На правах рукописи

Милович Филипп Олегович

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ZrO_2 ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ Y_2O_3

Специальность 01.04.10 – «Физика полупроводников»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва, 2013 г.

Работа выполнена на кафедре «Материаловедения полупроводников и диэлектриков» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»”.

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук,
профессор — Бублик Владимир Тимофеевич

Официальные оппоненты:
Доктор физико-математических наук,
профессор — Писаревский Юрий Владимирович
(ИК им. А.В.Шубникова РАН)

Кандидат физико-математических наук,
профессор — Смирнов Игорь Сергеевич
(МИЭМ НИУ ВШЭ)

Ведущая организация: Институт проблем химической физики РАН

Защита диссертации состоится « 12 » декабря 2013 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д.212.132.06 в ФГОУ ВПО НИТУ «МИСиС» по адресу:119049, г. Москва, Крымский вал, д.3, ауд. К-212.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан « 11 » ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:
Доктор физико-математических наук,
доцент — Костишин Владимир Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Для развития современной техники необходим поиск новых, особо прочных материалов, а также улучшение физико-химических свойств уже применяемых материалов. Частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ) является одним из таких материалов, который выгодно отличается по механическим свойствам от особо прочных керамических материалов. Кристаллы ЧСЦ отличаются повышенной стойкостью к кислотам и щелочам, парам воды, большой стойкостью к абразивному износу и низким коэффициентом трения. Деградация механических характеристик при высоких температурах (до 1600 °С) в окислительных средах у кристаллов ЧСЦ существенно меньше, чем у металлов и конструкционной керамики. Химическая и биологическая инертность, прочность и высокая трещинностойкость делают кристаллы ЧСЦ перспективными для использования в медицине в качестве имплантатов и хирургического инструмента.

Материалы на основе диоксида циркония, в основном керамические, известны давно. В последние годы активно ведутся работы по использованию керамики из диоксида циркония во многих областях науки и техники. Альтернативным методом получения материалов ЧСЦ является синтез монокристаллических материалов с применением методов кристаллизации расплава. Такой подход позволяет получать высокоплотные монолитные кристаллические материалы с нулевой пористостью и отсутствием зеренной структуры. Кристаллы ЧСЦ обладают более высокими трибологическими и прочностными свойствами по сравнению с известными конструкционными керамическими и монокристаллическими материалами.

Таким образом, кристаллы ЧСЦ являются чрезвычайно перспективным многофункциональным материалом, с широким спектром применения, который охватывает область применения керамических материалов на основе ZrO_2, 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_2O_3 сдерживается из-за недостатка экспериментальных данных по их структурным и физико-химическим свойствам. Имеются данные 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.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы на основе изучения закономерностей формирования структуры и механизмов влияния структуры кристаллов ЧСЦ на механические свойства обосновать принципиальные возможности управления структурой и механическими свойствами с помощью изменений состава и проведением дополнительных термообработок после синтеза.

Объектами исследования служили образцы кристаллов ЧСЦ, изготовленные Институтом Общей Физики им. А.М. Прохорова РАН в научном центре лазерных материалов и технологий, отделе нанотехнологий, лаборатории "Фианит".

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Выяснить влияние концентрации стабилизирующей примеси и режимов термообработки на структуру кристаллов ЧСЦ;
2. Изучить закономерности изменения механических свойств в зависимости от легирования и термообработок;
3. Определить требования к структуре и свойствам для материалов разного назначения.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерность изменения морфологии доменно-двойниковой структуры в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси.
2. Увеличение количества слаботетрагональной (*t'*) фазы, которая не трансформируется при механическом воздействии в моноклинную фазу, с ростом концентрации Y_2O_3.
3. Связь между фазовым составом и механическими свойствами кристаллов ЧСЦ.

4. Влияние трансформационного механизма упрочнения в кристаллах ЧСЦ, связанного с фазовым переходом, на микротвердость и трещиностойкость.

5. Влияние вакансий кислорода на стабилизацию и механические свойства кристаллов ЧСЦ.

6. Влияние условий термообработки на количественное соотношение объёмов двух тетрагональных фаз.

Научная новизна работы

1. Доказано влияние трансформационного упрочнения, связанного с тетрагонально-моноклинным фазовым переходом, на повышение трещиностойкости в кристаллах ЧСЦ.

2. Установлено, что концентрация Y_2O_3 отличается в два раза в *t* и *t'* фазе, что сказывается на морфологии двойниковой структуры.

3. Установлена связь между фазовым составом, двойниковой структурой и механическими свойствами кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония.

Практическая значимость диссертации

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

1. Показана связь между положениями фигуративных точек на фазовой диаграмме ZrO_2–Y_2O_3 и характером двойниковой структуры в зависимости от содержания Y_2O_3.

2. Подобраны концентрации стабилизирующей примеси кристаллов ЧСЦ для изготовления изделий разного назначения в зависимости от условий их эксплуатации.

3. Показано, что создание центров окраски не ухудшает механические свойства кристаллов, что важно для изготовления контрастного хирургического инструмента.

4. Отработана методика приготовления фольг из кристаллов ЧСЦ для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии, позволяющая сохранить структурное состояние в фольгах соответствующее структуре объемного кристалла.

5. Отработана методика анализа фазового состава с использованием CuKβ-излучения при наложении тетрагональных дублетов от разных фаз.

Личный вклад Миловича Ф.О. состоит в постановке задач исследования, проведении экспериментов и анализе результатов. Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены лично автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы

Результаты работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях, на научных школах: Всероссийская конференциях с элементами молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (9-я, Саранск, 2010; 10-я, Саранск 2011); Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов» (НФМ, Санкт-Петербург, 2010); X International Conference on Nanostructured Materials (Rome, Italy, 2010); XIV Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК, Москва, 2010); III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Москва, 2012); 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructure Materials (Moscow, 2012); International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (Ukraine, Alushta, 2012, 2013); XI International Conference on Nanostructured Materials (NANO, Greece, Rhodes, 2012); Международный симпозиум «Физика кристаллов-2013» (Москва, 2013).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы представлены в 15 публикациях. В их числе 5 тезисов докладов, 5 трудов и 5 статей, которые опубликованы в рецензируемых периодических научных журналах.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 105 наименований. Диссертация содержит 111 страниц, включая 52 рисунков и 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая ценность работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, представлена апробация работы.

В аналитическом обзоре литературы рассмотрены методы синтеза кристаллов ЧСЦ. Изменения кристаллической решетки при стабилизации высокотемпературных фаз. Проблемы связанные с метастабильными фазами, из-за чего данные разных авторов по фазовым границам на диаграммах состояния ZrO_2–Y_2O_3 сильно отличаются друг от друга. Так же рассмотрена кислородная нестехиометрия, современные модели двойниковой структуры в кристаллах и основные механизмы упрочнения в ЧСЦ. Показаны основные преимущества кристаллов ЧСЦ по сравнению с керамикой на основе ZrO_2, и представлены главные перспективные направления использования данного материала.

Во второй главе дано описание технологии синтеза кристаллов ЧСЦ методом направленной кристаллизации в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева, описание методов исследования и методик расчета, использующихся в работе. Для исследования структуры кристаллов ЧСЦ применяли методы рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Измерения микротвёрдости и трещиностойкости проводили методом микроиндентирования.

Третья глава посвящена изучению структуры и механических свойств кристаллов ЧСЦ в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3.

Влияние концентрации стабилизирующей примеси на микротвёрдость и трещиностойкость кристаллов ЧСЦ. Для анализа механических свойств кристаллов ЧСЦ проводили измерения микротвердости и трещиностойкости (критический коэффициент интенсивности напряжения K_{1c}) методом микроиндентирования. Твердость отражает способность материала сопротивляться в основном пластической деформации, но так же и упругой. Трещиностойкость будет характеризовать разрыв связей, т.е. фактически работу образования поверхности. Поэтому для определения механических свойств необходимо измерение этих двух величин, так как они по-разному характеризуют механические свойства материала, что является существенным при подборе материала для разных задач использования.

