

## Некоторые особенности деформационного поведения керамики на основе $ZrO_2$ с добавкой 9 мол.% $CeO_2$

В. П. Завада, В. И. Галенко

Институт проблем прочности НАН Украины, Киев, Украина

*Для диоксидциркониевой керамики, стабилизированной 9 мол. %  $CeO_2$ , изучены особенности деформирования и образования зон трансформационных переходов тетрагональной фазы в моноклинную под воздействием механических напряжений. Показано, что при комнатной температуре такой переход осуществляется взрывообразно (автокаталитически) с образованием обширных зон  $m$ -фазы, имеющих вид полос на поверхности растяжения образца, и сопровождается появлением нелинейного пилообразного участка на диаграмме деформирования. При повышении температуры испытаний степень автокаталитичности снижается, степень нелинейности уменьшается, и диаграммы теряют пилообразный характер. При этом прочность материала возрастает почти в четыре раза при  $\sim 200^\circ C$ , а затем снижается до первоначального уровня при температуре  $400^\circ C$ . Предполагается, что такое механическое поведение связано с изменением механизмов упрочнения в керамике.*

**Ключевые слова:** предел прочности, диаграммы деформирования, диоксид циркония, керамика,  $t$ -фаза,  $m$ -фаза,  $t$ - $m$ -переход.

Разработка и изучение современной керамики как конструкционного материала, способного конкурировать с металлами в различных областях новой техники, представляют интерес для материаловедов и конструкторов. В этом отношении появление материалов из частично стабилизированного диоксида циркония можно рассматривать как важный этап в таком направлении. И это не только благодаря их достаточно высоким механическим свойствам, которые, кстати, пока не оправдали перспектив получения в ближайшем будущем “керамической стали” [1]. Очень существенная, хотя и не всегда отмечаемая исследователями особенность таких материалов – проявление иногда даже при комнатной температуре механизмов неупругого деформирования, сходных с таковыми для металлов. Как известно, в чистом виде диоксид циркония кристаллизуется из расплава в кубическую решетку, которая с понижением температуры переходит в тетрагональную, а затем в моноклинную. Введение так называемых стабилизирующих добавок может сохранять тетрагональную фазу в метастабильном состоянии и при более низких температурах, включая комнатную. Приложение внешних механических напряжений может способствовать переходу такой метастабильной тетрагональной фазы в моноклинную по типу аустенитно-мартенситных переходов. Удельный объем моноклинной фазы на  $\sim 5\%$  больше [2], чем тетрагональной, что обуславливает релаксацию напряжений в наиболее напряженных областях материала (чем, собственно, и обусловлен термин трансформационно-упрочняющаяся керамика [3]).

С другой стороны, для объяснения повышенной прочности диоксидциркониевой керамики в работе [4] привлекается механизм поворота доменов под влиянием механических напряжений, что подобно процессу двойникования в металлах.

Поэтому исследование возможностей проявления в керамике механизмов, достаточно хорошо изученных для металлов, весьма актуально и для прочнистов в плане как понимания механического поведения таких материалов, так и разработки критериев их сопротивляемости разрушению.

Стабилизированная оксидом церия тетрагональная поликристаллическая диоксидциркониевая керамика (Ce-TZP) выделяется среди трансформационно-упрочняющихся материалов благодаря “взрывоподобному” или, как называют в литературе, автокаталитическому переходу из тетрагональной ( $t$ ) в моноклинную ( $m$ ) фазу [5, 6 и др.]. Внешним проявлением такого перехода под действием механических напряжений является, например, образование вспученных полос из  $m$ -фазы на поверхностях растягиваемой и боковой граней образца (рис. 1). Возникновение полос шириной 50...300 мкм, клиновидно уходящих в глубь образца, наблюдается одновременно с отклонением диаграммы деформирования от линейного характера и появлением пилообразного участка с меньшим наклоном, где число зубьев и их величина коррелируют с числом и шириной полос, соответственно [7]. Ранее [8, 9] детально исследовалось это явление, сопровождавшее испытания керамики Ce-TZP на прочность и трещиностойкость при комнатной температуре.

