

Механические свойства кристаллов ZrO_2 , частично стабилизированных Y_2O_3 , Gd_2O_3 или Sm_2O_3

А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Н.Ю. Табачкова, А.С. Числов
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва, Россия
E-mail: chislov.artem@bk.ru

Твердые растворы на основе диоксида циркония обладают уникальным сочетанием химических, оптических, механических, теплофизических и электрических свойств, что обуславливает их широкое применение в качестве биомедицинских, конструкционных, теплоизолирующих, оптических и триботехнических материалов. В зависимости от структуры эти материалы можно условно разделить на два основных типа, а именно, полностью и частично стабилизированный диоксид циркония. Наибольший интерес среди материалов частично стабилизированного диоксида циркония представляют поли- и монокристаллические структуры, состоящие из тетрагональной фазы.

Эти тетрагональные твердые растворы характеризуются сочетанием высоких механических, трибологических характеристик с химической и биологической инертностью, низкой теплопроводностью, высоким коэффициентом теплового расширения и в связи с этим являются предметом многочисленных исследований.

Отличительной особенностью тетрагональных твердых растворов является высокая величина вязкости разрушения в сочетании с высокой механической прочностью. Причиной высокой величины вязкости разрушения этих материалов является так называемое трансформационное упрочнение. Для эффективного трансформационного упрочнения требуется сохранение максимального количества тетрагональной фазы ZrO_2 с оптимальной трансформационной способностью при определенной температуре. Под трансформационной способностью обычно понимают способность тетрагональной фазы ZrO_2 к фазовому превращению в моноклинную фазу ZrO_2 под воздействием поля механических напряжений около вершины трещины.

Степень метастабильности тетрагональной фазы, в значительной мере определяющая ее способность к трансформации, определяется как концентрацией, так и видом стабилизирующего оксида. В качестве стабилизирующих оксидов могут использоваться оксиды иттрия, щелочноземельных и редкоземельных элементов. Наиболее широкое применение в настоящее время находят хорошо изученные материалы на основе диоксида циркония частично стабилизированные оксидом иттрия. Представляет интерес проведение сравнительного анализа структурных особенностей и механических свойств твердых растворов на основе ZrO_2 , частично стабилизированных Y_2O_3 и другими оксидами редкоземельных элементов, полученных одним методом синтеза, при одинаковых температурно-временных условиях. Это позволит установить влияние размера ионного радиуса трехвалентного катиона на свойства и особенности формирования структуры тетрагональных твердых растворов на основе ZrO_2 .

В данной работе проведено сравнительное исследование фазового состава и механических свойств кристаллов твердых растворов ZrO_2 , частично стабилизированных оксидами иттрия, гадолиния или самария, ионные радиусы которых изменяются в ряду $R_{Y^{3+}} = 1.019 \text{ \AA} < R_{Gd^{3+}} = 1.053 \text{ \AA} < R_{Sm^{3+}} = 1.074 \text{ \AA}$. Кристаллы были выращены методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере диаметром 130 мм с использованием прямого высокочастотного нагрева. Скорость роста составляла 10 мм/ч. Кристаллы имели столбчатую форму. Размеры выращенных кристаллов составляли от 10 до 20 мм в поперечном сечении и от 30 до 40 мм в высоту.

Исследования проведены на кристаллах $(ZrO_2)_{1-x}(R_2O_3)_x$ (где $R = Y, Sm, Gd$) при $x = 0.02; 0.028; 0.032; 0.037$ и 0.04 , полученных при одинаковых температурно-временных условиях синтеза, что дает возможность проведения сравнительного анализа характеристик

кристаллов сопоставимых концентраций стабилизирующих оксидов. Анализ фазового состава образцов проводили двумя методами. На дифрактометре Bruker D8 проводили исследования методом рентгеновской дифрактометрии. Использовали рентгеновскую трубку с медным анодом с длиной волны характеристического рентгеновского излучения Cu K α : $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Локальный фазовый состав в области отпечатка индентора исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света с помощью микроскоп-спектрометра Renishaw in Via. Регистрация спектров комбинационного рассеяния осуществлялась в геометрии обратного рассеяния в режиме картирования вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм. При регистрации спектров использовался объектив x20, диаметр лазерного пятна составлял 1 мкм, время экспозиции составляло 5 с. Микротвердость и вязкости разрушения кристаллов измеряли методом индентирования.

Показано, что плотность тетрагональных кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$ (где R = Y, Sm, Gd) при $x \geq 0.037$ увеличивается в ряду $\text{Y} \rightarrow \text{Sm} \rightarrow \text{Gd}$, что коррелирует с атомными весами соответствующих элементов. Появление излома на концентрационной зависимости плотности может служить диагностическим признаком изменения фазового состава кристаллов и использоваться для определения нижней границы стабилизации тетрагональной структуры кристаллов.

При минимальной концентрации стабилизирующего оксида равной 2.0 мол.% все кристаллы содержали моноклинную фазу, которая исчезала при увеличении концентрации стабилизирующего оксида. Граничные концентрации, при которых моноклинная фаза не наблюдалась, составляли 2.8, 2.8 и 3.7 мол.% в случае стабилизации Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Sm_2O_3 , соответственно. Увеличение концентрации стабилизирующего оксида приводит к уменьшению количества трансформируемой (t) фазы и увеличению количества нетрансформируемой (t') фазы, причем степень тетрагональности ($c/\sqrt{2a}$) этих фаз при увеличении концентрации стабилизирующего оксида уменьшается. При сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида количество и степень тетрагональности трансформируемой (t) фазы увеличиваются в ряду $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3$. Данная закономерность коррелирует с изменением ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида.

Максимальные значения вязкости разрушения составляли 11.0, 13.0 и 14.3 МПа \cdot м^{1/2} для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0.972}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.028}$, $(\text{ZrO}_2)_{0.972}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0.028}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.963}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.037}$, соответственно. Все кристаллы, имеющие высокие значения K_{1C} содержали две, отличающиеся по химическому составу, тетрагональные фазы. Вязкость разрушения кристаллов, имеющих тетрагональную структуру, увеличивается с увеличением ионного радиуса трехвалентного катиона, что связано с повышением трансформационной способности метастабильной (t) фазы. Кристаллы, вязкость разрушения которых превышает значение $\sim 10.0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ обладали явно выраженной анизотропией. Значения K_{1C} в кристаллографическом направлении $\langle 100 \rangle$ на $\sim 20\%$ превышают аналогичную величину в направлении $\langle 110 \rangle$.

Показано, что ионный радиус катиона стабилизирующего оксида оказывает влияние на механические характеристики кристаллов опосредованным образом, а именно, через особенности фазообразования и изменения фазовых соотношений в исследуемых твердых растворах. Полученные данные свидетельствуют о том, что кристаллы твердых растворов диоксида циркония, стабилизированного трехвалентным катионом, имеющим больший радиус, подвержены более глубокому фазовому распаду. Другими словами, чем больше радиус трехвалентного катиона, тем ближе значения степени тетрагональности (t) и (t') фаз к параметрам равновесных тетрагональной и кубической фаз. Близость метастабильной (t) фазы к межфазной (t)/(c+t) границе облегчает индуцированный механическими напряжениями $t \rightarrow m$ фазовый переход и, следовательно, повышает трансформационную способность материала.