

Министерство образования и науки Донецкой Народной Республики
Государственное бюджетное учреждение
«Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина»

На правах рукописи



Беличко Даниил Романович

**ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ И ФИЗИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВЫХ И КОНСОЛИДИ-
РОВАННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Донецк - 2022

Работа выполнена в Государственном бюджетном учреждении «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», г. Донецк

Научный руководитель: **Константинова Татьяна Евгеньевна**, доктор физико-математических наук, профессор, Государственное бюджетное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина, ведущий научный сотрудник отдела физики высоких давлений и перспективных технологий

Официальные оппоненты: **Петренко Александр Григорьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет», заведующий кафедрой теоретической физики и нанотехнологий»

Барбашов Владимир Иванович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник отдела электронных свойств металлов Государственного бюджетного учреждения «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина»

Ведущая организация: **Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Донецкий национальный университет»**

Защита состоится «24» ноября 2022 года в 11-00 на заседании диссертационного совета Д 01.015.01 при ГУ ДонФТИ по адресу: Донецк-114, ул. Розы Люксембург, 72, конференц-зал. Тел. факс: 342-90-18, e-mail: t.n.tarasenko@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГУ ДонФТИ по адресу: Донецк-114, ул. Розы Люксембург, 72, сайт ГУ ДонФТИ: www.donfti.ru

Автореферат разослан «18» 10 2022 г.

Учёный секретарь диссертационного совета Д 01.015.01, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр., доцент



Т. Н. Тарасенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы. Керамики на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония обладают совокупностью физико-механических свойств, благодаря которым они широко используются в промышленности. Многочисленными исследованиями установлено, что физические свойства керамик зависят от их химического состава и условий синтеза. В частности, при использовании наноразмерных порошков в качестве исходного сырья для получения керамики на основе диоксида циркония появляется возможность повысить её прочностные характеристики, снизить температуру спекания материала и получить мелкозернистую, в том числе субмикронную структуру. Использование методов горячего прессования и искрового плазменного спекания дают возможность получать прозрачные керамики, что позволяет рассматривать эти материалы с высокими уровнями термической устойчивости и физико-механическими свойств не только в качестве конструкционных, но и использовать их в оптических приборах.

Одним из способов модернизации структуры керамики ZrO_2 является дополнительное легирование исходных порошков различными оксидами металлов. Известно, что добавки оксида алюминия в диоксид циркониевую керамику в количестве от 0.4 вес. %, способны предотвратить деградацию материала такого типа в гидротермальных условиях, обусловленную тетрагонально-моноклинными превращениями. Также существуют исследования, показывающие, что легирование керамики оксидом хрома изменяет состояние поверхности частиц в исходном сырье и обогащает их ионами хрома. Подобные изменения в структуре порошков приводят к сепарации оксида хрома в виде отдельной фазы при спекании керамики, что положительно отражается на физико-механических свойствах керамики.

Однако для установления общих закономерностей и механизмов влияния легирования на структуру и свойства необходимы дополнительные систематические исследования, что обусловило постановку цели и задач настоящей работы.

Цель исследования. Целью диссертационного исследования являлось установление закономерностей структурообразования керамических материалов на основе диоксида циркония из нанопорошков, легированных оксидами Al, Hf и Si, и связей между структурой и свойствами.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследовать процесс образования композитной структуры керамики на основе нанопорошков $ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$, легированных малыми добавками Al_2O_3 ;
- выяснить закономерности образования керамики на основе твёрдого раствора при легировании диоксида циркония добавками HfO_2 ;
- определить параметры легирования нанопорошков диоксида циркония добавками SiO_2 и Al_2O_3 , которые приводят к образованию в структуре керамики гибридных компонентов;
- установить параметры структурных состояний, которые обеспечивают оптимальные комбинации механических свойств легированных керамик.

Объект исследования. Процессы структурообразования нанопорошковых и керамических сред на основе стабилизированного диоксида циркония.

Предмет исследования. Вариации структуры и свойств порошков и керамик на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония ($ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$), обусловленные легированием оксидами алюминия (1–5 вес. \% Al_2O_3), гафния (1–15 вес. \% HfO_2) и кремния (3–9 вес. \% $SiO_2 + 2 \text{ вес. \% } Al_2O_3$).

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- систематически исследовано влияние дополнительного легирования Al_2O_3 (1–5 вес. \%), HfO_2 (1–15 вес. \%) и $n \cdot SiO_2$ (3–9 вес. \%) + 2 вес. \% Al_2O_3 на структуру и свойства нанопорошковых систем стабилизированного иттрием диоксида циркония ($ZrO_2 + 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$) и керамики на их основе;
- экспериментально установлено образование различных типов структур (композитной, гибридной и твёрдого раствора) в зависимости от природы легирующей примеси;
- проведен сравнительный анализ структур, образующихся в процессе консолидации нанопорошков;
- установлены оптимальные концентрации оксидов алюминия, гафния, кремния для получения керамических образцов с максимальными уровнями физико-механических свойств.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в работе результаты расширяют имеющиеся представления о влиянии легирования оксидами алюминия, кремния и гафния на структуру и свойства нанопорошков стабилизированного диоксида циркония и керамики на его основе. Это позволяет применить новые подходы как в теоретическом описании процессов синтеза керамических материалов, так и в прогнозировании эффектов легирования иными элементами. Благодаря совокупности уникальных свойств данного типа материалов, исследованные в диссертационной работе типы кера-

мических материалов могут успешно применяться в качестве: стоматологических и костных имплантатов; узлов механизмов, эксплуатируемых в условиях повышенных температур, абразивных и химически агрессивных средах. Высокие значения износостойкости, модуля упругости, а также низкие коэффициенты трения пар керамика-керамика и керамика-сталь позволяют применить диоксид циркония в виде пар трения с высокими осевыми и продольными нагрузками. Также в силу устойчивости диоксида циркония к высокоэнергетическому излучению и низкому сечению захвата тепловых нейтронов появляется возможность рассматривать исследованный материал в качестве защитных покрытий тепловыделяющих сборок в ядерных реакторах, предотвращающих окисление и деградацию сплавов Э-110-112. Результаты работы могут быть использованы в научных организациях, занимающихся исследованиями керамических материалов, а также в лекционных курсах.

