

К. ф.-м. н. **В. В. Милявский**¹, к. т. н. **Ф. А. Акопов**¹ (✉), д. т. н. **Е. С. Лукин**²,
к. т. н. **Л. Б. Боровкова**¹, к. ф.-м. н. **Т. И. Бородин**¹, **Г. Е. Вальяно**¹,
Н. А. Попова², к. ф.-м. н. **В. С. Зиборов**¹

¹ ФГБУН «Объединенный институт высоких температур РАН», Москва, Россия

² ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.3:546.641-31].017:620.181

ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ZrO_2 НА ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ТРАНСФОРМАЦИОННО-УПРОЧНЕННОЙ КЕРАМИКИ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛИЧНЫХ СИЛОВЫХ И ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Приведены результаты исследования высокоплотной керамики на основе частично стабилизированного ZrO_2 с содержанием около 2,0 мол. % Y_2O_3 . Охарактеризованы прочностные свойства, структура и фазовый состав на исходных базовых поверхностях и поверхностях разрушения образцов керамики при силовых механических воздействиях, а также в условиях низких температур (жидких азота и гелия). Полученные результаты сопоставлены с известными литературными данными.

Ключевые слова: частично стабилизированный ZrO_2 (ЧСДЦ), рентгенофазовый анализ (РФА), область когерентного рассеяния (ОКР), атомная силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия, упругие модули.

Керамика на основе частично стабилизированного ZrO_2 (ЧСДЦ) — материал нового поколения — характеризуется комплексом высоких эксплуатационных свойств. Разработке технологии и исследованию свойств ЧСДЦ уделяли большое внимание как в 80–90-х годах прошлого века, так и в настоящее время. Опубликованные ранее результаты исследований технологии и свойств керамики на основе ЧСДЦ [1–7] показывают, что многие свойства, в том числе прочностные, значительно зависят от плотности изучаемого материала. В статье [8] сопоставлены результаты определения упругих характеристик различных типов диоксидциркониевой керамики (модули сдвига, всестороннего сжатия, Юнга и коэффициент Пуассона). Авторы настоящей статьи отмечают увеличение этих показателей с ростом плотности керамики. Настоящая статья посвящена продолжению всесторонних исследований характеристик высокоплотной керамики на основе высокодисперсных порошков ЧСДЦ.

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРОШКА И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ

Для получения высокоплотной ЧСДЦ керамики был использован промышленный порошок ZrO_2 , частично стабилизированного Y_2O_3 . Количество Y_2O_3 в нем составляло 2,0–2,1 мол. %, а примесей Fe_2O_3 , Na_2O , SiO_2 — менее 0,01 %. Фракционный состав исходных материалов исследовали на атомном силовом микроскопе «Solver P47-PRO» полуконтактным методом в режиме «Высота». В качестве исходного материала использовали дробленый сырец, предварительно прокаленный при 300 °С. Результаты исследований показали, что линейные размеры округлых (в плане) частиц, слагающих исходный дробленый сырец (рис. 1), лежат преимущественно в диапазоне 50–100 нм, их средний размер составляет около 73 нм. Частицы сгруппированы в довольно плотные агрегаты диаметром 0,5–3,0 мкм.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка ZrO_2 , частично стабилизированного Y_2O_3 , проводили на установке ДРОН-2 (Cu $K\alpha$ -излучение). Анализ показал наличие в исходном порошке двух фаз — кубического и моноклинного твердых растворов на основе ZrO_2 . Содержание моноклинной фазы составляет 42 мас. %, кубической 58 мас. %. Параметр кристаллической

✉
Ф. А. Акопов
E-mail: felix.akopov@mail.ru

решетки кубического флюоритового твердого раствора $a = (0,5128 \pm 0,0001)$ нм, что соответствует содержанию 4,8 мол. % Y_2O_3 . Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) кубической фазы составляет 43 нм, моноклинной 40 нм.

