

PACS: 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.70.Cv

Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова,
А.В. Малецкий, И.И. Брюханова, Г.Н. Головань

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ГАФНИЯ И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 20 июля 2020 года

Изучены процессы формирования керамики на основе нанопорошков оксида гафния HfO_2 , стабилизированных оксидом иттрия Y_2O_3 в диапазоне концентраций 0, 3, 6, 8, 12 mol %. Проведены спекание керамики при $T = 1500^\circ\text{C}$ и испытания ее физико-механических свойств. Установлено, что керамика из моноклинного оксида гафния обладает более высокими механическими характеристиками, чем из кубического.

Ключевые слова: оксид гафния, нанопорошки, керамика, фазовый состав, физико-механические характеристики

Введение

В настоящее время в технике и промышленности большое распространение получили керамические материалы, поскольку они обладают высоким уровнем механических и трибологических свойств, термической и химической устойчивостью, а также хорошей биологической совместимостью. Так, керамика на основе оксидов алюминия широко используется в качестве материала с высокой твердостью, значение которой может достигать $H_V = 25$ GPa [1]. Композиты на основе муллитов и карбидов способны выдерживать большие термоциклические нагрузки и термоудары [2], что дает возможность применять их в узлах механизмов и машин, работающих при высоких температурах. Тем не менее они все же уступают иным керамикам по прочности и твердости. Среди них, например, материалы на основе диоксида циркония, которые обладают высокой износостойкостью [3], биологической совместимостью [4], радиационной стойкостью [5]. Благодаря этому ZrO_2 находит свое применение и в медицине в качестве материала для протезирования, и в ядерной энергетике в качестве защитного покрытия ТВЭЛов.

Развитие техники и промышленности требует расширения поиска новых материалов, в том числе керамических. Одним из них может выступать малоизученный к настоящему времени оксид гафния HfO_2 , который является структурным аналогом широко известного оксида циркония. Они оба существуют в трех кристаллографических модификациях – моноклинной (М),

тетрагональной (Т) и кубической (К), а также имеют одинаковые ионные радиусы ($Zr^{4+} = Hf^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$ при координационном числе 8). Однако при этом оксид гафния обладает более высокой плотностью, g/cm^3 : М $HfO_2 = 9.68$, Т $HfO_2 = 10.01$, К $HfO_2 = 10.43$ [6], что дает возможность рассматривать его, с одной стороны, как легирующую примесь для ZrO_2 , а с другой – как самостоятельный материал.

Данная работа посвящена исследованию процесса структурообразования нанопорошков и керамик на основе оксида гафния, стабилизированного оксидом иттрия.

Материалы и методы исследований

В качестве материала для исследования были взяты нанопорошки оксида гафния, стабилизированного различным количеством оксида иттрия: $HfO_2 + nY_2O_3$, где $n = 0, 3, 6, 8, 12 \text{ mol } \%$, которые получали методом совместного химического осаждения из солей нитрата гафния $Hf(NO_3)_3$ при комнатной температуре. Нанопорошки HfO_2 прокаливали при $T_{ann} = 1000$ и $1400^\circ C$ на воздухе в течение 2 h. Компакты получали путем одноосного формования в стальных пресс-формах с последующей обработкой в условиях высокого гидростатического давления $P = 400 \text{ МПа}$ и спекали при $T_{sint} = 1500^\circ C$ на воздухе в течение 1 h.

Для исследования фазового состава исходных порошков и керамик на их основе применяли метод рентгеноструктурного анализа. По методу Ритвельда [7] рассчитывали значения параметров решетки и объема элементарной ячейки, а также оценивали величины областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей. Плотность и пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Твердость по Виккерсу измеряли на установке ТП-7Р-1 с нагрузкой, равной 30 kgf.

Результаты исследования

Анализ диаграммы состояния системы $HfO_2-Y_2O_3$. Необходимую информацию, связывающую равновесие фаз, температуры и концентрации компонентов дают диаграммы состояний.

