МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИНСТИТУТ <u>НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ</u> КАФЕДРА <u>МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ</u> НАПРАВЛЕНИЕ <u>150100</u>

# ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

на тему: «Исследование структуры и механических свойств кристаллов ZrO<sub>2</sub>, частично стабилизированных Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с добавлением оксидов редких земель»

Студент Руководители работы

Консультанты по разделам:

охрана окружающей среды стандартизация и метрология

Нормоконтроль проведен

экономика и управление производством безопасность жизнедеятельности <u>Е.А.</u> Степанова <u>Систа</u>Ф.О. Милович Таблевин. Ю. Табачкова

А.В. Иржак А.В. Иржак

Работа рассмотрена кафедрой и допущена к защите в ГЭК

Заведующий кафедрой

Директор института кафедрой

Ю.Н. Пархоменко С.Д. Калошкин

Москва июнь 2015

#### МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

Институт ИНМиН\_\_\_

Кафедра МПиД \_\_\_\_\_ Направление 150100

**УТВЕРЖЛАЮ** WO MERKO H Зав. кафедрой

## ЗАДАНИЕ НА ВЫПОЛНЕНИЕ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ БАКАЛАВРА

Студенту группы Степановой Екатерине Алексеевне

(Ф.И.О. полностью)

1. Тема работы <u>Исследование структуры и механических свойств кристаллов ZrO<sub>2</sub>, частично стабилизированных Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с добавлением оксидов редких земель</u>

2. Цель работы <u>Исследовать закономерности влияния легирующих добавок в виде оксидов редких</u> земель на структуру, фазовый состав и механические свойства частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ)

3. Исходные данные <u>Кристаллы ZrO<sub>2</sub> стабилизированные: 2,8 моль% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,0 моль% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,8 моль% Nd, 2,0 моль% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,8 моль% Er, 2,0 моль% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,8 моль% Ce</u>

4. Основная литература, в том числе:

4.1. Монография, учебники и т.п. <u>1)</u> Томос Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов: перевод с англ. под ред. Вайнштейна Б.К. – М.: Наука, 1983, 2) Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М: Наука, 1978, 3) Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука – 1976, 4) Блюментуль У. Б. и др. Химия циркония – М.: Наука. – 1963.

4.2. Отчеты по НИР, диссертации, дипломные работы и т.п. 1) <u>Ломонова Е.Е. Технология, свойства</u> и применение кристаллов на основе диоксида циркония: дис. канд. техн. наук. – М., 2001 – 349 с., 2) <u>Милович</u> Ф. О. Структура и механические свойства кристаллов ZrO<sub>2</sub>, частично стабилизированных Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 2014 – 111с.

4.3. Периодическая литература <u>1</u>) Anil V. Virkar, David R. Clarke The tetragonal MonoclinicTransformation in Zirconia: Lessons learned and future trends // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. V.92 – No.9, P. 1901 – 1920., 2). Jessica A. Krogstad, Maren Lepple, Yan Gao, Don M. Lipkin and Garlos G. Levi. Effect of Yttria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. V.94. – No.12, P. 4548 – 4554, 3) Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. V. 83. – No.3, P. 461 – 487, 4) A. Eichler. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity // PHISICAL REVIEW B. – 2001. V.64. – P. 64 – 72, 5) Александров В.И., Осико В.В., Татаринцев В.М. Синтез

лазерных материалов из расплава методом прямого ВЧ-плавления в холодном контейнере // Отчет ФИАН. – M. – 1968, 6) G. A. Gogotsi, E. E. Lomonova, Yu. Furmanova, I. M. Savitskaya, Zirconia Crystals Suitable for Medicine // Ceramics International. – 1994. – No. 20, P. 343 – 348. 7) G. A. Gogotsi, E. E. Lomonova, Yu. Furmanova, I. M. Savitskaya, Zirconia Crystals Suitable for Medicine // Ceramics International. – 1994. – No. 20, P. 343–348.

4.3. Справочники и методическая литература (в том числе литература по методам обработки экспериментальных данных): 1) Б. А. Калин, Н. В. Волков, В. В. Осипов. Лаб. Раб «Электронная просвечивающая микроскопия» – М.: МИФИ, 2007, 2) Ковба Л. М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ – Издательство Московского Университета, 1976.

5. Перечень основных этапов исследования и форма промежуточной отчетности по каждому этапу Изучение литературных данных и написание обзора литературы по теме выпускной квалификационной работы. Постановка задачи и составление плана работ. Изучение методики эксперимента Проведение эксперимента и измерений. Обработка и анализ полученных результатов. Написание выпускной работы и выводов

6. Аппаратура и методики, которые должны быть использованы в работе: <u>микротвердомер Виккерса</u> 402MVD Instron Wolpert Wilson Instrument, просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100, дифрактометр <u>BRUKER D8.</u>

7. Использование ЭВМ <u>1) Написание выпускной работы (программы Microsoft Word, Microsoft Power</u> Point), <u>2)</u> Проведение моделирования зависимостей изменения параметров (программа Microsoft Excel)

8. Перечень подлежащих разработке вопросов по экономике НИР

#### Согласовано:

Консультант по безопасности жизнедеятельности

9. Перечень подлежащих разработке вопросов по безопасности жизнедеятельности

#### Согласовано:

Консультант по охране окружающей среды

10. Перечень подлежащих разработке вопросов по экологии

#### Согласовано: Консультант

11. Перечень (примерный) основных вопросов, которые должны быть рассмотрены и проанализированы в литературном <u>обзоре 1) Кристалл ЧСЦ: область применение, методы получения, структура, механические свойства. 2) Механизмы упрочнения. 3) Принцип стабилизации диоксида циркония</u>

#### Согласовано:

#### Консультант

(полниер)

anks

(подпись)

(полпись)

nuega

12. Перечень (примерный) графического и иллюстрированного материала <u>1) Схемы и фотографии</u> установок. 2) Графики зависимостей

3

13. Руководитель работы <u>инженер, к. ф.-м. н. Милович Ф. О.</u> (Должность, звание,Ф.И.О.)

доцент, к. ф.-м. н. Табачкова Н. Ю.

(Должность, звание,Ф.И.О.) 14. Консультанты по работе (с указанием относящихся к ним разделов)

Дата выдачи задания

16 апреля 2015 г.

Задание принял к исполнению студент

## Аннотация

В работе методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии исследованы структура и фазовый состав кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония в зависимости от вида стабилизирующей примеси (Y, Ce, Nd, Sc, Er). Проведены измерения твердости и трещиностойкости методом микроиндентирования.