Образцы прессовали на гидравлическом прессе под давлением 200 МПа и после сушки обжигали на воздухе при 1450 °С с выдержкой 2 ч при конечной температуре. Диаметр образцов после обжига составлял около 25 мм, толщина 3,5 мм. Результаты РФА показали, что поверхностные слои толщиной около 10 мкм в спеченных образцах сложены из материала, включающего тетрагональную (95–96 мас. %) и моноклинную (4–5 мас. %) фазы — твердые растворы на основе ZrO_2 . Первая из этих фаз имеет тетрагонально искаженную флюоритную структуру ZrO_2 . Параметр a тетрагональной фазы на разных базовых поверхностях лежит в диапазоне от 0,5085 до 0,5099 нм. Значительно сильнее выражен разброс в значениях параметра c — от 0,5153 до 0,5181 нм; отношение c/a при этом находится в пределах от 1,013 до 1,015. Размер ОКР тетрагональной фазы составляет 80 нм, моноклинной — не менее 100 нм. Рентгеновская плотность материала в поверхностных слоях разных образцов лежит в диапазоне от 6,21 до 6,27 г/см³. Плотность образцов, определенная гидростатическим взвешиванием, составляла 6,01 г/см³.

Исследование на растровом электронном микроскопе показало, что керамика сложена из агрегатов размерами 2–10 мкм в поперечнике, состоящих, в свою очередь, из частиц с линейными размерами 0,2–0,8 мкм. Средний размер частиц около 0,3 мкм. Существенный рост размера частиц связан с их рекристаллизацией в процессе спекания.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА КЕРАМИКИ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ И ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Для изучения изменения кристаллической структуры и состава керамики образцы резали алмазным диском и подвергали механическому ударному нагружению (раскалыванию с помощью молотка по нанесенному надрезу). Результаты РФА показали, что материал на срезах и изломе имеет трехфазный состав. Помимо моноклинной ($m-ZrO_2$) и тетрагональной (t_1-ZrO_2) твердых растворов, присутствующих на базовых поверхностях, фиксируется вторая тетрагональная фаза (t_2-ZrO_2) с объемно-центрированной кристаллической структурой. Па-

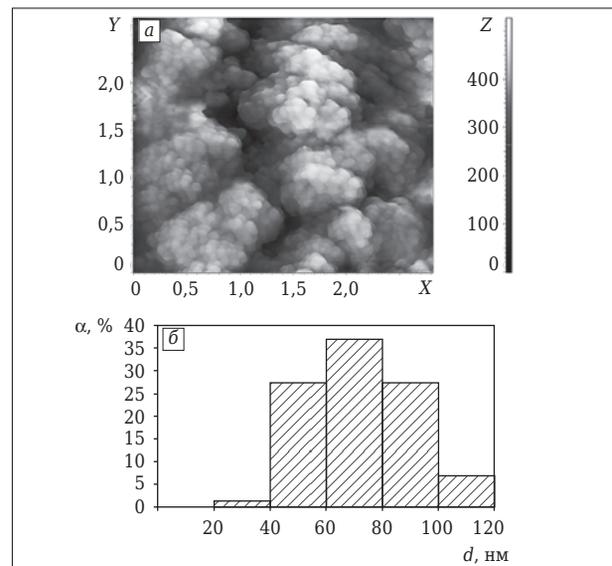


Рис. 1. Микроструктура дробленого сырца ZrO_2 (а) и распределение слагающих сырец частиц по размерам (б). На столбчатой гистограмме здесь и далее α — отношение числа зерен, линейный размер которых варьируется в пределах, задаваемых шириной данного столбца гистограммы, к общему числу зерен на исследуемом участке поверхности

раметр a кристаллической решетки этой фазы варьируется на разных поверхностях от 0,3656 до 0,3666 нм. Параметр c изменяется от 0,5214 до 0,5246 нм, отношение c/a находится в пределах от 1,424 до 1,435. Количество t_2-ZrO_2 на поверхностях срезов составляет 40–42 мас. %, на поверхности излома 28 мас. %. Можно предположить, что вследствие низкого содержания стабилизатора во внутренних областях образцов сосуществуют две тетрагональные фазы на основе ZrO_2 .

