

PACS: 81.07–b, 81.20.–n, 81.30.Kf, 81.70.–q

Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, О.А. Горбань

ЭФФЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 15 апреля 2014 года

Данная работа представляет собой обзор экспериментальных исследований по влиянию высоких гидростатических давлений (ВГД) на дисперсные системы на основе диоксида циркония, легированного 3 mol% оксида иттрия, и описывает три необычных эффекта в поведении нанопорошковой системы в условиях ВГД. Обнаружено, что в процессе прессования аморфных нанопорошков в интервале 100–1000 МПа компактируемые образцы могут разрушаться, при этом степень разрушения максимальна при 600 МПа, что обусловлено наличием в структуре ксерогеля водной составляющей, которая в условиях давления может превращаться в различные формы льда. Исследовано влияние гидростатического давления на степень тетрагонально-моноклинного превращения в зависимости от размера частиц, индуцированного возникшими под давлением неоднородными напряжениями в нанопорошковой системе. Выявлен немонотонный характер зависимости доли моноклинной фазы от уровня приложенного давления с максимумом в диапазоне размера частиц 23–25 нм. Обнаружена способность наночастиц диоксида циркония в условиях сверхвысокого (7500 МПа) давления создавать монолитные структуры с плотностью 85–90% от теоретической и 100%-ной прозрачностью в тонких (< 1 мкм) слоях, что обусловлено явлением самоорганизации наночастиц в условиях высоких давлений.

Ключевые слова: диоксид циркония, наночастицы, давление, фазовые превращения

Дана робота представляє собою огляд експериментальних досліджень із впливу високих гідростатичних тисків (ВГТ) на дисперсні системи на основі діоксиду цирконію, легованого 3 mol% оксиду ітрію, та описує три незвичайних ефекти в поведінці нанопорошкової системи в умовах ВГТ. Виявлено, що в процесі пресування аморфних нанопорошків в інтервалі 100–1000 МПа зразки, які компактуються, можуть руйнуватися, при цьому ступінь руйнування є максимальною при 600 МПа, що обумовлено наявністю в структурі ксерогелів водної складової, яка в умовах тиску може перетворюватися на різні форми льоду. Досліджено вплив гідростатичного тиску на ступінь тетрагонально-моноклінного перетворення залежно від розміру частинок, яке індуковано виниклими під тиском неоднорідними напруженнями в нанопорошківій системі. Виявлено немонотонний характер залежності частки моноклінної фази від рівня прикладеного тиску з максимумом в діапазоні розміру час-

тинок 23–25 нм. Виявлено здатність наночастинок діоксиду цирконію в умовах надвисокого (7500 МПа) тиску створювати монолітні структури зі щільністю 85–90% від теоретичної і 100%-ною прозорістю в тонких (< 1 нм) шарах, що обумовлено явищем самоорганізації наночастинок в умовах високих тисків.

Ключові слова: діоксид цирконію, наночастинки, тиск, фазові перетворення

Высокие давления и наночастицы ... Можно ли ставить рядом эти два понятия? Еще недавно нам казалось, что они из разных миров. Высокие давления уже давно вошли в практику получения керамики как технологический метод уплотнения порошков. Однако обнаружилось, что при традиционно применяемых давлениях 30–100 МПа нанопорошки прессуются гораздо хуже микронных порошков, их плотность очень низка, а с увеличением давления одноосного прессования силы отталкивания становятся столь большими, что образец расслаивается и разрушается. Именно для преодоления этой проблемы исследователи сразу же начали использовать ВГД [1–3]. С приходом эры нанотехнологий высокие давления стали не только более важным средством уплотнения наночастиц, без которого трудно получить однородную высокопрочную керамику, но и фактором, позволяющим изменять состояние поверхности наночастиц, их взаимодействие и поведение всей порошковой системы. Однако и здесь оказалось много неожиданных эффектов, как полезных, так и негативных. Работы последних лет показали, что развитие нанотехнологий получения нанопорошков открывает совершенно новые, еще более необычные возможности использования ВГД для модификации структуры и свойств керамики. Результаты исследований в этом направлении и будут описаны в данной статье на примере диоксида циркония.

В отделе физического материаловедения ДонФТИ НАН Украины разработана технология, которая обеспечивает получение оксидных нанопорошков с заданным размером частиц в широком диапазоне размеров (5–40 нм) при узкой их дисперсии по размерам, с мягкими, легко разрушающимися агломератами (рис. 1), заданным химическим и фазовым составом [1]. Это позволило развернуть работу по изучению влияния различных физических воздействий на характеристики наночастиц и провести фундаментальные исследования влияния ВГД на формирование наночастиц, а также керамики и композитов на их основе.

Данная работа представляет собой короткий обзор экспериментальных исследований, выполненных в отделе физического материаловедения, по влиянию высоких гидростатических давлений на дисперсные наносистемы на основе нанопорошков диоксида циркония. В ней приведены результаты исследований, включающие эффекты воздействия ВГД на системы наночастиц, начиная от стадии аморфного гидроксида циркония, включая влияние на устойчивость кристаллических наночастиц диоксида циркония к фазовому превращению, индуцированному напряжением, а также эффекты влияния сверхвысоких давлений на консолидацию нанопорошков без применения спекания.

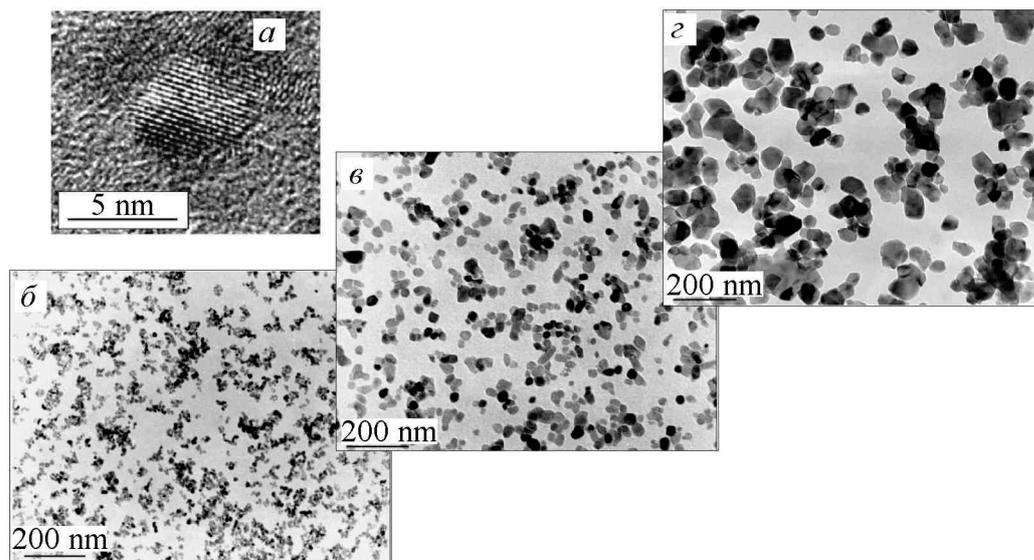


Рис. 1. Размеры и распределение наночастиц диоксида циркония, легированного 3 mol% оксида иттрия, синтезированного при различных температурах T , °C: *а, б* – 500, *в* – 700, *г* – 1000. Снимки получены с помощью традиционной (*б, в, г*) и высококорректирующей (*а*) трансмиссионной электронной микроскопии

Наопорошки диоксида циркония получали по собственной технологии на основе химического метода совместного осаждения с применением физических воздействий: ультразвука, микроволнового облучения и импульсного магнитного поля. Объектами исследования были наопорошки аморфного гидроксида циркония и тетрагонального кристаллического диоксида циркония системы $ZrO_2-3 \text{ mol}\% Y_2O_3$. Обзор посвящен исследованию влияния высоких гидростатических давлений на поведение аморфных порошков гидроксида циркония; рассмотрению эффектов воздействия ВГД на фазовые превращения, индуцируемые напряжениями в кристаллических порошках диоксида циркония; обсуждению особенностей консолидации кристаллических порошков диоксида циркония в условиях сверхвысокого квазигидростатического давления.