Для выявления в кристаллах ЧСЦ анизотропии микротвёрдости и трещинотойкости, измерения проводили при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям в плоскости измерения. С учетом среднеквадратичной ошибки измерения анизотропии микротвёрдости в разных кристаллографических направлениях обнаружено не было. В качестве примера в таблице 1 представлены средние значения микротвёрдости в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 для двух направлений <100> и <110>.

Таблица 1 – Зависимость микротвёрдости кристаллов ЧСЦ от концентрации Y_2O_3

Ориентация диагонали индентора	Концентрация стабилизирующей примеси Y_2O_3, мол. %				
	2.8	**3.0**	**3.2**	**3.7**	**4.0**
	Значение твердости, HV, кг/мм^2				
<100>	1310±50	1360±40	1380±40	1400±40	1390±4
<110>	1320±40	1350±40	1390±50	1410±40	1400±4

Из результатов, приведенных в таблице 1 видно, что наблюдается незначительное увеличение микротвердости с увеличением концентрации стабилизирующей примеси. Значения трещиностойкости рассчитывали по формуле:

$$K_{1c} = 0{,}035(L/a)^{-1/2}(CE/H)^{2/5}\,Ha^{1/2}C^{-1}, \quad (1)$$

где K_{1c} – коэффициент интенсивности напряжений (МПа·м$^{-1/2}$); L – длина радиальной трещины (м); a – полуширина отпечатка (м); C – коэффициент Пуассона; E – модуль Юнга (Па); H – микротвердость (Па).

Анизотропии трещиностойкости в разных кристаллографических направлениях так же обнаружено не было, поэтому в таблице 2 приведено значение трещиностойкости для разных концентраций стабилизирующей примеси в плоскости (100) и направлении <100>.

Из приведенных результатов видно, что с увеличением концентрации Y_2O_3 значение трещиностойкости монотонно уменьшается.

Таблица 2 – Зависимость трещиностойкости от концентрации Y_2O_3

Концентрация Y_2O_3, мол. %	Трещиностойкость (K_{1c}), МПа·м$^{-1/2}$
2.8	10 ± 0,6
3.0	9 ± 0,6
3.2	7 ± 0,6
3.7	6 ± 0,6
4.0	5 ± 0,6

Следовательно, при росте концентрации стабилизирующей примеси изменяются как структурные особенности ЧСЦ, так и процессы ответственные за пластическую релаксацию, которая препятствует зарождению и распространению трещин, что в конечном итоге влияет на способность материала сопротивляться развитию трещин.

Такие высокие прочностные характеристики кристаллов ЧСЦ безусловно должны быть связаны с их структурой. Изучение закономерностей формирования структуры и механизмов упрочнения кристаллов ЧСЦ может помочь выявить корреляцию между составом, структурой и механическими свойствами. Это в свою очередь позволит, целенаправленно изменяя структуру получать кристаллы ЧСЦ с заданными механическими характеристиками.

Исследование микро- и наноструктуры кристаллов ЧСЦ методом просвечивающей электронной микроскопии. Детальное прямое исследование микро- и наноструктуры проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. Исследования показали, что все образцы, с концентрацией стабилизирующей примеси 2.8–5 мол.% Y_2O_3, являются монокристаллическими, с развитой доменно-двойниковой структурой. На рисунке 1 представлены дифракционные картины для плоскостей обратной решетки в направлении <111> (а) и <100> (б), характерные для всех исследуемых образцов данных ориентаций не зависимо от концентрации стабилизирующей примеси. На дифракционной картине, полученной от образца вырезанного перпендикулярно оси кристалла <111>, присутствуют отражения типа (110), запрещенные в кубической решетке и разрешенные в тетрагональной.

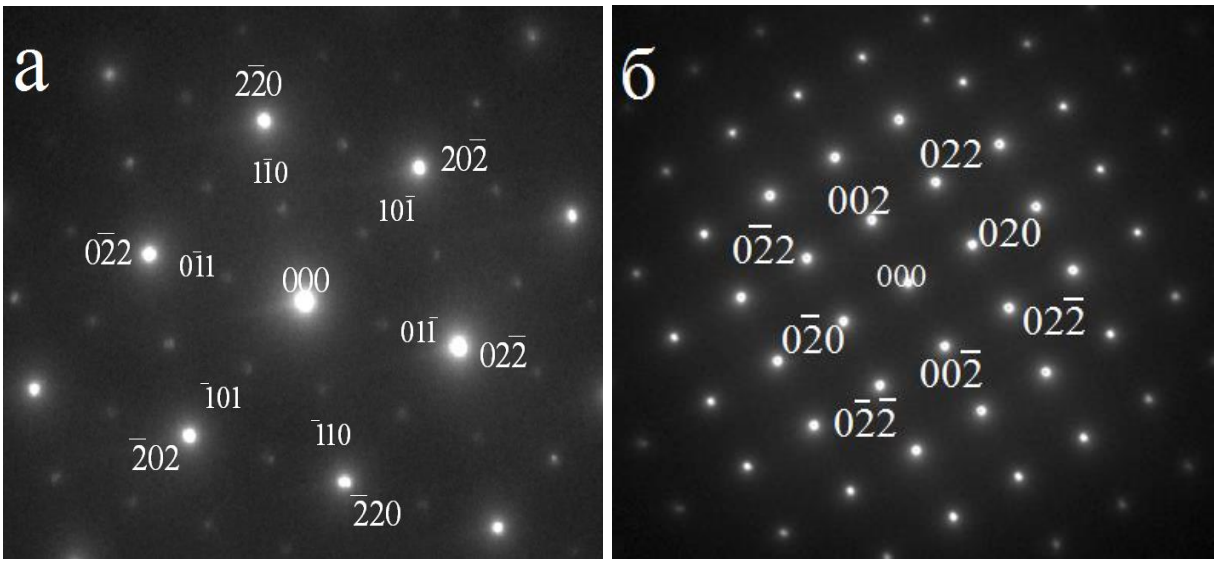

Рисунок 1 – Типичные дифракционные картины для кристаллов ЧСЦ в направлении <111> (а) и <100> (б)

ZrO_2 – 2.8 мол. % Y_2O_3. На рисунке 2 приведено изображение структуры, характерное для образцов ЧСЦ с концентрацией стабилизирующей примеси 2.8 мол. % Y_2O_3. Структура кристаллов двойниковая, областей свободных от двойникования не наблюдалось. Плоскостью двойникования доменов является плоскость (110). На рисунке 2 видно, что первичные двойниковые пластины кристаллов ЧСЦ 2.8 мол. % Y_2O_3 в свою очередь так же двойникуются. Следы плоскостей вторичного двойникования находятся под углом ~ 60° к плоскости первичного двойникования. Так как структура тетрагональная, двойникование происходит по плоскостям наклонным к оси четвертого порядка – оси С. Двойникование может проходить по плоскостям (101) и (011) и не может по плоскости (110), параллельной оси С, которая является плоскостью симметрии. На рисунке 3 показаны четыре возможные плоскости двойникования относительно кристаллографических направлений.