Количество моноклинной фазы на срезах колеблется от 7 до 9 мас. %, на изломе 21 мас. %. Сопоставление составов на срезах и изломе показывает, что увеличение количества моноклинной фазы на изломе обеспечено в основном за счет перехода t_2-ZrO_2 в моноклинную модификацию. Параметры кристаллической решетки тетрагональной фазы t_1-ZrO_2 на срезах и изломе претерпевают некоторые колебания по сравнению с величинами, зафиксированными на базовых поверхностях, однако объем элементарной ячейки кристаллической решетки этой фазы при этом остается практически неизменным. На срезах и изломе обеих тетрагональных фаз размер ОКР составляет 40–45 нм, что для фазы t_1-ZrO_2 существенно меньше, чем на базовых поверхностях. Для моноклинной фазы уменьшение размера ОКР фиксируется только в отдельных случаях.

Микроструктуру образцов (рис. 2) исследовали на растровом электронном микроскопе

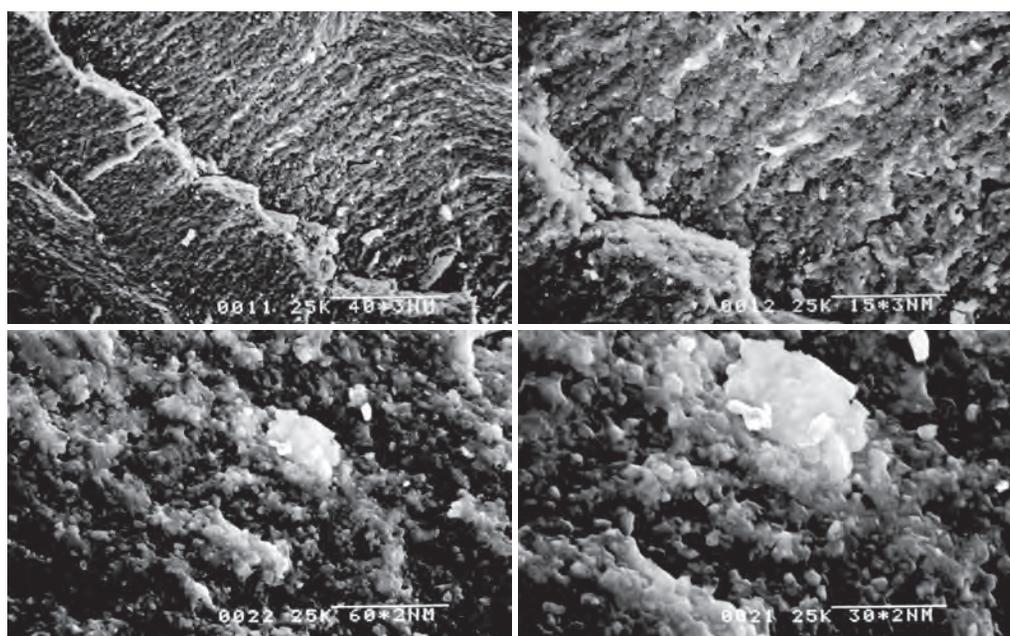


Рис. 2. Микроструктура излома образца ЧСДЦ с нарастающим увеличением (излом ударным нагружением); обозначение под масштабной линией на микрофотографиях $V \cdot \text{CNM}$ расшифровывается как $V \cdot 10^C \text{ нм}$

