

PACS: 62.20.-x

В.В. Милявский¹, Ф.А. Акопов¹, Г.Е. Вальяно¹, Е.С. Лукин²,
Н.А. Попова², Т.И. Бородин¹, А.В. Валуев¹, С.Ю. Ананьев¹,
Л.Б. Боровкова¹, В.С. Зиборов¹

РАЗРУШЕНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2 ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

¹Учреждение Российской академии наук
Объединенный институт высоких температур РАН
ул. Ижорская, 13/19, г. Москва, 127412, Россия

²ФГБОУВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 5/2, г. Москва, 125480, Россия

Статья поступила в редакцию 18 марта 2013 года

Изготовлена керамика состава 97 mol.% ZrO_2 + 3 mol.% Y_2O_3 с тетрагональной структурой (95–98 wt% t- ZrO_2) плотностью 6.01 g/cm³. Установлено, что механическое воздействие на керамику активизирует преобразование тетрагональной фазы в моноклинную вблизи поверхности разрушения: при абразивной резке или при разрушении ударом молотка увеличивается содержание моноклинной фазы. Та же самая тенденция наблюдается в образцах, сохраненных после ударно-волнового нагружения до давлений 36 и 52 GPa. Микроструктуры поверхностей излома были изучены методами электронной микроскопии. Найдено, что ударно-волновое сжатие не приводит непосредственно к трансформации тетрагональной фазы в моноклинную, и данное фазовое превращение происходит на стадии разгрузки при разрушении образца. Сохраненные образцы не имели также никаких следов фазового превращения с уменьшением удельного объема, которое наблюдалось Mashimo и др. [12] при давлении 30–35 GPa.

Ключевые слова: ударное сжатие, частично стабилизированный диоксид циркония, оксид иттрия, рентгенофазовый анализ, атомная силовая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия

Виготовлено кераміку складу 97 mol.% ZrO_2 + 3 mol.% Y_2O_3 з тетрагональною структурою (95–98 wt% t- ZrO_2), густиною 6.01 g/cm³. Встановлено, що механічна дія на кераміку активізує перетворення тетрагональної фази в моноклінну поблизу поверхні руйнування: при абразивному різанні або при руйнуванні ударом молотка збільшується кількість моноклінної фази. Та ж сама тенденція спостерігається у зразках, збережених після ударно-хвильового навантаження до тисків 36 і 52 GPa. Мікроструктури поверхонь зламу було вивчено методами електронної мікроскопії. Виявлено, що ударно-хвильове стиснення не призводить безпосередньо до трансформації тетрагональної фази в моноклінну, і це фазове перетворення відбува-

ється на стадії розвантаження при руйнуванні зразка. Збережені зразки не мали також ніяких слідів фазового перетворення зі зменшенням питомого об'єму, яке спостерігалось Mashimo та ін. [12] при тиску 30–35 GPa.

Ключові слова: ударне стиснення, частково стабілізований діоксид цирконію, оксид ітрію, рентгенофазовий аналіз, атомна силова мікроскопія, сканувальна електронна мікроскопія

1. Введение

Керамика на основе диоксида циркония является перспективным с точки зрения различных промышленных приложений материалом, имеющим высокую химическую инертность, огнеупорность выше 2900 К, исключительную прочность, трещино- и износостойкость [1,2]. Исследования в области разработки технологии производства и изучения свойств данной керамики выполняются в Украине, России, Японии, США и других странах [3–8].

Ранее [7,8] нами описано изготовление по оригинальной технологии керамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония (PSZ) и изучен ряд ее статических и динамических характеристик. Образцы керамики на основе частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония состава 97 mol.% ZrO_2 + 3 mol.% Y_2O_3 изготавливали из порошков высокой дисперсности (размер агрегатов сферической формы составлял менее 1 μm) с равномерным по объему химическим составом. После обжига была получена керамика с плотностью 5.79 g/cm^3 при пористости 6.3%. Такая керамика имела трещиностойкость $K_{1c} = 8 \text{ MPa}\cdot m^{1/2}$, микротвердость $HV = 15 \text{ GPa}$, твердость по Роквеллу $HRC = 89$ единиц. Согласно данным рентгенофазового анализа (ХФА) керамика имела преимущественно тетрагональную структуру (> 93 wt%).