Рассмотрим диаграмму состояния системы $HfO_2-Y_2O_3$ (рис. 1). Как видим, в моноклинном оксиде гафния может раствориться менее 1% Y_2O_3 , и в таком однофазном состоянии он способен находиться до $T \sim 1800^\circ C$. Тетрагональный оксид гафния существует в виде твердого раствора оксида иттрия, устойчив при $T \geq 1770^\circ C$ [8] и поэтому при использованных нами температурах не наблюдается. В области концентраций Y_2O_3 от 1 и до 5.5% существуют твердые растворы моноклинного и кубического оксидов гафния в разных соотношениях. Кубический оксид гафния (структурный тип флюорита F) существует при концентрации иттрия от 5.5 до 55%.

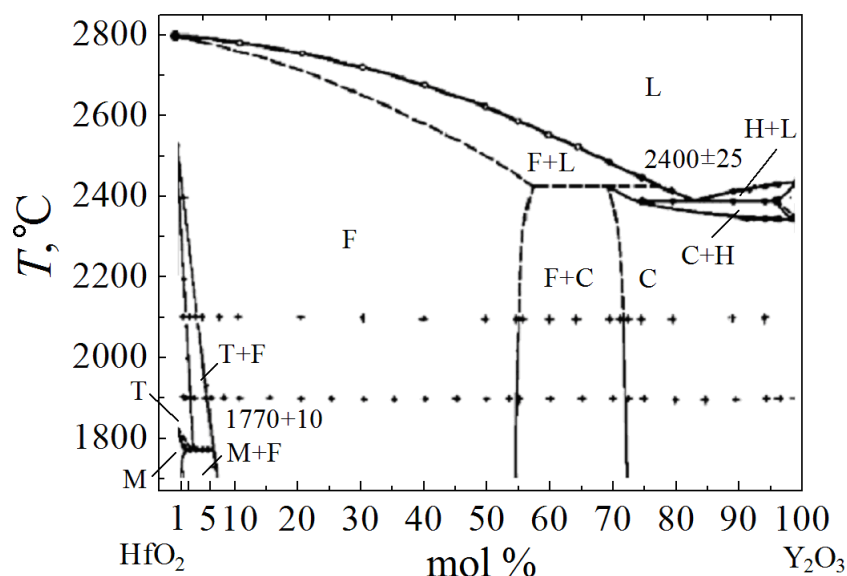


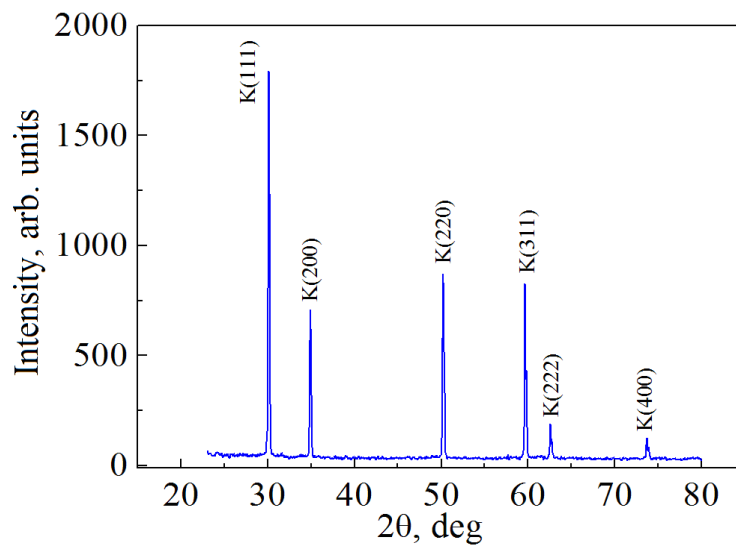
Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [9]: L – жидкая фаза, C – кубическая, H – высокотемпературная, T – тетрагональная, M – моноклинная, F – флюорит

Анализ результатов экспериментального исследования гафнийсодержащих нанопорошков. Дифрактограммы порошков Hf_nY , отожженных при температурах 1000 и 1400 °C, представлены на рис. 2.