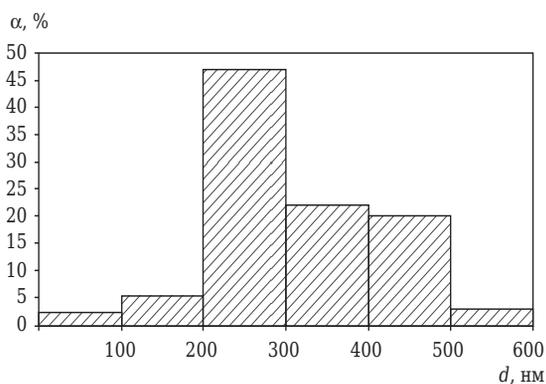


Рис. 3. Столбчатая гистограмма распределения зерен по размерам на поверхности излома образца ЧСДЦ

«Hitachi S 405A» по стандартной методике. Поверхность излома образца ZrO_2 , полученного методом ударного нагружения, обладает ярко выраженным террасовидно-ступенчатым рельефом с длинными (до 1000 мкм) террасами шириной около 150 мкм (см. рис. 2, сверху). Расположенные на террасах и почти перпендикулярные им ступени имеют ширину (период) 1,5–3,0 мкм. Возможно, подобная микроструктура связана с полиморфными превращениями ZrO_2 у вершины трещины в процессе разрушения образца ЧСДЦ. При более детальном анализе излома (см. рис. 2, внизу) обнаружено, что прошедшая трещина обнажила на поверхности разрушения группы полиэдрических частиц линейными размерами в основном 0,2–0,6 мкм. Агрегаты размерами 2–10 мкм в поперечнике наблюдаются по всей поверхности

излома. Средний размер зерна на поверхности излома составляет 310 нм. Столбчатая гистограмма распределения зерен по размерам показана на рис. 3.

Представляется, что существенный рост размера зерен ЧСДЦ, зарегистрированный на поверхности излома, связан прежде всего с их рекристаллизацией в процессе спекания. Влияние термического воздействия на состав керамики исследовали после погружения двух образцов в жидкий азот и одного образца в жидкий гелий. Для устранения потери фрагментов образцов при возможном разрушении в условиях низких температур образцы помещали в сетчатые медные капсулы. Капсулы в медных трубках с отверстиями для свободного поступления жидких азота и гелия опускали в дьюары на 15 мин. Пребывание в жидком азоте и жидком гелии не привело к утрате образцами целостности и появлению на их поверхностях трещин и микротрещин. Погружение в жидкий азот в одном образце не вызвало изменения фазового состава на базовых поверхностях. Во втором образце увеличилось количество моноклинной фазы до 11 мас. % (5 % до эксперимента), увеличился объем элементарной ячейки $t_1\text{-ZrO}_2$ и уменьшился размер ОКР этой фазы до 56–60 нм (80 нм до эксперимента). На срезах в обоих образцах наблюдается увеличение в 2 раза количества моноклинной фазы по сравнению с ее содержанием до погружения образца в азот. При этом повышение количества моноклинной фазы происходило за счет перехода

Упругие модули керамики на основе ЧСДЦ

Состав	ρ_0 , г/см ³	V, %	C_L , км/с	C_T , км/с	G, ГПа	K, ГПа	E, ГПа	ν
$t\text{-ZrO}_2$ 2 % Y_2O_3 *	6,010	3,0	6,74	3,60	78	169	202	0,30
$t\text{-ZrO}_2$ 3 % Y_2O_3 [8]	5,790	6,0	6,75	3,63	76	162	198	0,30
$t\text{-ZrO}_2$ [5]	5,954	–	6,86	3,63	78	176	205	0,31
$t\text{-ZrO}_2$ [5]	6,020	–	7,11	3,72	83	194	219	0,31

* По данным авторов настоящей статьи.