Методология и методы исследования. Для решения задач исследования была использована совокупность методов исследования структуры: рентгеноструктурный анализ (РСА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и измерения физических свойств: метод составного пьезоэлектрического вибратора, метод индентирования, метод 4-х точечного изгиба, метод гидростатического взвешивания.

Положения, выносимые на защиту:

- совокупность экспериментальных данных по влиянию легирования оксидами кремния, алюминия и гафния на структуру и свойства нанопорошков $ZrO_2 + 3$ мол. % Y_2O_3 и керамики на их основе;
- факторы, влияющие на процесс структурообразования керамики;
- получение композитной, гибридной керамики и материала на основе твёрдого раствора;
- сравнительный анализ влияния легирующих примесей на конечные свойства материала.

Степень достоверности. Достоверность полученных в работе научных результатов и выводов подтверждается применением комплекса современных физических методов анализа, воспроизводимостью результатов и их согласованностью с основополагающими научными представлениями и литературными данными.

Личный вклад соискателя. Все экспериментальные исследования процессов образования различных структур керамики на основе нанопорошков диоксида циркония и их свойств, представленные в данной диссертации, выполнены лично соискателем или при его непосредственном участии. Соискателем выполнена основная часть работ по анализу экспериментальных дан-

ных, он принимал активное участие в постановке задач исследования, обсуждении результатов, формулировке выводов, написании и оформлении публикаций, непосредственно выступал с докладами на научных конференциях. Во всех публикациях по теме диссертации соискатель принимал равноправное участие.

Апробация результатов. Результаты, представленные в диссертационном исследовании, были апробированы на следующих научных конференциях:

1. Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь-Россия-Украина: НАНО-2016: V Международная научная конференция, Минск, 2016.
2. XVI Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, г.Черноголовка, Россия, 2017.
3. Proceeding of the 6th International Conference of Integrity, Reliability and Failure, Lisbon, Portugal, 2018.
4. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии», Брест, Беларусь, 2019.
5. 57th EHPRG Meeting on High Pressure Science and Technology, Prague, Czech Republic, 2019.
6. XVII Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А. Г. Мержанова, г.Черноголовка, Россия, 2019.
7. 4 Международная научная конференция «Донецкие чтения: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», 2019, 2020, 2021.
8. Международный медицинский форум «Наука побеждать болезнь», Донецк, 2019.
9. 27 научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных, г. Дубна, Россия, 2020.
10. Всероссийская научно-практическая конференция молодых учёных «Инновационные идеи в машиностроении» (ИИМ-2022), 24-26 мая, 2022 г., Санкт-Петербург, Россия.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 20 научных трудах, из которых 8 статей в реферируемых научных изданиях зарубежья, России и ДНР, 7 статей – в сборниках докладов конференций и 5 тезисов конференций.

Структура и объём диссертации соответствует целям и задачам исследования. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка условных сокращений и обозначений и списка цитируемой литературы из 109 наименований. Работа изложена на 117 страницах и включает 50 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, изложены научная новизна, практическая значимость работы и личный вклад соискателя, приведена информация о структуре и объёме диссертации, публикациях и апробации работы.

В первой главе проведен обзор литературных данных по теме диссертации. Приведены сведения о полиморфизме диоксида циркония, методах стабилизации высокотемпературных фаз при комнатной температуре и механизмов его упрочнения. Описаны способы получения нанопорошков диоксида циркония, путей их консолидации и спекания для получения керамик. Освещены вопросы низкотемпературной деградации материала в гидротермальных условиях и пути её предотвращения. Приведены имеющиеся на текущий момент сведения о легировании диоксида циркония добавками Al_2O_3 , HfO_2 , и SiO_2 . Рассмотрены механизмы упрочнения ZTA (оксид алюминия, упрочнённый диоксидом циркония) и ATZ (диоксид циркония, упрочнённый оксидом алюминия) композитов. Рассмотрены практическое использование, достоинства и недостатки керамических материалов. На основе анализа литературных источников сформулированы цели и задачи работы.

Во второй главе обоснован выбор исследованных материалов, описан процесс синтеза исходных нанопорошков, режимы получения керамики, а также подробно описаны экспериментальные методы изучения структуры и измерения свойств, использованные в работе.

Нанопорошки для исследования получали по технологии обратного химического осаждения из растворов солей хлористого циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), азотнокислого иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3$), хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), кремнефтористоводородной кислоты (H_2SiF_6) и нитрата гафния ($(\text{HfNO}_3)_3$) при комнатной температуре с применением СВЧ излучения и ультразвука для деагломерации получаемого гидроксида циркония. Для каждого из составов были взяты стехиометрическое соотношение исходных компонентов. В полученную смесь добавляли водный раствор аммиака (25 %), pH осаждения поддерживался на уровне 10. После завершения реакции осадок тщательно промывался дистиллированной водой. Полученный гель содержал в себе около 90 % воды и был аморфным. Осадок высушивался при 140 °C в сушильном шкафу до окончательной потери воды. Синтезированные гидроксиды кристаллизовались на воздухе при 1000–1400 °C в течение 2 ч. Состав исследуемых порошков приведен в табл. 1.

Таблица 1.

Химический состав исследуемых порошков.