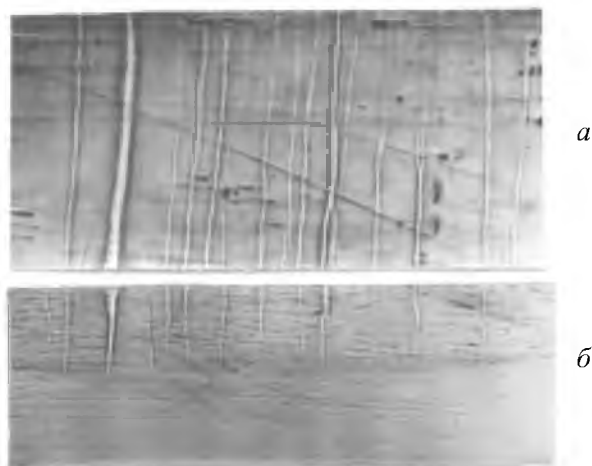


Рис. 1. Характерный вид полос  $t$ - $m$ -переходов на поверхностях растягиваемой ( $a$ ) и боковой ( $b$ ) граней образца при изгибе ( $\times 20$ ).

Цель настоящей работы – изучение механического поведения указанной керамики при повышении температуры испытаний, т.е. когда устойчивость  $t$ -фазы возрастает и степень автокаталитичности  $t$ - $m$ -перехода снижается.

**Материал и методика испытаний.** Для испытаний использовали образцы в виде прямоугольных балочек размерами  $2 \times 2,8 \times 48$  мм, которые нагружали при трех- или четырехточечном изгибе (расстояние между опорами 20 мм или 20 и 40 мм, соответственно) при скорости перемещения траверсы 0,05 мм/мин на описанной в [10] установке. В экспериментах регистрировали усилие  $P$ , приложенное к образцу, и его прогиб  $\delta$ . Расчет механических характеристик проводили по обычным формулам сопротивления материалов.

**Результаты и их анализ.** Характерные диаграммы  $P - \delta$ , полученные при различных температурах, показаны на рис. 2. Как видно, даже незначительное повышение температуры испытаний приводит к весьма существенному изменению механического поведения материала. Прежде всего увеличивается длина линейного участка диаграммы, т.е. предел пропорциональности, усредненный угол наклона нелинейного участка начинает приближаться к начальному углу наклона, уменьшается “зубчатость” этого участка и коррелирующая с ней средняя ширина полос  $t$ - $m$ -перехода. Такое же поведение описано ранее [7] для более стабильного состояния  $t$ -фазы, обусловленного меньшей зернистостью материала. Особого внимания заслуживает факт резкого (почти четырехкратного) повышения прочности (рис. 2,а). Интересно, что пик прочности достигается при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$ , при которой диаграммы  $P - \delta$  становятся полностью линейными. С дальнейшим повышением температуры испытаний прочность снижается практически до уровня, характерного для комнатной температуры, а линейно-упругий характер поведения сохраняется. Заметим, что модуль упругости материала в исследуемом интервале температур не изменялся и составлял  $\sim 170$  МПа.