Цель данной работы состояла в разработке технологии изготовления, которая позволяла бы уменьшить пористость керамики, и в исследовании особенностей разрушения керамики в условиях ударно-волнового нагружения и механического воздействия. Также были изучены механические свойства изготовленной керамики и ее стабильность при низких температурах.

2. Технология изготовления образцов и свойства обожженной керамики

Образцы керамики на основе PSZ состава 97 mol.% ZrO_2 + 3 mol.% Y_2O_3 изготавливали из порошка частично стабилизированного диоксида циркония производства КНР. Количество оксида иттрия в нем составляло 3.0–3.1 mol.%, а примесей Fe_2O_3 , Na_2O , SiO_2 – менее 0.01%.

Фракционный состав исходного материала исследовали на атомном силовом микроскопе Solver P47-PRO полуконтактным методом в режиме «высота». Полученное изображение и столбчатая гистограмма распределения частиц порошка по размерам приведены на рис. 1 (на гистограммах на рис. 1 и далее α – отношение числа зерен, линейный размер которых варьируется

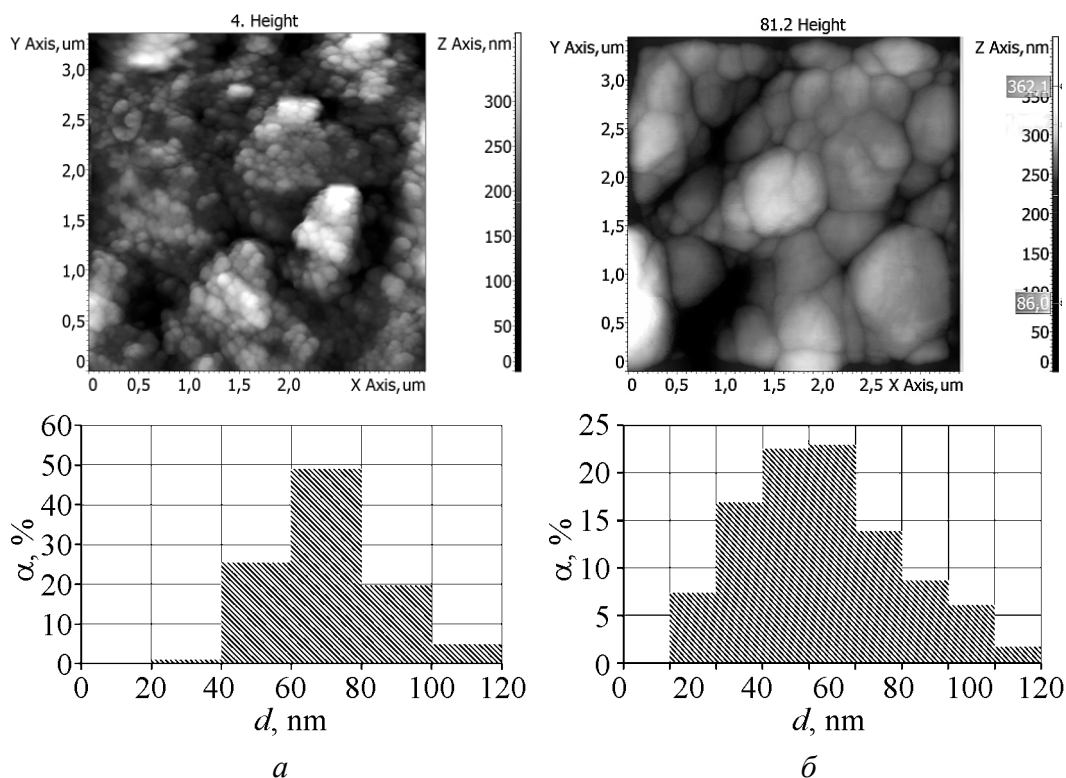


Рис. 1. Микроструктуры исходного порошка PSZ (*a*) и базовой поверхности спеченной из него таблетки (*б*) – d – характеризующие их гистограммы: *a* – $\langle d \rangle = 71 \text{ nm}$, *б* – $\langle d \rangle = 422 \text{ nm}$

