 3, 6 и 11 mass.% Y_2O_3 , после деформирования его с использованием высокого гидростатического давления. Показано, что деформирование порошковой системы с применением высокого гидростатического давления приводит к превращению тетрагональной фазы ZrO_2 в моноклинную. При увеличении содержания стабилизатора степень превращения значительно снижается. Обнаруженный эффект объясняется уменьшением концентрации стабилизатора в объеме частиц ZrO_2 , происходящим при разрушении частиц по плоскостям, содержащим кластеры ионов стабилизатора, или при выносе ионов иттрия движущимися дислокациями.

Кристаллический диоксид циркония образует три различные фазы: с моноклинной, тетрагональной и кубической сингониями кристаллической решетки. При атмосферном давлении они имеют следующие температурные диапазоны стабильности: моноклинная фаза устойчива до 1170°C [1], тетрагональная — от 1170 до 2277°C [2], кубическая — от 2277°C до температуры плавления — 2690°C [3].

Поскольку в ряду моноклинная–тетрагональная–кубическая фаза ZrO_2 наблюдается увеличение плотности (плотность моноклинной фазы равна 5.56, тетрагональной — 6.1, кубической — 6.27 g/cm³), сжатие высоким гидростатическим давлением ((10–20)·10⁹ Pa) при комнатной температуре приводит к термодинамической стабильности тетрагональной, а при более высоких давлениях — и кубической фазы. Еще одним способом, стабилизирующим высокотемпературные фазы при комнатной температуре, является введение в кристаллическую решетку примесных ионов, создающих локальные зоны сжатия. В качестве таких добавок, стабилизирующих высокотемпературные фазы ZrO_2 , используют оксиды кальция, магния, иттрия и редкоземельных элементов. Например, при содержании 2 mass.% Y_2O_3 тетрагональная фаза диоксида циркония становится стабильной при 960°C, если увеличить концентрацию Y_2O_3 до 7.5 mass.% тетрагональная фаза появляется уже при 550°C [1]. И наконец, фактором стабилизации является размер кристаллитов. При размерах частиц чистого ZrO_2 , меньших 300 Å, тетрагональная фаза становится стабильной при комнатной тем-

пературе [4]. Использование добавок оксидов-стабилизаторов позволяет увеличить размер кристаллитов при сохранении стабильности высокотемпературных фаз. При большем содержании стабилизаторов размер кристаллитов вообще перестает оказывать влияние на фазовый состав.

Таким образом, высокотемпературные фазы ZrO_2 (тетрагональная и кубическая) могут стать устойчивыми при комнатной температуре в случае сильного сжатия кристаллической решетки, которое возможно при высоком гидростатическом давлении (ВГД), при образовании твердых растворов с оксидами-стабилизаторами, катионы которых имеют больший размер по сравнению с ионами циркония и вызывают локальные сжимающие напряжения, и при малых размерах кристаллитов, когда становится значительной сила поверхностного натяжения.

В настоящей работе исследовалось влияние ВГД на фазовый состав мелкодисперсных порошков ZrO_2 , стабилизированных Y_2O_3 .

1. Методика эксперимента

В качестве исходных материалов были использованы мелкодисперсные порошки (размер частиц 300–500 Å) ZrO_2 , стабилизированные 3, 6 и 11 mass.% Y_2O_3 . Все исходные порошки были получены методом совместного осаждения гидроокисей из водного раствора солей, содержание основного компонента в которых составляло 99%. Смесь гидроокисей была нагрета до 1000°C с изотермической выдержкой в течение 1 h для дегидратации гидроокисей, кристаллизации аморфных оксидов и синтеза твердых растворов.

Исходные порошки помещались в эластичные оболочки, герметизировались и обрабатывались ВГД в контейнере высокого давления. Рабочей жидкостью являлось масло «Индустриальное-20». После обработки ВГД полученный компакт извлекался из оболочки и шлифовался.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на установке ДРОН-3.0 с использованием излучения $Cu K\alpha$. Количественный расчет фазового состава проводился согласно методике [5,6].

2. Результаты и обсуждение

Зависимость фазового состава мелкодисперсного ZrO_2 , стабилизированного различными количествами Y_2O_3 , от величины приложенного ВГД представлена на рис. 1. Деформация ВГД мелкодисперсных порошков приводит к превращению тетрагональной фазы ZrO_2 в моноклинную. Наиболее сильно этот эффект проявляется при содержании Y_2O_3 в количестве 3 mass.%. При содержании Y_2O_3 в количестве 11 mass.% изменений фазового состава не обнаружено.