1. Влияние ВГД на аморфные наопорошки гидроксида циркония

При рассмотрении поведения аморфных порошковых систем под высоким давлением исследователи, как правило, основной упор делают на изучение эффектов локальной структуры и возможные пути релаксации структуры при снятии давления [2]. Так, например, для аэрогеля $Si(OH)_4$ авторы [3] наблюдают пластичное поведение наночастиц под действием высокого давления в диапазоне 0.1–100 МПа, созданного в установке для ртутной порометрии. Пластичность системы наночастиц аэрогеля в данном случае обусловлена совместным протеканием трех явлений – перестройки кластеров, поликонденсации ОН-групп и релаксации структуры [3–6]. Поведение этого аэрогеля в условиях давлений выше 200 МПа подобно эффекту «Mexican

beans» [3], когда рост давления ведет к разрушению компактов. Объяснение этого эффекта в работе дается на основе двух конкурирующих процессов – разрыва связей, что снижает способность аэрогеля обратимо расширяться, когда сбрасывается давление, а также образования новых связей за счет поликонденсации ОН-групп, что ведет к «замораживанию» внутреннего стресса в структуре аэрогеля. В то же время авторы [4–6] не наблюдают разрушения компактов при давлениях выше 100 МПа. Такое различие в поведении наночастиц аэрогелей в условиях ВГД, описанное в работах [3–6], авторы объясняют различием в структурной организации исследуемых аэрогелей. Согласно [7] отклик структуры ксеро- или аэрогелей на воздействие ВГД зависит от морфологических особенностей данных систем, при этом отмечается, что разрушение компактов реализуется только для случая связанных (агрегированных) систем наночастиц.

Для экспериментов были использованы нанопорошки легированного иттрием водосодержащего гидроксида циркония $ZrO(OH)_2$ – ксерогеля, детали получения которого описаны в [7]. Ксерогель подвергали воздействию ВГД в интервале 100–1000 МПа.

С нашей точки зрения, при анализе поведения аморфной нанопорошковой системы в условиях ВГД в упомянутых выше работах не была учтена в полном объеме «двухкомпонентность» системы, т.е. наличие в структуре и аморфных наночастиц диоксида циркония, и физически и химически связанной воды [8]. Вместе с тем значительная (до 25%) доля водной компоненты, конденсированной в порах аморфного гидроксида, приводит к необходимости учитывать возможные изменения под воздействием приложенного ВГД, а именно появление двух компонент – воды и аморфного гидроксида, поскольку эти фазы имеют разную сжимаемость под давлением [9].

Исследование поведения нанопорошков гидроксида циркония в процессе прессования в условиях ВГД от 100 до 1000 МПа показало существенное различие в характере структуры компактируемых образцов. При малых давлениях порядка 100–200 МПа образуется достаточно плотный компакт, а при более высоких (300–1000 МПа) давлениях порошки уплотняются, но при этом разрушаются на фрагменты различной величины (рис. 2,а,б). В то же время компакты из полностью обезвоженного аморфного гидроксида (нагретого до 300°C) при тех же повышенных давлениях уплотняются без разрушения (рис. 2,в,г).

Для понимания такого поведения были рассмотрены два аспекта, связанные со структурой ксерогеля, а именно с наличием: 1) микро- и мезопор и 2) химически связанных гидроксиллов (ОН) и физически адсорбированной на поверхности наночастиц воды (H_2O), жестко связанной с гидроксидом циркония (рис. 3). Согласно [9] величина давления внутри пор приблизительно равна $-2.2 \cdot 10^7$ Па для микропор и $-0.4 \cdot 10^7$ Па для мезопор, что на 1–2 порядка меньше приложенных внешних давлений, следовательно, вкладом внутреннего давления

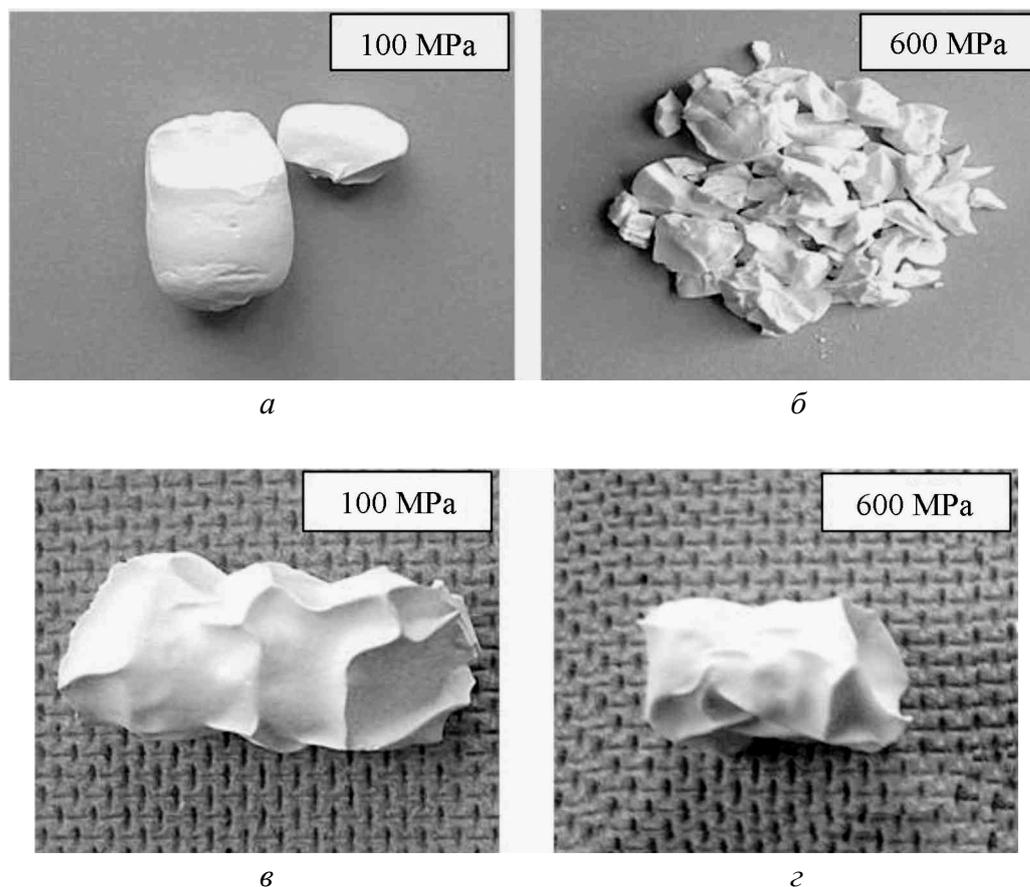


Рис. 2. Внешний вид водосодержащего (*a, б*) и обезвоженного (*в, г*) гидроксида циркония после воздействия ВГД: *a, в* – 100 МПа; *б, г* – 600 МПа