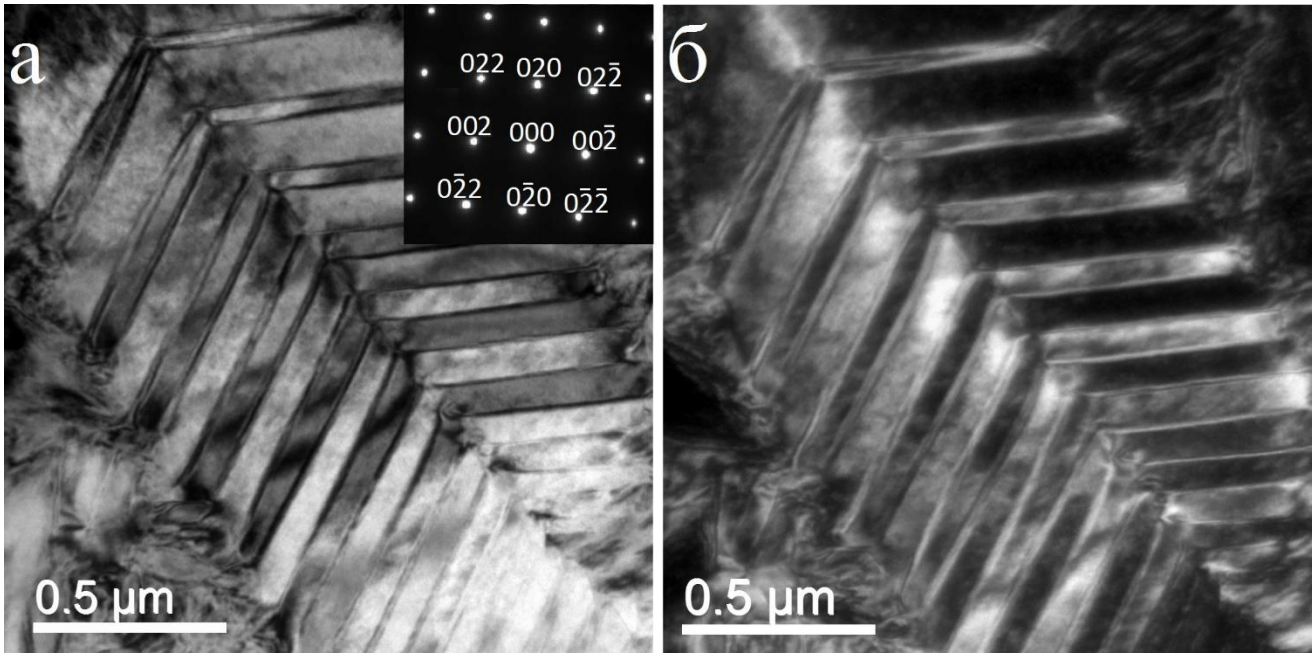

Рисунок 2 – Светлопольное (а) и темнопольное (б) изображение двойниковой структуры кристалла ЧСЦ 2.8 мол. % Y_2O_3

Двойниковые области в кристалле могут быть слабо разориентированы друг относительно друга. Углы разориентировки, определенные по электронограммам, не превышали двух угловых градусов, что соответствует малоугловой границе в кристалле. Получается, что при остывании исходного монокристалла, во время перехода кубической фазы в тетрагональную, формируется двойниково-доменная структура, при этом кристалл сохраняет ориентационное соотношение кубического монокристалла.

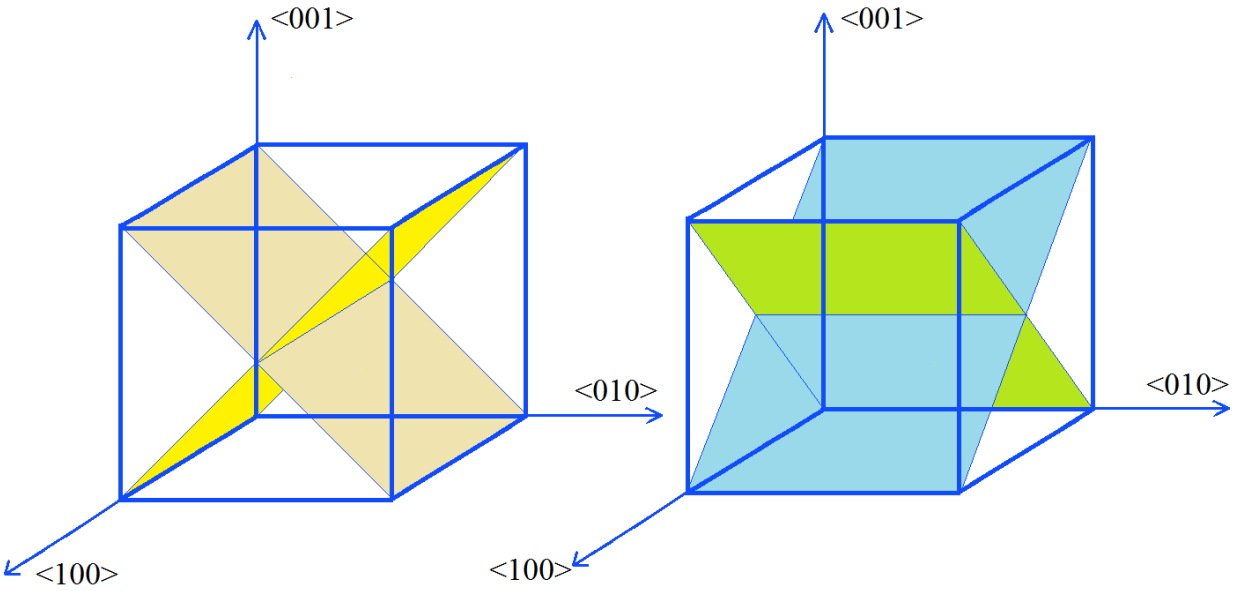

Рисунок 3 – Четыре возможных плоскости двойникования в кристаллах ЧСЦ

Более тщательное исследование методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения показало, что крупные домены состоят из более мелких двойниковых доменов. На рисунке 4 приведено изображение высокого разрешения двойника размером порядка 10 нм. Таким образом, в данной структуре наблюдается иерархия двойникования, есть двойники первого, второго и третьего порядка, т.е. каждый из двойников содержит внутри двойник следующего порядка. Релаксация упругих напряжений происходит, в основном, не за счет образования дислокаций, а за счет двойникования.

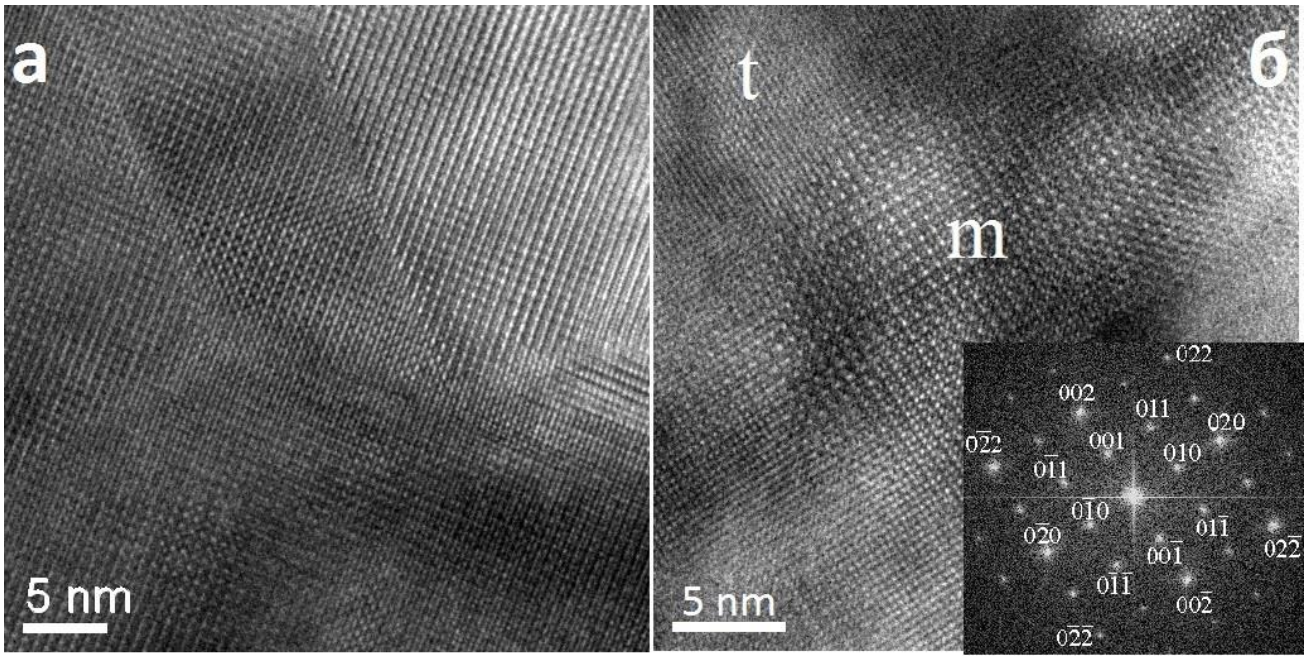

Рисунок 4 – Изображение ПЭМ высокого разрешения (а) – двойника шириной около 10 нм, (б) – включения моноклинной фазы

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения позволила выявить в структуре кристаллов ЧСЦ области моноклинной фазы размерами порядка 10–20 нм. Следы атомных плоскостей не нарушаются, это говорит о том, что включение моноклинной фазы когерентно сопряжено с тетрагональной матрицей. Количество моноклинной фазы в кристаллах ЧСЦ 2.8 мол. % Y_2O_3 достаточно мало, ее присутствие можно было обнаружить лишь на изображениях ПЭМ в высоком разрешении. Появление в ростовых кристаллах когерентных включений моноклинной фазы, возможно, связано с небольшой концентрацией стабилизирующей примеси и ее локальными колебаниями в процессе кристаллизации.

