

К. т. н. Ю. И. Комоликов¹ (✉), д. т. н. И. Д. Кашеев², к. т. н. В. Р. Хрустов³,
к. ф.-м. н. В. И. Пудов¹

¹ ФГБУН «Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

³ ФГБУН «Институт электрофизики УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.3:546.62-31:666.368

УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , ДОПИРОВАННОГО Y_2O_3 , В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Исследовано влияние гидротермального воздействия на физико-механические свойства керамики $ZrO_2 - 3$ мол. % Y_2O_3 . Проведено сравнение свойств образцов, спеченных при 1350 °С в воздушной атмосфере и при 1850 °С в вакууме с последующим окислительным отжигом при 1200 °С в воздушной атмосфере. Показано, что характеристики образцов, спеченных при 1850 °С, после гидротермальной обработки практически не изменяются, тогда как у образцов, спеченных при 1350 °С, произошло существенное падение прочности и твердости, примерно на 40–50 %.

Ключевые слова: керамика на основе диоксида циркония, допированного оксидом иттрия, гидротермальное воздействие.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе ZrO_2 благодаря уникальному сочетанию свойств (высокая механическая прочность, твердость, износостойкость, огнеупорность, теплопроводность, химическая инертность) широко применяется в современной технике, что обуславливает повышенные требования к надежности, долговечности, стабильности свойств керамики. В системах на основе ZrO_2 максимальной стабильностью свойств обладает полностью стабилизированный ZrO_2 с концентрацией стабилизирующей добавки, обеспечивающей сохранение кубической фазы диоксида циркония ($K-ZrO_2$) [1]. При стабилизации керамики Y_2O_3 (8–10 мол. %) механическая прочность, твердость, износостойкость и термостойкость керамики снижаются. Более высокими прочностными показателями характеризуется тетрагональный ZrO_2 ($T-ZrO_2$). Современные технологии позволяют получать керамику на основе $T-ZrO_2$, допированного 1,5–3,5 мол. % Y_2O_3 , с пределом прочности при изгибе до 2000 МПа [2]. При этом одно из основных ограниче-

ний, накладываемых на широкое применение $T-ZrO_2$ керамики, связано с деградацией механических свойств (старение) при выдержке во влажной и в биологически агрессивных средах. Старение заключается в протекании спонтанного тетрагонально-моноклинного перехода ($T-ZrO_2-M-ZrO_2$), который сопровождается увеличением объема и возникновением микротрещин на поверхности, что, в свою очередь, приводит к снижению механических свойств и в конечном итоге к разрушению изделия [3, 4]. В настоящей статье приведены результаты исследования физико-механических свойств керамики на основе $ZrO_2 - 3$ мол. % Y_2O_3 при гидротермальном воздействии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения опытных образцов использовали порошок твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ с содержанием Y_2O_3 3 мол. %, полученный методом совместного осаждения компонентов [5]. Исходные образцы формовали методом шликерного литья в виде цилиндров диаметром 12 и длиной 30 мм по технологии, описанной в публикации [5]. Далее заготовки сушили и подвергали предварительному обжигу при 900 °С, затем обрабатывали. Относительная плотность заготовок была на уровне 35 %. Для механических испытаний и дилатометрических исследований из заготовок вырезали образцы длиной 25 и сече-