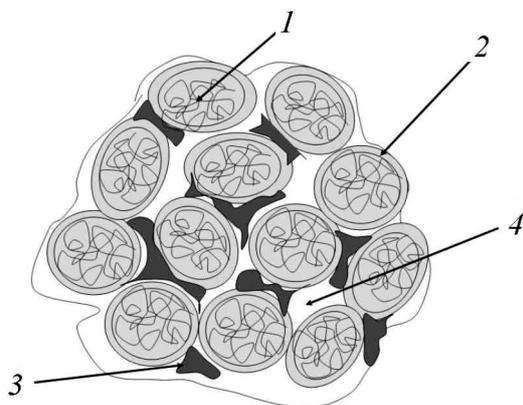


Рис. 3. Модель структуры ксерогеля: *1* – минеральное ядро с системой пор; *2* – гидратная оболочка – конституционно-связанная и адсорбированная вода; *3* – капиллярная вода; *4* – воздух

можно пренебречь. Внешнее давление вследствие особенностей структуры ксерогеля действует одновременно и на аморфный гидроксид циркония, и на водную компоненту. Воздействие относительно небольших (100–300 МПа) давлений приводит к сближению частиц порошка на такие расстояния, при которых внешние гидроксильные группы способны вступить во взаимодействие и соединить порошинки в единый агломерат. С повышением давления начинает проявляться его другой аспект, который связан с нарастанием до-

полнительных граничных напряжений. Координированная твердой фазой вода, находящаяся в порах, имеет сжимаемость, которая на порядки отличается от сжимаемости твердой фазы. Вследствие существенной разницы в степени сжимаемости фаз в условиях ВГД на фазовых границах раздела аморфный гидроксид циркония–вода появляются сдвиговые «misfit» напряжения σ , величина которых зависит от разности сжимаемости фаз и величины приложенного к системе давления:

$$\sigma = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1 - \gamma_2} P, \quad (1)$$

где P – величина давления; γ_1 – сжимаемость воды, $\gamma_1 = 0.125 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$; γ_2 – сжимаемость диоксида циркония, $\gamma_2 = 0.0054 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$ [10]. Для нижней и верхней границ диапазона приложенных давлений (100–1000 МПа) сдвиговые напряжения составляют 92 и 920 МПа. Это достаточно большие дополнительные напряжения, оказывающие существенное влияние на реорганизацию структуры ксерогеля при воздействии внешнего давления.

Согласно данным ИК-спектроскопии структура гидратной оболочки порошков ксерогеля претерпевает немонотонные изменения в результате воздействия указанных давлений с экстремумом при 600 МПа (рис. 4,а). Увеличение вклада низкочастотного плеча (ниже 3000 cm^{-1}) в общий субмаксимум $\nu(\text{OH})$ свидетельствует об усилении водородной связи в системе или степени связности гидроксидов (α) с поверхностью наночастиц модифицированного ВГД ксерогеля. Согласно [11] наименьшие изменения в структуре гидратной оболочки характерны для ксерогелей, модифицированных при 600 МПа. Энергии активации процесса дегидратации для используемых давлений, оцененные нами в работе [12] на основании данных метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), также имеют немонотонную

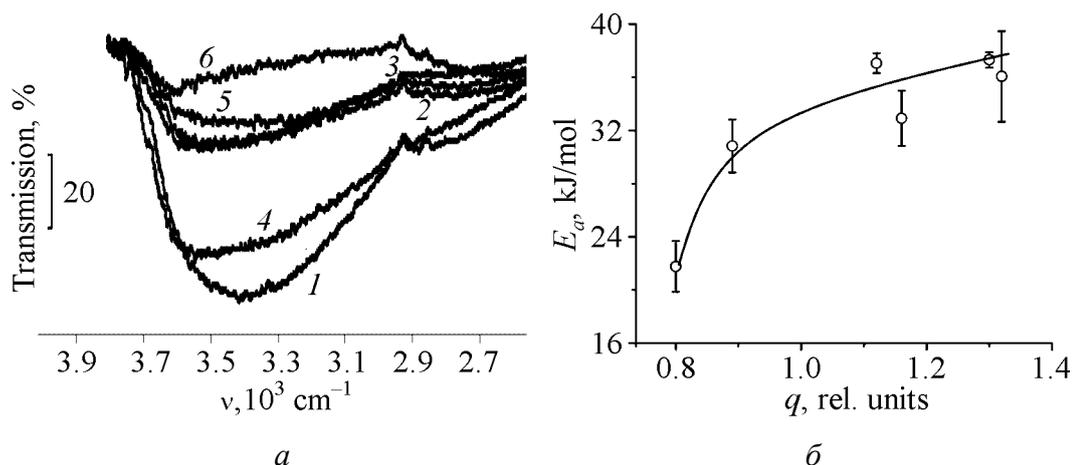


Рис. 4. Влияние давления на структуру водной компоненты: *a* – изменение в структуре гидратной оболочки модифицированных ВГД ксерогелей по данным ИК-спектроскопии (1–6); *б* – зависимость энергии активации процесса дегидратации от степени связности водной компоненты с поверхностью ксерогеля по данным ДСК

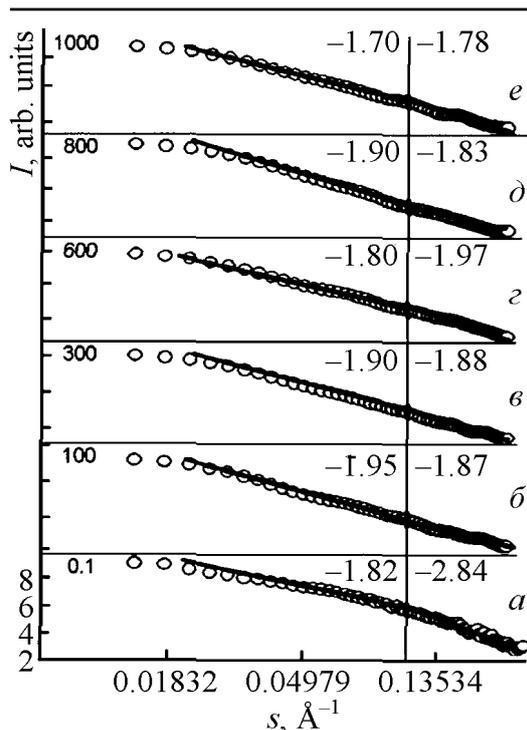


Рис. 5. Данные рассеяния в координатах Порода для $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3-xOH_n$ ксерогеля, подвергнутого высокому гидростатическому давлению P , МПа: $a - 0.1$, $b - 100$, $c - 300$, $d - 600$, $e - 800$, $f - 1000$

структуру исходного ксерогеля можно описать как двухуровневый массовый фрактал. Первый уровень (до 5 nm) можно отнести к «первичным частицам» с фрактальной размерностью 2.54, второй (5–21 nm) – к «агрегатам», построенным из «первичных частиц» с фрактальной размерностью 1.84. Как следует из рис. 5, воздействие ВГД на структуру ксерогеля приводит к выравниванию фрактальных размерностей на двух масштабных уровнях практически для всех систем. Оцененные фрактальные размерности лежат близко к значению 1.9. Однако необходимо отметить, что ксерогели, модифицированные ВГД величиной 600 и 1000 МПа, показывают несколько иное поведение. Структура ксерогеля после обработки ВГД 600 МПа оказалась наименее чувствительной к давлению. Ксерогель, обработанный ВГД 1000 МПа, показывает наибольший отклик системы на воздействие давления, при этом наблюдается более существенное изменение фрактальной размерности на обоих масштабных уровнях.