Показано, что для всех кристаллов ЧСЦ характерно наличие двойниковой доменной структуры. Выявлено, что влияние дополнительного количества оксидов РЗЭ на фазовый состав, структуру и свойства кристаллов, частично стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, зависит от вида и концентрации редкоземельных элементов. Показано, что замена в кристаллах  $ZrO_2$ -2,8 мол %  $Y_2O_3$  части оксида иттрия на оксид редкоземельного элемента не всегда приводит к аналогичному фазовому составу кристаллов, а зависит от концентрации оксида иттрия, и вида РЗЭ.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП « Материаловедение и металлургия».

Дипломная работа изложена на 40 страницах, содержит 23 рисунка, 2 таблицы, список использованных источников состоит из 17 наименований.

## Содержание

Введение	5
<u>1 Обзор литературы</u>	7
1.1 Структура и свойства материалов на основе диоксида циркония	7
<u>1.2 Диаграмма состояния <math>ZrO_2 - Y_2O_3</math></u>	10
1.3 Стабилизация тетрагональной структуры	11
<u>1.4 Механизмы упрочнения частично стабилизированного ZrO<sub>2</sub></u>	12
1.5 Влияние кислородных вакансий на стабилизацию структуры ZrO <sub>2</sub>	14
1.6 Низкотемпературная деградация частично стабилизированного ZrO <sub>2</sub>	15
<u> 1.7 Микро – и наноструктура кристаллов ЧСЦ</u>	15
2 Методика эксперимента	17
2.1 Синтез кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония методом	
направленной кристаллизацией расплава с использованием прямого	
высокочастотного нагрева	17
2.2 Методика приготовления образцов для определения их структуры.	20
2.3 Основы методов исследования структур ПЭМ и РФА	21
2.4 Методика измерения микротвердости и трещиностойкости	24
3 Результаты и обсуждение	28
Выводы	38
Список использованных источников	39

## Введение

Развитие современной техники предполагает поиск новых, особо прочных материалов, а так же улучшение требуемых свойств уже имеющихся материалов. Частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ) является как раз одним из таких материалов, который выгодно отличается по своим механическим свойствам от особо прочных керамический материалов, в т.ч. и от керамических материалов на основе циркония. Преимущественными особенностями ЧСЦ являются повышенная стойкость к кислотам и щелочам, парам воды, что позволяет использование его в агрессивных средах; большая стойкость к абразивному износу и высокий коэффициент трения увеличивает срок службы деталей, постоянно подвергаемых адгезии. Большим достоинством так же является небольшая деградация всех механических свойств ЧСЦ при высоких (до 1600 °C) температурах, соответственно, увеличивается сфера применения данного материала. Химическая и биологическая инертность, прочность и высокая трещиностойкость делают кристаллы ЧСЦ перспективными для использования в медицине [1 - 2].

Керамические материалы на основе диоксида циркония известны уже давно, ведутся работы по их использованию во многих областях науки и техники. Альтернативным методом получения ЧСЦ является синтез монокристаллических материалов с применением методов кристаллизации расплава. Такой подход позволяет получать высокоплотные монолитные кристаллические материалы с нулевой пористостью и отсутствием зернёной структуры. Кристаллы ЧСЦ обладают более высокими трибологическими и прочностными свойствами по сравнению с известными конструкционными керамическими и монокристаллическими материалами.

Таким образом. кристаллы ЧСШ являются чрезвычайно перспективным многофункциональным материалом, с широким спектром применения, который охватывает область применения керамических материалов на основе ZrO<sub>2</sub>, и некоторые новые направления использования, такие как хирургический инструмент, детали машин работающих при высоких температурах и т.д. Но использование кристаллов ЧСЦ с содержанием стабилизирующей примеси от 2,5 до 5,0 мол. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сдерживается из-за недостатка экспериментальных данных по их структурным и физико-химическим свойствам. Имеются данные [3] по исследованию опытных образцов кристаллов ЧСЦ единичных составов. Показано, что структура и свойства кристаллов ЧСЦ зависят от технологических условий синтеза, вида и концентрации стабилизирующего оксида.

Однако до настоящего времени, практически нет данных о детальных исследованиях этих зависимостей. Поэтому для расширения областей практического применения кристаллов ЧСЦ, актуальными являются исследования направленные на выявление корреляции «состав – структура – свойства», определение оптимальных технологических режимов синтеза и термообработки для получения крупных кристаллов ЧСЦ с заданными характеристиками и обеспечения стабильности этих характеристик в широком интервале температур.

## 1 Обзор литературы

#### 1.1 Структура и свойства материалов на основе диоксида циркония

Диоксид циркония (ZrO<sub>2</sub>) – белый кристаллический порошок. Чистый оксид не образуется в природе, его добывают из минерала бадделеит и циркона (ZrSiO<sub>4</sub>) (рисунок 1). Бадделеит представляет собой природную форму двуокиси циркония. Кристаллы плотностью (5,4 - 6,02) и твердостью 6,5 по шкале Мооса содержат от 80 до 90 % двуокиси циркония. Встречаются две модификации бадделеита: элювиальная галька, содержащая до (90 – 93) % окиси циркония, и циркит с (73 – 85) % ZrO<sub>2</sub>. Циркон образует тетрагональные кристаллы плотностью (4,6 - 4,8) и твердостью 7,5 по шкале Мооса. Содержание циркония в этом минерале колеблется в пределах (61 – 67) % (теоретическое содержание циркония в нормальном силикате 67,2 %). Циркон присутствует во многих изверженных породах, базальтах и долеритах, а также в гранитах.

Диоксид циркония при атмосферном давлении имеет несколько полиморфных модификаций:

моноклинная (т – P21/C), встречающейся в природе в виде минерала бадделеита.
Область термической стабильности моноклинной фазы от 273 до 1160 °C.

– среднетемпературная тетрагональная (t – P42/nmc), присутствующей во многих циркониевых керамиках. Тетрагональная фаза, которая может под действием внешних напряжений переходить в моноклинную. Область термической стабильности тетрагональной фазы от 1160 до примерно 2370 °C.

– высокотемпературная кубическая (с – Fm3m). Область термической стабильности кубической фазы от примерно 2370 °С до Т<sub>плав</sub>≈ 2680 °С [4].

Кубическая фаза диоксида циркония имеет кристаллическую структуру типа флюорит (рисунок 4а). Пространственная группа Fm3m. Координационное число кислорода – 4, координационное число циркония по кислороду – 8. Параметры решетки а = 5,139 Å,  $V_{su} = 135,62$  Å<sup>3</sup>.