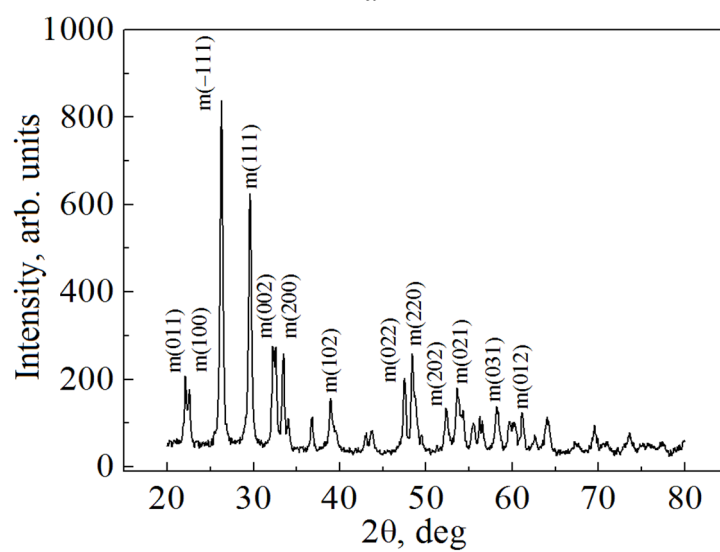
По результатам рентгеноструктурного анализа установлены фазовый состав и величины ОКР присутствующих фаз нанопорошковой системы состава $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (табл. 1). Данные таблицы свидетельствуют, что порошки системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ при всех использованных температурах отжига являются практически однофазными с незначительным содержанием сопутствующей фазы: при концентрации Y_2O_3 , равной 3%, – моноклинными, при 12% – кубическими.

В порошковой двухфазной системе количество гафниевого флюорита при концентрации Y_2O_3 , равной 6%, составляет менее 50%, при 8% Y_2O_3 – более 60%. На первый взгляд, это не соответствует диаграмме состояний системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (см. рис. 1), согласно которой при 8% Y_2O_3 в составе должно быть 100% флюорита. Однако противоречия здесь нет, поскольку диаграммы состояний описывают сосуществование фаз, находящихся в равновесии при конкретной температуре. Используемая нанопорошковая система далека от равновесия в силу избыточной свободной энергии, поэтому однофазный гафниевый флюорит наблюдается в ней лишь при $T = 1400^\circ\text{C}$, имея в своем составе Hf_{12}Y .

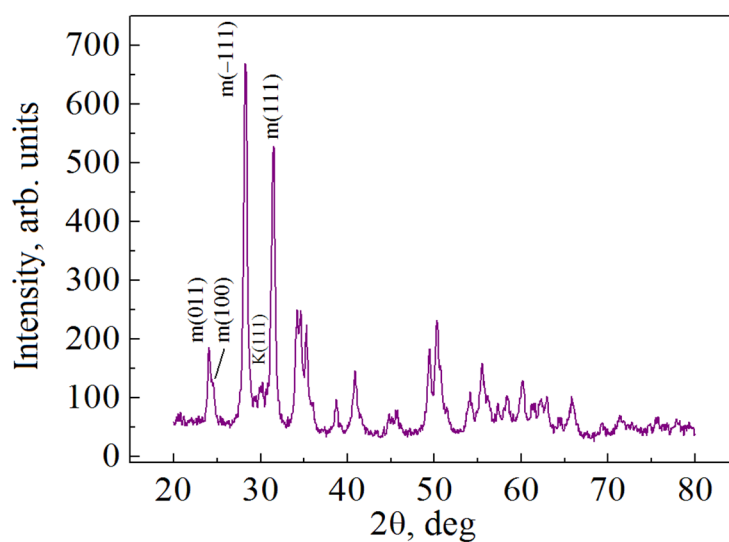
Величина ОКР является структурно-чувствительной характеристикой порошков наряду с такой важной характеристикой, как жесткость агрегатов (агломератов) частиц. Поэтому в исследованных порошках были рассчитаны размеры ОКР для моноклинной и кубической фаз. Как видно из табл. 1, величина ОКР растет с повышением температуры отжига в обеих фазах.



