

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ
НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

¹Кулебякин А.В., ²Алисин В.В., ¹Борик М.А., ¹Ломонова Е.Е., ³Милович Ф.О.,
¹Мызина В.А., ³Табачкова Н.Ю.

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
г. Москва, Россия

²Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук,
г. Москва, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия, E-mail: kulebyakin@lst.gpi.ru

Материалы на основе диоксида циркония имеют несколько полиморфных модификаций. При комнатной температуре диоксид циркония имеет моноклинную структуру, но для практического применения она не представляет большого интереса, так как переход в данную фазу сопровождается значительным изменением объема, что приводит к его растрескиванию. Наибольший интерес представляют материалы с кубической и тетрагональной структурой. Данные состояния характерны для более высоких температур, но их можно стабилизировать путем введения в состав материала примесей редкоземельных или переходных элементов. В зависимости от концентрации и вида примеси структурные характеристики и свойства материала претерпевают значительные изменения. Материалы на основе ZrO_2 с кубической кристаллической решеткой являются не только хорошим оптическим материалом и могут использоваться в качестве активных лазерных сред, но и обладают высокой ионной проводимостью и находят широкое применение в качестве твердых электролитов для твердооксидных топливных элементов. В качестве конструкционного материала лучше использовать тетрагональную модификацию диоксида циркония или частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ). Благодаря особенностям фазового состава и доменной структуры данный материал обладает высокими значениями прочности, микротвердости, трещиностойкости, большой стойкостью к абразивному износу и низким коэффициентом трения.

В настоящее время наибольшее применение находят керамические материалы на основе диоксида циркония, но в силу специфики их структуры (наличие зерен и их границ) и способов получения они не лишены ряда недостатков, в первую очередь заметную деградацию свойств при повышении температуры эксплуатации. Синтез кристаллов диоксида циркония методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева позволяет получать монолитные, беспористые, устойчивые к агрессивным средам материалы, обладающие более высокими механическими характеристиками по сравнению с керамическими аналогами.

В настоящей работе представлены комплексные исследования кристаллов ZrO_2 широкого диапазона составов. Кристаллы были выращены на ростовой установке «Кристалл-407» с диаметром холодного контейнера 130 мм. В качестве стабилизирующего оксида использовали Y_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sc_2O_3 . Фазовый состав кристаллов ЧСЦ был изучен методами рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния света. Ростовую поверхность и внутреннюю структуру кристаллов исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии.

Наибольшую популярность среди стабилизаторов диоксида циркония имеет оксид иттрия, для получения тетрагональной фазы ZrO_2 достаточно 2.5-4 мол.% Y_2O_3 . Исследования фазового состава показывают, что в выращенных кристаллах одновременно присутствуют две тетрагональные фазы, так называемая нетрансформируемая t' -фаза со степенью тетрагональности, близкой к кубической фазе $c/a=1.006$ и трансформируемая t -фаза, которая при приложении механической нагрузки может переходить в моноклинную фазу с $c/a=1.016$.

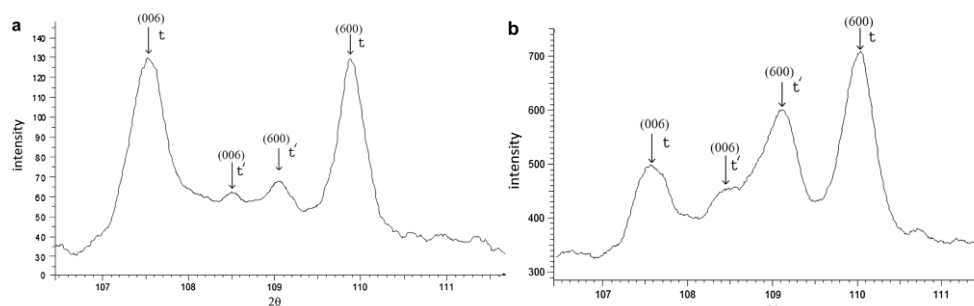


Рисунок 1 – Участки дифрактограмм в области отражений (006) и (600) кристаллов ЧСЦ с концентрацией Y_2O_3 2.8 (а) и 4.0 мол. % (b)

При увеличении концентрации стабилизирующей примеси, судя по изменению интенсивности дифракционных линий (рис.1), увеличивается количество слаботетрагональной t' -фазы. Кроме того, тетрагональные фазы отличаются друг от друга содержанием стабилизирующего оксида (табл.1). Таким образом, изменение количественного соотношения двух фаз оказывает влияние на трансформационный механизм упрочнения в кристаллах ЧСЦ, что сказывается на механических характеристиках материала.