в пределах, задаваемых шириной данного столбца гистограммы, к общему числу зерен на исследуемом участке поверхности). Линейные размеры округлых в плане частиц, слагающих исходный порошок ZrO_2 , лежат преимущественно в диапазоне 40–100 nm, их средний размер $\langle d \rangle$ составляет $\sim 70 \text{ nm}$. Частицы объединены в плотные агрегаты диаметром около 0.5–3 μm , которые, в свою очередь, входят в состав рыхлых гранул диаметром $\sim 100 \mu\text{m}$.

Рентгенофазовый ($\text{Cu } K_\alpha$) анализ исходного порошка показал наличие в нем трех фаз – кубического (обогащенного Y_2O_3 , 42 wt%), тетрагонального (26 wt%) и моноклинного (обедненного Y_2O_3 , 32 wt%) твердых растворов на основе диоксида циркония. Параметр кристаллической решетки кубического твердого раствора $a = 0.5129 \text{ nm}$, что соответствует 5 mol.% Y_2O_3 . Величины областей когерентного рассеяния (CSR) для кубической, тетрагональной и моноклинной фаз составили соответственно 65, 45 и 40 nm.

В порошок вводили временную технологическую связку и прессовали образцы при давлении 0.2 GPa. Обжиг проводили при температуре 1450°C в воздушной атмосфере с выдержкой 2 h при конечной температуре. Линейная усадка материала составила 26%.

По данным ХРА обожженных образцов, в процессе спекания произошло перераспределение стабилизатора по объему керамики между исходными кубическим и моноклинным твердыми растворами (глубина проникновения

рентгеновского излучения в образец около 10 μm). В результате этого значительно (до 2–5%) уменьшилось содержание моноклинной фазы, кубическая фаза полностью исчезла из обожженного материала, а взамен образовался тетрагональный твердый раствор, размер CSR ($\geq 100 \text{ nm}$) которого заметно превосходит значения, зафиксированные для исходных кубической и тетрагональной фаз. Такой же CSR наблюдается для моноклинной фазы. Рентгеновская плотность керамики составляла $\sim 6.20 \text{ g/cm}^3$, а плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, – 6.01 g/cm^3 , что соответствует пористости $\sim 3\%$.

Структура базовой поверхности спеченной таблетки (рис. 1) наследует структуру исходного порошка: на ней наблюдаются области, по размеру сопоставимые с рыхлыми гранулами в исходном порошке, отделенные друг от друга хорошо выраженными границами. Области слагаются из частиц, линейные размеры которых существенно выше, чем в исходном порошке, и находятся в интервале 200–600 nm ($\langle d \rangle = 422 \text{ nm}$), что не противоречит данным ХРА по размеру CSR. Частицы агрегированы, а между агрегатами наблюдаются хорошо выраженные границы. Размеры данных агрегатов соизмеримы с агрегатами, составляющими исходный порошок. Отсутствие видимых полостей какого-либо другого типа позволяет сделать вывод, что пористость материала связана в основном с внутренними границами между упомянутыми выше областями и агрегатами.

По стандартным методикам был определен ряд механических свойств керамики. Трещиностойкость K_{Ic} составила $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, микротвердость HV – 15.5 GPa, твердость по Роквеллу HRC – 89 единиц. Предел прочности при статическом изгибе σ_b керамики составил $1500 \pm 200 \text{ MPa}$. Следует отметить, что для керамики с плотностью 5.79 g/cm^3 значение σ_b было почти в два раза меньше [7]. Величины продольной C_l и поперечной C_t фазовых скоростей звука, определенные на частоте 5 МГц, составляли 6.81 ± 0.03 и $3.60 \pm 0.03 \text{ km/s}$ соответственно. Значения модуля сдвига, модуля всестороннего сжатия, модуля Юнга и коэффициента Пуассона были рассчитаны на основании данных ультразвуковых измерений и составляли соответственно: $G = 78 \text{ GPa}$, $K = 175 \text{ GPa}$, $E = 203 \text{ GPa}$, $\nu = 0.31$. Исследование методами ХРА образцов керамики после выдержки в течение четверти часа в жидком азоте (77.4 К) и жидком гелии (4.2 К) не выявило сколько-нибудь значимых изменений в фазовом составе, а также параметрах кристаллических решеток и размерах CSR тетрагонального и моноклинного твердых растворов.