Таким образом, анализ выявленных закономерностей изменений в структуре ксерогеля в условиях ВГД позволяет выделить две его критических величины – 600 и 1000 МПа. С целью понимания процессов структурной реорганизации ксерогелей, происходящих в условиях ВГД, проанализирована диаграмма состояния воды [14] (рис. 6). Как видно, в зависимости от термодинамических условий $P-T$ реализуются различные полиморфные

зависимость от величины приложенного давления с экстремумом при 600 МПа. Отметим, что величина энергии активации указывает на степень связности водной компоненты с поверхностью наночастиц. Однако, если строить зависимость от степени связности водной компоненты с поверхностью ксерогеля, сопоставление данных ИК-спектроскопии и ДСК [11,12] показывает, что изменение энергии активации процесса дегидратации имеет монотонный характер (рис. 4,б). Это, наряду с данными об изменении морфологии и смачиваемости поверхности компактов из модифицированных ВГД порошков [13], свидетельствует о том, что отклик нанопорошковой системы на воздействие ВГД связан с непосредственным влиянием давления на водную компоненту ксерогеля.

Исследование структуры ксерогелей методом малоуглового рентгеновского рассеяния показало, что

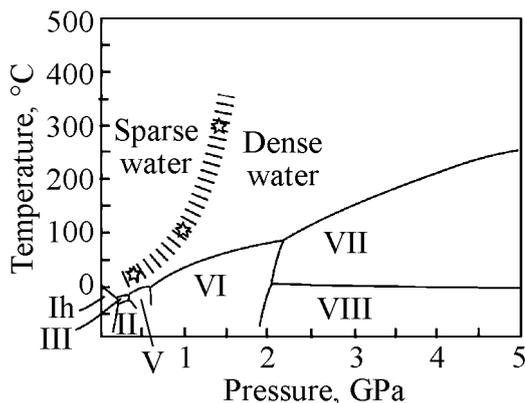


Рис. 6. Диаграмма состояния воды. Римскими цифрами обозначены модификации льда; ☆ – экспериментальные точки

формы льда, обладающие различной плотностью упаковки молекул воды, а также переход между двумя формами воды (водой низкой и высокой плотности) в области стабильности жидкой фазы. Переход из одной формы воды в другую происходит в диапазоне давлений 400–700 МПа при температуре 10–25°C, что ведет к реорганизации водородных связей между молекулами воды и гидроксильных групп в структуре исследуемого ксерогеля [14–16]. Согласно диаграмме состояния воды при повышении давления до 1000 МПа при комнатной температуре реализуется переход вода–лед VI.

Таким образом, в случае аморфного ксерогеля, содержащего достаточно большое (до 25%) количество водной компоненты, при изменении термодинамических условий именно водная компонента оказывается чувствительной к внешнему воздействию и определяет поведение этой системы в условиях ВГД, а реализация указанных выше переходов между разными формами воды приводит к появлению критических точек на рассмотренных зависимостях структура–величина приложенного давления.

2. Фазовые переходы в системе наночастиц при воздействии высоких гидростатических давлений

Получение по разработанной технологии нанопорошков с узким распределением частиц по размерам дает возможность использовать их для фундаментальных исследований размерных эффектов, в частности при изучении фазовых превращений. Свойственное диоксиду циркония фазовое превращение из тетрагональной модификации в моноклинную (Т–М) под влиянием внешних механических воздействий описано в ряде работ [17–19], однако влияние внешнего гидростатического давления на Т–М-превращение в нанопорошках с различным размером частиц практически не изучено.

В процессе компактирования в условиях ВГД проявляется механическая нестабильность порошков системы $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ к Т–М-превращению, возрастающая с увеличением давления (рис. 7,а). При этом зависимости количества моноклинной фазы от размера частиц имеют немонотонный характер (рис. 7,б). В мелких (8–12 nm) порошках, прокаленных при низких температурах 375, 400 и 500°C, после обработки давлением 200 и 100 МПа соответственно, моноклинная фаза отсутствует.

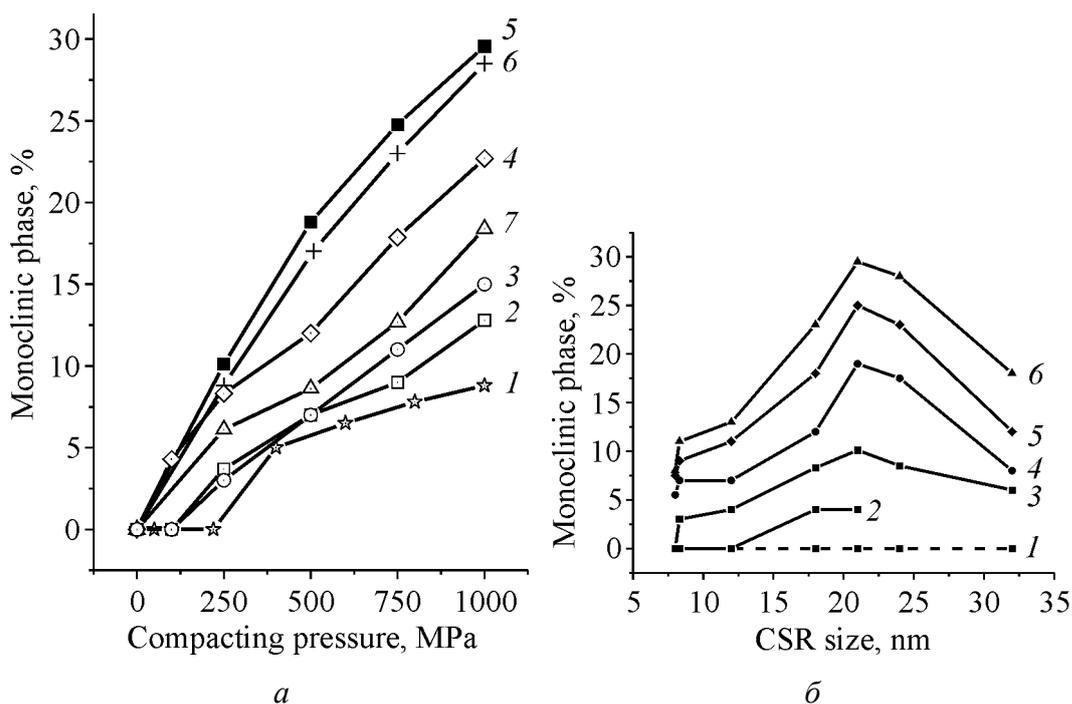


Рис. 7. Зависимость количества моноклинной фазы, образующейся при обработке ВГД нанопорошков с различным размером частиц тетрагонального диоксида циркония: *a* – от давления, *б* – от размера частиц; *a*: 1 – 8.0 nm (375°C), 2 – 8.3 nm (400°C), 3 – 12 nm (500°C), 4 – 18 nm (700°C), 5 – 21 nm (800°C), 6 – 24 nm (900°C), 7 – 32 nm (1000°C); *б*: 1 – $P=0$, 2 – $P=100$ МПа, 3 – 250, 4 – 600, 5 – 750, 6 – 1000

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) обнаружено уширение дифракционных максимумов, соответствующих рефлексам Т-фазы. Так как факт разрушения наночастиц (до 150 nm) можно полностью исключить на основании теории Гриффитса, обнаруженное нами методом РСА уширение линий Т-фазы у всех порошков при повышении давления гидростатического прессования свидетельствует об увеличении напряжений в системе наночастиц. Нагрев компактированного порошка ведет к исчезновению остаточной упругой энергии, а также к уменьшению количества М-фазы вплоть до ее исчезновения при $T > 900^\circ\text{C}$ (рис. 8).