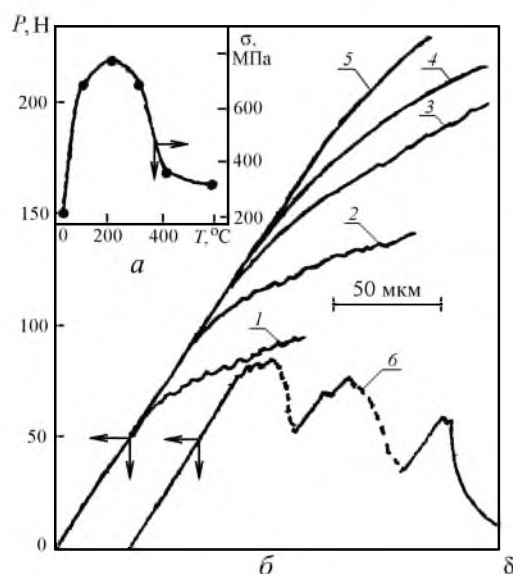


Рис. 2. Температурные зависимости: а – предела прочности при трехточечном изгибе; б – формы диаграмм  $P - \delta$  при четырехточечном (1 –  $T = 20^\circ\text{C}$ ; 2 –  $T = 50^\circ\text{C}$ ; 3 –  $T = 75^\circ\text{C}$ ; 4 –  $T = 100^\circ\text{C}$ ; 5 –  $T = 125^\circ\text{C}$ ) и трехточечном (6 –  $T = 20^\circ\text{C}$ ) изгибе.

Хотелось бы также отметить значительное влияние вида нагружения на характер диаграмм деформирования (сравним диаграммы 1 и 6 на рис. 2,б), что не наблюдалось в такой степени для другой керамики. Кстати, влияние вида нагружения на результаты испытаний и форму зон  $t$ - $m$ -переходов в керамике Се-TZP отмечалось также при изучении трещиностойкости [11]. Понятно, что в такой ситуации можно говорить только об определении условного предела прочности, как и сделано в настоящей работе. Справедливость же расчета истинного предела прочности  $\sigma_{\text{н}}$  на основании

реальной диаграммы деформирования [12] требует особых обоснований ввиду неравномерного распределения по образцу неупругих деформаций, сосредоточенных в зонах  $t-m$ -перехода. Поэтому затруднительно также использование известного параметра меры хрупкости  $\chi$  для оценки изменения степени неупругости с температурой. Для такой оценки по аналогии с [12] в качестве характеристики неупругости удобно использовать  $\chi'$ -отношение линейной части  $\delta_{\text{лин}}$  к общей величине  $\delta_{\text{м}}$  прогиба образца:

$$\chi' = \frac{\delta_{\text{лин}}}{\delta_{\text{м}}}. \quad (1)$$

Изменение этой величины с температурой показано на рис. 3,а. Видно, что с повышением температуры мера хрупкости возрастает и при 150°C достигает значения  $\chi' = 1$ , т.е. материал становится упругим.

Заметим, что эта характеристика является мерой хрупкости образца, а не материала, хотя также пригодна для сравнения степени неупругости образцов при идентичности размеров и вида нагружения. Если аппроксимировать реальную диаграмму  $P-\delta$  ломаной линией\*, как это сделано для исследуемой керамики в [7], то диаграмма  $P-\epsilon$  также будет иметь форму ломаной линии. В этом случае из геометрических соображений (рис. 3,б) легко показать, что

$$\chi = \frac{U_{\text{упр}}}{U_{\text{пол}}} = \frac{\chi'}{\alpha(1-\chi')}. \quad (2)$$

Здесь  $U_{\text{упр}}$  – упругая энергия деформации;  $U_{\text{пол}}$  – полная энергия, затраченная на деформирование;

$$\alpha = \frac{P_y}{P_m} \quad \text{или} \quad \alpha = \frac{\sigma_y}{\sigma_b},$$

где  $P_y$  и  $P_m$  – соответственно упругая и максимальная величины нагрузки;  $\sigma_y$  и  $\sigma_b$  – соответственно предел упругости и предел прочности материала.

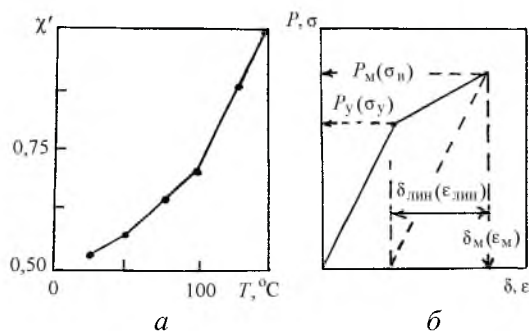


Рис. 3. Влияние температуры на степень неупругости (а) и схематическая диаграмма  $P-\delta$  ( $\sigma-\epsilon$ ) к пояснению взаимосвязи величин  $\chi'$  и  $\chi$  (б).