ZrO_2 – 3.0–3.2 мол. % Y_2O_3. При росте концентрации стабилизирующей примеси до 3.2 моль. % Y_2O_3 дисперсность и морфология структуры существенно не изменяется. На рисунке 5 приведены изображения двойниковой структуры типичные для образцов с концентрацией стабилизирующей примеси 3.0 и 3.2 мол. % Y_2O_3.

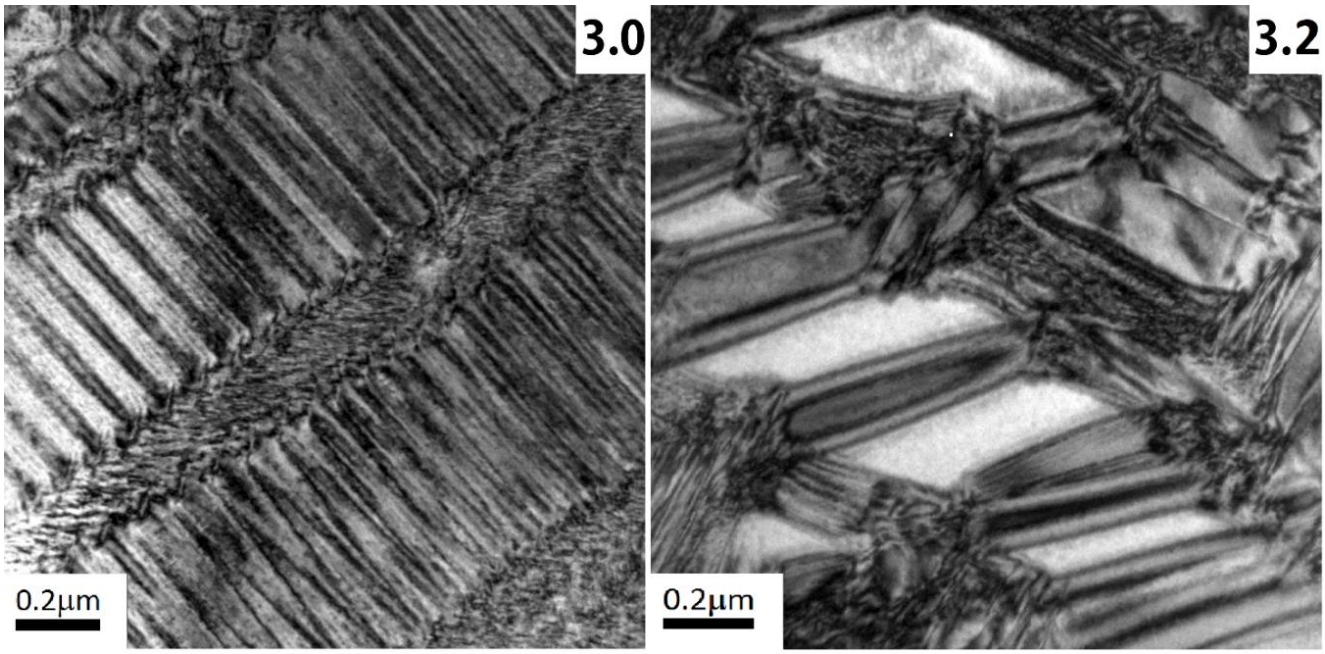

Рисунок 5 – Изображение двойниковой структуры кристалла ЧСЦ 3.0 мол. % Y_2O_3 и 3.2 мол. % Y_2O_3

ZrO_2 – 3.7–5.0 мол.% Y_2O_3. Морфология и взаимное расположение двойниковых доменов в образцах 3.7−5.0 моль. % Y_2O_3, отличалось от кристаллов с меньшими концентрациями 2.8–3.2 моль.% Y_2O_3. Двойниковая структура становится более однородной и дисперсной. На рисунке 6 приведена структура образцов характерная для кристаллов ЧСЦ с концентрацией 3.7−5.0 мол.% Y_2O_3. При увеличении концентрации Y_2O_3 от 3.7 до 5.0 мол.% размеры двойников уменьшаются.

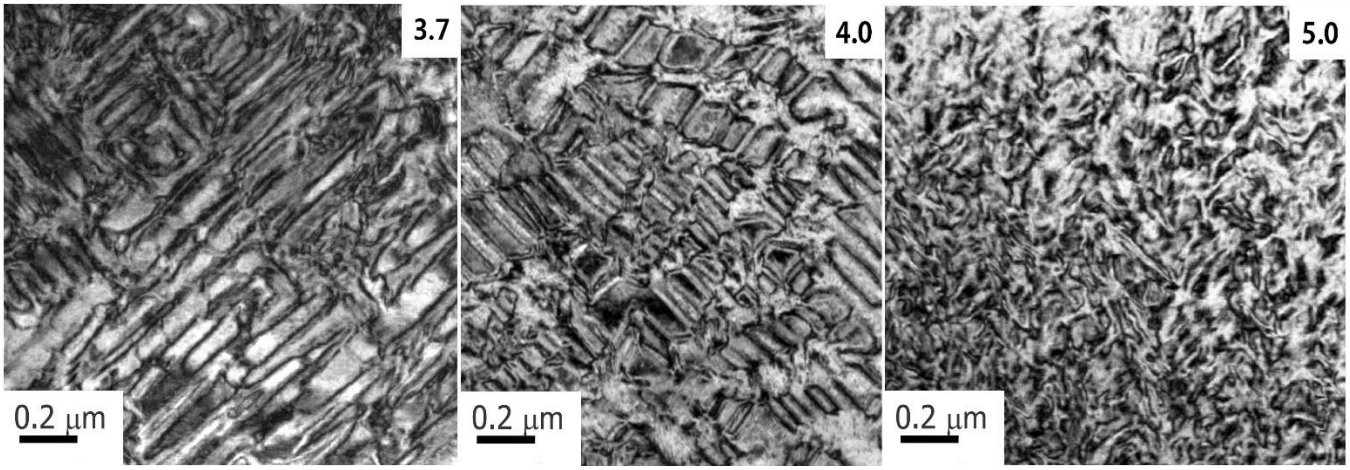

Рисунок 6 – Вид двойниковых доменов в кристаллах ЧСЦ с концентрацией стабилизирующей примеси: 3.7 мол.% Y_2O_3, 4.0 мол.% Y_2O_3 и 5.0 мол.% Y_2O_3

Такое изменение морфологии и дисперсности двойниковой структуры с увеличением концентрации стабилизирующей примеси позволяет предположить, что двойникование в кристаллах ЧСЦ 3.7–5.0 моль.% Y_2O_3 идет одновременно и локализуется в малых объемах, в отличие от образцов с концентрацией стабилизирующей примеси от 2.8–3.2 моль.% Y_2O_3, где двойникование сначала идет в более крупных доменах, которые так же двойникуются. При охлаждении кристалла переход из однофазной кубической в двухфазную область, в соответствии с диаграммой состояния, идет при более низких температурах при увеличении концентрации Y_2O_3, что и отражается на характере двойниковой структуры.

Исследование фазового состава и удельного объёма фаз кристаллов ЧСЦ методом рентгеноструктурного анализа. На дифрактограммах полученных от образцов, вырезанных из кристалла по плоскости (001) были видны отражения второго, четвертого и шестого порядка от данной плоскости. Более подробное рассмотрение участка дифрактограммы под большими углами 2θ показало, что во всех исследуемых образцах от 2.8 до 5.0 мол.% Y_2O_3, независимо от содержания стабилизирующей примеси, присутствуют две тетрагональные фазы диоксида циркония, принадлежащие к пространственной группе симметрии $P4_2/mnc$.