$t_2\text{-ZrO}_2$ в моноклинную модификацию. Пребывание в жидком гелии вызывает небольшое увеличение количества моноклинной фазы на базовых поверхностях до 7–8 % и на срезе до 10 мас. % (7 % до эксперимента). Следует, однако, отметить, что определенные механические усилия, с которыми образцы загружали в капсулы и трубки, а после экспериментов освобождали из них, могли повлиять на фазовый состав их поверхностей. Поэтому зарегистрированные изменения фазового состава в данном случае нельзя считать значимыми.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИСПЫТАНИЙ

По стандартным методикам были определены некоторые механические свойства керамики. Трещиностойкость K_{Ic} составляла 8 МПа · м^{1/2}; твердость по Роквеллу HRC 89 единиц. Модуль упругости и микротвердость измеряли на атомном силовом микроскопе «Solver Next» с использованием программ Nova и NanoScan. Результаты: микротвердость (15,49 ± 1,37) ГПа, модуль упругости (343,31 ± 56,83) ГПа. Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ (1500 ± 200) МПа.

Измерения продольной C_L и поперечной C_T фазовой скорости звука в образцах на частотах 5 МГц были выполнены на модифицированной установке УЗИС-ГЭТУ по времени прохождения акустических импульсов через образец известной толщины [9]. Погрешность измерения не превышала 1,5 % измеряемой величины. По величине продольной и поперечной скорости распространения звуковых волн рассчитывали значения упругих модулей в однородной и изотропной среде по следующим формулам:

$$G = \rho_0 C_T^2,$$

$$K = \rho_0 \left(C_L^2 - \frac{4}{3} C_T^2 \right),$$

$$E = \rho_0 C_T^2 \frac{3C_L^2 - 4C_T^2}{C_L^2 - C_T^2},$$

$$\nu = \frac{C_L^2 - 2C_T^2}{2(C_L^2 - C_T^2)},$$

где G — модуль сдвига; ρ_0 — плотность образцов; K — модуль всестороннего сжатия; E — модуль Юнга; ν — коэффициент Пуассона.

Результаты расчетов упругих модулей приведены в таблице. Приведенные в таблице величины упругих модулей керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ при сопоставлении с литературными данными возрастают с увеличением плотности керамики, как отмечалось ранее [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены образцы керамики на основе ЧСДЦ состава 98 мол. % ZrO_2 + 2 мол. % Y_2O_3 . Плотность образцов ρ_0 составляет 6,01 г/см³ при пористости 3–4 % и среднем размере зерен спеченного материала 0,3 мкм. Предел прочности при статическом изгибе (1500±200) МПа, продольная скорость звука в образцах $C_L = 6,74$ км/с, модуль сдвига G 78 ГПа и коэффициент Пуассона $\nu = 0,3$. Согласно данным РФА керамика после обжига состоит в основном из тетрагональной фазы, являющейся искаженной флюоритовой структурой. После механического воздействия материал на срезах и изломе имеет трехфазный состав. Помимо моноклинного ($m\text{-ZrO}_2$) и тетрагонального ($t_1\text{-ZrO}_2$) твердых растворов, присутствующих на базовых поверхностях, зафиксировано присутствие второй тетрагональной фазы ($t_2\text{-ZrO}_2$), имеющей объемно-центрированную кристаллическую структуру.

Подтверждено, что механическое воздействие на керамику инициирует превращение тетрагональной фазы в моноклинную. На срезе и при ударном изломе в керамике возрастает содержание моноклинной фазы. Пребывание образцов керамики на основе ЧСДЦ в условиях термонагружения от комнатной температуры до температур жидких азота и гелия и в обратном направлении не привело к утрате образцами целостности и образованию трещин на их поверхностях. Величины упругих модулей исследованной керамики возрастают с ростом плотности материала образцов, что подтверждено сопоставлением с литературными данными.