Несмотря на то что тетрагональная фаза ZrO_2 исходных порошков была стабильной при комнатной температуре, моноклинная фаза компактов также являлась устойчивой: изменений фазового состава компактов во времени не наблюдалось. Нагрев до 600°C с выдержкой в течение 1 h также не привел к изменениям фазового состава. Возвращение фазового состава компактов к составам соответствующих

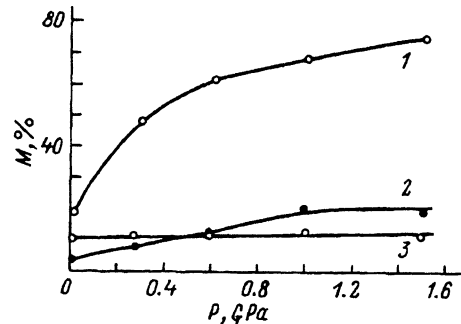


Рис. 1. Зависимость содержания моноклинной фазы $MZrO_2$ от приложенного давления.

Концентрация Y_2O_3 , mass. %: 1 — 3, 2 — 6, 3 — 11.

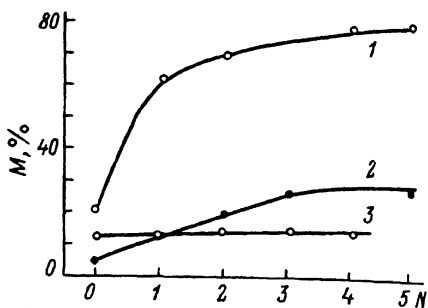


Рис. 2. Зависимость содержания моноклинной фазы $MZrO_2$ от количества раз N деформирования давлением 0.6 GPa.

1-3 — то же, что на рис. 1.

исходных порошков происходило лишь после выдержки компактов в течение 1 h при $800^\circ C$.

Увеличение степени превращения тетрагональной фазы ZrO_2 в моноклинную было также достигнуто многократностью деформирования порошков давлением. Результаты, полученные при многократной обработке порошков давлением 0.6 GPa, представлены на рис. 2. Перед каждой последующей обработкой ВГД ранее сформованный компакт размалывался в порошок. РФА порошков, полученных размолом компактов, показал, что, размол хотя и приводит к некоторому (до 5%) повышению содержания тетрагональной фазы, возвращение к фазовому составу исходных порошков не происходит.

Полученные данные о превращении тетрагональной фазы ZrO_2 в моноклинную при обработке мелкодисперсных порошков ВГД прямо противоположны тем, что наблюдались для крупных монокристаллов. Однако мелкодисперсный порошок, помещенный в эластичную оболочку, испытывает в процессе обработки ВГД не гидростатическое сжатие, а сложный комплекс воздействий, включающий одноосное сжатие, трехточечный изгиб, индентирование и образование локальных областей сжатия на контактах частиц (рис. 3). В результате всех этих процессов могут происходить упругая и пластическая деформации, образование трещин и разрушение отдельных частиц. Следует отметить, что и в исходных порошках, и в компактах значительную часть объема (не менее 50%) занимают пустоты. Наличие пустот делает возможным превращение тетрагональной фазы ZrO_2 в моноклинную в условиях ВГД: расширение частиц, сопровождающее фазовый переход, происходит в пустоты, при этом не совершается работа против внешних сил.

Как показал Маршалл и Джеймс [7], деформация массивных керамических образцов стабилизированного в тетрагональной фазе ZrO_2 приводит к превращению тетрагональной фазы в моноклинную на участке, испытывающем растягивающие напряжения (содержание моноклинной фазы увеличивается с 13.5% у исходного образца до 19.5% у нагруженного образца). При снятии нагрузки половина моноклинной фазы, полученной фазовым переходом, превращается обратно в тетрагональную. Механизм данного явления в работе не обсуждается.

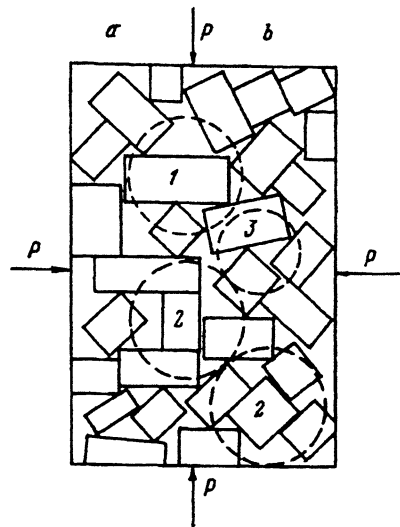


Рис. 3. Идеализированное изображение элементарного микрообъема порошковой системы, деформируемой ВГД.