Химический состав	Обозначение
$\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$	YSZ
$\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3 + n \text{ \% вес. } \text{Al}_2\text{O}_3 (n = 1, 2, 3, 5)$	YSZnAl
$\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3 + n \text{ \% вес. } \text{HfO}_2 (n = 1, 5, 10, 15)$	YSZnHf
HfO_2	Hf0Y
$\text{HfO}_2 + n \text{ \% мол. } \text{Y}_2\text{O}_3 (n = 3, 6, 8, 12)$	HfnY
$\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3 + n \text{ вес. \% } \text{SiO}_2 + 2 \text{ \% вес. } \text{Al}_2\text{O}_3 (n=3, 5, 7, 9)$	YSZnSi2Al

Компактирование порошков для получения керамики проводили путём одноосного прессования (15 МПа) и высокого гидростатического давления (400 МПа). Спекание керамики проводили на воздухе в муфельных печах при $T = 1500^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Получаемые образцы керамики имели форму брусков с размерами $4 \times 4 \times 45$ мм.

При проведении структурных исследований нанопорошков (размер областей когерентного рассеяния (ОКР), фазовый состав) и керамики (фазовый состав, параметры решётки) применялся метод рентгеновской дифракции (дифрактометр ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$ излучение). Относительное количество каждой из фаз определяли по формулам:

$$C_M = \frac{I_M(111) + I_M(\bar{1}\bar{1})}{I_M(111) + I_M(\bar{1}\bar{1}) + I_{KT}(111)}; \quad \frac{C_M}{C_T + C_K} = 0,82 \frac{I_M(111) + I_M(\bar{1}\bar{1})}{I_{KT}(111)};$$

$$\frac{C_K}{C_T} = \frac{I_K(400)}{I_T(400) + I_T(004)}; \quad C_M + C_T + C_K = 1.$$

где C_i – объемная доля соответствующей фазы, I – интегральная интенсивность соответствующих дифракционных максимумов, М, Т, К – моноклинная, тетрагональная и кубическая фазы. Точность определения количественного анализа составляет $\approx 2\%$.

Размеры областей когерентного рассеяния определяли по формуле Селыкова-Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{m\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где $m \approx 1$, β – физическое уширение интерференционного максимума НКЛ, $\cos \theta$ – значение для отражения НКЛ, λ – длина волны используемого излучения. Следует отметить, что размеры частиц и размеры ОКР для порошков диок-

сида циркония являются тождественными понятиями, поскольку частицы являются монокристаллитными.

Для изучения морфологии поверхности керамики и изломов использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6490LV. Подготовка образцов керамики для исследования методами электронной микроскопии состояла в шлифовке образцов алмазными абразивными пастами с последовательным повышением зернистости и последующим термическим травлением при температуре 1400 °С. Химический состав поверхности образцов оценивали на приставке энергодисперсионного анализа OXFORD instruments.

Плотность и открытая пористость керамики измерялась методом гидростатического взвешивания. Прочностные характеристики керамики определяли путём измерения прочности методом 4-х точечного изгиба (установка Tinius Olsen) и твёрдости по Виккерсу (твёрдомер ТП-7Р-1). Упругие свойства керамических образцов определялись измерением резонансных частот керамики методом составного пьезоэлектрического вибратора (резонансная частота вибратора 91 кГц) и расчётом скорости распространения акустической волны и модуля упругости.

В третьей главе приведены результаты комплексного анализа структуры, фазового состава, размеров ОКР и физико-механических свойств керамики на основе нанопорошков стабилизированного диоксида циркония, легированного малыми добавками оксида алюминия ($YSZnAl$, где $n = 1, 2, 3, 5$ вес. %). Значения объёмов элементарных ячеек в исследованных порошках приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Параметры элементарной ячейки в порошковой системе $YSZnAl$.

Состав порошков	Пространственная группа	Объём элементарной ячейки, нм ³
YSZ	$P4_2/nmc$	13.524±0.005
YSZ1Al	$P4_2/nmc$	13.502±0.005
YSZ2Al	$P4_2/nmc$	13.495±0.005
YSZ3Al	$P4_2/nmc$	13.492±0.005
YSZ5Al	$P4_2/nmc$	13.488±0.005

Приведенные в табл. 2 данные свидетельствуют об образовании твёрдого раствора Al_2O_3 в YSZ.

Размеры ОКР и площадь удельной поверхности БЭТ (метод Брунауэра-Эммета-Теллера) зависит от концентрации Al_2O_3 (рис. 1, а, б). Добавки оксида алюминия до 5 вес. % приводят к монотонному снижению ОКР порошков от

$31,5 \pm 0,8$ до $17,8 \pm 0,5$ нм. При этом размеры площади удельной поверхности БЭТ имели обратную зависимость, и наибольшей концентрации легирующей примеси соответствовала наибольшая площадь БЭТ. Подобное поведение данных зависимостей обусловлено тем, что ионы Al^{3+} препятствуют кристаллизации гидроксида циркония из аморфного состояния.