\* Это более точно отражает энергетические затраты, чем при использовании секущего модуля упругости [12].

Величина  $\chi'$  хорошо отражает степень неупругости и через соотношение (2) позволяет получить более точную и общую характеристику  $\chi$ .

Описанные выше особенности механического поведения исследуемой керамики Ce-TZP не могут быть связаны с размягчением стеклофазы, которое имеет место, как правило, при более высоких температурах. Скорее всего, они обусловлены спецификой трансформационного упрочнения. Поэтому важно оценить температуры, где  $t$ -фаза становится стабильной и существовавшая  $m$ -фаза восстанавливается в  $t$ -фазу. Обычно это делается с помощью дилатометрических измерений, когда фазовый переход фиксируется по искривлению дилатометрической кривой. Авторы же воспользовались связанным с ожидаемым фактом фазового перехода не изменением линейных размеров образца, а изменением его остаточной деформации (прогиба), возникшей в результате  $t$ - $m$ -перехода при предварительном нагружении и сопровождавшейся появлением полос в зоне растяжения. Если такой образец нагревать, измеряя его прогиб, то в определенном температурном интервале можно ожидать обратного  $m$ - $t$ -перехода в полосах и, следовательно, выпрямления образца. Как видно из рис. 4,а, такой своеобразный “эффект памяти” действительно проявляется в плавном уменьшении остаточного прогиба образца при повышении температуры от 250 до 300°C. Причем после выпрямления образца полосы  $m$ -фазы исчезали, что также подтверждает наличие обратного  $m$ - $t$ -перехода. С целью определения фоновых изменений показаний измерителя прогиба проводили второй нагрев того же образца. Как видно из рис. 4,б, такие изменения имели место, однако их величина была значительно меньше, чем при первом нагреве. Другими словами, использованный нами способ фиксации  $m$ - $t$ -перехода оказался достаточно эффективным.

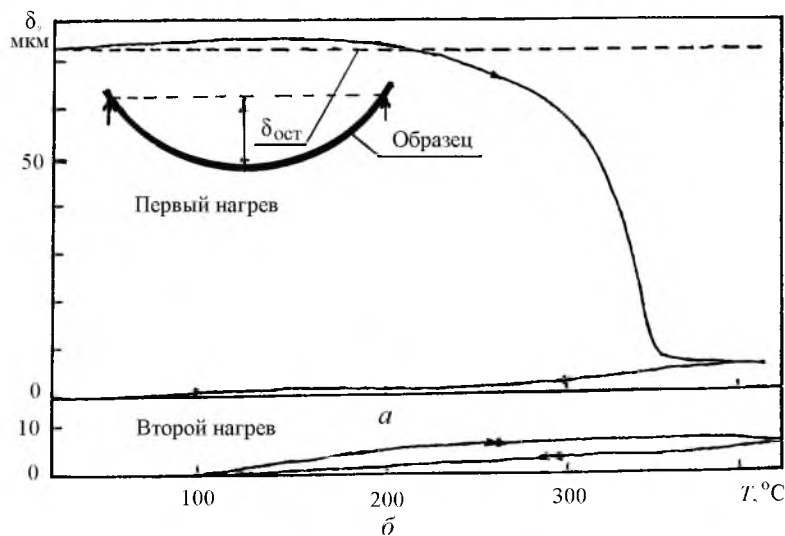


Рис. 4. Влияние нагрева на величину остаточного прогиба (а) и фоновые изменения показаний измерителя прогиба (б).