**Тетрагональная фаза** ZrO<sub>2</sub>. Пространственная группа P42/nmc. Параметры решетки a = b = 3,629 Å, c = 5,297 Å,  $V_{au} = 69,76$  Å<sup>3</sup>.



Рисунок 1 – Справа минерал бадделеит, слева минерал циркон ZrSiO<sub>4</sub>

При понижении температуры диоксида циркония, происходит превращение кубической структуры в тетрагональную, путем небольшого искажения решетки флюорита (рисунок 2(а), 2(б)). Тетрагональная фаза образуется путем специфической перестройки кислородной кубической подрешетки (при которой одна половина атомов кислорода смещается относительно другой) и удлинения элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода (приблизительно на 2 %). Незначительное удлинение кислородных ионов происходит вдоль оси с, как показано на рисунке 2(б). Это смещение не приводит к изменению координационного числа циркония. Четыре иона кислорода находятся на расстоянии 2,065 Å в выровненном тетраэдре, четыре других иона на расстоянии 4,455 Å в искаженных тетраэдрических позициях [5].

Моноклинная фаза образуется из тетрагональной, путем сдвиговой деформации всей элементарной ячейки, с некоторым изменением длин ее сторон. Моноклинная фаза устойчива при нормальных условиях. Именно эта модификация распространена в земной коре и известна как минерал бадделеит. Пространственная группа P21/C. Параметры решетки: a = 5,169 Å, b = 5,232 Å, c = 5,341 Å,  $\beta = 99015'$ , Z = 4,  $V_{su} = 144,44$  Å<sup>3</sup>. Координационное число циркония уменьшается до 7. В структуре бадделеита половина атомов кислорода имеет координационное число 4, а другая половина число 3.

Атомная постройка моноклинной ZrO<sub>2</sub> отличается весьма высокой прочностью, о чем говорит широкая температурная область существования моноклинной фазы, и редкая устойчивость бадделеита в природных условиях [4].



Рисунок 2 – (а) – структура флюорита, (б) – смещение ионов кислорода в структуре флюорит

1.2 Диаграмма состояния ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Книга фазовых диаграмм, посвященная диоксиду циркония, включает в себя больше 30 вариаций диаграмм состояний ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С 1951 года было опубликовано много работ посвященных системе ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но полученные экспериментальные данные были весьма противоречивы и некоторые части фазовой диаграммы до сих пор не достаточно надежны. Это связано, с целым рядом трудностей:

– при температуре выше 2000 °С трудно непосредственно исследовать кристаллическую структуру, поэтому многие рентгеновские исследования проводились при комнатной температуре на быстро охлажденных образцах от высоких температур. Но даже при очень быстром охлаждении все же могут происходить изменения в соотношении фаз и в структуре, что усложняет интерпретацию результатов.

– при температурах ниже 1200 °С возникает обратная проблема: диффузия катионов становится настолько медленной, что равновесие трудно достижимо [5].

К тому же, характерные особенности мартенситного превращения, такие как начальная и конечная температура, создают сложности в интерпретации фазовой диаграммы и интерпретации микроструктуры. Практически, границы t↔m перехода были определенны разными методами, такими как: комбинационное рассеяние, дилатометрия, дифференциальный термический анализ, акустические методы анализа. Полученные данные в этих методах были очень несвязанные, зависящие от метода приготовления образцов, наличия и размера зерен, чистоты начального материала, и термической обработки.

На рисунке 3 представлена современная фазовая диаграмма ZrO<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рисунок 3 – Фазовая диаграмма ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

С увеличением температуры выше области моноклинной фазы, существует двухфазная моноклинно-тетрагональная область, за которой следует область, так называемой, трансформируемой тетрагональной фазы (t). Трансформируемый тетрагональный твердый раствор, а именно, фаза, которая при охлаждении испытывает превращение в моноклинную, существует в области составов от 0 до 6 мол. % YO<sub>1,5</sub>.

При более высоких концентрациях оксида иттрия существует двухфазная область тетрагональной и кубической фазы. Дальнейшее увеличение концентрации оксида иттрия приводит к образованию однофазного кубического твердого раствора.

Значительные изменения в диаграмму состояния ZrO<sub>2</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были внесены при нанесении метастабильной линии T<sub>0</sub> с помощью компьютерных расчётов. Тем не менее, нужно подчеркнуть, что метастабильная линия сама по себе, как и линии границ фаз, получена при оптимизации экспериментальных расчётов границ фазовых равновесий [5].

#### 1.3 Стабилизация тетрагональной структуры

Высокотемпературные фазы диоксида циркония обладают высокими физикомеханическими свойствами, что создает большой интерес к этому материалу. Но наличие моноклинно-тетрагонального перехода, сопровождается резким увеличением объема, что приводит к разрушению изделий из ZrO<sub>2</sub> и препятствует практическому его использованию. Для обеспечения возможности применения ZrO<sub>2</sub>, необходимо застабилизировать во всем интервале температур высокотемпературные модификаций, вплоть до комнатной.

Для стабилизации обычно используют оксиды, структурно близкие диоксиду циркония, в этом случае, согласно кристаллохимическим представлениям, могут возникать устойчивые твердые растворы. Такими оксидами являются, в частности, оксид редкоземельных элемента, иттрия, а также оксиды щелочноземельных элементов [5].

Исследования показали, что существует критический параметр, равный отношению радиусов катиона и аниона, при котором возможна плотнейшая шаровая упаковка. При значениях меньше определенной величины, невозможно существования тетрагональной и, соответственно, кубической решеток. Следовательно, увеличивая радиус катиона, т.е. замещая его на катион большего диаметра можно достигнуть стабилизации. Этого же эффекта можно добиться, создавая вакансии в анионной подрешетке [6].

Как видно из фазовой диаграммы, при содержании стабилизирующего оксида меньше 8 мольных % можно получить тетрагональный твердый раствор диоксида циркония.

Поскольку верхняя температурная граница фазовой устойчивости этих тетрагональных твердых растворов является температурой фазового тетрагонально-кубического перехода и она ниже температуры плавления, то такие материалы получили название частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ) [7].

#### 1.4 Механизмы упрочнения частично стабилизированного ZrO<sub>2</sub>

<u>Трансформационный</u>. Фазовое упрочнение возникает при появлении большого напряжения вокруг трещины, которое дестабилизирует тетрагональную фазу в её окрестностях, формирующих трансформационную зону. Появление тетрагональномоноклинного перехода при этом объясняется снятием данного напряжений.