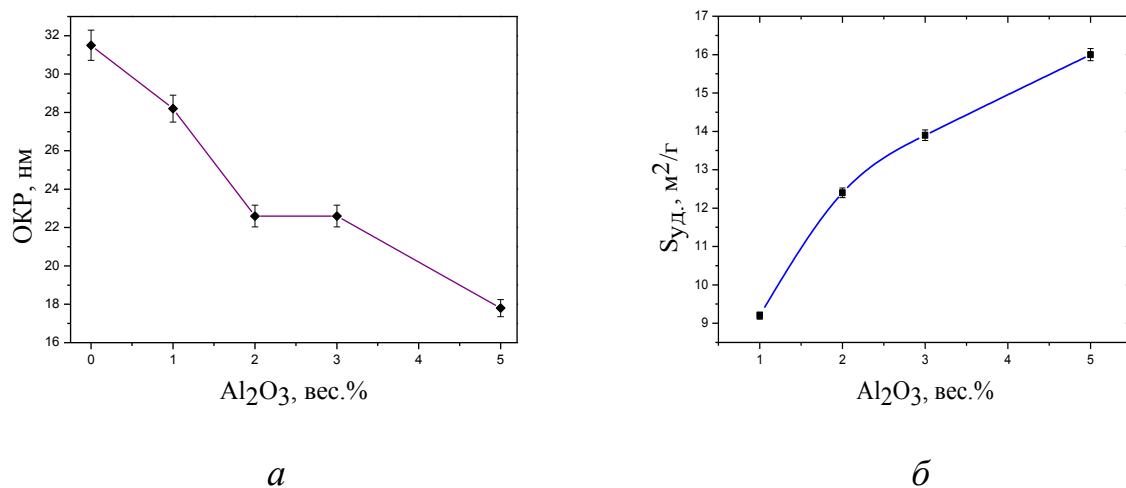


Рис. 1. Зависимость размеров ОКР (а) и площади БЭТ (б) от концентрации Al_2O_3

По данным РСА (рентгеноструктурный анализ) синтезированные порошки имели в своём составе более 97 % тетрагонального диоксида циркония с небольшими примесями его моноклинной модификации.

Ввиду существенного различия размеров ионов $Al^{3+} = 0.53 \text{ \AA}$ и $Zr^{4+} = 0.82 \text{ \AA}$ образующийся твёрдый раствор является неустойчивым и на этапе спекания при температурах 1300–1500 °С ионы Al^{3+} за счёт диффузии сегрегируются в межзёренном пространстве керамического образца, образуя межзёренные включения Al_2O_3 , и создавая тем самым композитную структуру. Её образование подтверждают результаты исследования керамики методами СЭМ, представленные на рис. 2.

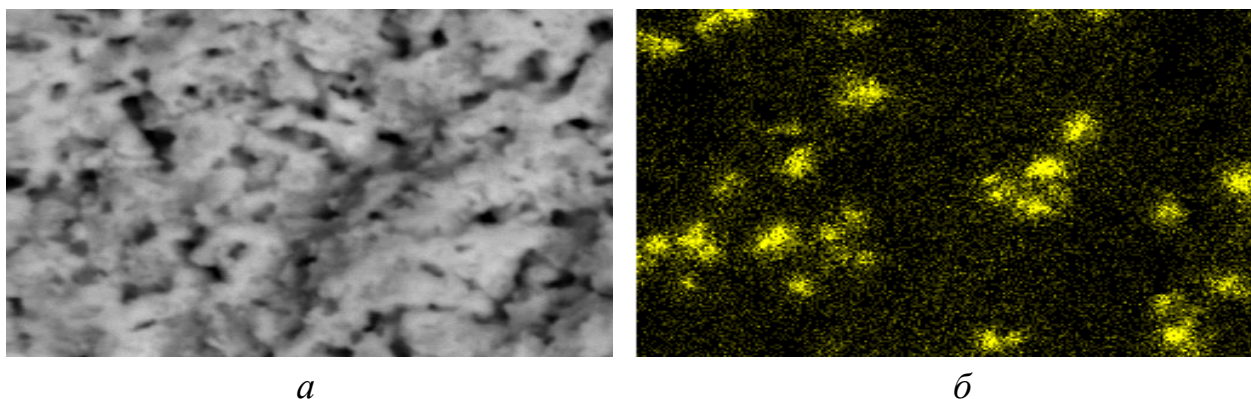


Рис. 2. Морфология поверхности излома (а) и распределение включений (б) образца керамики состава YSZ2Al, $\times 2500$

Исследование методами РСА спечённых керамических образцов показало, что керамика имеет в своём составе более 90 % тетрагонального диоксида циркония с малыми включениями кубической модификации. При этом не отмечено наличия свободной фазы оксида алюминия. Подобное поведение исследуемых материалов обусловлено различными рассеивающими способностями ионов Zr и Al, которые связаны с порядковым номером элемента.

Плотность спечённых керамических образцов монотонно снижалась с ростом концентрации примеси (рис. 3).

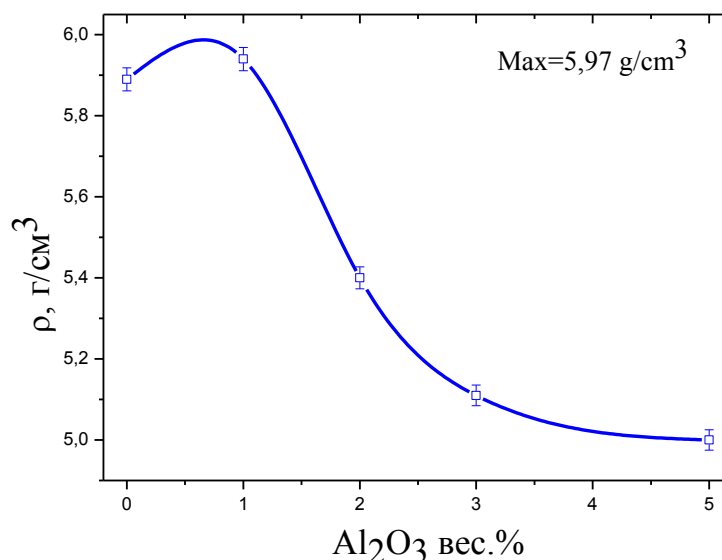


Рис. 3. Зависимость плотности керамики YSZ от концентрации Al₂O₃

Исследование физико-механических характеристик (прочность на изгиб σ , твёрдость H_v , модуль упругости E) показало, что кривые зависимостей от концентрации легирующей примеси имеют немонотонный вид с максимумом при концентрации Al₂O₃ равной 1 вес. % ($\sigma_{\max}$ – 730 МПа, $E_{\max}$ – 200 ГПа, $H_{v_{\max}}$ – 11,02 ГПа). Пределы измеренных величин лежали в диапазоне: σ – от 315 (YSZ5Al) до 625 МПа (YSZ), E – от 136 (YSZ5Al) до 185 ГПа (YSZ), H_v – 8.5(YSZ5Al) до 10.2(YSZ) ГПа.