Казалось бы, в экспериментах с разгибанием образца при отжиге удалось достичь контролируемого перехода образовавшейся в результате нагружения  $m$ -фазы в  $t$ -фазу, т.е. возвращать материал в исходное (до нагружения) состояние. Поэтому было бы интересно знать, насколько воспроизводится механическое поведение материала после такого возврата. Для этого при комнатной температуре образец нагружали до появления на диаграмме  $P - \delta$  заметного нелинейного участка, после разгрузки анализировали расположение и ширину возникших зон  $t$ - $m$ -перехода, затем нагревали до ранее определенной температуры обратного  $m$ - $t$ -перехода, регистрируя уменьшение остаточного прогиба. После остывания образца цикл нагружение–разгрузка–отжиг повторяли несколько раз, стараясь создавать приблизительно одинаковый остаточный прогиб. Результаты эксперимента представлены на рис. 5. После появления зон  $t$ - $m$ -переходов и нелинейного участка диаграммы деформирования разгрузка идет по прямой линии с наклоном, равным наклону на начальном участке. Ранее [8] показано, что наклон начального участка диаграммы  $P - \delta$  остается постоянным при последующих нагружениях до наибольших усилий, достигнутых при предыдущем нагружении, т.е. предел пропорциональности возрастает без образования новых полос. После этого начинается нелинейный участок диаграммы (как бы продолжение прерванного в предыдущем цикле нагружения) и возникают новые полосы (на рис. 5,а такая повторная диаграмма показана штриховой линией после диаграммы для первого нагружения). После отжига при повторном нагружении начальный наклон диаграммы также не изменялся, но отклонение от линейности начиналось при несколько меньших усилиях, чем в первом цикле (предел пропорциональности снижается), а для достижения одного и того же остаточного прогиба требовались меньшие усилия. Аналогичный характер изменений проявлялся также после последующих циклов нагружение–разгрузка–отжиг, хотя степень изменений уменьшалась с ростом их числа, т.е. происходила стабилизация свойств. Следует также отметить, что кривые изменения остаточного прогиба при отжиге (рис. 5,б) достаточно хорошо сохраняли свою форму от цикла к циклу (при построении их в относительном масштабе – по отношению к максимально достигнутому в цикле остаточному прогибу – такие кривые практически совпадали). Весьма интересен тот факт, что полосы трансформационного перехода каждый раз возникали практически в тех же местах (рис. 5,в). Их число и ширина также повторялись от цикла к циклу, т.е. величина усредненной ширины полосы  $\Delta_{\text{ср}}$  оставалась практически постоянной. Так, для первых трех циклов она составляла соответственно 160, 150, 180 мкм/полоса, что с учетом погрешностей измерения большого количества тонких полос можно считать одинаковым.

Анализ полученных результатов позволяет отметить два основных явления:

- а) уменьшение количества и ширины зон  $t$ - $m$ -переходов, а также остаточного прогиба исследуемого материала с повышением температуры испытаний;
- б) восстановление состояния и свойств материала, изменившихся после нагружения, путем отжига.

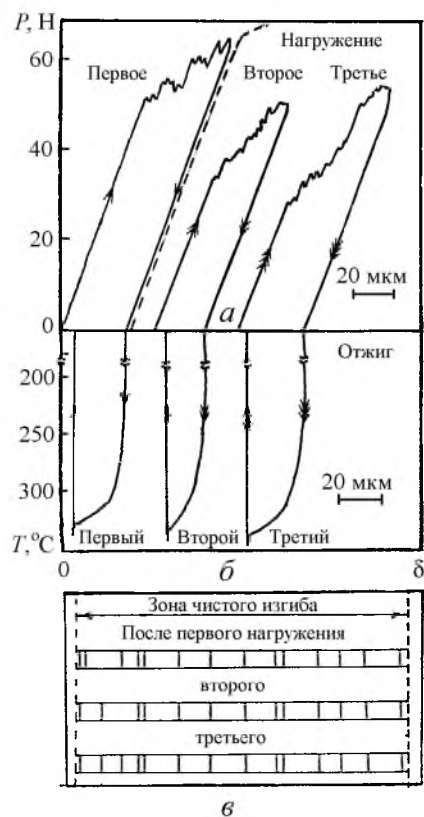


Рис. 5. Диаграммы деформирования при повторном нагружении после отжига (а), а также соответствующие диаграммы разгибания образца при отжиге (б) и расположение полос  $t$ - $m$ -перехода на поверхности растяжения образца (в).