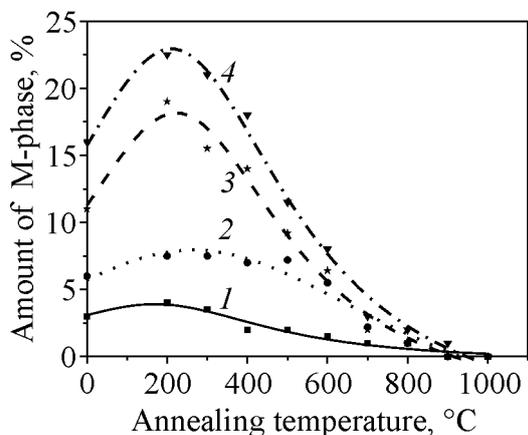


Рис. 8. Количество М-фазы в нанопорошковых образцах с размером частиц 12 nm, обработанных после нагрева при заданной температуре в течение 30 min при различных давлениях P , МПа: 1 – 250, 2 – 500, 3 – 750, 4 – 1000

Появление моноклинной фазы в тетрагональном диоксиде циркония в условиях ВГД невозможно интерпретировать с термодинамических позиций как фазовый переход, вызванный давлением. Согласно литературным данным в диоксиде циркония должно происходить фазовое превращение, обратное наблюдаемому, а именно при давлениях 3–4 GPa переход моноклинной фазы в тетрагональную [20] либо при дальнейшем повышении давления – в орторомбическую [21].

Проведенные нами эксперименты показали, что давление до 1000 МПа, воздействующее на порошки, помещенные без оболочки в хорошо передающую гидростатическое давление жидкую среду (этиловый спирт), не приводит к каким-либо фазовым превращениям.

Объяснение описанных результатов заключается в том, что в случае гидростатического обжатия порошковой системы, отделенной от передающей давление жидкости непроницаемой оболочкой, для каждой отдельной частицы или группы взаимодействующих частиц (агломератов, агрегатов) прилагаемое давление не является гидростатическим (всесторонним), поэтому влияние ВГД на изолированную порошковую систему нельзя рассматривать как влияние термодинамического фактора. В данном случае при действии ВГД в порошковой системе создается высокая концентрация напряжений, индуцирующих мартенситное Т–М-превращение в зернах, кристаллографически благоприятно расположенных по отношению к действующим напряжениям. По мере роста давления таких элементов порошковой структуры становится больше, и количество М-фазы увеличивается.

Следовательно, в этом случае традиционная схема смены механизмов уплотнения порошковой системы от механического перемещения к разрушению агрегатов может сопровождаться протеканием фазового превращения, инициируемого механическими напряжениями. Ситуация усложняется еще и тем, что Т–М-превращение протекает с увеличением объема (4–6%), которое может приводить к росту напряжений и дополнительному приросту моноклинной фазы при повышении давления.

Как видно из рис. 7,а, в порошках, полученных прокаливанием при 375–800°C, количество М-фазы увеличивается с ростом размера частиц. Этот факт, отмеченный нами ранее в [22], подтверждается последующими многочисленными экспериментами на порошках, полученных методом осаждения, и объясняется снижением стабильности Т-фазы при увеличении размера частиц [23,24]. Однако в случае прокаленного при 900 и 1000°C порошка с размерами частиц 24 и 32 nm соответственно количество образующейся при компактировании М-фазы оказывается меньше, чем в порошке с размером частиц 20 nm.

Уменьшение количества М-фазы в порошках, прокаленных при 900 и 1000°C, связано с повышением устойчивости тетрагональной решетки после пребывания ее в области термодинамической стабильности в соответствии с диаграммой состояния [25].

Снижение величины ОКР при росте давления прессования связано с фазовыми Т–М-превращениями, а не с разрушением (измельчением) частиц, так как возможность разрушения частиц размерами 10–20 nm при используемом уровне давлений практически исключается.

Следует отметить, что приведенный выше анализ причин и характера Т–М-превращения при компактировании нанопорошков относится лишь к порошкам, полученным методом совместного осаждения. В случае твердофазной или плазмохимической технологии механизмы компактирования и степень Т–М-превращения могут быть иными, так как иную природу имеют частицы компактируемого порошка.

Для интерпретации полученных данных по Т–М-превращению в условиях ВГД была разработана теоретическая модель [23,26] поведения порошковой системы наночастиц диоксида циркония в условиях гидростатического давления, основанная на теории, развитой в работе [27].

На основе анализа процесса образования новой фазы внутри материнской выражение для изменения свободной энергии Гиббса или термодинамического потенциала при превращении в твердом состоянии представляет собой алгебраическую сумму:

$$\Delta G = -\Delta F_{\text{vol}} + \Delta F_{\text{surf}} + \Delta F_{\text{elast}} - \Delta a_{\text{vol}} - \Delta a_{\text{form}}. \quad (2)$$

Первые два слагаемых составляют изменение свободной энергии системы $\Delta F = -\Delta F_{\text{vol}} + \Delta F_{\text{surf}}$, где ΔF_{vol} – уменьшение свободной энергии при образовании кристаллов в результате перехода некоторого объема высокотемпературной фазы в более устойчивую низкотемпературную и ΔF_{surf} – увеличение поверхностной энергии вследствие образования новой поверхности раздела. Возникающая при мартенситном превращении упругая энергия может быть разбита на две составляющие. Первая – ΔF_{elast} , всегда затрудняющая превращение, обусловленная только собственными деформациями. Вторая составляющая – работа внешних сил на собственных деформациях мартенситной фазы, которая состоит из элементарных удельных работ, совершаемых за счет изменения объема (Δa_{vol}) и формы (Δa_{form}) объекта при мартенситном превращении.

Во время превращения в твердом состоянии действует еще один фактор, затрудняющий зарождение новой фазы. Сдвиговый (мартенситный) механизм фазового превращения отличается упорядоченным, кооперативным, взаимосвязанным характером перемещений атомов на расстояния меньше межатомных без обмена местами так, что соседи любого атома в исходной фазе остаются его соседями и в новой, мартенситной фазе. Следовательно, главная особенность сдвиговой перестройки решетки состоит в сохранении когерентности на границе растущего мартенситного моноклинного кристалла с исходной тетрагональной фазой. Поскольку превращение развивается в упругой кристаллической среде, изменение удельного объема и степени когерентности решеток мартенсита и исходной фазы при этом вызывает появ-

ление в обеих фазах энергии упругой деформации, что затрудняет превращение и увеличивает свободную энергию [27].

Образование кристалла новой фазы термодинамически выгодно, если минимум изменения термодинамического потенциала при превращении будет иметь отрицательное значение [23], т.е. при

$$\Delta f \alpha_V + \frac{P(\delta \Gamma^0 \alpha_{\text{form}} - \delta \theta^0 \alpha_{\text{vol}})}{n} > e_0 \alpha_V + \left\{ \frac{8 \alpha_L \alpha_S e_L \gamma}{D} \right\}^{1/2}. \quad (3)$$

где основными величинами, определяющими ход процесса фазового превращения, являются: Δf – разница свободных энергий взаимопревращающихся фаз; P – давление, действующее на систему; D – размер наночастиц.

Соотношение (3) определяет границу стабильности исходной фазы в порошке с диаметром частиц D . Чем меньше этот диаметр, тем значительнее отклонение Δf от точки равновесия взаимопревращающихся фаз и тем большее давление всестороннего сжатия P требуется для начала превращения. С ростом мартенситного кристалла на когерентной границе накапливается упругая деформация до тех пор, пока не достигается критический предел и наступает разрядка упругих напряжений вследствие нарушения когерентности. Когда же на границе кристалла мартенсита с материнской фазой возникает неупорядоченное расположение атомов, скользящее движение границы становится невозможным и прекращается быстрый рост кристалла по мартенситному механизму.