Образование композитной структуры керамики приводит к улучшению механических характеристик при низких концентрациях легирующей примеси, а именно при 1 %. Немонотонный характер всех исследованных характеристик обусловлен двумя конкурирующими процессами, протекающих при структурообразовании керамики. Первым процессом выступает упрочнение межзёрненного пространства композита за счёт оксида алюминия, иными словами, в керамике данного типа реализуется дисперсный механизм упрочнения. Однако увеличение количества оксида алюминия приводит к образованию пор, увели-

чения их количества и размеров, что в свою очередь существенно снижает свойства исследованных материалов и нивелирует эффект упрочнения материала.

В четвертой главе исследован механизм структурообразования керамики на основе нанопорошков диоксида циркония, легированных оксидом гафния. Для изучения влияния оксида гафния на керамику состава YSZ рассмотрен эффект легирования нанопорошков HfO_2 оксидом иттрия.

Для исследования структурной устойчивости данной оксидной системы методом РСА были исследованы порошковые материалы состава HfnY , где $n = 0, 3, 6, 8, 12$ мол. %. Порошки каждого состава исследовались после отжига при температурах 1000, 1200, 1400 °С. Фазовый состав исследованных порошков и величин ОКР, по данным РСА, приведен в табл. 3.

Таблица 3.

Фазовый состав и размеры ОКР порошковой системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Состав порошков	Фазовый состав, %	Величина ОКР, нм	
$\text{HfO}_2, 1000^\circ\text{C}$	100%М	$D_m=20$	
$\text{Hf3Y}, 1000^\circ\text{C}$	98%М+2%К	$D_m=20$	
$\text{Hf3Y}, 1200^\circ\text{C}$	91%М+9%К	$D_m=23$	
$\text{Hf3Y}, 1400^\circ\text{C}$	88%М+12%К	$D_m=55$	
$\text{Hf6Y}, 1000^\circ\text{C}$	52%М+48%К	$D_m=22$	$D_k=17.5$
$\text{Hf6Y}, 1200^\circ\text{C}$	63%М+37%К	$D_m=23$	$D_k=32$
$\text{Hf6Y}, 1400^\circ\text{C}$	51%М+49%К	$D_m=92$	$D_k=92$
$\text{Hf8Y}, 1000^\circ\text{C}$	23%М+77%К	$D_m=17.8$	$D_k=22.7$
$\text{Hf8Y}, 1200^\circ\text{C}$	40%М+60%К	$D_m=26.5$	$D_k=31.5$
$\text{Hf8Y}, 1400^\circ\text{C}$	33%М+67%К	$D_m=93$	$D_k=94$
$\text{Hf12Y}, 1000^\circ\text{C}$	2%М+98%К	$D_k=32$	
$\text{Hf12Y}, 1200^\circ\text{C}$	5%М+95%К	$D_k=38$	
$\text{Hf12Y}, 1400^\circ\text{C}$	0%М+100%К	$D_k=97$	

Примечания: М, К – моноклинный и кубический оксид гафния соответственно; D_m, D_k – величина ОКР М и К фаз.

Из приведенных данных видно, что полностью моноклинными или кубическими легированные порошки гафния являются при концентрации оксида иттрия равной 3 и 12 мол. % соответственно. Кроме того, повышение концентрации Y_2O_3 приводит к росту доли кубической фазы оксида гафния (табл. 3,

рис. 4), а повышение температуры прокаливания порошков – к увеличению размеров ОКР.

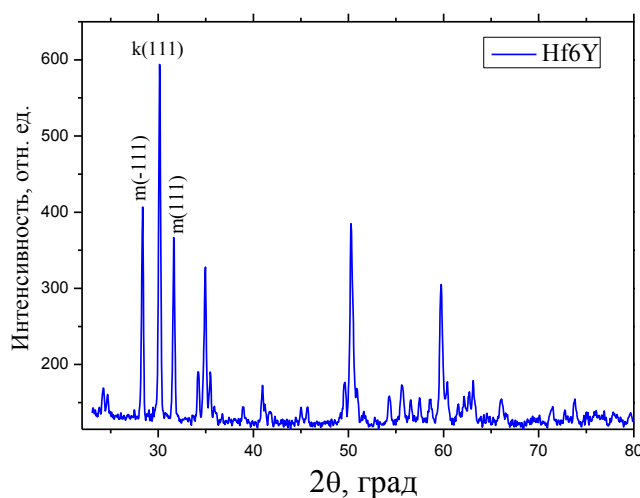


Рис. 4. Дифрактограмма порошковой системы состава Hf_6Y , прокаленной при температуре $1000\text{ }^\circ\text{C}$

Исследование фазового состава керамики полученной из синтезированных ранее порошков показало, что фазовый состав керамики и порошка отличаются незначительно и основным процессом при воздействии температуры и давления является спекание (табл. 4).

Таблица 4.

Фазовый состав керамической системы HfnY .

Состав керамики	HfO_2	Hf_3Y	Hf_6Y	Hf_{12}Y
Фазовый состав порошков	100%М HfO_2	98%М+2%К	52%М+48%К	2%М+98%К
Фазовый состав керамики	100%М HfO_2	90%М+10%К	50%М+50%К	100%К HfO_2

Измеренные механические характеристики керамики HfnY ($n = 0, 3, 6$) приведены в табл. 5. Как видно из табл. 5, очень высокую плотность показали образцы керамики с моноклинным оксидом гафния HfO_2 и Hf_3Y (9.65 и 9.85 г/см^3 соответственно), что лишь на 0.03 г/см^3 меньше теоретической. Эти же керамики имеют наиболее высокую твёрдость (1165 и 1130 Hv соответственно) при низком уровне пористости (0.31 и 0.3% соответственно). Низкой плотностью и высокой пористостью обладала двухфазная керамика состава Hf_6Y ,

в которой соотношение моноклинного и кубического оксида гафния составило 1:1. Керамику из порошков состава Hf12Y не удалось спечь при температуре 1500 °С.