Анализу профиля дифракционных линий мешало наложение расщепления отражений из-за тетрагональности и расщепление CuKα-дублета, поэтому был проведен эксперимент с использованием CuKβ-излучения, который однозначно подтвердил наличие двух тетрагональных фаз в кристаллах ЧСЦ с разной степенью тетрагональности. На рисунке 7 приведены участки дифрактограмм в области рефлексов

от плоскостей (006) и (600), снятые в CuKα и CuKβ -излучении. Появление на дифрактограмме одновременно отражений от плоскостей (001) и (100) связано с двойникованием.

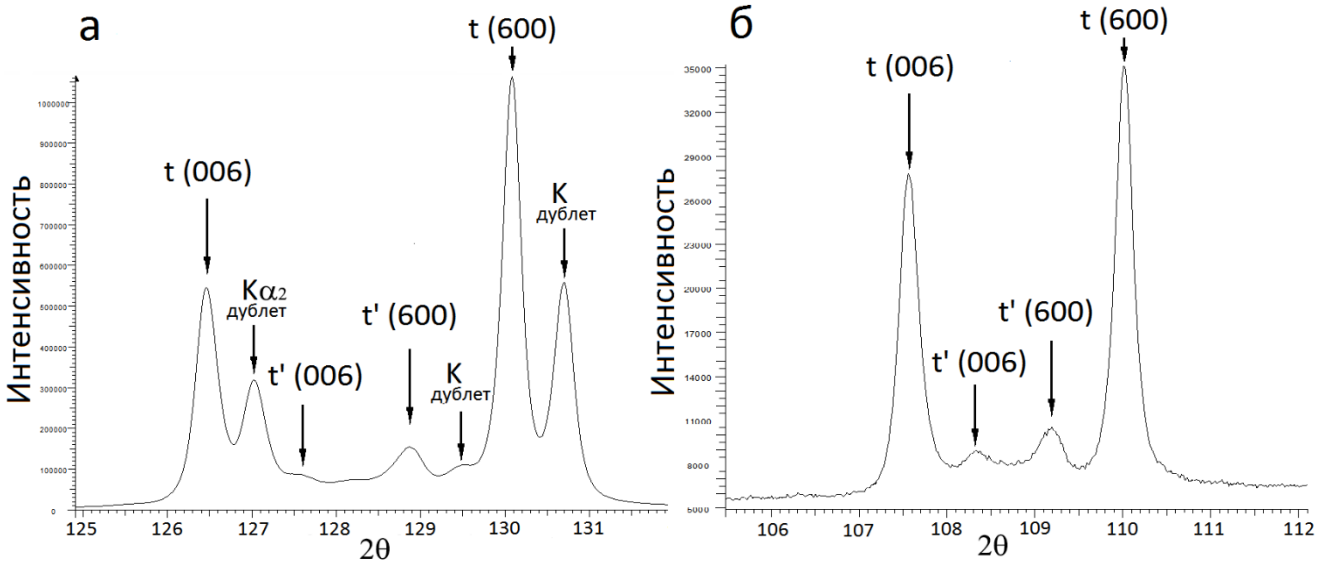

Рисунок 7 – Участки дифрактограмм в области отражений (006) и (600) для образца 2.8 моль. % Y_2O_3 при использовании CuKα (а) и CuKβ (б) излучения

Первая тетрагональная фаза (*t*) с соотношением *c/a* − 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 соотношением *c/a* − 1,004−1,005 «нетрансформируемая», даже при интенсивном размоле образца она не будет превращается в моноклинную фазу. При увеличении концентрации стабилизирующей примеси, судя по изменению интенсивности дифракционных линий, увеличивается количество «нетрансформируемой» слаботетрагональной фазы. На рисунке 8 приведены участки дифрактограмм для образцов 2.8 моль.% Y_2O_3 и 4.0 моль.% Y_2O_3. Изменение количественного соотношения тетрагональных фаз может влиять на трансформационный механизм упрочнения в кристаллах ЧСЦ, что сказывается на механических характеристиках материала, в частности на его трещиностойкость.

При стабилизации диоксида циркония Y_2O_3, образуются кислородные вакансии (F^{++} – центры), по причине меньшей зарядности катионов иттрия [1]. Образование вакансий может сказываться на процессе стабилизации и тем самым влиять на структуру и механические свойства. Для оценки концентрации вакансий была рассчитана рентгеновская плотность, которая сравнивалась с результатами по плотности, полученными методом гидростатического взвешивания.

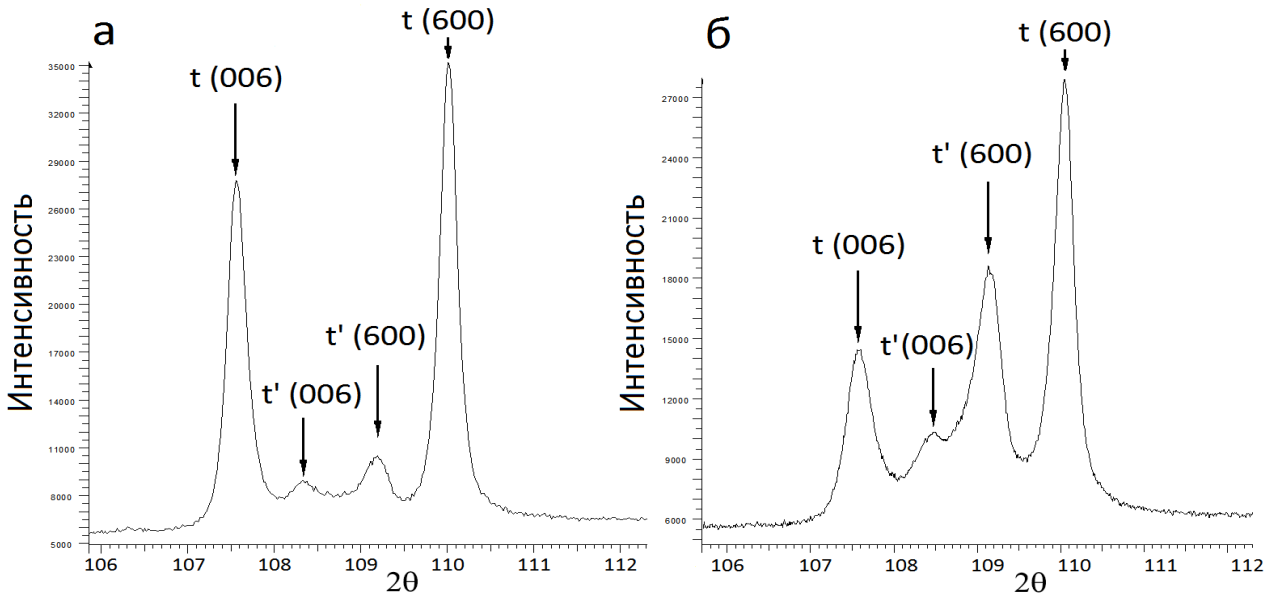

Рисунок 8 – Участки дифрактограмм в области отражений (006) и (600) для кристаллов ЧСЦ (а) – 2.8 моль. % Y_2O_3 и (б) – 4.0 моль. % Y_2O_3

На рисунке 9 приведено изменение плотности (экспериментальной и теоретической) при увеличении концентрации стабилизирующей примеси. При построении зависимости учитывалось то, что две тетрагональные фазы имеют разную плотность ($\rho_t > \rho_{t'}$), так как у них разный объём элементарных ячеек ($V_t < V_{t'}$) и то, что с увеличением количества стабилизирующей фазы их количественное соотношение изменялось.