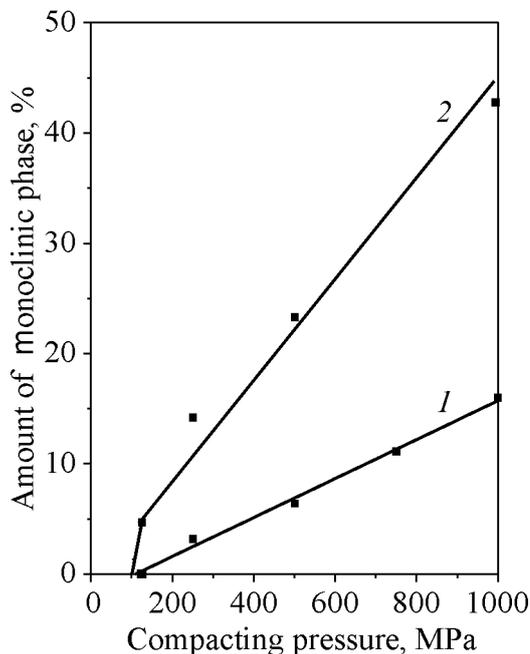


Рис. 9. Зависимость количества моноклинной фазы в нанопорошках диоксида циркония от давления прессования и размера частиц порошка, нм: 1 – 12, 2 – 18; — теория, ■ – эксперимент

Для сравнения теоретических и экспериментальных данных воспользуемся следующими константами для диоксида циркония из [28]: модуль сдвига $\mu = 80$ GPa, коэффициент Пуассона $\nu = 0.25$, межфазная энергия $\gamma = 0.2$ J/m².

На основании данных [26] можно получить количество превратившейся фазы V_m и сравнить расчетные значения с экспериментально измеренными для порошков с различным размером ОКР, обработанных ВГД (рис. 9).

Относительное количество новой фазы есть функция термодинамических условий превращения – температуры, а также размера частиц и давления. Чем больше отклонение от точки термодинамического равновесия фаз, тем больше относительное количество новой

фазы, причем новая фаза образуется лишь при отклонениях от точки фазового равновесия больше некоторого минимального, а именно при постоянной температуре превращение начинается при некотором критическом давлении.

3. Монолитизация порошковой системы в условиях сверхвысоких квазигидростатических давлений

Использование сверхвысоких квазигидростатических давлений успешно применяется для различных целей, в частности для синтеза алмазов и тугоплавких соединений или горячего изостатического спекания. Однако влияние таких давлений на порошковые дисперсные системы при комнатных температурах практически не исследовано. Обработку образцов высокими гидростатическими давлениями (7500 МПа) осуществляли в Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины под руководством чл.-кор. НАН Украины А.А. Шульженко [34]. Давление создавали в аппаратах высокого давления, установленных на прессе усилием 2000 т. Основным рабочим элементом аппарата является ячейка рабочего давления типа тороид. Для достижения квазигидростатического давления в рабочем объеме использовали диски из гексагонального нитрида бора. Исходные порошки предварительно прессовали в условиях одноосного сжатия ~ 40 МПа.

Для исследования были сделаны образцы из нанопорошков диоксида циркония с концентрацией 0.3 и 8 mol% стабилизирующего высокотемпературные фазы оксида иттрия (таблица). Размер исследуемых частиц был в диапазоне 14–18 nm, типичная морфология частиц показана на рис. 1,в. Обработку высоким давлением проводили в условиях комнатной температуры при 7500 МПа в течение 300 с.

Таблица

Изменение размера частиц (ОКР), фазового состава и плотности компактированных нанопорошковых образцов в исходном состоянии и после обработки давлением

Y ₂ O ₃ , mol%	ОКР		Фазовый состав		Плотность от $\rho_{\text{теор}}$, %	
	исходные	7500 МПа	до обработки	после обработки	1000 МПа	7500 МПа
0	16.0	10.9	93 М + 7 Т	100 М	54	95
3	18.0	–	100 Т	43 Т + 57 М	54	88
8	14.3	11.0	100 К	100 К	–	89

Установлено, что в условиях комнатной температуры и давления 7500 МПа достигается очень высокая плотность образцов (88–95% от теоретической), недостижимая в условиях обычно применяемых ВГД (например, при $P = 1000$ МПа плотность составляет всего 50–55%). Кроме того, образцы, спрессованные в условиях 7500 МПа, при толщине порядка 4 mm являются полупрозрачными, а в тонких (менее 1 mm) слоях обладают 100%-ной степенью прозрачности (рис. 10,а).

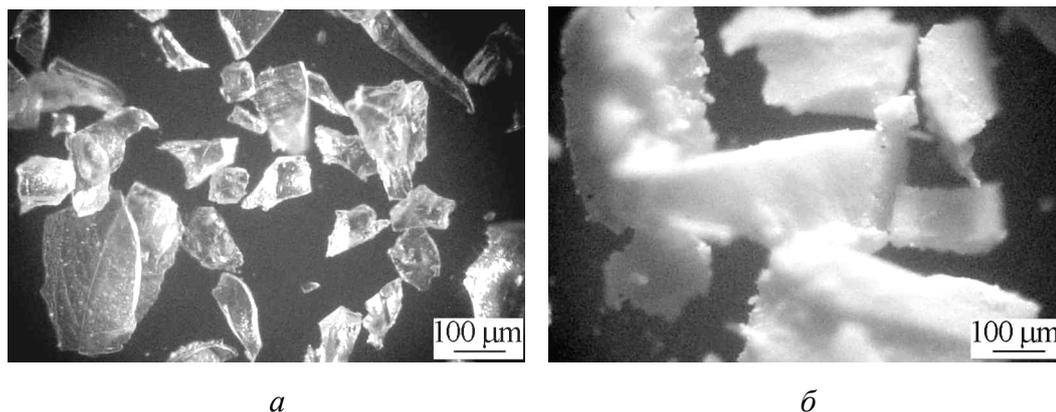


Рис. 10. Структура тонких фрагментов образцов диоксида циркония, спрессованного в условиях сверхвысоких давлений: *а* – прозрачные фрагменты после обжаривания при 7500 МПа; *б* – непрозрачные фрагменты спрессованного образца после нагрева при 900°C

Методами ПЭМ и РСА показано, что, несмотря на стеклообразный вид образцов после обжаривания в условиях сверхвысоких давлений, они не являются аморфными (таблица). При электронно-микроскопическом исследовании всех образцов нами обнаружено, что прозрачные для оптической микроскопии и монолитные на вид осколки образцов на самом деле представляют собой систему уплотненных кристаллических наночастиц (рис. 11). Установлено, что в процессе компактирования в образцах произошли существенные изменения фазового состава. При этом в порошках с 3 mol% Y_2O_3 тетрагональная фаза частично перешла в моноклинную, а кубическая фаза осталась неизменной. Обнаружено существенное (до 7–11 nm) уменьшение размера наночастиц в зависимости от содержания Y_2O_3 (таблица). После обработки сверхвысоким давлением наблюдается изменение интенсивности рентгеновских рефлексов в сравнении с табличными данными. При этом следует отметить уменьшение параметра решетки, определенной только для однофазных кубических порошков (от 5.1375 до 5.1330 ± 0.0002 Å).