На рисунке 4 схематически представлен процесс остановки распространения трещины.



Рисунок 4 – Распространение трещины в ЧСЦ (Оранжевым цветом обозначена моноклинная фаза, зеленым-тетрагональная, стрелка показывает направление распространения трещины)

Из рисунка 4 видно, что, при распространении трещины, происходит t→m трансформация, и моноклинная фаза блокирует дальнейшее распространение трещины. Моноклинная фаза, как уже упоминалось, обладает бо льшиююбъёмом по сравнению с тетрагональной, следовательно, трещине сложнее пройти сквозь неё.

Существуют доказательства того, что, при повышении концентрации оксида иттрия, увеличивается значение трещиностойкости. Но при этом должен сохраниться объем тетрагональной фазы, т.к. моноклинная и кубическая фазы диоксида циркония имеют худшие механические свойства. Отсюда следует, что разумно добавлять в ZrO<sub>2</sub> от 2 до 3 моль% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (или любого другого подходящего оксида). При данной концентрации невозможно существования кубической фазы (т.е. не будет полной стабилизации структуры), но её достаточно для предотвращения t→m перехода при охлаждении кристалла, при его получении [7].

Ферроупругое упрочнение: другой возможной вариант упрочнения в ZrO<sub>2</sub> – ферроупругая переориентация доменов, возникающая при приложении внешних напряжений. Данный вид упрочнения наблюдается только в тетрагональном цирконии, в кубической и моноклинной фазе данный вид упрочнения отсутствует.

Когда кубический кристалл или отдельное зерно трансформируется в тетрагональную фазу, возможна реализация шести различных, кристаллографически-эквивалентных ориентации оси *с*. Каждый из этих вариантов («доменов») обладает одинаковой энергией, но может быть переориентирован при приложении напряжения. Соответственно, каждое зерно в отдельности или какая-то часть кристалла, в пределах данной области (зерна) меняет свою

ориентацию при приложении напряжения к кристаллу или распространением трещины, которая так же вызывает напряжение, как уже говорилось выше.

Ферроэластичное упрочнение связано с заменой одного равновесного состояния на другое, в отличие от трансформационного упрочнения. Но, по факту, при рабочих температурах до 1200 °C возникают оба механизма упрочнения при возникновении внешних напряжений. При температуре выше 1200 °C, работает только ферроупругий механизм упрочнения, так как выше это температуры тетрагонально моноклинный переход не возможен [5].

1.5 Влияние кислородных вакансий на стабилизацию структуры ZrO<sub>2</sub>

Образование изолированных кислородных вакансий в чистом цирконии приводит к ситуации, когда *d*-связи циркония не насыщены *p*-электронами кислорода. В результате, в кристалле появляется избыток электронов, *d*-орбитали циркония вытягиваются в стороны кислородных вакансий, следовательно, сохраняется заряд 2<sup>-</sup> в положениях, где должен был быть кислород. Все окружающие ионы смещаются в сторону вакансии для уменьшения размера вакансии. Однако, два электрона, захваченных вакансией, предотвращают резко выраженное искажение. Тем не менее, наблюдается прирост энергии во время релаксации ионов t ~ 0,22 eV.

При перемещении не только нейтральных атомов кислорода, оставшаяся вакансия может иметь заряды +1, если ушел О<sup>-1</sup>, и +2, если ушел О<sup>-2</sup>. Соответствующая вакансия называется F<sup>+</sup> и F<sup>++</sup> центром.

По результатам серии экспериментов, стало очевидным, что F<sup>+</sup>-центры всегда менее стабильны, чем незаряженная вакансия F или F<sup>++</sup>-центры. Так же было получено, что нейтральные F центры существуют только тогда, когда уровень Ферми имеет высокую энергию, которая может быть достигнута добавлением легирующей примеси, которая обеспечит кристалл избыточными электронами. В случае, когда в качестве примеси используется иттрий, возможно существование только F<sup>++</sup> - центров.

В ЧСЦ кислородные вакансии обеспечивают высокую диффузию ионов, что важно при использовании данного материала в качестве кислородных сенсоров (где эта способность на прямую влияет на работу данных устройств), топливных элементов и т.д. [8].

1.6 Низкотемпературная деградация частично стабилизированного ZrO<sub>2</sub>

Не смотря на то, что стабилизированный диоксид циркония обладает рядом достоинств, которые позволяют использовать его в разнообразных технологических целях, существенный недостаток, является он имеет И коим его подверженность «низкотемпературной деградации». НД – это кинетическое явление, происходящее в присутствии паров воды, при котором поликристаллический тетрагональный материал медленно трансформируется в моноклинный. Этот процесс происходит в довольно узком, но технологически важном, интервале температур - от 25 °C до 400 °C и зависит от примеси, её концентрации и размеров зёрен. Трансформация достигается зарождением и последующим ростом новой фазы, которые обычно начинаются на поверхности поликристалла.

Хотя, остаётся некоторая неопределённость в определении механизма, с помощью которого влажность становится причиной деградации материала, существует предположение, что молекулы воды занимают места кислородных вакансий, что существенно ухудшает диффузию ионов, что неблагоприятно влияет на возможности применения материалов на основе ZrO<sub>2</sub>.

Нужно заметить, что ZrO<sub>2</sub>, стабилизированный оксидом иттрия, является более восприимчивым к НД, чем цирконий с другими добавками [5].

1.7 Микро – и наноструктура кристаллов ЧСЦ

Материалы на основе диоксида циркония представляют собой системы с развитой двойниковой структурой. В настоящее время не вызывает сомнений тот факт, что двойники влияют на механические характеристики данных кристаллов.

С помощью современных методов исследования структур были получены данные, что в зависимости от типа и концентрации стабилизирующей примеси кристаллы обладают различной двойниковой структурой, т.е. концентрация двойников и их размеры различны у всех кристаллов.

До сих пор не возможно однозначно оценить влияние двойников на механические свойства кристаллов ZrO<sub>2</sub>, но бесспорным остаётся то факт, что зависимость между этими параметрами существует. В данное время активно ведутся работы по установлению этого соотношения.

На рисунке 5 представлено изображение типичного двойника в структуре ZrO<sub>2</sub>.