Ю. И. Комоликов
E-mail: yikom@yandex.ru

нием 5×5 мм. Окончательное спекание полученных образцов проводили при разных условиях — одну часть обжигали на воздухе в печи сопротивления СНОЛ при 1350 °С в течение 2 ч, другую 1 ч в вакуумной печи при 1850 °С с последующим окислительным отжигом при 1200 °С в течение 2 ч. Гидротермальное воздействие для изучения низкотемпературной стабильности осуществляли путем выдержки образцов в лабораторном автоклаве при 125 °С в течение 8–24 ч в атмосфере насыщенного водяного пара. Плотность спеченной керамики определяли методом гидростатического взвешивания в спирте на весах Shumadzu AUW-220 D, оснащенных специальной приставкой. Предел прочности при изгибе определяли на установке Instron-1185. Значения микротвердости измеряли на установке Nanotest 600 с использованием алмазной пирамидки Виккерса. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре DMAX-2500, RIGAKU (Япония) в Cu K_α -излучении в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 90$ град. Микроструктура полученных образцов исследована на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы, спеченные на воздухе при 1350 °С, характеризовались однородной, высокоплотной, мелкозернистой микроструктурой со средним размером зерен 0,5–1 мкм (рис. 1, а), имели линейную усадку 22–23 %, пористость 1÷3 %, кажущаяся плотность $5,98 \div 6,01 \text{ г/см}^3$, фазовый состав на 96 % был представлен тетрагональной структурой и на 4 % моноклинной.

Присутствие некоторого количества моноклинной фазы, вероятнее всего, обусловлено наличием крупных зерен и неоднородным распределением Y_2O_3 , стабилизирующими тетрагональную решетку ZrO_2 [6]. Механические свойства образцов были достаточно высокими: предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ 1060 МПа, твердость HV 13,5 ГПа. У образцов, термообработанных в вакууме при 1850 °С с последующим окислительным отжигом при 1200 °С, усадка составила 25 %, средний размер зерен 3–5 мкм (рис. 1, б), кажущаяся плотность $6,0 \div 6,03 \text{ г/см}^3$, пористость $0,1 \div 0,3 \%$, фазовый состав был многофазным содержал моноклинную (10 %), тетрагональную (65 %) и кубическую (25 %) фазы (см. таблицу). Появление значительного количества K-ZrO_2 при малом содержании стабилизатора (Y_2O_3) и спекании керамики в температурном интервале существования тетрагонального твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (рис. 2) можно объяснить перераспределением иттрия и условиями термообработки.

При спекании в вакууме происходит изменение кислородной стехиометрии ZrO_2 с образованием кислородных вакансий, что в

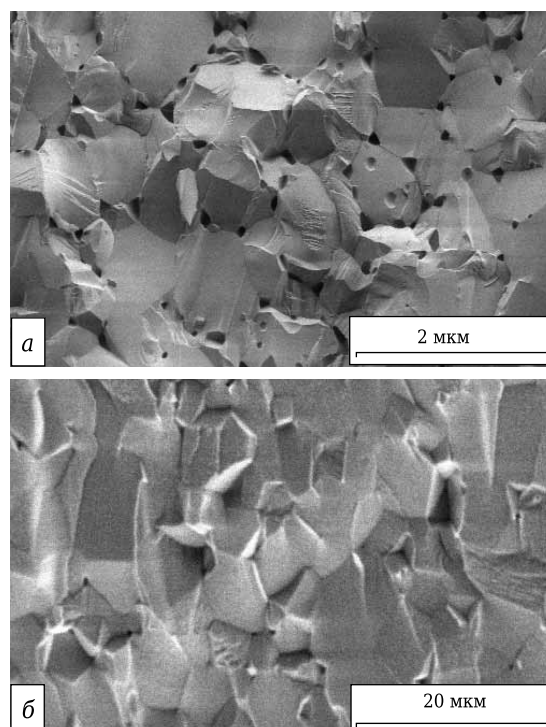


Рис. 1. SEM-изображения сколов керамики $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол. \% Y}_2\text{O}_3$, спеченной при 1350 °С в воздушной атмосфере (а) и при 1850 °С в вакууме с последующим окислительным отжигом при 1200 °С в воздушной атмосфере (б)