Среди изменений, которые произошли с нанопорошковыми образцами в условиях сверхвысоких давлений и комнатных температур, наиболее удивительным фактом является их прозрачность в сравнении с компактами, полученными при давлении 500–1500 МПа.

Следует отметить, что в настоящее время проблема создания прозрачной керамики очень актуальна, поскольку такая керамика может найти широкое применение, в частности в авиационной, космической и лазерной технике, в квантовой электронике, для панелей ИК-ламп, подложек интегральных схем, окон выводов энергии и др. [28–34]. Однако в нашей работе ставилась задача получения не столько прозрачной керамики, сколько нанокристаллической, что является на сегодняшний день не менее актуальной проблемой.

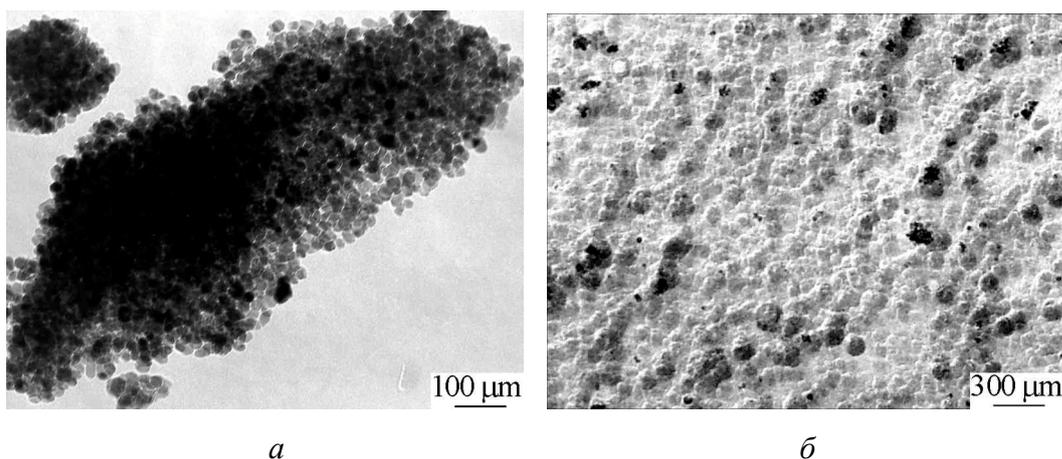


Рис. 11. Характер тонкой структуры образца, спрессованного при 7500 МПа: *a* – ансамбли наночастиц, извлеченные с поверхности излома; *б* – гранулированная поверхность излома

Возникновение монолитности вплоть до прозрачности при прессовании наночастиц диоксида циркония в условиях сверхвысоких давлений и комнатной температуры – явление неожиданное и уникальное, механизм его требует отдельного обсуждения. Заметим, что крупные микронные нанопорошки при тех же давлениях не дают такого эффекта. Не произошло монолитизации и при прессовании обезвоженного аморфного гидроксида с более мелким (3–4 nm) размером частиц. В то же время три вида нанопорошков, имеющие моноклинную, тетрагональную и кубическую модификацию, спрессовались до монолитного состояния (от 88 до 95% от теоретической плотности). Максимальная (95%) плотность достигнута в образцах моноклинной модификации, что можно объяснить отсутствием фазовых превращений в процессе обжатия высоким давлением. Минимальный (86%) уровень плотности мы получили для порошков тетрагональной модификации. Этот результат можно объяснить появлением пористости вследствие перехода более половины (57%) тетрагональной фазы в моноклинную, имеющую удельный объем на 0.4% больше исходной тетрагональной фазы. Наши исследования (см. раздел 2) показывают, что даже небольшие давления порядка 500–1000 МПа вносят в структуру компакта такие серьезные изменения, которые при спекании оборачиваются трещинами и разрушением.

Для выявления тонкой структуры исследуемых образцов с помощью трансмиссионной электронной микроскопии был применен метод двухступенчатых реплик с извлечением. На рис. 11,*a* представлены структуры образцов и их микродифракция, на которых хорошо видно, что монолитные на вид образцы в действительности состоят из плотно уложенных кристаллических частиц ZrO_2 без малейших признаков аморфной фазы.

Для сравнения поведения образцов, скомпактированных при давлении 7500 МПа в области температур спекания, они были обработаны по разным температурным режимам в диапазоне 950–1500°C. Все полученные образцы,

несмотря на высокую плотность заготовок, не имели монолитного состояния, легко разрушались, создавая систему крупных гранул размером 60–80 nm (рис. 10,б). Такое поведение может быть обусловлено большими объемными изменениями в сильнонапряженных образцах, вызванными фазовыми переходами и эффектами термического расширения при высокоскоростном нагреве.

Полученные результаты показали, что система наночастиц диоксида циркония в условиях сверхвысоких давлений может быть переведена в монолитное состояние с плотностью 88–95% от теоретической плотности с высокой степенью прозрачности в тонких (< 1 mm) слоях с сохранением при этом размера исходных наночастиц и их кристаллической структуры. Полученные результаты представляют большой научный интерес, поскольку открывают новые, ранее неизведанные возможности высоких давлений в создании монолитного, близкого к теоретической плотности состояния дисперсных систем без спекания. Следует заметить, что прессование микронных или субмикронных порошков при том же уровне давлений не может обеспечить подобную степень плотности и прозрачности. Важнейшим условием полученного эффекта является наноразмерность частиц исследуемой системы, что позволяет таким частицам реализовать процессы самоорганизации в условиях действующих напряжений, возникающих при используемых высоких давлениях. При этом появление прозрачности обусловлено природой самого диоксида циркония и практическим отсутствием пор при достигнутой плотности. Отличие образцов полупрозрачной керамики, полученных при комнатных температурах, от спеченных при высоких (1500°C) температурах заключается в размере зерна и наличии напряжений. Образцы, полученные без спекания, состоят из нанозерен, а спеченные образцы имеют зерна размером порядка сотен микрон. Фундаментальное значение полученных результатов заключается в обнаружении нового явления консолидации системы наночастиц практически до уровня плотности керамики и появления прозрачности, что в очередной раз свидетельствует об удивительной способности к самоорганизации наноразмерных частиц в условиях сверхвысоких давлений.

1. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова, Наука та інновації **1**, № 3, 76 (2005).
2. L. Saviot, D. Machon, A. Mermet, D.B. Murray, S. Adichtchev, J. Margueritat, F. Demoisson, M. Ariane, and M.C. Marco de Lucas, J. Phys. Chem. **C116**, 22043 (2012).
3. T. Woignier, L. Duffours, J. Phalippou, J. Sol-Gel. Science and Technology **7**, 321 (1997).
4. L. Esquilas, N. dela Rosa-Fox, J. Sol-Gel Science and Technology **26**, 651 (2003).
5. R. Pirard, S. Blacher, F. Broucas, J.P. Rigard, J. Mater. Res. **10**, 1 (1995).
6. S.W. Sherer, D.M. Smith, X. Qui, J. Andersen, J. Non-Cryst. Solids **186**, 316 (1995).
7. Characterisation of Porous Solids V, Studies in Surface Science and Catalysis, K.K. Unger, G. Kreysa, J.P. Baselt (eds.), Elsevier, Amsterdam (2000), vol. 128.