Библиографический список

1. **Рутман, Д. С.** Высокоогнеупорные материалы из двуоксида циркония / Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер [и др.]. — М. : Metallurgiya, 1985. — 136 с.
2. **Плинер, С. Ю.** Высокопрочная керамика из тетрагонального диоксида циркония / С. Ю. Плинер, Д. С. Рутман, А. А. Дабизжа // Огнеупоры. — 1986. — № 9. — С. 19.
3. **Лукин, Е. С.** Особенности получения прочной керамики, содержащей диоксид циркония / Е. С. Лукин, Н. А. Попова, Н. И. Здвижкова // Огнеупоры. — 1991. — № 3. — С. 5.
4. **Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов. — М. : Наука, 1993. — 187 с.
5. **Mashimo, T.** Anomalous shock compression behavior of yttria-doped tetragonal zirconia / T. Mashimo, A. Nakamura, M. Nishida [et al.] // J. Appl. Phys. — 1995. — Vol. 77, № 10. — P. 5069–5076.
6. **Савиных, А. С.** Деформирование и разрушение нанокерамических образцов ZrO_2 и Al_2O_3 в ударных волнах : сб. «Физика экстремальных состояний вещества-2002» ; под ред. В. Е. Фортосова, В. П. Ефремова и др. / А. С. Савиных, С. В. Разоренов, Г. И. Каннель. — Черноголовка, 2002. — С. 77, 78.
7. **Grady, D. E.** Shock and release wave properties of yttria-doped tetragonal and cubic zirconia / D. E. Grady, T. Mashimo // J. Appl. Phys. — 1992. — Vol. 71, № 10. — P. 4868–4874.
8. **Милявский, В. В.** Керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония: синтез, структура и свойства при динамическом нагружении / В. В. Милявский, А. С. Савиных, Ф. А. Акопов [и др.] // ТВТ. — 2011. — Т. 49, № 5. — С. 707.
9. **Шевелько, М. М.** Измеритель скорости распространения ультразвука повышенной точности УЗИС-ГЭТУ : Труды Нижегородской акустической научной сессии / М. М. Шевелько, А. Н. Перегудов, Л. А. Яковлев, М. В. Ковалевский ; под ред. С. Н. Гурбатова. — Нижний Новгород : ТАЛАН, 2002. — С. 297–299. ■

Получено 25.02.14

© [В. В. Милявский], Ф. А. Акопов, Е. С. Лукин, Л. Б. Боровкова, Т. И. Бородина, Г. Е. Вальяно, Н. А. Попова, В. С. Зиборов, 2014 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова
XI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов
Физикохимия и технология неорганических материалов
Москва, 16–19 сентября 2014 г.

Уважаемые коллеги!

Оргкомитет приглашает принять участие в конференции молодых научных сотрудников и аспирантов академических институтов, государственных научных центров и вузов, предприятий, занимающихся научными проблемами физикохимии и технологии неорганических материалов, а также студентов старших курсов.

Цель конференции: поддержка творческой активности молодых научных сотрудников и аспирантов академических институтов, государственных научных центров и вузов. Данная конференция затрагивает весь комплекс вопросов металлургии и материаловедения, включая наноматериалы и нанотехнологии, перспективные материалы, ресурсосберегающие процессы и технологии.

Конференция состоится в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова.
 Регистрация участников конференции, очное или заочное участие в конференции, публикация тезисов, личное получение трудов конференции – *бесплатно*. Можно участвовать в конференции заочно.

Тематика:

- Структура и свойства высокопрочных и наноструктурных металлических и композиционных материалов
- Развитие методов исследования и моделирования структуры и свойств материалов и наноматериалов
- Функциональные керамические и композиционные наноматериалы
- Развитие физико-химических основ и технологий новых процессов получения и формирования порошковых материалов и наноматериалов
- Физико-химические основы получения и обработки перспективных неорганических материалов
- Физикохимия и технология энерго-, ресурсосберегающих и экологически безопасных процессов получения черных, цветных и редких металлов
- Перспективные композиционные покрытия и наноструктурные пленки функционального назначения
- Физико-химические основы новых процессов формообразования и обработки давлением материалов и наноматериалов

Контакты:
E-mail: info@imetran.ru • Тел.: (499)135-94-84, 135-44-91, 135-96-62 • www.m.imetran.ru