Таблица 5.

Механические характеристики керамики на основе HfO₂.

Характеристика керамики	HfO ₂	Hf3Y	Hf6Y
ρ , г/см ³	9.65	9.85	8.1
ρ теор., г/см ³	9.68	9.88	10.06
H_v , ГПа	11.65	11.30	10.40
ε , %	0.31	0,3	24

Примечание: ρ – плотность образцов, H_v – твёрдость по Виккерсу, ε – пористость

Таким образом, из указанных фактов следует вывод, что добавки Y₂O₃ ухудшают свойства моноклинной модификации HfO₂, поэтому это направление не имеет перспектив. Поскольку моноклинная модификация HfO₂ твёрже моноклинной модификации ZrO₂, то представляет интерес изучить влияние добавок HfO₂ на структуру и свойства ZrO₂.

Результаты исследования фазового состава порошковой системы YSZnHf, где $n = 1, 5, 10, 15$ вес. % приведены в табл. 6.

Таблица 6.

Фазовый состав порошков состава YSZnHf.

Состав порошков	Фазовый состав
YSZ	100%Т
YSZ1Hf	99%Т+1%М
YSZ 5Hf	99%Т+1%М
YSZ10Hf	96%Т+4%М
YSZ15Hf	89%Т+11%М

Примечание: Т, М – тетрагональный и моноклинный ZrO₂

ОКР в исследованных порошках при всех концентрациях оксида гафния не изменяется и составляет $31,5 \pm 0,8$ нм. Из приведённых в табл. 6 данных видно, что в легированных порошках наблюдается образование и рост фазы диоксида циркония с моноклинной структурой. Увеличение количества моноклинной

фазы в нанопорошке оксида циркония можно объяснить неиновалентностью Hf по отношению к Zr – добавка HfO_2 не создает кислородных вакансий в достаточном для стабилизации тетрагональной фазы количестве. Как следствие, количество М-фазы увеличивается с возрастанием концентрации оксида гафния. При получении керамики из указанных порошков установлено, что фазовые составы порошков и керамики идентичны.

Измерение физико-механических характеристик показывает, что плотность в исследуемом материале монотонно увеличивается (рис. 5). Рост плотности связан с увеличением количества более плотной легирующей добавки.

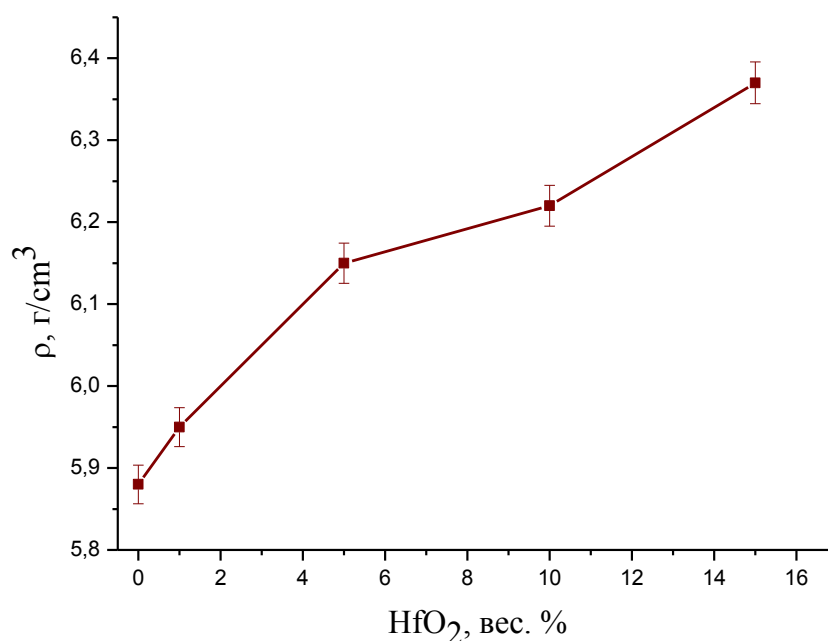


Рис. 5. Зависимость плотности циркониевой керамики от концентрации HfO_2

Изучение поверхности исследуемой керамики позволило установить, что её структура является гомогенной (рис. 6,а,б). Методами СЭМ и качественного распределения элементов не обнаружено включений оксида гафния на поверхности керамики, обусловленной зернограничной диффузией при спекании.

При исследовании прочностных характеристик керамики установлено, что их зависимости от количества легирующей примеси немонотонны и имеют максимум при концентрации оксида гафния равной 5 %. Выраженный экстремум при концентрации HfO_2 , равной 5 %, свидетельствует о наличии двух противоположно направленных процессах, которые контролируют формирование структуры керамики. С одной стороны, увеличение концентрации более плотного оксида гафния в твёрдом растворе приводит к повышению уровня прочностных свойств керамики в области слева от экстремума (рис. 7,а,б).