Как отмечалось выше, с повышением температуры испытаний априори следовало ожидать роста стабильности  $t$ -фазы и снижения степени автокаталитичности  $t$ - $m$ -перехода при нагружении. Сложнее объяснить прочностные изменения. С одной стороны, трансформационные переходы приводят к релаксации напряжений в наиболее нагруженных областях материала (в частности, вблизи присущих всем керамическим материалам концентраторов напряжений в виде пор, включений, микротрещин), что должно способствовать повышению прочности. С другой стороны, появление зоны из  $m$ -фазы обуславливает возникновение внутренних напряжений и возможное микрорастрескивание в материале, которое будет более вероятным при увеличении размеров включения из другой фазы. И действительно авторы наблюдали растрескивание образцов, полностью перешедших в  $m$ -фазу в результате охлаждения, появление больших трещин в объеме  $m$ -фазы, образованной из  $t$ -фазы под влиянием нагрузки [8]. Да и, собственно, разрушение образцов всегда происходило по полосе из  $m$ -фазы. Поэтому можно было бы ожидать существования оптимальной степени стабильности  $t$ -фазы, которая обеспечивала бы релаксацию напряжений путем перехода в  $m$ -фазу и вместе с тем не давала бы возможности таким включениям достигать чрезмерных для образца размеров.

Касаясь деформационных характеристик, можно сказать, что постоянство модуля упругости в изучаемом интервале температур вполне логично. Действительно, на начальном этапе нагружения “работает” только  $t$ -фаза, и при столь низких температурах вряд ли можно ожидать изменения упругих свойств керамики. Предельная деформативность в силу указанных выше конкурирующих факторов – возможного ослабления материала в зоне  $m$ -фазы и повышения прочности при ее появлении за счет релаксации напряжений – в целом имела бы такую температурную зависимость, как и для прочности. Однако с учетом тенденции снижения с повышением температуры автокаталитичности  $t$ - $m$ -перехода и степени неупругости максимум реального изменения предельной деформации не обязательно совпадает с максимумом прочности.

Казалось бы, имеющиеся экспериментальные данные (рис. 2 и 3) вполне согласуются с приведенными соображениями. Однако несколько странным кажется то, что наибольшая прочность достигается и сохраняется достаточно высокой при температурах, когда вообще какой-либо неупругости и видимых  $t$ - $m$ -переходов не проявляется. Более того, как следует из рис. 4, при температурах выше 300°C сама  $m$ -фаза переходит в  $t$ -фазу, а прочность остается высокой. Поэтому не исключено, что при повышенных температурах высокая прочность обеспечивается механизмом, связанным с поворотом доменов [4], тогда как при более низких температурах, включая и комнатную, основным механизмом – трансформационное упрочнение за счет  $t$ - $m$ -перехода [3]. Другими словами, возможно, что уникальность керамики Се-TZP проявляется и в существовании в одном и том же материале двух механизмов упрочнения, сменяющих друг друга при изменении температуры. Однако такое предположение требует дополнительных исследований.

Согласно полученным данным, отжиг предварительно нагруженного материала Се-TZP в значительной степени приводит к восстановлению его механических свойств. Об этом свидетельствует восстановление формы деформированного образца, воспроизведение общего хода диаграммы деформирования, повторяемость диаграммы изменения прогиба при отжиге (кривая отжига), расположение и размер зон  $t$ - $m$ -переходов. Отмеченное некоторое понижение предела пропорциональности, возможно, связано с остаточными включениями  $m$ -фазы после отжига, стимулирующими автокаталитичность  $t$ - $m$ -перехода при повторном нагружении. Погрешности в определении достаточной температуры отжига обусловлены выбранным способом ее определения по уменьшению остаточного прогиба (рис. 4,а), стремящегося к нулю экспоненциально, а также фоновыми изменениями показаний измерителя прогиба вследствие термического расширения его деталей.

## Выводы

1. Исследованы особенности изменения механического поведения диоксидциркониевой керамики, стабилизированной оксидом церия с повышением температуры испытаний. Показано, что при этом происходит неупруго-



упругий переход при почти четырехкратном повышении предела прочности. Предполагается, что это связано с изменением механизма упрочнения материала.