Рисунок 5 – Типичная двойниковая структура кристаллов ЧСЦ

## 2 Методика эксперимента

2.1 Синтез кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония методом направленной кристаллизацией расплава с использованием прямого высокочастотного нагрева

Как уже говорилось, керамические материалы на основе диоксида циркония известны давно, они нашла свое применение в производстве огнеупоров, в керамической и стекольной промышленности, в электронике и радиоэлектронике, и т.д. С середины 60-х годов XX века начали развиваться новые методы синтеза особо тугоплавких материалов, с температурой плавления свыше 2000 °C, к коим, как раз, и относится диоксид циркония. Методы прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере, горячего прессования, изостатического прессования и т.д. – привели к созданию на основе этого оксида целого комплекса материалов с новыми интересными свойствами. Это были и монокристаллы кубических твердых растворов на основе диоксида циркония – фианиты, и высокопрочная, высоковязкая керамика – частично стабилизированный диоксид циркония.

Одним из наиболее важных достижений в области технологии особо тугоплавких оксидных материалов явилась разработка метода прямого высокочастотного плавления неметаллических материалов в холодном контейнере и его использование, в частности, для получения монокристаллических материалов. Именно благодаря методу направленной кристаллизации расплава с использованием высокочастотного нагрева стало возможным получение кристаллов ЧСЦ.

Использование индукционного нагрева в металлургии и полупроводниковой промышленности известно уже давно. Метод нагрева основан на возможности поглощения энергии высокочастотного поля непосредственно нагреваемым материалом. В начале шестидесятых годов возникла идея применить индукционный нагрев в оболочке из твердой фазы и к высокотемпературным неэлектропроводным или слабо электропроводным (в твердом состоянии) материалам. В 1961 году была осуществлена плавка ферритов, описано получение кристаллических блоков диоксида урана.

В середине шестидесятых годов в Физическом институте им. П.Н. Лебедева начались работы по созданию технологии высокотемпературных материалов на основе метода прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере. Метод прямого ВЧ-плавления диэлектрических материалов основан на том, что эти материалы при повышении температуры становятся проводниками, способными поглощать энергию ВЧ-поля [9].

Процесс получения монокристаллов оксидов направленной кристаллизацией расплава при прямом высокочастотном нагреве включает в себя несколько стадий: 1 – стартовый

нагрев, 2 – создание основного объема расплава, 3 – выдержка расплава, 4 – кристаллизация расплава.

Стартовый нагрев. Чаще всего для стартового нагрева используют металл, идентичный одному из элементов исходной шихты. В каждом конкретном случае время процесса запуска определяется: (1) – физико-химическими свойствами используемого металла; (2) – условиями, в которых происходит процесс запуска (атмосфера процесса, место и глубина закладки в шихту стартового металла, степени измельчения металла, дисперсности самой шихты и т.д.).

Создание основного объема расплава. После завершения стартового плавления, расплав постепенно увеличивается в объеме за счет расплавления прилегающей твердой фазы. Это продолжается до тех пор, пока не расплавится вся загрузка холодного контейнера, за исключением слоя шихты, контактирующего с холодным контейнером, который вместе с небольшим слоем закристаллизованного расплава образует, так называемый, гарниссаж. В расплав можно добавлять новые порции материала до достижения желаемого объема расплава.

Выдержка расплава. После достижения желаемого объема, расплав выдерживается некоторое время, не изменяя уровень подводимой мощности, с целью приведения системы в стационарное состояние, характеризующееся неизменностью объема расплава, т.е. неподвижностью границы фазового раздела, расплав – твердая фаза (гарниссаж).

Кристаллизация расплава. После достижения стационарного состояния расплав направленно кристаллизуют, для чего холодный контейнер с расплавом выводят из индуктора с заданной скоростью. По мере выхода из индуктора расплава уменьшается его связь с ВЧ-полем и, соответственно, уменьшается выделяющаяся в ней мощность. В результате постепенного охлаждения на дне ванны расплава происходит кристаллизация. Реже этот процесс осуществляют постепенным снижением мощности. Этот способ менее надежен, так как может привести к возникновению пространственной неустойчивости и неконтролируемому затвердеванию расплава. Поэтому он пригоден только для расплавов, обладающих высокой устойчивостью, которая определяется теплофизическими характеристиками.

Вид контейнера в разрезе и схема загрузки представлена на рисунке 6.



 1 – стенка ХК; 2 – дно ХК; 3 – скрепляющее кольцо; 4 – теплоизолирующий слой на дне контейнера; 5 – слой бумаги; 6,7 – медные обечайки (после загрузки извлекаются); 8 – металл; 9 – порошкообразная шихта; 10 – кристаллические обходы; 11 – индуктор Рисунок 6 – Схема загрузки холодного контейнера (ХК)

Характерной особенностью направленной кристаллизации в холодном контейнере (ХК) является присутствие гарниссажного слоя на дне и стенках ХК, т.е. наличие границы раздела двух фаз, что облегчает процесс фазового перехода вещества. Таким образом, зарождение монокристаллов в ХК является гетерогенным и многоцентровым. В результате процесса кристаллизации в ХК получается слитки (рисунок 7), состоящие из столбчатых монокристаллов, количество и размер которых зависит от многих параметров (состава исходного расплава, режимов плавления, кристаллизации и т.д.) [10].

Данная технология обладает рядом несомненных достоинств для синтеза высокотемпературных материалов, в том числе и роста монокристаллов:

практически неограниченная температура процесса (до 3000 °С и выше);

 отсутствие контакта расплава с химически инородными веществами и, как следствие, высокая чистота получаемых материалов, которая, как правило, выше чистоты

 возможность проведения практически любых типов химических реакций с участием расплава, как в однофазных, так и в гетерофазных системах;

 возможность проведения процесса плавления как периодически, так и непрерывно в требуемых объемах;

 отсутствие специальных высоких требований к гранулометрическому составу исходных материалов (по размеру частиц и их однородности);

 – безотходный характер технологии, связанный с возможностью переплава кристаллических отходов предыдущих плавок или отходов других производств;

 – значительный объем расплава, способствующий конвективному переносу вещества и примесей в процессе роста кристалла, приводящий к улучшению качества полученных монокристаллов;

 возможность корректировки состава расплава непосредственно в процессе синтеза, путем добавления компонентов в расплав через открытую поверхность.



Рисунок 7 – Внешний вид столбчатых монокристаллов Фианита (слева) и ЧСЦ (справа), полученных гарниссажным плавлением

2.2 Методика приготовления образцов для определения их структуры

Для приготовления образца, предварительно пластину необходимо механически утонить. Образец шлифуется до того момента, пока его толщина не становится равной 200 мкм, потому что дальнейшее утонение может приводить к тетрагонально-моноклинной трансформации, т.к. в структуре возникают микронапряжения (пункт 1.4). Предварительное утонение необходимо для того, чтобы ускорить процесс пробоподготовки.