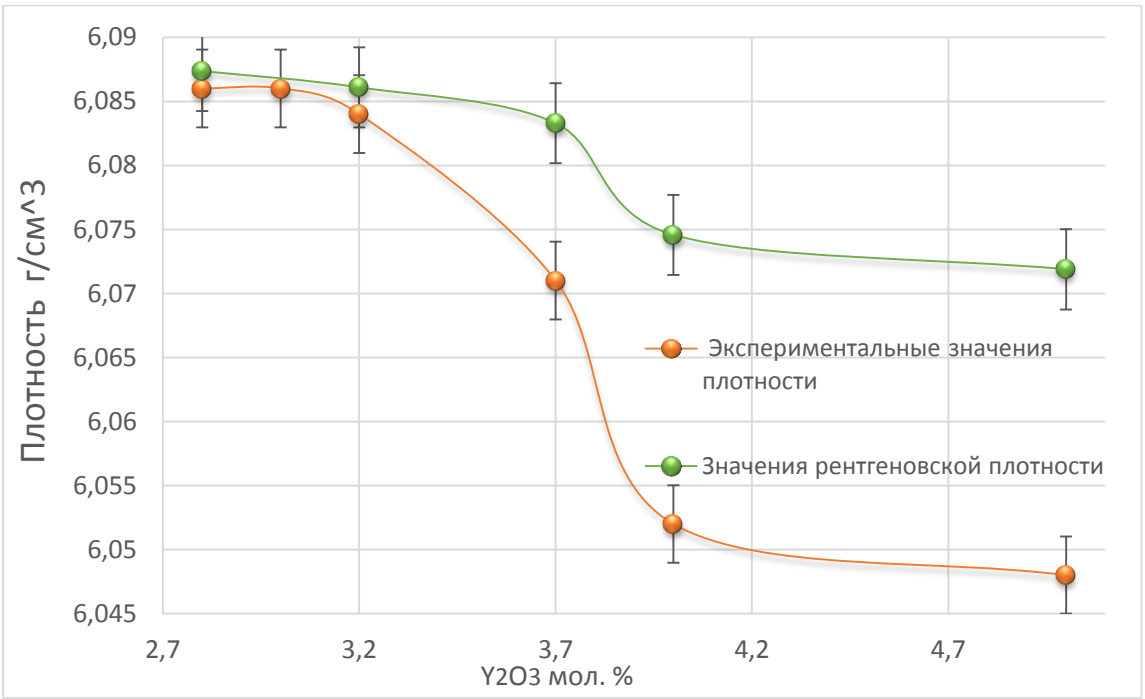

Рисунок 9 – Зависимость рентгеновской плотности и плотности определенной методом гидростатическим взвешиванием в зависимости от концентрации Y_2O_3

С ростом концентрации Y_2O_3 плотность уменьшается, но плотность, определенная методом гидростатического взвешивания уменьшается быстрее, чем рентгеновская плотность. Данный результат можно объяснить увеличением количества вакансий в кристаллах ЧСЦ с ростом стабилизирующей примеси.

Так же изменение количества вакансий кислорода в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси определяли, сопоставляя экспериментальные и расчетные объёмы элементарных ячеек кристаллов ЧСЦ. Для расчета объемов элементарных ячеек двух тетрагональных фаз использовали правило Вегарда:

$$a = \dot{a}(1 + \frac{\Delta r}{r_{Zr}} c), \quad (2)$$

где a – период решетки твердого раствора (Å); $\dot{a}$ – параметр решетки растворителя (Å); Δr – разница между ионным радиусом иттрия и циркония (Å); c – концентрация иттрия.

Ионные радиусы катионов для иттрия r_Y = 1,77 Å и для циркония r_{Zr} = 1,56 Å были взяты для координационного числа 8. Так как радиус катиона иттрия больше радиуса циркония, то с увеличением концентрации Y_2O_3 размер элементарной ячейки твердого раствора должен увеличиваться. В таблице 3 приведены объемы элементарных ячеек для кристаллов ЧСЦ, рассчитанные по параметрам решетоки и правилу Вегарда.

Таблица 3 – Изменение теоретических и экспериментальных объемов элементарной ячейки ZrO_2 в зависимости от содержания стабилизирующей примеси Y_2O_3

Концентрация, Y_2O_3 мол. %	**Фаза**	**V, Å³**	**V*, Å³**
2.8	t’ t	134.97 134.47	134.77 134.13
3.2	t’ t	135.45 134.42	134.78 134.14
3.7	t’ t	135.03 134.35	134.80 134.16
4.0	t’ t	135.09 134.45	134.81 134.17
5.0	t’ t	135.20 134.52	134.85 134.21
8.0	F	135.68	134.96
10	F	136.08	135.03
12	F	136.41	135.11

V* – объем элементарной решетки, рассчитанный по правилу Вегарда

Из таблицы 3 видно, объем элементарной ячейки увеличивается с ростом концентрации стабилизирующей примеси. Данное искажение ячейки происходит за счет того, что ионы кислорода O^{2-}, окружающие F^{++} – центр, смешаются по направлению положительно заряженной вакансии, поэтому происходит искажение элементарной ячейки, которое выражается в том, что параметр *a* растет, а параметр *c* уменьшается. Разница объёмов экспериментальных и теоритических данных связана с тем, что с ростом концентрации Y_2O_3 образуется все большее количество заряженных вакансий F^{++}, которые и приводят к росту объёма, помимо увеличения объема за счет введения атома иттрия с большим ионным радиусом, по сравнению с радиусом циркония.

Разный объём элементарных ячеек тетрагональных фаз *t* и *t'*, свидетельствует о том, что в них растворено разное количество иттрия. Концентрацию стабилизирующего оксида в *t* и *t'* фазе рассчитывали по формуле:

$$C = \frac{1.0223 - \frac{c}{a}}{0.001319}, \quad (3)$$

где C – концентрация $YO_{1.5}$ (мол. %); *c* и *a* – параметры решетки (Å).

Количество растворенного иттрия в *t* и *t'* фазе отличается примерно в два раза (таблица 4), следовательно, отличается в два раза и содержание положительно заряженных вакансий. Меньшее содержание иттрия в *t* фазе сказывается на возможности превращения её, при воздействии механических напряжений, в моноклинную фазу.

Таблица 4 – Содержание Y_2O_3 в *t* и *t'* фазе в кристаллах ЧСЦ

Y_2O_3, мол. %	**Содержание Y_2O_3, в t фазе, мол. %**	**Содержание Y_2O_3 в t' фазе, мол. %**	**Объемная доля t фазы, %**	**Объемная доля t' фазы, %**
2.8	2,6	4,9	87	13
3.2	2,7	5,6	79	19
3.7	2,8	5,8	70	30
4.0	2,9	5,8	62	38
5.0	3,5	6,7	54	46

Такое существенное различие в содержании Y_2O_3 в этих фазах и полученные ранее данные о морфологии и дисперсности двойниковой структуры в зависимости от

концентрации стабилизирующей примеси, позволили разделить фазы на изображениях просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 10 приведены обзорные изображения двойниковой структуры кристаллов ЧСЦ с крупными двойниками *t* фазы, которые ограничены меньшими по объему областями с мелкодисперсными двойниками *t'* фазы.