8. С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, И.А. Даниленко, С.В. Горбань, Т.Е. Константинова, *Материалы III Международной школы «Физическое материаловедение. Наноматериалы технического и медицинского назначения»* (2007), с. 333.
9. O.A. Gorban, S.A. Synyakina, Yu.O. Kulik, S.V. Gorban, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, *Functional Materials* **17**, 438 (2010).
10. Т.А. Рюмина, *УФЖ* **31**, 581 (1986).
11. О.А. Горбань, С.А. Синякина, С.В. Горбань, И.А. Даниленко, Т.Е. Константинова, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* **7**, 1195 (2009).
12. С.А. Синякина, О.А. Горбань, Т.Е. Константинова, *ФТВД* **24**, № 1, 84 (2014).
13. С.А. Синякина, О.А. Горбань, Ю.О. Кулик, В.В. Бурховецкий, С.В. Горбань, В.А. Глазунова, *Тезисы 12-й Международной конференции «Высокие давления – 2012. Фундаментальные и прикладные аспекты»*, ДонФТИ НАН Украины, Донецк (2012), с. 30.
14. T. Kawamoto, S. Ochiai, H. Kagi, *J. Chem. Phys.* **120**, 5867 (2004).
15. R. Podeszwa, V. Buch, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4570 (1999).
16. M. Forster, R. Raval, A. Hodgson, J. Carrasco, A. Michaelides, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 046103 (2011).
17. Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, И.В. Горелик, *ФТТ* **36**, 3582 (1994).
18. М.И. Кабанова, В.А. Дубок, С.А. Ночевкин, А.Ф. Чистый, П.Ю. Пекшев, *Порошковая металлургия* № 9, 69 (1991).
19. В.М. Тимченко, Г.Я. Акимов, Н.Г. Лабинская, *Журнал технической физики* **69**, №2, 27 (1999).
20. B. Alzyab, C.H. Perry, R.P. Ingel, *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 760 (1987).
21. O. Ohtaka, T. Yamataka, S. Kume, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 505 (1991).
22. Т.Е. Константинова, В.М. Деканенко, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова, В.Б. Примислер, *Материаловедение* № 1, 33 (2000).
23. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, Г.К. Волкова, А.А. Добриков, в сб.: *Электронная микроскопия и прочность кристаллов*, ИПМ, Киев (2000), с. 56.
24. M.I. Osendi, J.S. Moysa, C.J. Serna, J. Soria, *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 135 (1985).
25. М.И. Домнина, С.К. Филатов, *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **19**, № 6, 123 (1983).
26. В.В. Токий, Н.В. Токий, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* **5**, 557 (2007).
27. А.Л. Ройтбурд, *УФН* **113**, 69 (1974).
28. I.-W. Chen, Y.-H. Chiao, *Acta metall.* **31**, 1627 (1983).
29. Y. Damestani, C.L. Reynolds, J. Szu, M.S. Hsu, Y. Kodaera, D.K. Binder, B.H. Park, J.E. Garay, M.P. Rao, G. Aguilar, *Nanomedicine* **9**, 1135 (2013).
30. H.B. Zhang, B.-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, J.-H. Lim, K. Hiraga, *Journal of Alloys and Compounds* **508**, 196 (2010).
31. J. Wang, L. Zhang, D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1033 (2012).
32. J. Klimke, M. Trunecyand, A. Krell, *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, 1850 (2011).
33. M. Liu, S.W. Wang, D.Y. Tang, L.D. Chen, J. Ma, *Science of Sintering* **40**, 311 (2008).

34. Т.Е. Костантинова, И.А. Даниленко, О.А. Горбань, И.А. Яцишин, А.А. Шульженко, Материалы 3-й Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2012: Россия–Украина–Беларусь», Санкт-Петербург, 19–22 ноября, 76 (2012).

T.Ye. Konstantinova, I.A. Danilenko, O.A. Gorban

HIGH PRESSURE EFFECT ON NANO-SIZED ZIRCONIA-BASED POWDER SYSTEMS

This work represents a review of experimental studies on the effect of high hydrostatic pressure (HHP) on disperse systems based on zirconia doped by 3 mol% yttria and describes three unusual effects in nanopowder system behavior in conditions of HHP. It is found that during the pressing of amorphous nanopowders in the range of 100–1000 MPa, the compacted samples may be destroyed. The degree of destruction is maximal at 600 MPa, being determined by the presence of aqueous component in the structure of xerogel. The aqueous component may be converted into various shapes of ice under pressure. The effect of hydrostatic pressure on the degree of tetragonal-monoclinic transformation depending on the particle size was investigated which was induced by pressure-generated inhomogeneous stresses in the nanopowder system. Nonmonotonic character of pressure dependence of the fraction of monoclinic phase with the maximum in the range of particle size of 23–25 nm was identified. It is found that zirconia nanoparticles under ultrahigh pressure of 7500 MPa are able to create monolithic structures characterized by the density of 85–90% of the theoretical one and 100% transparency in thin layers (< 1 mm), that is caused by phenomenon of self-organization of nanoparticles under high pressures.

Keywords: zirconia, nanoparticles, pressure, phase transitions

Fig. 1. Sizes and distribution of zirconia nanoparticles doped by 3 mol% yttria synthesized at varied temperature T , °C: a, \bar{b} – 500, \bar{e} – 700, \bar{z} – 1000. The images were made by conventional microscopy ($\bar{b}, \bar{e}, \bar{z}$) and high-resolution transmission electron microscopy (a)

Fig. 2. Exterior of water-containing zirconia (a, \bar{b}) and dehydrated zirconia (\bar{e}, \bar{z}) after HHP action: a, \bar{e} – 100 MPa; \bar{b}, \bar{z} – 600 MPa

Fig. 3. Model of xerogel structure: 1 – mineral nucleus with the pore system; 2 – hydrate shell – constitutionally bound and adsorbed water; 3 – capillary water; 4 – air

Fig. 4. Pressure effect on the structure of water component: a – structure modification of hydrate shell of HHP-modified xerogels by IR-spectroscopy data ($1-6$); \bar{b} – activation energy of dehydration vs the strength of association of water component and xerogel surface by DSC data

Fig. 5. Data of scattering in the Porod's coordinates for the $ZrO_2-3 \text{ mol\% } Y_2O_3-xOH_n$ xerogel exposed to high hydrostatic pressure P , MPa: a – 0.1, \bar{b} – 100, \bar{e} – 300, \bar{z} – 600, \bar{d} – 800, \bar{e} – 1000

Fig. 6. Diagram of the water state. Ice modifications are marked by Roman numerals; ☆ – experimental points

Fig. 7. Amount of monoclinic phase formed after HHP treatment of nanopowders with varied size of the particles of tetragonal zirconia: a – pressure dependence; \bar{b} – particle

size dependence; *a*: 1 – 8.0 nm (375°C), 2 – 8.3 nm (400°C), 3 – 12 nm (500°C), 4 – 18 nm (700°C), 5 – 21 nm (800°C), 6 – 24 nm (900°C), 7 – 32 nm (1000°C); *b* – $P = 0$, 2 – $P = 100$ MPa, 3 – 250, 4 – 600, 5 – 750, 6 – 1000

Fig. 8. Amount of M-phase in nanopowder samples of 12 nm in particle size processes after heating at the fixed temperature for 30 min under varied pressure P , MPa: 1 – 250, 2 – 500, 3 – 750, 4 – 1000

Fig. 9. Amount of monoclinic phase in zirconia nanopowders vs the compacting pressure and particle size, nm: 1 – 12, 2 – 18; — – theory, ■ – experiment

Fig. 10. Structure of fine fragments of zirconia samples pressed under superhigh pressure: *a* – transparent fragments after compressing at 7500 MPa; *b* – opaque fragments of the compacted sample after heating at 900°C

Fig. 11. Character of fine structure of the sample pressed at 7500 MPa: *a* – ensembles of nanoparticles extracted from the fracture surface; *b* – granulated fracture surface