a



b



c

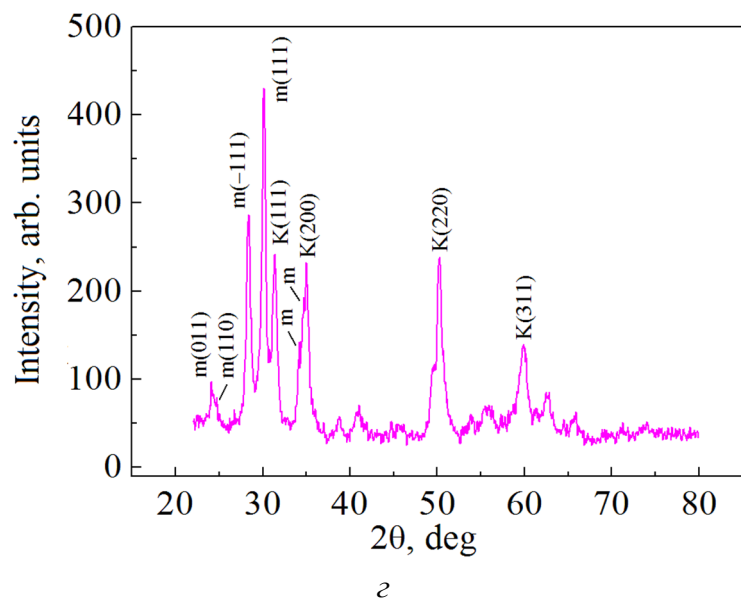


Рис. 2. Дифрактограммы порошков $HfnY$: а – $Hf_{12}Y$, 1400°C; б – HfO_2 , 1000°C; в – Hf_3Y , 1000°C; г – Hf_6Y , 1000°C

Таблица 1

Фазовый состав нанопорошковой системы $HfO_2-Y_2O_3$ и величины ОКР присутствующих фаз

Состав порошков	$T_{ann}, ^\circ C, 2 h$	Фазовый состав, %	Величина ОКР, nm
HfO_2	1000	100M	$D_M = 20$
Hf_3Y		98M + 2K	
Hf_6Y	1000	52M + 48K	$D_M = 22, D_K = 17.5$
	1400	51M + 49K	$D_M = 92, D_K = 92$
Hf_8Y	1000	23M + 77K	$D_M = 17.8, D_K = 22.7$
	1400	33M + 67K	$D_M = 93, D_K = 94$
$Hf_{12}Y$	1000	2M + 98K	$D_K = 32$
	1400	0M + 100K	$D_K = 97$

Примечание: D_M, D_K – величины ОКР соответственно М- и К-фаз.

Влияние роста концентрации оксида иттрия на величину ОКР в этих фазах при низких (1000°C) температурах не обнаруживается. Однако при повышении температуры до 1400°C размер ОКР в обеих модификациях (особенно в моноклинной) резко увеличивается примерно в 2 раза и составляет: $D_M = 92$ и $D_K = 93$ nm. Необходимо отметить, что после нагрева до 1400°C величины ОКР в кубическом и моноклинном порошках HfO_2 при всех исследованных концентрациях Y_2O_3 примерно одинаковы. Сравнивая размеры ОКР в обеих фазах при 1000 и 1400°C, можно видеть, что во втором случае данная характеристика возросла примерно в 4 раза. Это объясняется тем, что температура 1000°C для оксида гафния является низкой, в силу чего процессы коалесценции и рекристаллизации частиц заторможены, в то время как при нагреве

до 1400°C и выше процессы идут очень активно, а величины ОКР достигают предела наноразмерности (100 nm).