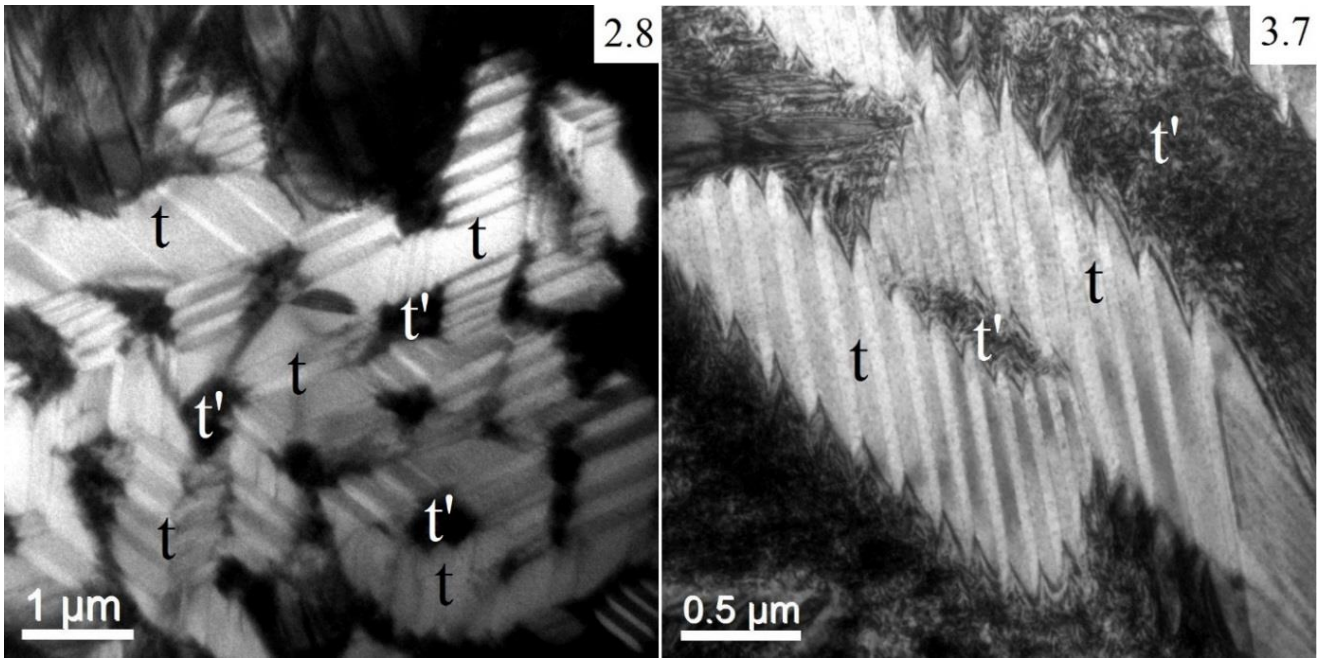

Рисунок 10 – Изображения t и t' фазы в кристаллах ЧСЦ 2.8 и 3.7 мол. % Y_2O_3

Различное количество растворенного иттрия в двух тетрагональных фазах, говорит о том, что и концентрация вакансий в этих фазах также отличается в два раза. Большее количество иттрия в *t'* фазе и, соответственно, большее количество кислородных вакансий сказывается на том, что *t'* фаза быстрее стабилизируется и не подвержена тетрагонально-моноклинному переходу при воздействии механических напряжений.

В четвертой главе приведены результаты исследования эволюции фазового состава, двойниковой структуры и механических свойств кристаллов ЧСЦ разного состава после термообработок при температурах 1600 °С, 1800 °С и 2100 °С на воздухе и в вакууме.

Кристаллы ЧСЦ получаемые методом кристаллизации из расплава, судя по диаграмме состояния и результатам анализа фазового состава, не являются равновесными при комнатной температуре. Термообработку кристаллов на основе диоксида циркония можно разделить на два типа:

1) Отжиг кристаллов при температурах выше температур фазового перехода кубическая ↔ тетрагональная фаза;

2) Отжиг кристаллов ЧСЦ при температурах, соответствующих двухфазной области на диаграмме состояния.

В первом случае это отжиг кристаллов при температурах выше 2000 °С, при которых кристаллы ЧСЦ должны иметь кубическую структуру. В зависимости от величины скорости охлаждения от этих температур формируется фазовый состав и микроструктура. Кроме того, высокие температуры способствуют снятию остаточных термических напряжений в монокристаллах, возникающих при быстром охлаждении после роста в холодном контейнере. Проведение высокотемпературных (> 2000 °С) отжигов для этих кристаллов по аппаратурным причинам возможно только в инертной среде или вакууме.

Во втором случае, термообработку проводят в области температур 1600 °С−1800 °С для исследования структурной устойчивости твердых растворов, которая зависит от природы и концентрации стабилизирующего оксида, способа получения материала. Результат будет зависеть от температуры и продолжительности дестабилизирующего отжига. Исследования влияния термического отжига на структурную устойчивость твердых растворов при этих температурах чрезвычайно важны для практических применений материала, так как этот отжиг соответствует температурам эксплуатации материала.

Исследование структуры кристаллов ЧСЦ после отжига при температуре 2100 °С. При отжиге можно зафиксировать фазовый состав и структуру кристаллов твердого раствора разного состава в зависимости от температуры отжига. Для установления связи между диаграммой фазового равновесия и влиянием исходного состава на формирование конечной структуры кристаллов ЧСЦ проводили отжиг при температуре 2100 °С. Результаты отжига проанализировали на основе имеющихся в литературе данных по диаграмме состояния системы ZrO_2–Y_2O_3 в соответствующей области составов, уделяя внимание данным относительно температуры перехода из кубической в тетрагональную фазу. На рисунке 11 приведен участок диаграммы ZrO_2–Y_2O_3 с экспериментальными точками границы между однофазной кубической и двухфазной областью, полученными разными исследователями [2].

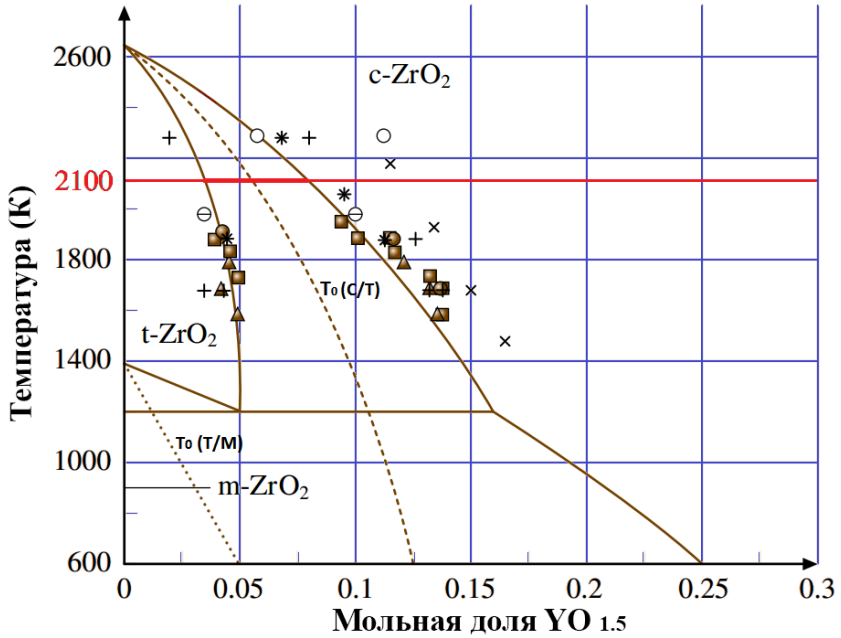

Рисунок 11 – Фазовая диаграмма ZrO_2–Y_2O_3 с экспериментальными точками полученными разными авторами [2]

Так как отсутствуют надежные данные о положении данной границы, мы хотели, с помощью термообработки, определить положение материала данного состава по отношению к линии перехода при температуре 2100 °C. Если при отжиге кристалл данного состава находится в однофазной кубической области, то при последующем охлаждении он будет претерпевать структурные превращения. Но если кристалл отжигается в двухфазной области, то при отжиге структура должна укрупняться и при последующем охлаждении не претерпевать изменений, связанных с пересечением границы между однофазной и двухфазной областью. Результаты исследований показали, что отжиг при 2100 °C для концентраций ZrO_2 2.8–3.7 мол. % Y_2O_3, когда фигуративная точка находится в двухфазной области приводит к укрупнению доменов. А для состава ZrO_2 4 мол. % Y_2O_3 отжиг при 2100 °C, переводящий образец в однофазное состояние, дает при последующих превращениях иную картину: при быстром охлаждении происходит фазовый переход, при котором образуются мелкие домены.

Анализ структуры образцов до отжига и после позволяет считать, что основными факторами определяющими структуру являются с одной стороны концентрация стабилизирующей примеси, а с другой стороны положение фигуративной точки образца при отжиге. Таким образом, подбирая состав и температуру отжига можно существенно влиять на структуру.