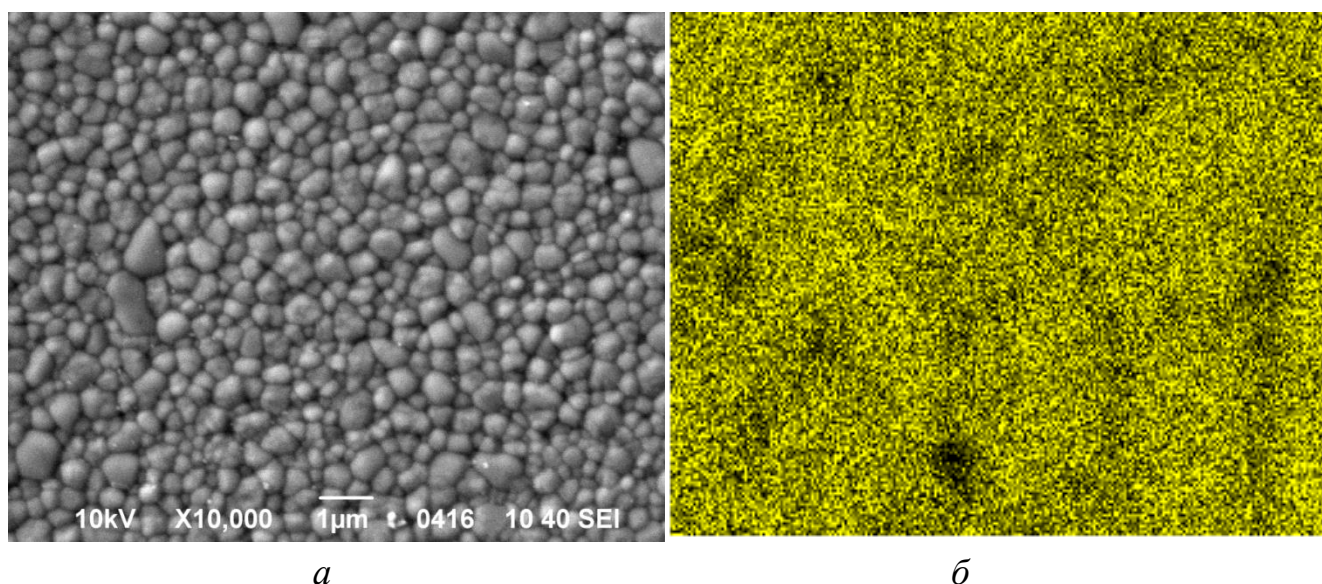


Рис. 6. Структура поверхности (*а*) и качественного распределения оксида гафния (*б*) в керамике состава YSZ5Hf.

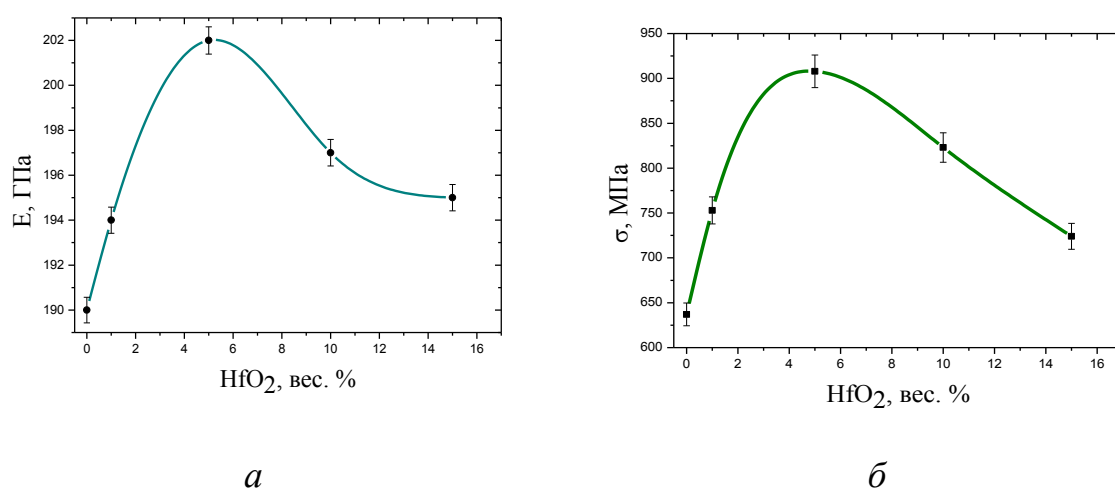


Рис. 7. Зависимость модуля Юнга (*а*) и прочности (*б*) от концентрации оксида гафния в керамической системе YSZnHf

Иными словами, в керамике данного состава реализуется твердорастворный механизм упрочнения. С другой стороны, как отмечалось ранее, повышение в образцах содержания примеси HfO₂ приводит к возрастанию содержания моноклинной полиморфной модификации оксида циркония, структура которого имеет более низкую плотность и механические свойства, что и приводит к ухудшению механических характеристик. Таким образом, природа экстремума обусловлена особенностями кристаллической структуры твёрдого раствора.

В пятой главе приведены результаты исследования влияния гибридной компоненты на структуру и свойства керамики на основе нанопорошков YSZ, легированных различными концентрациями SiO₂ и Al₂O₃.

Гибридный материал – это материал, полученный за счёт химического взаимодействия исходных компонентов, формирующих иную кристаллическую структуру, отличающуюся от структур исходных реагентов и часто улучшающую свойства первоначальных образцов.

Выбор добавки SiO_2 был обусловлен необходимостью получения силиката циркония ZrSiO_4 (циркона) как гибридного материала в структуре керамики. Применение оксида алюминия в качестве третьей легирующей примеси было обусловлено тем, что керамика на основе Al_2O_3 обладает более высокой твёрдостью в сравнении с диоксидом циркония.

Исследование фазового состава нанопорошков показало наличие 100 % тетрагонального ZrO_2 при всех исследованных концентрациях (3–9 вес. % SiO_2) лигатуры, а также то, что компоненты наносистемы образуют твёрдый раствор, что подтверждается смещением дифракционных пиков (рис. 8).