Ответ на вопрос, является ли кубический оксид гафния твердым раствором, дают параметры его решетки, измеренные при разных концентрациях оксида иттрия. Результаты расчета параметров решетки a_k и объема элементарной ячейки V_k гафниевого флюорита приведены в табл. 2. Параметры решетки оксида гафния рассчитаны только для нанопорошков, отожженных при 1400°C, поскольку их кристаллическая решетка более совершенна по сравнению с низкотемпературными формами, где погрешность расчета параметров на порядок больше.

Таблица 2

Параметры решетки и объем элементарной ячейки нанопорошков кубического оксида гафния, отожженного при 1400°C в течение 2 h

Состав порошка	Параметр a_k , Å	Объем ячейки V_k , Å ³
Hf6Y	5.1241 ± 0.0002	134.59
Hf8Y		
Hf12Y	5.1271 ± 0.0002	134.77

Данные табл. 2 свидетельствуют, что для порошков гафниевого флюорита с концентрацией примеси Y₂O₃, равной 6 и 8%, параметры решетки и объемы ячейки равны и составляют соответственно $a_k = 5.1241$ Å, $V_k = 134.59$ Å³. Лишь для порошка с 12% Y₂O₃ наблюдается заметный рост указанных параметров: $a_k = 5.1271$ Å, $V_k = 134.77$ Å³. Увеличение параметра решетки в этом порошке могло произойти в соответствии с правилом Вегарда [10].

Анализ результатов экспериментального исследования гафниевого керамики. Из гафниевых нанопорошков указанных ранее составов, отожженных при 1000°C в течение 2 h, были изготовлены компакты при $P = 400$ МПа и спечены при 1500°C в течение 1 h. Как следует из табл. 3, фазовые составы керамики и исходных порошков отличаются незначительно, т.е. доля действия фазовых превращений мала и основным процессом является спекание.

Таблица 3

Фазовый состав гафниевых порошков и керамики ($T_{\text{сint}} = 1500^\circ\text{C}$, 1 h)

Фазовый состав, %	HfO ₂	Hf3Y	Hf6Y	Hf12Y
Исходных порошков	100М	98М + 2К	52М + 48К	2М + 98К
Керамики	100М	90М + 10К	50М + 50К	100К

Керамика любого состава, особенно конструкционная, должна иметь высокие физико-механические характеристики: плотность, пористость, твердость и др. Измеренные в данной работе физико-механические характеристики керамики HfO₂-nY₂O₃ ($n = 0, 3, 6\%$) приведены в табл. 4. Как видим, керамики с моноклинным оксидом гафния составов HfO₂ и Hf3Y показали

наиболее высокий уровень плотности (соответственно 9.65 и 9.85 g/cm³), величины которой оказались лишь на 0.03 g/cm³ меньше теоретических. Эти же керамики обнаружили наиболее высокую твердость (1165 и 1130 HV соответственно) при низком уровне пористости (0.31 и 0.3% соответственно).

Таблица 4

Физико-механические характеристики керамики на основе HfO₂

Характеристики керамики	HfO ₂	Hf3Y	Hf6Y
$\rho_{\text{теор}}, \text{g/cm}^3$	9.68	9.88	10.06
$\rho_{\text{exp}}, \text{g/cm}^3$	9.65	9.85	8.1
HV	1165	1130	1040
$\varepsilon, \%$	0.31	0.3	24

Примечание: $\rho_{\text{теор}}$, ρ_{exp} – соответственно теоретическая и экспериментальная плотности, HV – твердость по Виккерсу, ε – пористость.

Низкие значения физико-механических свойств, особенно пористости, показала двухфазная керамика состава Hf6Y, в которой соотношение кубического и моноклинного оксидов гафния составило 1:1. Вероятно, наличие соседствующих друг с другом разноплотных участков М- и К-фаз, отличающихся по плотности на ~ 7.75%, и привело к значительному росту пористости и, как следствие, к низкой плотности.