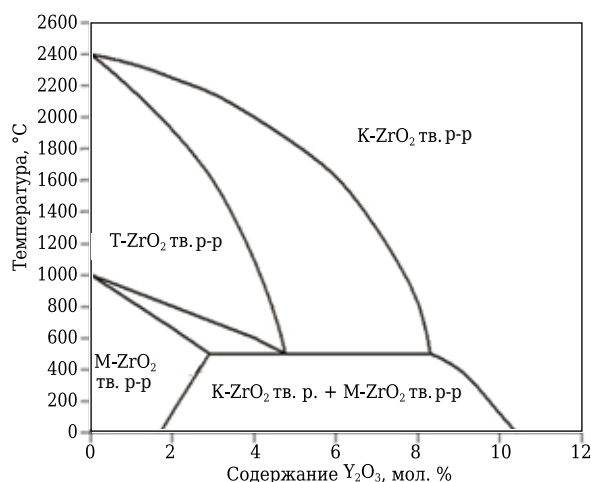


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояния системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в области малых концентраций Y_2O_3

результате дополнительно стабилизирует высокотемпературную кубическую фазу, часть которой при отжиге на воздухе распадается. В результате конечный фазовый состав представлен кубическим, тетрагональным и моноклинным ZrO_2 [7]. Механические свойства образцов, спеченных в вакууме, после окислительного обжига составили: $\sigma_{\text{изг}}$ 580 МПа, HV 11,4 ГПа. Снижение прочности произошло за счет уменьшения содержания упрочняющей тетрагональной фазы (от 95 до 65 %). Незначительное изменение

твердости на 2,1 ГПа, можно объяснить укрупнением зерна и увеличением плотности.

После измерений все полученные образцы керамики помещали в среду насыщенного водяного пара с температурой 125 °С и обрабатывали в течение 28 ч. Определение фазового состава и механических свойств образцов проводили через каждые 7 ч гидротермального воздействия (см. таблицу).

После гидротермальной обработки прочность, твердость и фазовый состав образцов, спеченных при 1850 °С, практически не изменились (рис. 3, б).

Это свидетельствует о достаточно высокой гидротермальной стабильности материала. Следует отметить незначительное повышение прочности образцов после указанной гидротермальной обработки. Увеличение содержания моноклинной фазы на поверхности образцов привело к появлению сжимающих напряжений, не вызывающих разрушение, но оказывающие сопротивление напряжению при изгибе. При этом падение твердости также закономерно связано с незначительным увеличением содержания моноклинной фазы [8]. Следовательно, образцы, подвергнутые высокотемпературному спеканию (1850 °С) и имеющие крупнозернистую структуру, повышенное содержание моноклин-

ной (M-ZrO₂) и кубической (K-ZrO₂) фаз, меньше подвергаются низкотемпературной деградации, чем образцы, фазовый состав которых представлен в основном метастабильной тетрагональной фазой (T-ZrO₂).

На поверхности образцов после гидротермального воздействия наблюдается изменение текстуры и растрескивание, как правило сопровождающее низкотемпературную деградацию в результате тетрагонально-моноклинного (T-ZrO₂-M-ZrO₂) перехода (рис. 4). Это подтверждает полученные данные по фазовому составу, показывающие изменение содержания T-ZrO₂ на поверхности образцов (см. таблицу, рис. 3). Со снижением содержания тетрагональной фазы твердость и прочность значительно снижаются. Можно отметить, что снижение содержания T-ZrO₂ в условиях гидротермального воздействия в первые 20 ч идет с постоянной скоростью примерно 16 % за 7 ч. Далее по мере увеличения количества трансформированной фазы скорость изменения доли T-ZrO₂ падает, что связано с уменьшением количества метастабильной фазы, способной подвергаться трансформации. Всего за 28 ч старения (T-ZrO₂-M-ZrO₂) превращению подвергается около 47 % T-ZrO₂. Средняя скорость падения содержания тетрагональной фазы составляет 1,67 % T-ZrO₂ за 1 ч

Фазовый состав и механические свойства образцов до и после гидротермальной обработки, при разном времени выдержки