1 — ситуация трехточечного изгиба частицы порошка, 2 — случай одноосного и консольного сжатия, 3 — индентирование. P — давление; a — полость, b — частица.

Принимая во внимание, что факторами, стабилизирующими тетрагональную фазу при комнатной температуре, являются малый размер частиц и количество стабилизатора, ответственным за превращение тетрагональной фазы ZrO_2 в моноклинную при деформировании мелкодисперсных порошков с применением ВГД может быть уменьшение концентрации иона-стабилизатора в объеме частицы.

Такое изменение содержания стабилизатора в объеме частиц может происходить, например при разрушении частицы по плоскости, в которой располагаются кластеры примесных ионов. При разрушении ионы примеси оказываются на поверхности и перестают оказывать стабилизирующее действие на кристаллическую решетку тетрагональной фазы ZrO_2 . Кластеры могут образовываться при осаждении гидроксидов и при синтезе твердых растворов.

Учитывая, что у тетрагональной фазы ZrO_2 наблюдается пластическая деформация [8], а движущиеся дислокации способны перемещать примесные ионы, например по механизму, изложенному в [9], пластическая деформация тетрагональной фазы ZrO_2 исходного порошка, возникшая при обработке порошка ВГД, может также существенно обеднять объем частиц ионами иттрия. Поскольку напряжения на точечных контактах могут достигать больших значений, а размеры частиц малы, силы изображения эффективно «вытаскивают» дислокации и ионы-стабилизаторы на поверхность.

Предложенный механизм позволяет объяснить все наблюдаемые факты. Увеличение давления или количества раз деформирования ВГД приводит к деформации большего числа частиц и в большей степени, т. е. к удалению из объема частиц все большего количества ионов иттрия. Существование остаточного количества тетрагональной фазы (насыщение кривых на рис. 1 и 2) может быть объяснено либо неравномерным распределением ионов стабилизатора по частицам, либо разрушением отдельных частиц: по мере увеличения давления или числа деформирований помимо все большего обеднения объема частиц ионами иттрия происходит разрушение большего количества частиц,

размер которых, вероятно, оказывается достаточно малым, чтобы стабилизировать тетрагональную фазу даже в отсутствие примесных ионов. Возвращение фазового состава компактов к составам исходных порошков после термообработки при 800°C происходит из-за диффузии ионов иттрия обратно в объем кристаллитов. Известно, что для мелкодисперсных порошков ZrO_2 и Y_2O_3 , полученных совместным осаждением гидроксидов, 800°C является минимальной температурой синтеза твердых растворов. Наконец, зависимость степени превращения от содержания стабилизатора объясняется различным количеством ионов иттрия в объеме продеформированных ВГД частиц с различным исходным количеством примесных ионов.

Авторы выражают благодарность Н.Г. Лабинской за проведение рентгенофазового анализа и расчет фазового состава и И.Ю. Прохорову за полезные обсуждения результатов.

Список литературы

- [1] Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева И.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. В. 1. Л., 1969. 824 с.
- [2] Rauh E.G., Garg S.P. // J. Amer. Ceram. Soc. 1980. V. 63. N 3-4. P. 239-240.
- [3] Ruh R., Rockett T.J. // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. N 6. P. 360.
- [4] Bailey J.E., Lewis D., Librant Z.M., Porter J. // Trans. and J. Brit. Ceram. Soc. 1972. V. 71. N 1. P. 25-30.
- [5] Garwie R.C., Nicolson P.S. // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V.55. N 6. P. 303-305.
- [6] Shonkow N.Kavi, Brendt Chris.C., Herman N. // Ceram. Eng. and Sci. Rac. Т.Н. 1983. N 9-10. P. 784-791.
- [7] Marshall D.B., James M.R. // J. Amer. Ceram. Soc. 1986. V. 63. N 3. P. 215-217.
- [8] Lankford J. // J. Amer. Ceram. Soc. 1983. V. 66. N 11. P. 212-213.
- [9] Орлов А.Н. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 12. С. 3580-3586.

Донецкий физико-технический
институт АН Украины

Поступило в Редакцию
24 мая 1994 г.