Таблица 1 – Характеристики t и t' -фазы в кристаллах ЧСЦ

Концентрация Y_2O_3 в кристаллах ЧСЦ, мол. %	Содержание Y_2O_3 , мол. %		Объемная доля фазы, %		c/a	
	t -фаза	t' -фаза	t -фаза	t' -фаза	t -фаза	t' -фаза
2.8	2.6	5.0	85	15	1.016	1.006
3.2	2.7	5.6	80	20	1.015	1.006
3.7	2.8	5.7	70	30	1.014	1.005
4.0	2.9	5.8	65	35	1.014	1.005
5.0	3.5	6.7	55	45	1.012	1.005

Увеличение концентрации оксида иттрия до 8 и 10 мол.% приводит к появлению новой тетрагональной t'' -фазы. Данная фаза имеет степень тетрагональности $c/a=1$, но принадлежит к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$ вследствие смещения атомов кислорода в анионной подрешетке. Аналогичное явление наблюдается при замещении части ионов Y на Sc , именно данные составы обладают наивысшей ионной проводимостью, но по механическим характеристикам они заметно уступают кристаллам с меньшим содержанием оксида иттрия.

Исследования методом ПЭМ показали, что все тетрагональные образцы кристаллов имеют развитую доменную двойниковую структуру с размером элементарных доменов 5-10 нм (рис.2,b). При увеличении концентрации стабилизирующей примеси двойниковая структура становится более однородной и дисперсной (рис.2,c).

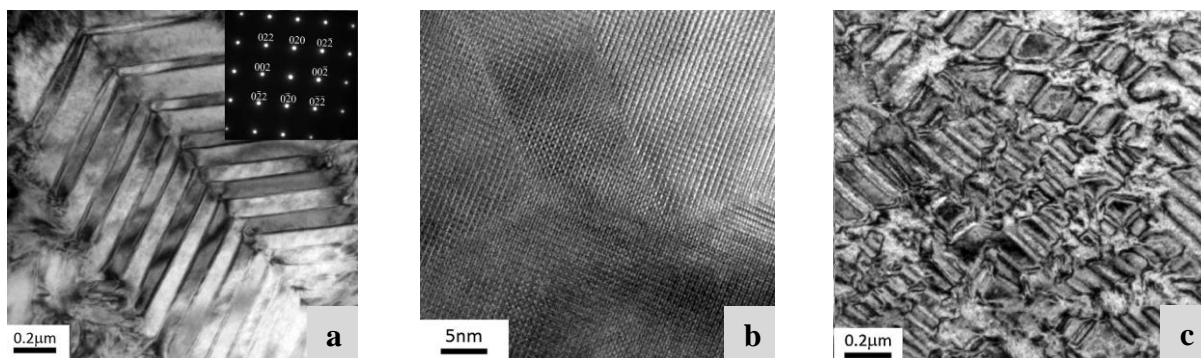


Рисунок 2 – Изображения доменной структуры кристаллов ЧСЦ с концентрацией Y_2O_3 2.8 (а, b) и 4.0 (с) мол. %

Благодаря тому, что при низких концентрациях стабилизатора в кристаллах содержится большее количество t-фазы, данные составы обладают более высокими значениями трещиностойкости (табл.2), так как высока вероятность тетрагонально-моноклинного перехода при внешнем воздействии на материал. Кроме того, наблюдается зависимость трещиностойкости от ориентации образца: максимальные значения наблюдаются в направлении (100). Показатели микротвердости практически одинаковы для всех исследуемых составов и не зависят от кристаллографической ориентации кристалла.

Таблица 2 – Трещиностойкость и микротвердость кристаллов ЧСЦ

Концентрация Y_2O_3 в кристаллах ЧСЦ, мол. %	Содержание Y_2O_3 , мол. %	
	Трещиностойкость K_{1c} , МПа·м ^{0.5} (10 кг)	Микротвердость H_v , кгс/мм ²
2.8	12 ± 0.5	14.1 ± 0.4
3.0	11 ± 0.5	14.7 ± 0.4
3.2	9 ± 0.5	14.0 ± 0.4
3.7	9 ± 0.5	14.2 ± 0.4
4.0	8 ± 0.5	14.5 ± 0.4

Показано, что введение в ряд составов кристаллов ЧСЦ, стабилизированных оксидом иттрия, небольшого количества дополнительных примесей редкоземельных элементов, таких как Се и Nd, позволяет получить материал более устойчивый к образованию трещин: ZrO_2 -2.0 мол.% Y_2O_3 -0.8 мол.% CeO_2 ($K_{1c}=20$); ZrO_2 -2.5 мол.% Y_2O_3 -0.26 мол.% CeO_2 -0.04 мол.% Nd_2O_3 ($K_{1c}=18.0$); ZrO_2 -2.03 мол.% Y_2O_3 -0.44 мол.% CeO_2 -0.33 мол.% Nd_2O_3 ($K_{1c}=14.9$). Данный факт объясняется тем, что в полученных кристаллах содержится большее количество трансформируемой t-фазы, а также наличием церия, который имеет переменную валентность и входит в кристалл в состоянии Ce^{3+} , а при механическом воздействии может переходить в Ce^{4+} . В этом случае, релаксация упругих напряжений может быть связана с изменением размеров ионов церия и появлением неустойчивых вакансий. Проведенные в работе отжиги на воздухе, приводящие к уменьшению концентрации ионов Ce^{3+} , показывают, что в этом случае значения трещиностойкости уменьшаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-38-70053.