Температура спекания, °С	Время гидротермальной обработки, ч	Фазовый состав, мас. %			HV, ГПа	σ _{изг} , МПа
		T-ZrO ₂	K-ZrO ₂	M-ZrO ₂		
1350	0	96	0	4	13,5	1060
1850	0	65	25	10	11,4	580
1350	7	81	0	19	10,2	784
1850	7	66	23	11	9,8	592
1350	14	68	0	32	8,7	650
1850	14	63	22	15	9,7	610
1350	21	57	0	43	8,6	590
1850	21	59	24	17	9,5	595
1350	28	51	0	49	8,1	285
1850	28	60	23	17	9,6	593

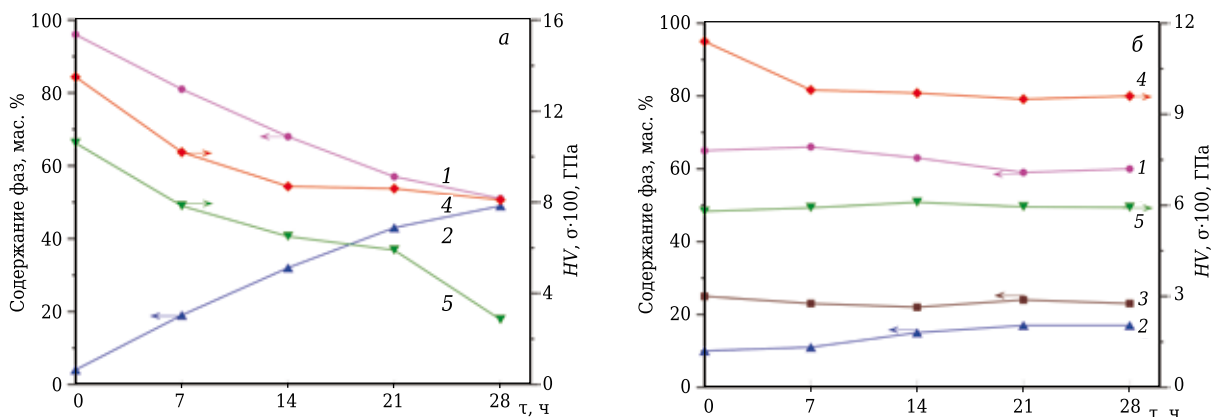


Рис. 3. Влияние времени гидротермальной обработки на фазовый состав и механические свойства (прочность и микротвердость) образцов ZrO₂ + 3 мол. % Y₂O₃, спеченных при 1350 (а) и 1850 °С (б): 1 — T-ZrO₂; 2 — M-ZrO₂; 3 — K-ZrO₂; 4 — HV; 5 — σ_{изг}

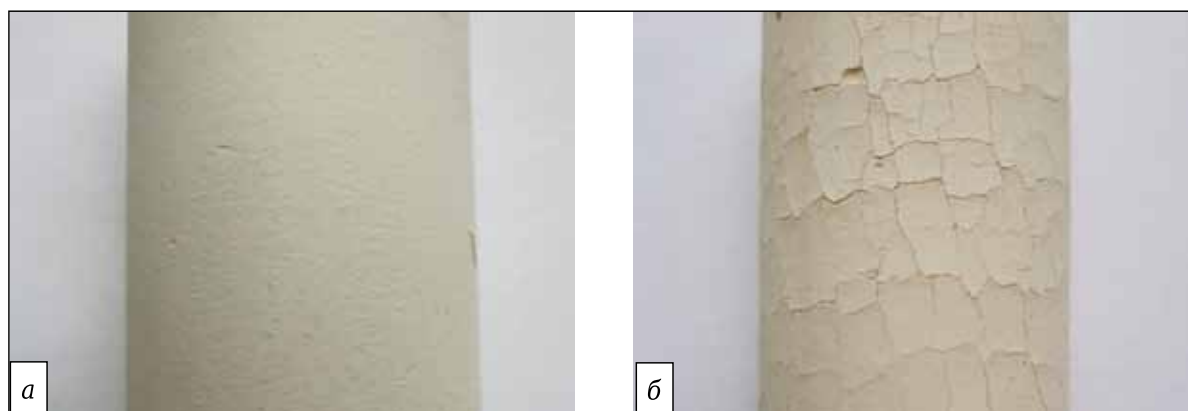


Рис. 4. Поверхность образцов, спеченных при 1350 °С, до испытаний на старение (а) и после 28-ч выдержки в гидротермальных условиях (б)