Затем из образца вырезается диск диаметром 3 мм с помощью ультразвуковой резки, где инструментом является полая трубка диаметром 3 мм, а средой резки – абразивная суспензия – карбид бора или алмазная паста.

На следующей стадии диск необходимо утонить в центре, что осуществляется на приборе "Dimple Grinder", представляющем собой шлифовальную машину с 20-милиметровым вращающимся диском.

Последняя стадия пробоподготовки проводится на приборе PIPS (Precision Ion Polishing System). Здесь осуществляется травление образца в центре лунке с помощью

ионов аргона до появление отверстия. Ионная бомбардировка проводится с двух сторон, чтобы избежать переосаждения напыленного материала.

2.3 Основы методов исследования структур ПЭМ и РФА

Метод ПЭМ или метод просвечивающей электронной микроскопии. Действие электронного микроскопа основано на использовании направленного потока электронов, управляемого магнитными линзами. Вследствие того, что различные участки исследуемых объектов по-разному задерживают электроны, на флуоресцентном экране электронного микроскопа получается черно-белое изображение изучаемого объекта, увеличенное в десятки и сотни тысяч раз.

Т.к. данная система обладает разрешающей способностью в несколько ангстрем, она позволяет изучать тонкое строение микроскопических структур и даже молекулы [10].

В качестве источника электронов служит трехэлектродная пушка, состоящая из катода, управляющего электрода и анода. Благодаря действию электромагнитных полей, создаваемых магнитными линзами, заряженные частицы (электроны), выходящие из одной точки объекта в пределах небольшого угла, вновь собираются в плоскости изображения. Вся электронно-оптическая система заключена в колонне электронного микроскопа (рисунок 9).



Рисунок 9 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100

Объективная линза позволяет достигать резкого изображения объекта, и она же дает первое увеличенное изображение объекта (рисунок 10). С помощью последующих, промежуточной и проекционной, линз общее увеличение можно довести до максимального.



Рисунок 10 - Схема формирования изображения в поле объективной линзы

Меняя фокусное расстояние, на экран можно выводить как первичную дифракционную картину, так и непосредственно само изображение кристалла [12].

Метод РФА или рентгенофазовый анализ. Цель рентгенофазового анализа идентификация фазы элемента в смеси, исходя из набора его межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей соответствующих линий, полученных на рентгенограмме. Значения межплоскостных расстояний для разных веществ приведены в справочниках [13].

В основе метода лежит дифракция рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решетке. Отражение излучения от плоскости происходит только лишь в том случае, когда эти плоскости находятся в отражающем положении. Строго говоря, во время эксперимента производится сканирование кристалла в интервале углов θ.

В современной практике используют три дифракционных метода исследования кристаллов: метод Лауэ, метод вращения кристалла и метод порошка [14].

В данной работе использовался метод вращения кристалла. Его сущность заключается в следующем: кристалл вращается вокруг выбранной оси, на него постоянно

падает монохроматический пучок рентгеновских лучей. При изменении угла θ различные плоскости попадают в отражающее положение по условию Вульфа – Брегга:

,

(1)

где: d – межплоскостное расстояние,

 $\theta$  – угол Брэгга,

n – порядок отражения,

λ – длина волны рентгеновского излучения.

Находят межплоскостные расстояния, которые соответствуют пикам на дифрактограмме. Т.к. каждая фаза имеет свой индивидуальный набор межплоскостных расстояний, по дифрактограмме можно судить о том, какие фазы присутствуют в образце, а по интенсивности пиков можно однозначно определить концентрацию каждой фазы.

Падающий пучок дифрагирует на определенной атомной плоскости каждый раз, когда θ удовлетворяет (1) (рисунок 11).

В результате съемки получают дифрактограмму – распределение интенсивности дифрагированного излучения по углам съемки θ (рисунок 12).

Расшифровывают дифрактограмму с помощью уравнения (1): для каждого пика интенсивности находят значение d. Т.к. каждая фаза характеризуется своим собственным набором межплоскостных расстояний, найдя все d, можно однозначно определить какие фазы присутствуют. Этот метод так же позволяет оценить количественное соотношение присутствующих фаз [13].



Рисунок 11 – схема дифракции рентгеновских лучей на плоскостях кристаллической решетки



По вертикали – интенсивность сигнала, по горизонталиθ-Рисунок 12 – дифрактограммагО<sub>2</sub>

2.4 Методика измерения микротвердости и трещиностойкости

На рисунке 9 изображен микротвердомер Виккерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments, на котором проводятся измерения микротвердости.

Он представляет собой электромеханический прибор для определения твердости материалов. В этом испытательном приборе используется метод испытаний по Виккерсу.

Данное испытание выполняется в два этапа. На первом этапе отшлифованный специальным образом алмазный индентор вдавливается в поверхность испытываемого материала с использованием заданной, известной силы. На втором этапе испытания происходит измерение длины диагоналей получающегося отпечатка на поверхности образца для определения сопротивления материала прониканию. После этого длина диагонали преобразуется в число твердости по шкале Виккерса (HV).



Рисунок 9 – Микротвердомер 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments

Индентор Виккерса представляет собой алмаз, отшлифованный по форме пирамиды с квадратным основанием с углом между гранями 136°, он представлен на (рисунок 10) [15].

Глубина отпечатка, который он оставляет, составляет примерно 1/7 от длины его диагонали.



Рисунок 10 – Индентор Виккерса

Испытание по Виккерсу обычно разделяется на два диапазона:

- микро: от 10 до 1000 грамм

- макро: свыше 1000 грамм.

Значение твердости по Виккерсу может быть вычислено по следующей формуле (2):

(2)

,

где: Р – Испытательная сила в кг;

As – Площадь поверхности отпечатка, мм<sup>2</sup>;

d – Средняя длина диагонали отпечатка, мм;

α – Плоский угол индентора, равный 136°.

Известно [16], что при малых нагрузках микротвердость имеет большие значения, чем при больших нагрузках. Это может быть обусловлено рядом причин, и, прежде всего, несовершенством поверхности, а именно, наличием дефектов. Поэтому, разумно проводить измерения при таких нагрузках, когда удастся избежать влияния поверхности.

Поскольку в качестве обычно используемых единиц измерения применяются Ньютоны, а не грамм силы или килограмм силы, уравнение для значения твердости по Виккерсу может быть выражено как:

$$HV = 0,0018544 \frac{P}{d^2} , (3)$$

где: 0,0018544 – постоянная, связанная с геометрией индентора;

Р – испытательная нагрузка, Н;

d – средняя длина диагонали отпечатка, мм.