3. Механическое разрушение

Керамика была подвергнута резке алмазным инструментом, механическому ударному нагружению (разрушению с помощью молотка и зубила по надрезу) и разрушению при испытании на прочность при статическом изгибе.

Также образцы керамики были подвергнуты ударно-волновому нагружению в стальных ампулах сохранения плоской геометрии по методике, под-

робно описанной в работах [9–11]. Максимальное напряжение ударного сжатия составляло 36 и 52 GPa и достигалось в течение нескольких циркулирующих волн в образце (ступенчатое одноосное ударно-волновое сжатие). После экспериментов цилиндрические ампулы сохранения, внутри которых находились испытуемые образцы, деформировались: толщина ампул уменьшилась на ~ 10%, а их наружный диаметр увеличился на ~ 8% по отношению к исходным значениям. Ампулы вскрывали на токарном станке. Так как в процессе эксперимента образцы керамики подвергали не только одноосному ударному сжатию, но и последующему воздействию взаимодействующих между собой волн разгрузки, монолитность извлеченного из ампулы испытуемого образца была нарушена сеткой радиальных и кольцевых трещин.

После всех видов механических воздействий, как и в работе [7], наблюдается увеличение содержания моноклинной фазы на поверхностях разрушения образца. Содержание моноклинной фазы на срезе возросло до ~ 7–15 wt% и на изломах – до ~ 21–33 wt%. Размер CSR тетрагонального твердого раствора на срезах и изломах меньше, чем на поверхности основания, и составляет 20–80 nm. Это свидетельствует об увеличении дефектности структуры керамики в зоне разрушения.

После ударно-волнового нагружения до 36 GPa содержание моноклинной фазы на поверхностях основания возросло до 12–16 wt%, а в трещинах – до 27 wt%. Размер CSR тетрагонального твердого раствора на всех исследованных поверхностях уменьшился по сравнению с исходным и составлял 43–45 nm. После ударно-волнового нагружения до 52 GPa содержание моноклинной фазы на поверхностях основания возросло до 14–19 wt%, а в вертикальных и горизонтальных трещинах – до 33 wt%. Размер CSR тетрагональной фазы на поверхностях основания уменьшился до 43 nm, а в трещинах – до 28 nm. Увеличенное содержание моноклинной фазы на поверхностях основания после экспериментов по ударно-волновому нагружению связано с тем, что исследуемые поверхности были покрыты сеткой трещин.

Необходимо отметить, что в результате ударно-волновых нагружений произошло именно растрескивание, а не полное разрушение образца, как это имело бы место в случае его объемной перекристаллизации. Это свидетельствует о том, что в процессе ударно-волнового сжатия в исследованном диапазоне давлений никаких фазовых превращений (как обратимых, так и необратимых), сопровождающихся изменением удельного объема, в образце не происходило. Наблюдающееся же на поверхностях трещин фазовое превращение тетрагонального твердого раствора в моноклинный осуществлялось на стадии разрушения образца взаимодействующими волнами разгрузки. Таким образом, данные работ [6,12] о возможном фазовом превращении с уменьшением удельного объема, имеющем место в PSZ при напряжении ударного сжатия 30–35 GPa, нуждаются в дополнительном анализе.