Выводы

1. Синтезированы химическим методом и аттестованы нанопорошки состава Hf n Y, на их основе получена керамика с плотностью, близкой к теоретической, низким уровнем пористости и высокой твердостью.
2. Керамика на основе моноклинного оксида гафния (0 mol % Y₂O₃) продемонстрировала высокий уровень физико-механических свойств: $\rho = 9.65 \text{ g/cm}^3$, $\varepsilon = 0.31$, $H_V = 1165$.
3. Экспериментально показана зависимость физико-механических характеристик гафниевой керамики от фазового состава исходных порошков: наиболее высокими свойствами обладает керамика из моноклинного HfO₂ (при концентрации Y₂O₃, равной 0 и 3 mol %); низкие свойства обнаружены у керамик из кубического (12 mol % Y₂O₃) и двухфазного (1:1) HfO₂ (6 и 8 mol % Y₂O₃).
4. На основе проведенных исследований можно сделать вывод о том, что использование керамики на основе моноклинного оксида гафния (0 и 3 mol % Y₂O₃) представляет несомненный интерес, поскольку она имеет высокие физико-механические характеристики. Кроме того, эта керамика обладает высоким сопротивлением к истиранию [11], что позволяет применять ее в трудящихся деталях машин и механизмов даже без введения дорогостоящего стабилизатора Y₂O₃.

1. *M.S. Wahsh, R.M. Khattab, M. Awaad*, *Materials & Design* **41**, 31 (2012).
2. *С.С. Стрельникова, Н.Т. Андрианов, А.С. Анохин*, Труды Кольского научного центра РАН № 5 (31), 479 (2015).
3. *Н.Л. Савченко, Т.Ю. Саблина, С.Н. Кульков*, Известия Самарского научного центра РАН **13**, 857 (2011).
4. *Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, А.В. Малецкий, В.А. Клёмин*, Зубной техник № 5, 6 (2020).
5. *М.М. Михайлов*, Радиационное и космическое материаловедение: учебное пособие, Изд-во Томского ун-та, Томск (2008).
6. *А.Л. Мецержских, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, С.В. Плаксин*, Труды Кольского научного центра РАН № 5 (31), 413 (2015).
7. *Р.В. Смелый, Е.В. Канева, А.В. Оценкова, В.А. Бычинский, Т.С. Айсуева, А.А. Щетников, Г.В. Паикова, И.С. Якимов, А.Л. Финкельштейн*, Журнал СФУ. Химия **12**, 382 (2019).
8. *Е.Н. Прямилова, В.З. Пойлов, Ю.Б. Лямин*, Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология № 4, 55 (2014).
9. *Е.Р. Andrievskaya*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 2363 (2008).
10. *Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев*, Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия, Металлургия, Москва (1982).
11. *D.W. Stacy, D.R. Wilder*, *J. Amer. Ceram. Soc.* **58**, 285 (1975).

D.R. Belichko, T.Ye. Konstantinova, G.K. Volkova,

A.V. Maletskii, I.I. Brukhanova, G.N. Golovan'

STRUCTURE FORMATION IN HAFNIA NANOPOWDERS AND CERAMICS

The processes of formation of ceramics based on nanopowders of hafnium oxide HfO_2 stabilized with yttrium oxide Y_2O_3 in the concentration range of 0, 3, 6, 8, 12 mol % have been studied. Sintering of ceramics at $T = 1500^\circ\text{C}$ and testing of its physical and mechanical properties have been carried out. It has been established that ceramics made of monoclinic hafnia have higher mechanical characteristics than those made of the cubic one.

Keywords: hafnia, nanopowders, ceramics, phase composition, physical and mechanical characteristics

Fig. 1. Diagram of the state of the $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system [9]: L – liquid phase, C – cubic phase, H – high-temperature phase, T – tetragonal phase, M – monoclinic phase, F – fluorite

Fig. 2. Diffraction patterns of the $\text{Hf}n\text{Y}$ powders: *a* – $\text{Hf}12\text{Y}$, 1400°C ; *b* – HfO_2 , 1000°C ; *c* – $\text{Hf}3\text{Y}$, 1000°C ; *d* – $\text{Hf}6\text{Y}$, 1000°C