2. Установлено, что при отжиге ранее деформированных образцов из исследуемой керамики многократно проявляется эффект “памяти формы” и практически восстанавливается исходное механическое поведение материала.

## Резюме

Для диоксидциркониевой керамики, стабилизованной 9 мол.%  $\text{CeO}_2$ , вивчено особливості деформування і виникнення зон трансформаційних переходів тетрагональної фази в моноклінну під дією механічних напружень. Показано, що в умовах кімнатної температури такий перехід здійснюється вибухоподібно (автокаталітично) з утворенням широких зон  $m$ -фази, що мають вигляд смуг на поверхні розтягу зразка, і супроводжується появою нелінійної пилкоподібної ділянки на діаграмі деформування. Із підвищенням температури випробувань ступінь автокаталітичності знижується, ступінь нелінійності зменшується, і діаграми втрачають пилкоподібний характер. При цьому міцність матеріалу підвищується майже у чотири рази при  $\sim 200^\circ\text{C}$ , а потім зменшується до початкового рівня при температурі  $400^\circ\text{C}$ . Припускається, що така механічна поведінка пов'язана зі зміною механізмів зміцнення у кераміці.

1. Garvie R. S., Hannink R. H. J., and Pascoe R. T. Ceramic Steel // Nature. – 1975. – **58**. – P. 703 – 705.
2. Reyes-Morel P. E. and Chen I. W. Transformation plasticity of  $\text{CeO}_2$ -stabilized tetragonal zirconia polycrystals: 1. Stress assistance and autocatalysis // J. Amer. Cer. Soc. – 1988. – **71**. – P. 343 – 353.
3. Hannink R. H. J. and Swain M. V. Progress in transformation toughening of ceramics // Annu. Rev. Mat. Sci. – 1994. – **24**. – P. 359 – 408.
4. Virkar A. V. and Matsumoto R. L. K. Ferroelastic domain switching as a toughening mechanism in tetragonal zirconia // J. Amer. Cer. Soc. – 1986. – **69**, No. 10. – P. 224 – 226.
5. Cain M. G. and Lewis M. H. Evidence of ferroelasticity in Y-tetragonal zirconia polycrystals // Mater. Lett. – 1990. – **9**. – P. 309 – 312.
6. Swain M. V. and Hannink R. H. J. Metastability of the martensitic transformation in a 12 mol.% Ce-TZP alloy: II. Grinding studies // J. Amer. Cer. Soc. – 1989. – **72**. – P. 106 – 111.
7. Yu C. S. and Shetty D. K. Transformation zone shape size and crack-growth-resistance ( $R$ -curve) behavior of ceria-partially-stabilized zirconia polycrystals // Ibid. – P. 921 – 928.
8. Gogotsi G. A., Zavada V. P., and Swain M. V. Mechanical property characterization of a 9 mol.% Ce-TZP ceramic material: I. Flexural response // J. Europ. Cer. Soc. – 1995. – **15**. – P. 1185 – 1192.

9. Gogotsi G. A., Zavada V. P., and Swain M. V. Mechanical property characterization of a 9 mol.% Ce-TZP ceramic material: II. Fracture toughness // *Ibid.* – 1996. – **16**. – P. 545 – 551.
10. Гогоци Г. А., Завада В. П., Кутняк В. В., Островой Д. Ю. Установка для определения механических свойств керамики при высоких температурах // *Пробл. прочности.* – 1988. – № 4. – С. 114 – 117.
11. Lin T., Mai Y.-W., Swain M. V., and Grathwohl G. Transformation and R-curve behavior of 9Ce-TZP ceramics. Pt. 1. Grain size and specimens geometry effects // *J. Amer. Cer. Soc.* – 1993. – No. 3. – P. 390 – 397.
12. Гогоци Г. А. Неупругость керамики и огнеупоров. – Киев, 1982. – 68 с. – (Препр. / АН УССР. Ин-т пробл. прочности).

Поступила 26. 02. 2001