Исследование микроструктуры изломов проводили на растровом электронном микроскопе Hitachi S 405A по стандартной методике. Поверхности изломов, полученные методами механического ударного нагружения и трех-

точечного изгиба балочки, похожи и имеют многоуровневую структуру, наследуемую от структуры агрегатов исходного порошка. Обе поверхности имеют террасовидный рельеф с протяженностью ступеней $\sim 100 \mu\text{m}$ в поперечнике. На ступенях хорошо различимы агрегаты $\sim 8 \mu\text{m}$ в поперечнике, сгруппированные из полиэдрических частиц размерами в основном $\sim 0.2\text{--}0.8 \mu\text{m}$ (рис. 2). Области с хорошо выраженными границами чередуются с областями, где огранка зерен слабо выражена. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях имело место смешанное, меж- и транскристаллитное разрушение материала. Средний размер зерна для излома изгибом составляет $\sim 366 \text{ nm}$, а для излома механическим ударным нагружением $\sim 387 \text{ nm}$.

Поверхности раскрытых трещин образца, сохраненного после ударно-волнового нагружения до давления 36 GPa, также имеют террасовидный рельеф с длинными (в несколько сотен микрометров) ступенями и отдельными микротрещинами. При более детальном анализе (рис. 3) обнаруживается, что прошедшие трещины обнажили на поверхности разрушения группы полиэдрических частиц с линейными размерами в основном $\sim 0.2\text{--}0.6 \mu\text{m}$ и единичные, довольно редко расположенные включения с размерами $1\text{--}2 \mu\text{m}$. Средний размер зерна на исследованном участке поверхности излома составляет 401 nm (без учета данных включений 399 nm). Поверхности раскрытых трещин образца, сохраненного после ударно-волнового нагружения до давления 52 GPa, в основном аналогичны описанному выше (рис. 3). Средний размер зерна на исследованном участке поверхности излома составляет 389 nm .

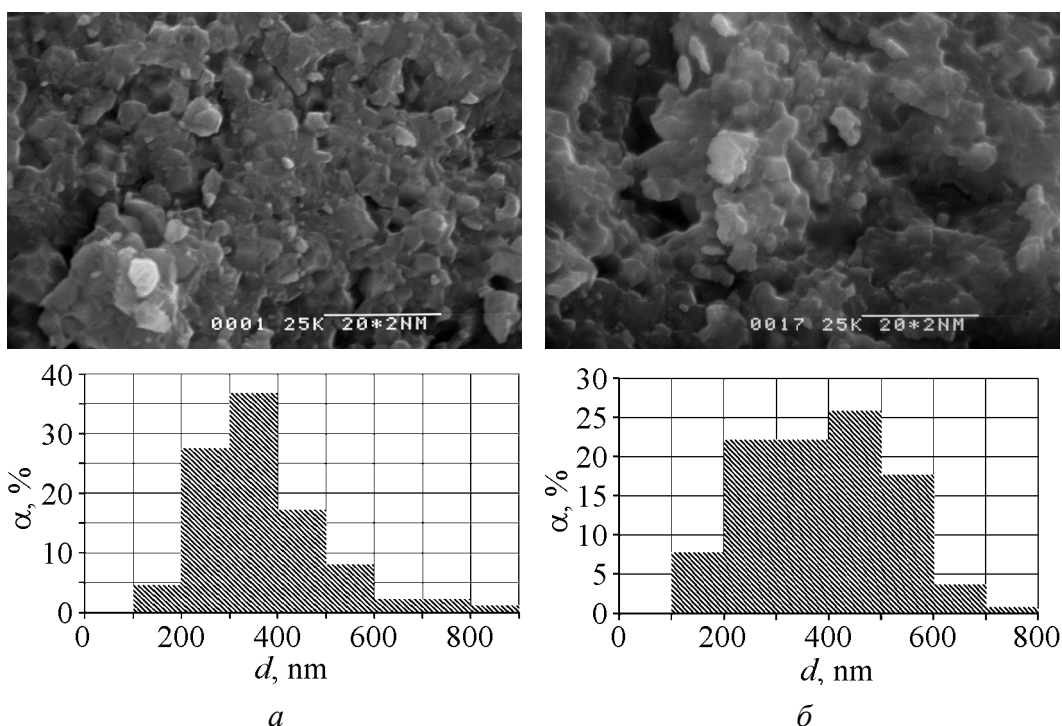


Рис. 2. Поверхности изломов образцов посредством изгиба (а) и механического ударного разрушения (б) и характеризующие их гистограммы: а – $\langle d \rangle = 366 \text{ nm}$, б – $\langle d \rangle = 387 \text{ nm}$