старения. В статье [9] приводятся данные, показывающие, что типичная скорость изменения фазового состава коммерческих Y-TZP керамик составляет около 4,5 %/ч, но при этом не всегда указываются точный состав и условия испытания. Максимальное падение твердости и прочности образцов после 28 ч испытаний не превышает 5,4 ГПа и 775 МПа соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что образцы ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3), спеченные при разных условиях, после 28 ч выдержки во влажной среде при 125 °С имели разные конечные свойства. У образцов, спеченных при 1850 °С, характеристики практически не изменяются, что свидетельствует о высокой стабильности их свойств. У образцов ZrO_2 (3 мол. % Y_2O_3), спеченных при 1350 °С, после указанной гидротермальной обработки произошла существенная деградация свойств (падение прочности и твердости на 40–50 %). Практическая оценка свойств образцов из керамики на основе диоксида циркония, допированного оксидом иттрия, может быть выполнена средствами неразрушающего контроля [10–12].

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Диагностика», № АААА-А18-118020690196-3).

Библиографический список

1. **Niepcе, J. C.** Ceramic materials: processes, properties and applications / J. C. Niepcе, P. Boch. — ISTE, 2007. — P. 29–50.
2. **Imanaka, Y.** Advanced ceramic technologies & products / Y. Imanaka. — Springer, 2012. — P. 3, 4.
3. **Cain, M.** Nanostructured ceramics: a review of their potential / M. Cain, R. Morrell // Appl. Organometal. Chem. — 2001. — Vol. 15. — P. 321–330.

4. **Han, B. Q.** Mechanical properties of nanostructured materials / B. Q. Han, E. J. Lavernia, F. A. Mohamed // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2005. — Vol. 9, № 1. — P. 1–16.

5. **Komolikov, Y. I.** Thermal expansion of composite ceramic of the zirconium dioxide — aluminum oxide system / Y. I. Komolikov, I. D. Kashcheev, V. R. Khrustov // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 516–519.

Комоликов, Ю. И. Термическое расширение композиционной керамики системы диоксид циркония – оксид алюминия / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. Р. Хрустов // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 59–62.

6. **Theunissen, G. S. A.** Surface and grain boundary analysis of doped zirconia ceramics by AES and XPS / G. S. A. Theunissen, A. J. A. Winnubst, A. J. Burggraaf // J. Mater. Sci. — 1992. — Vol. 27. — P. 5057–5066.

7. **Delaey, L.** Diffusionless transformations / L. Delaey. — Wiley, 2013. — P. 12–132.

8. **Dehestani, M.** Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites / M. Dehestani, E. Adolfsson // Appl. Ceram. Technol. — 2013. — Vol. 10, № 1. — P. 129–141.

9. **Chevalier, J.** The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends / J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D. R. Clarke // J. Am. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 9. — P. 1901–1920.

10. **Chulkov, A. O.** An automated algorithm for constructing maps of defects in active thermal testing / A. O. Chulkov, D. A. Nesteruk, V. P. Vavilov // RJNDT. — 2019/ — Vol. 55, № 8. — P. 617–621.

11. **Zhu, Z.** Modeling temperature distributions in thermal barrier coatings with various thicknesses / Z. Zhu, L. Yuan, G. Wu, W. Wu, J. Wang // RJNDT. — 2018. — Vol. 54, № 8. — P. 610–617.

12. **Lobanov, D. S.** Studying the development of a technological defect in complex stressed construction CFRP using digital image correlation and acoustic emission methods / D. S. Lobanov, E. M. Strungar, E. M. Zubova, V. E. Wildemann // RJNDT. — 2019. — Vol. 55, № 9. — P. 631–638. ■

Получено 06.07.20

© Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев, В. Р. Хрустов, В. И. Пудов, 2020 г.