Трещиностойкость определяется по формуле:

где: К<sub>1с</sub> – коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м<sup>-1/2</sup>;

- L длина радиальной трещины, м;
- а полуширина отпечатка, м;
- С коэффициент Пуассона;
- Е модуль Юнга, Па;
- Н микротвердость, Па.

Для того, чтобы измерить трещиностойкость, нужно, чтобы при индентировании появлялись трещины вокруг отпечатка (рисунок 11). Эти трещины нужно измерить и найти среднее значение. Чтобы получить зависимость трещиностойкости от процентного содержания Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нужно, чтобы трещины образовывались на всех образцах и при одинаковой нагрузке [17].



Рисунок 11 – отпечаток от индентора с трещинами

## 3 Результаты и обсуждение

,

Целью данной работы было исследование механических свойств ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с добавлением различных оксидов редких земель.

Первоначально, для установления оптимальной нагрузки, были проведены исследования зависимости величин микротвердости и трещиностойкость от нагрузки на образцах с 2,8 моль% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как видно из рисунка 12, нагрузка в 500 грамм являлась наиболее подходящей, т.к. при меньших величинах наблюдалось изменение величины микротвердости, a большие могли бы привести разрушению материалов. к Трещиностойкость по Виккерсу измерялась при нагрузке в 10 кг.

Далее, для всех образцов, содержащих разные концентрации Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,были получены значения микротвердости и трещиностойкости. По данным, представленным в таблице 1, хорошо видно, что состав 2,8 моль% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает лучшими механическими свойствами, по сравнению с остальными образцами.



Рисунок 12 – Зависимость микротвердости от нагрузки для образца ЧСЦ с 2,8 моль% У<sub>2</sub>О<sub>3</sub>

Таблица 1 – Измеренные механические свойства кристаллов ЧСЦ с разными концентрациями стабилизирующей примеси

Измеряемое	2,8 моль%	3,0 моль%	3,2 моль%	3,7 моль%	4,0 моль%
свойство	$Y_2O_3$	$Y_2O_3$	$Y_2O_3$	$Y_2O_3$	$Y_2O_3$
Микротвердость,	12,0±0,6	10,2±0,8	8,9±0,8	6,8±0,5	6,0±0,7
Мпа·м <sup>-1/2</sup>					
Трещиностойкость	1410±40	1420±30	1400±20	1420±20	1450±40
, HV					

В дальнейшем было решено исследовать влияние редкоземельной примеси на данные механические свойства. Для исследования были выбраны образцы с добавлением Ce, Er и Nd. Выбор был обусловлен валентностью 3<sup>+</sup> и большим радиусом катиона: заряд катиона 3<sup>+</sup> обеспечивает электронейтральность элементарной ячейки кристалла.

В общем, концентрация примеси в диоксиде циркония не превышала 2,8 моль%, т.к. было показано, что при данной концентрации кристалл обладает наилучшими механическими свойствами, было решено поэтому исследовать кристаллы, стабилизированные 2,0 моль% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и легированные 0,8 моль% редкой земли.

Было проведено по 20 измерений микротвердости и трещиностойкости для каждого образца. Ошибка измерения для микротвердости: ΔHV±50 кгс/мм<sup>2</sup>; для трещиностойкости ΔK1c±2,5 МПа·м<sup>-1/2</sup>.

Для справки в таблице 2 приведены радиусы элементов.

Таблица 2 – Ионные радиуса редкоземельных металлов, используемые в данной работе в качестве легирующей примеси

Er³⁺ (эрбий)	Y <sup>3+</sup> (иттрий)	Nd <sup>3+</sup> (ниодим)	Се <sup>3+</sup> (церий)
1,004A	1,019A	1,109A -	1,143A



Рисунок 13 – Зависимость трещиностойкости от ионного радиуса легирующей примеси



Рисунок 14 – Зависимость микротвердости от ионного радиуса легирующей примеси

По результатам эксперимента можно сделать вывод, что значение трещиностойкость тем лучше, чем больше радиус катиона легирующей примеси, значение же микротвердости не претерпевает значительных изменений.

В данной работе, как уже говорилось, были так же проведены исследования структуры и фазового состава всех образцов.

ЧСЦ стабилизированный 2,8 моль% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как показали изображения с ПЭМ, обладает ярко-выраженной доменно-двойниковой структурой (рисунок 15), причем заметно двойникование обеих фаз – t и t'.Размеры двойников t-фазы не превышают 1 мкм, двойники же не трансформирующейся t'-фазы в десятки раз меньше по размерам.



Рисунок 15 – изображение ПЭМ для кристалла ЧСЦ с 2,8 моль % 2О3

При добавлении 0,8 моль % Nd к 2,0 моль % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кристаллах ЧСЦ доменнодвойниковая структура сохраняется (рисунок 16). Размеры двойников t-фазы в среднем составляют 0,5 мкм – незначительное изменение по сравнению с ЧСЦ стабилизированным 2,8 моль % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. t' фаза так же просматривается, и её размеры по-прежнему много меньше размеров двойников трансформируемой фазы. Тем не менее, видны изменения в соотношении фаз, которые можно вычислить с помощью метода РФА, т.к. ПЭМ дает только наглядное изображение реальной структуры кристаллов.



Рисунок 16 – изображение ПЭМ для кристалла ЧСЦ с 0,8 моль % d и 2,0 моль %  $Y_2O_3$ 

На изображениях оставшихся двух образцов ЧСЦ 0,8 моль % Се , 2,0 моль %  $Y_2O_3$  (рисунок 17) и 0,8 моль % Ег, 2,0 моль %  $Y_2O_3$  (рисунок 18) структура сохраняется.

При дополнительном легировании церием (Се) преобладает так же как и в предыдущих случаях t-фаза, и размеры её двойников в среднем равны 1 мкм. Так же видно, что t'-фазы в данных образцах меньше, относительно t-фазы, и её размеры в среднем на порядок меньше.

Что касается кристаллов ЧСЦ с добавлением эрбия (Er), здесь, как и в случае с ЧСЦ 0,8 моль % Nd и 2,0 моль %  $Y_2O_3$  размеры двойников трансформируемой фазы в среднем равны 0,5 мкм, размеры же t' фазы определить достаточно сложно по полученным снимкам, но можно однозначно сказать, что она присутствует, как и в предыдущих случаях. О том, какую часть составляет t' фаза так же можно сказать только после обработки спектров, полученных методом РФА, которые будут представлены далее в данной работе.