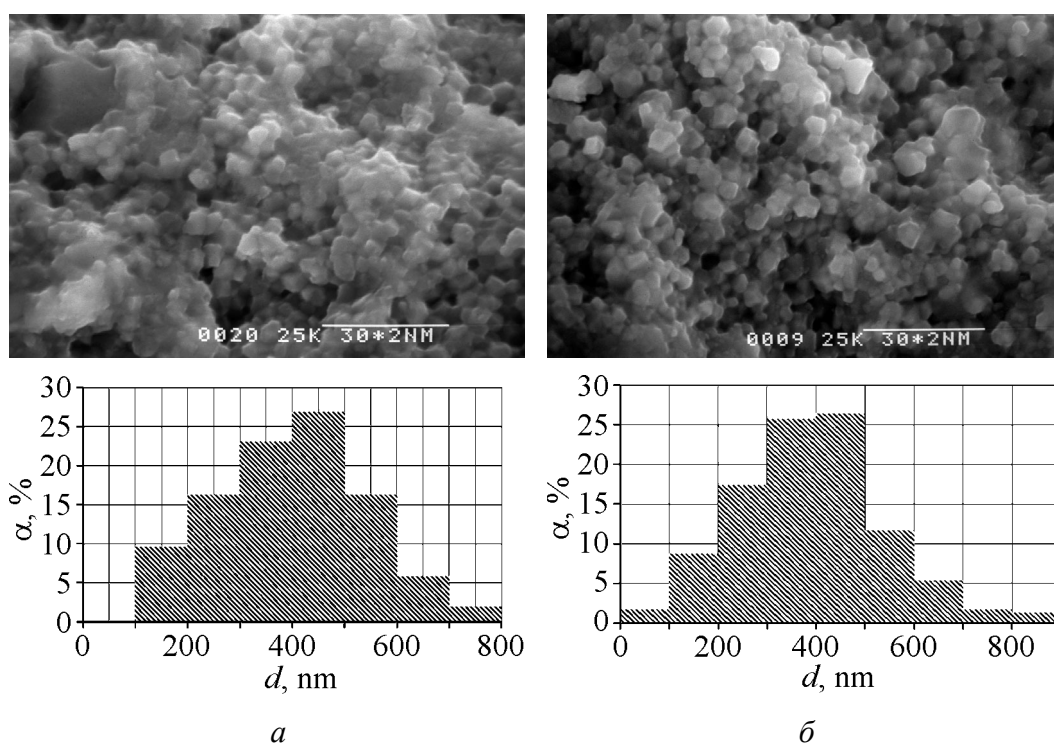


Рис. 3. Поверхности раскрытых трещин образцов, сохраненных после ударно-волнового нагружения до 36 GPa (*a*) и до 52 GPa (*б*), и характеризующие их гистограммы: *a* – $\langle d \rangle = 399 \text{ nm}$, *б* – $\langle d \rangle = 389 \text{ nm}$

Сравнивая между собой микроструктуры изломов, полученных различными методами, можно сделать вывод, что они практически одинаковы. Значения $\langle d \rangle$ на всех исследованных поверхностях изломов различаются не более чем на 10%. Это свидетельствует о сходстве процесса разрушения при ударно-волновом и механическом нагружениях, а также о высокой однородности спеченной керамики.

В работе [7] отмечалось, что ударный излом проходит по наиболее ослабленным областям PSZ, нестабильным по отношению к трансформации в моноклинную фазу. Такими областями являются области с более крупным размером кристаллов (зерен). В условиях же испытаний на прочность при статическом изгибе направление развития трещины определяется заранее заданным полем напряжений. Это объясняет, почему наименьший размер зерна ($\langle d \rangle = 366 \text{ nm}$) зафиксирован именно на поверхности излома, полученного при трехточечном изгибе.