Исследование структуры кристаллов ЧСЦ после отжига при температурах, соответствующих двухфазной области на диаграмме состояния. Исследования

структуры и фазового состава проводили на образцах, после отжига на воздухе при температуре 1600 °С и после отжига в вакууме при температуре 1800 °С. Наблюдение доменно-двойниковой структуры до и после отжигов показало, что морфология и размеры двойников после отжигов практически не меняются. Анализ уширения дифракционных максимумов показал, что после отжигов ширина дифракционных линий уменьшается по сравнению с ростовыми кристаллами. Вклад в ширину дифракционных максимумов могут вносить микронапряжения и дисперсность областей когерентного рассеяния в доменно-двойниковой структуре. Так как сравнение размеров двойниковых доменов наблюдаемых на изображениях ПЭМ после отжигов показало, что значительного изменения дисперсности не произошло, то по полученным данным можно предположить, что на ширину дифракционных максимумов повлияло снятие микронапряжений в кристаллах ЧСЦ после отжига. Микронапряжения, имеющиеся в кристаллах после роста, могут частично сниматься за счет формирования более упорядоченной доменной структуры. После отжига во всех образцах по-прежнему, наблюдали две тетрагональные фазы. Так же, как и в ростовых кристаллах, количество «нетрансформируемой» (*t'*) фазы увеличивалось с увеличением концентрации стабилизирующей примеси. Фазовый анализ показал, что после отжига при температуре 1600 °С на воздухе количество «нетрансформируемой» тетрагональной фазы увеличилось для всех образцов по сравнению с ростовыми кристаллами и кристаллами термообработанными в вакууме. Температура, при которой было заморожено соотношение фаз *t* и *t'* в кристаллах ЧСЦ при остывании после роста слитка кристаллов, ниже, чем температура отжига. При отжиге при температуре 1600 °С происходит перераспределение стабилизирующего оксида между тетрагональными фазами и количество фазы *t'* увеличивается в соответствии с диаграммой состояния. Скорость остывания единичного образца при отжиге на воздухе существенно выше, чем при отжиге в вакууме или при остывании слитка кристаллов массой 5–60 кг, поэтому сохранятся фазовый состав близкий к температуре отжига.

Измерение механических свойств кристаллов ЧСЦ после отжигов. Отжиг существенно не повлиял на изменение микротвердости кристаллов ЧСЦ, а снятие напряжений при отжигах позволило повысить значение трещиностойкости. В таблице 6 приведены значения трещиностойкости для кристаллов ЧСЦ после роста и различных режимов отжига.

Таблица 6 – Значения трещиностойкости (K_{1c}) кристаллов ЧСЦ в зависимости от концентрации Y_2O_3 и режимов термообработки

Режимы отжига	Концентрация стабилизирующей примеси Y_2O_3, мол. %				
	2.8	3.0	3.2	3.7	4.0
	Значение трещиностойкости (K_{1c}), МПа·м$^{-1/2}$				
Ростовые кристаллы	10±0,5	9±0,5	7±0,5	6±0,5	6±0,5
1600 °С на воздухе	11±0,5	9±0,5	8±0,5	7±0,5	7±0,5
1800 °С в вакууме	14±0,5	11±0,5	8±0,5	7±0,5	7±0,5
2100 °С в вакууме	11±0,5	9±0,5	7±0,5	6±0,5	6±0,5

Увеличение значения трещиностойкости, при небольших концентрациях стабилизирующей примеси, при отжиге в вакууме с температурой 1800 °С, по сравнению с отжигом на воздухе, можно объяснить тем, что количество «трансформируемой» (*t*) фазы при отжиге в вакууме не уменьшается. Количества *t* фазы, влияет на трансформационное упрочнение, когда продвигающаяся микротрещина индуцирует мартенситный *t*-*m* переход, который поглощает энергию напряжений, а также блокирует продвигающуюся микротрещину, в конечном итоге останавливая её. Уменьшение значения трещиностойкости при повышении температуры отжига от 1800 °С до 2100 °С связано с интенсивным образованием вакансий при отжиге в вакууме при температуре 2100 °С. Об образовании вакансий свидетельствует уменьшение плотности образцов после данной температуры отжига и уменьшение объема ячейки, определенное рентгенодифрактометрическим методом, а также появление центров окраски после отжига при 2100 °С, о чем свидетельствует интенсивное почернение образцов после отжига. Образование вакансий блокирует тетрагонально-моноклинный переход, тем самым уменьшая влияние трансформационного упрочнения.

Отжиг при температуре 2100 °С важен с практической точки зрения для зачернения материала. Измерение механических свойств показало, что, несмотря на отрицательное влияние вакансий на механизм трансформационного упрочнения, значение трещиностойкости кристаллов ЧСЦ после отжига в вакууме выше, чем у ростовых кристаллов. Таким образом, создание центров окраски не ухудшает механические свойства кристаллов ЧСЦ, что важно для создания контрастного режущего медицинского инструмента.

Основные результаты и выводы.

1. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что кристаллы всех составов имеют сложную двойниковую структуру. При охлаждении кристалла превращение фаз с разными удельными объемами (кубической в тетрагональную), приводит к образованию упругих напряжений, релаксация которых происходит в основном путем двойникования, а не за счет образования дислокации.

2. Показано, что в образцах с концентрацией Y_2O_3 от 2.8 до 3.2 мол. % наблюдаются двойники первого, второго, третьего порядка. Каждый из двойников содержит внутри двойники следующего порядка. При больших концентрациях стабилизирующей примеси (3.7–5.0 мол. %) двойниковая структура становится более мелкой и однородной, двойникование идет одновременно и локализуется в малых объемах.

3. Для образцов всех составов однозначно установлено присутствие двух слабо тетрагональных фаз с разной степенью тетрагональности (*t* и *t'*). Одна из них *t* фаза может под действием механических напряжений превращаться в моноклинную фазу, а вторая *t'* нет. Количество «трансформируемой» (*t*) фазы уменьшается с увеличением концентрации стабилизирующей примеси.

4. Установлено, что в *t* и *t'* фазе разная концентрация Y_2O_3 и разная морфология двойниковой структуры.

5. Экспериментально показано, что рост концентрации стабилизирующей примеси приводит к увеличению количества кислородных положительно заряженных вакансий, F^{++}-центров, которые увеличивают объем элементарной ячейки.

6. Показано, что значение трещиностойкости уменьшается с ростом концентрации стабилизирующей примеси, что связано с уменьшением количества трансформируемой тетрагональной фазы.

7. Показано, что отжиг в двухфазной области приводит к увеличению значений трещиностойкости за счет снятия микронапряжении в кристаллах ЧСЦ. При отжиге в вакууме значения трещиностойкости выше, чем при отжиге на воздухе, так как количество «нетрансформируемой» фазы при отжиге в вакууме не увеличивается.

Список цитируемой литературы:

1. Eichler A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity // Physical Review. – 2001. – V. 64. – № 17.

2. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting // Technique Springer Handbook of crystal growth. – 2010. – № 353. – Chap. 14. – P. 432–477.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в журналах, рекомендованных перечнем ВАК РФ:

1. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Y., Osiko V.V. Inorganic Materials, Effect of Y2O3 Stabilizer Content and Annealing on the Structural Transformations of ZrO2 // Inorganic Materials. – 2012. –V. 48. – № 2. – P. 158–162.

2. Борик М.А., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Серяков С.В., Табачкова Н.Ю. Особенности методики исследования кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония // Заводская лаборатория. «Диагностика материалов». – 2012. – Т. 78. – С. 26–30.

3. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Tabachkova N.Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. (dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.126). Available online 15 February 2013.

4. Борик М.А., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Серяков С.В., Табачкова Н.Ю. Исследование структуры и механических свойств кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония после термообработки при температуре 1600 °С // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – № 8. – С. 1578–1584.

5. Белов С. В., Борик М. А., Бублик В.Т., Вишнякова М. А., Данилейко Ю. К., Кулебякин А. В., Ломонова Е. Е., Милович Ф. О., Мызина В. А., Осико В. В., Салюк В. А, Табачкова Н. Ю. Исследование структурных и физико-химических свойств наноструктурированных кристаллов диоксида циркония с целью создания инновационного электрохирургического инструмента // Доклады академии наук. – 2013. – Т. 450. –№ 1. – С. 32–35.