Рисунок 17 – изображение с ПЭМ кристалла ЧСЦ, содержащего 0,8 моль % е и 2,0 моль % У<sub>2</sub>О<sub>3</sub>



Рисунок 18 – изображение с ПЭМ кристалла ЧСЦ, содержащего 0,8 моль % г и 2,0 моль % У<sub>2</sub>О<sub>3</sub>

Все исследуемые кристаллы являются монокристаллами, что хорошо видно по представленным дифрактограммам (рисунок 19), по виду которых однозначно можно судить о том является ли исследуемый образец моно- или поликристаллом.



Рисунок 19 – Дифрактограммы монокристаллов ЧСЦ (слева направо и сверху вниз): 2,8 моль % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,8 моль % Ег и 2,0 моль % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,8 моль % Се и 2,0 моль % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,8 моль % Nd и 2,0 моль % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На рисунке 20 приведена типичная дифрактограмма для кристалла ЧСЦ 2,8 моль%  $Y_2O_3$ . В данной работе, во всех исследуемых образцах, независимо от концентрации стабилизирующей примеси, присутствовали две тетрагональные фазы (t и t'). Обе фазы принадлежали к пространственной группе симметрии P42/mnc. Тетрагональная фаза (t) с соотношением с/а – (1,014 - 1,015) является трансформируемой, т.е. при воздействии механических напряжений может подвергаться мартенситному переходу в моноклинную форму. А вторая тетрагональная фаза (t') с с/а – (1,004 - 1,005) «нетрансформируемая», которая даже при интенсивном размоле образца не будет превращается в моноклинную фазу. Две тетрагональные фазы удавалось разделить только на шестом порядке отражения от плоскостей типа (001). На дифрактограмме 20 видно присутствие второй не трансформируемой t'-фазы и к $\alpha$ 2-дублетов. По интенсивности расщепленных пиков можно

судить о том, что t'-фазы меньше, чем t-фазы. Об этом, как уже говорилось выше, можно так же судить по снимкам, полученным с помощью ПЭМ.



Рисунок 20 – РФА-спектр для образца диоксида циркония с содержанием 2,8 моль% У<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. На нижнем рисунке показан шестой порядок отражения

В образцах с содержанием 2,0 моль%  $Y_2O_3$  и 0,8 моль% Ег и Се, соответственно (рисунки 21 и 22), так же присутствуют две тетрагональные фазы – t и t', а так же сохраняется значительная разница в интенсивностях при отражении рентгеновских лучей от плоскостей типа (100) и (001).



Рисунок 21 – РФА-спектр для образца диоксида циркония, содержащего 2,0 моль% У<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,8 моль% Nd (приведен шестой порядок отражения)

В образце ЧСЦ с содержанием 2,0 моль%  $Y_2O_3$  и 0,8 моль% Nd, в отличие от трех других кристаллов ЧСЦ (с иттрием, церием и эрбием), присутствовала только одна трансформируемая t-фаза, как хорошо видно на дифрактограмме 23. По-видимому, неодим садится в уже сформированную t фазу, и не создает под себя не трансформируемую t'-фазу.



Рисунок 22 – РФА-спектр для образца диоксида циркония, содержащего 2,0 моль% У<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и 0,8 моль% Се (приведен шестой порядок отражения)



Рисунок 23 – РФА-спектр для образца диоксида циркония, содержащего 2,0 моль% У<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и 0,8 моль% Ег (приведен шестой порядок отражения)

## Выводы

В ходе проведения ВКР:

- 1. освоены методики:
  - измерения микротвердости и трещиностойкости по методу микроиндентирования по Виккерсу;
  - b. метод исследования структур ПЭМ,
  - с. Метод определения фазового состава РФА;
- Исследована двойниковая структура, фазовый состав и механические свойства кристаллов ЧСЦ при введении дополнительной редкоземельной примеси в виде оксидов Er, Ce и Nd, помимо Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- 3. Показано, что с ростом катионного радиуса легирующей примеси значение трещиностойкости увеличивается;
- Выявлено, что добавление небольшой концентрации (0,8 моль%) редкоземельной примеси – это способ улучшения механических свойств кристаллов диоксида циркония, стабилизированного Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Список использованных источников

1 Ломонова Е. Е. Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония: дис. канд. техн. наук. – М., 2001.– 349 с.

2 Christel P., Meunier A., Heller M., Torre J. P., Peille C. N. Mechanical properties and shortterm in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia // J. Biomed. Mater. Res. – 1989. V. 23.– P. 45–61.

3 Милович Ф. О. Структура и механические свойства кристаллов ZrO<sub>2</sub>, частично стабилизированных Y2O3: дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 2014.– 111с.

4 Кулебякин А. В. Синтез, структура и свойства кристаллов ZrO<sub>2</sub> частично стабилизированных Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: дис. канд. техн. наук. – М., 2009.

5 Anil V. Virkar, David R. Clarke The tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons learned and future trends // J. Am. Ceram. Soc. – 2009. V.92.– No.9, P. 1901– 1920.

6 Jessica A. Krogstad, Maren Lepple, Yan Gao, Don M. Lipkin and Garlos G. Levi Effect of Yttria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. V.94.– No.12, P. 4548 – 4554.

7 Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. V. 83. – No.3, P. 461 – 487.

8 A. Eichler. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity // PHISICAL REVIEW B. - 2001. V.64.- P. 64 - 72.

9 Александров В.И., Осико В.В., Татаринцев В.М. Синтез лазерных материалов из расплава методом прямого ВЧ-плавления в холодном контейнере // Отчет ФИАН. – М. – 1968.

10 Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting // Technique Springer Handbook of crystal growth. – 2010. – No.353, P. 432 – 477.

11 Томос Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов: перевод с англ. под ред. Вайнштейна Б.К.. – М.: Наука, 1983.

12 Б. А. Калин, Н. В. Волков, В. В. Осипов. Лаб. Раб «Электронная просвечивающая микроскопия» – М.: МИФИ, 2007.

13 Ковба Л. М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ- Издательство Московского Университета, 1976.

14 Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 791 с.

15 В. К. Григорович. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 231с.

16 G. A. Gogotsi, E. E. Lomonova, Yu. Furmanova, I. M. Savitskaya Zirconia Crystals Suitable for Medicine // Ceramics International. – 1994. – No.20, P. 343–348.

17 Блюменталь У.Б и др. Химия циркония – М.: НАУКА, 1963.