Средний размер зерна на поверхности образцов ($\langle d \rangle = 422 \text{ nm}$) несколько выше, чем внутри материала. Это объясняется тем, что внешняя поверхность образцов является мощным стоком вакансий и микропор [13], а поры тормозят перемещение границ зерен при спекании и рекристаллизации [14,15], уменьшение их концентрации у внешней поверхности приводит к интенсификации процессов роста зерен в приповерхностных областях.

У керамики с плотностью 5.79 g/cm^3 из работы [7] средний размер зерна на поверхности $\langle d \rangle \sim 600 \text{ nm}$, что в 1.5 раза больше, чем у образцов керамики из данной работы. Необходимо отметить, что на поверхности ударного излома в [7] отмечалось не снижение, а существенное возрастание размера зерна ($\langle d \rangle \sim 1100 \text{ nm}$) по отношению к внешней поверхности. Это свидетельствует о высокой структурной неоднородности керамики [7] и наличии в ее объеме большого числа крупных (1 μm и более) зерен, являющихся нестабильными по отношению к переходу в моноклинную фазу. Видимо, этим и объясняется ее относительно низкий предел прочности при статическом изгибе (800 МПа по сравнению с 1500 МПа у керамики, являющейся предметом исследований в данной работе). В то же время микротвердость нашей керамики возросла по сравнению с керамикой [7] всего на $\sim 3\%$.

Заключение

Изготовлена керамика состава 97 mol.% ZrO_2 + 3 mol.% Y_2O_3 с тетрагональной структурой, плотностью 6.01 g/cm^3 , пористостью $\sim 3\%$, высокой (1500 МПа) прочностью на изгиб и микротвердостью 15.5 GPa.

Эксперименты, выполненные в данной работе, показывают, что в процессе ударно-волнового сжатия керамики PSZ в диапазоне давлений до 52 GPa фазовых превращений, сопровождающихся изменением удельного объема, не зафиксировано (таким образом, данные работ [6,12] о возможном фазовом превращении с уменьшением удельного объема, имеющем место в PSZ при напряжении ударного сжатия 30–35 GPa, нуждаются в дополнительном анализе).

Наблюдающееся на поверхностях трещин в сохранных после ударно-волнового нагружения образцах фазовое превращение тетрагонального твердого раствора в моноклинный происходило при разрушении образца на стадии разгрузки. Изломы, полученные при ударно-волновых нагружениях, схожи с изломами, полученными при механическом разрушении керамики другими методами.

Керамика PSZ стабильна по отношению к действию низких температур вплоть до 4.2 K.

Предел прочности при статическом изгибе керамики PSZ существенно возрастает с уменьшением размера зерна и увеличением структурной однородности керамики, тогда как микротвердость не столь чувствительна к изменению этих параметров.

Работа выполнена при поддержке Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом» (ГК № Н.4х.44.90.13.1111 от 16.05.2013 г.).

1. Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер, А.Д. Неуймин, Ю.М. Полежаев, Высокоогнеупорные материалы из двуокиси циркония, Металлургия, Москва (1985).
2. В.Я. Шевченко, С.М. Баринов, Техническая керамика, Наука, Москва (1993).

3. С.Ю. Саенко, Н.Н. Белаиш, Н.Н. Геворкян, Т.Е. Константинова, А.Е. Сурков, В.А. Чижикала, И.А. Даниленко, Ф.В. Белкин, ФТВД **18**, № 1, 47 (2008).
4. С.Ю. Плинер, Д.С. Рутман, Д.А. Дабижа, Ю.И. Камоликов, Огнеупоры № 9, 19 (1986).
5. Е.С. Лукин, Огнеупоры и техническая керамика № 9, 2 (1996).
6. D.E. Grady, T. Mashimo, J. Appl. Phys. **71**, 4868 (1992).
7. V.V. Milyavskii, A.S. Savinykh, F.A. Akopov, L.B. Borovkova, T.I. Borodina, G.E. Val'vano, V.S. Ziborov, E.S. Lukin, and N.A. Popova, High Temperature **49**, 685 (2011).
8. F.A. Akopov, E.S. Lukin, V.V. Milyavskii, A.S. Savinykh, L.B. Borovkova, T.I. Borodina, G.E. Val'vano, V.S. Ziborov, and N.A. Popova, Refractories and Industrial Ceramics **52**, 349 (2012).
9. L.V. Sazonova, V.V. Milyavskii, T.I. Borodina, S.N. Sokolov, and A.Z. Zhuk, Izvestiya, Physics of the Solid Earth **43**, 707 (2007).
10. V.V. Milyavskiy, T.I. Borodina, S.N. Sokolov, A.Z. Zhuk, Diamond and Related Materials **14**, 1924 (2005).
11. V.V. Milyavskiy, K.V. Khishchenko, T.I. Borodina, Carbon **49**, 2345 (2011).
12. T. Mashimo, A. Nakamura, M. Nishida, S. Matsuzaki, K. Kusaba, K. Fukuoka, Y. Syono, J. Appl. Phys. **77**, 5069 (1995).
13. Я.Е. Гегузи, Физика спекания, Наука, Москва (1984).
14. Тонкая техническая керамика, Х. Янагида (ред), Металлургия, Москва (1986).
15. Кинетика высокотемпературных процессов, В.Д. Кинджери (ред), Металлургия, Москва (1965).

V.V. Milyavskiy, F.A. Akopov, G.E. Val'vano, E.S. Lukin, N.A. Popova, T.I. Borodina, A.V. Valuev, S.Yu. Anan'ev, L.B. Borovkova, V.S. Ziborov

DESTRUCTION OF CERAMICS BASED ON ZrO₂ UNDER MECHANICAL IMPACT

The article considers the technology of manufacturing of ceramic samples based on zirconia partially stabilized with yttrium oxide. Specimens of the ceramics based on zirconia partially stabilized by yttrium oxide of the composition of 97 mol.% ZrO₂ + 3 mol.% Y₂O₃ were prepared. The ceramics mainly have the tetragonal structure (95–98 wt% of *t*-ZrO₂). The densities of the specimens were 6.01 g/cm³. Mechanical impact on the ceramics activates transformation of the tetragonal phase into the monoclinic one near the fracture surfaces: at the abrasive cutting or at the fracture by hammer shock, the content of the monoclinic phase increases. The same trend was observed in the specimens recovered after shock compression up to 36 and 52 GPa. Microstructure of the fracture surfaces was studied by means of scanning electron microscopy. The crystal structure was studied by means of X-ray phase analysis. Fractional composition of the starting powder was examined by atomic force microscopy. The recovered specimens did not reveal any traces of the phase change accompanying the reduction of specific volume, which was reported by Mashimo et al. under the pressures of 30–35 GPa. The samples were immersed in liquid nitrogen (15 min) in liquid helium (15 min). Phase composition of the samples did not change.

The article discusses the results of research of the phase transition of the tetragonal phase into the monoclinic one near the fracture surfaces under the influence of shock

compression of up to 36 and 52 GPa as well as initiated by other types of mechanical fracture of the sample.

Keywords: shock compression, partially stabilized zirconia, yttrium oxide, X-ray phase analysis, atomic force microscopy, scanning electron microscopy

Fig. 1. Microstructures of the initial PSZ powder (*a*) and the base surface of the sintered tablet (*b*) and the characterizing bar graphs: $a - \langle d \rangle = 71 \text{ nm}$, $b - \langle d \rangle = 422 \text{ nm}$

Fig. 2. Surfaces of breaks of the samples fractured by means of the bend (*a*) and mechanical impact fracture (*b*) and the characterizing bar graphs: $a - \langle d \rangle = 366 \text{ nm}$, $b - \langle d \rangle = 387 \text{ nm}$

Fig. 3. Surfaces of the opened cracks of the samples recovered after shock-wave loading up to 36 GPa (*a*) and 52 GPa (*b*) and the characterizing bar graphs: $a - \langle d \rangle = 399 \text{ nm}$, $b - \langle d \rangle = 389 \text{ nm}$