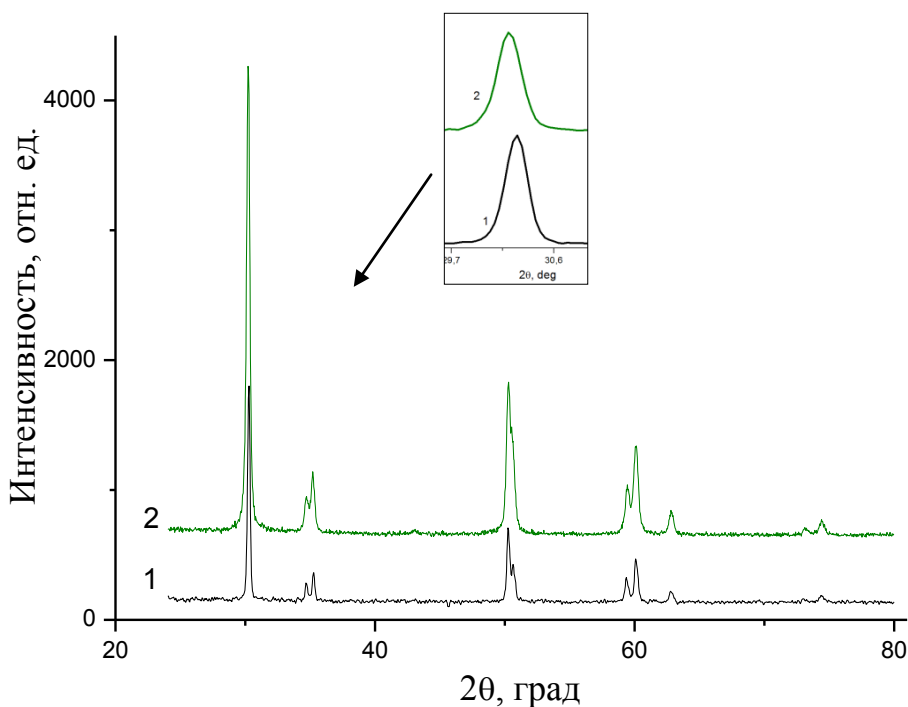


Рис. 8. Дифрактограммы исследованных порошковых систем $\text{YSZ}_n\text{Si}_2\text{Al}$: 1 – $\text{YSZ}_5\text{Si}_2\text{Al}$, 2 – YSZ

Размеры ОКР в исследованных порошках снизились до 26 нм в сравнении с 31.5 нм для нелегированного YSZ порошке. Подобное поведение размеров ОКР наблюдалось при легировании нанопорошков YSZ добавками Al_2O_3 . Оксид алюминия препятствует росту частиц диоксида циркония при кристаллизации из аморфного состояния, что согласуется с полученными ранее экспериментальными данными.

В керамике, полученной путём спекания нанопорошков, методом РСА установлено образование новой компоненты в виде ортосиликата циркония ZrSiO_4 (циркона) при всех исследованных концентрациях. Эталон циркона для исследования был получен путём спекания порошка состава $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ при температуре 1500°C . Дифрактограмма циркона представлена на рис. 9. Отметим, что количество новой образующейся фазы увеличивается с ростом концентрации SiO_2 и её максимальное значение в керамике составило 7 % (рис. 10).

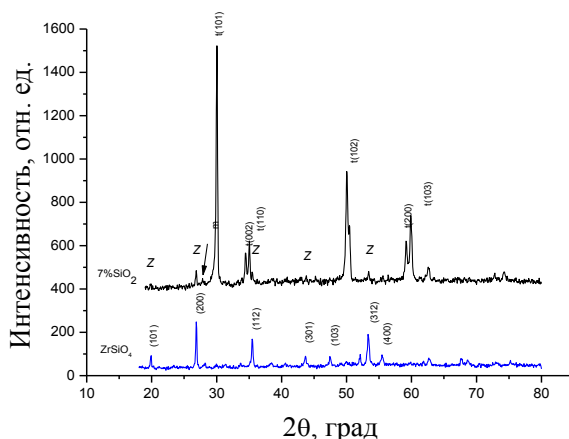


Рис. 9. Дифрактограммы керамик YSZ7Si2Al и ZrSiO_4

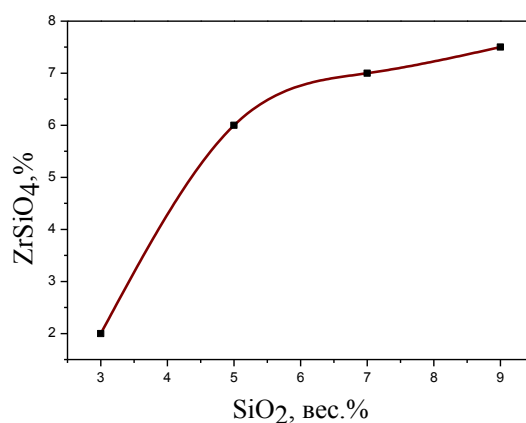


Рис. 10. Количество циркона в исследованной керамике от концентрации SiO_2

Исследование поверхности керамики методом СЭМ подтвердили результаты РСА и показали образование гибридных включений на поверхности керамики (рис. 11).

Плотность керамических образцов линейно снижалась с увеличением концентрации оксида кремния, при этом пористость в них росла. Подобное поведение данных характеристик обусловлено увеличением количества примеси с меньшей плотностью ($\rho(\text{t-ZrO}_2) = 6.1 \text{ г/см}^3$, $\rho(\text{ZrSiO}_4) = 4.7 \text{ г/см}^3$).

Исследование физико-механических характеристик синтезированной керамики показало существенный прирост значений свойств. Наибольшие характеристики наблюдались в образцах, содержащих около 6 % циркона, что соответствует образцам состава YSZ5Si2Al. Прирост измеренных величин составлял: σ – от 625 до 882 МПа, E – от 189 до 228 ГПа (рис. 12), H_v – 8.5 до 12.73 ГПа. При этом следует отметить, что максимальные значения исследованных характеристик в среднем на 25 % превышали свойства нелегированных образцов состава YSZ.

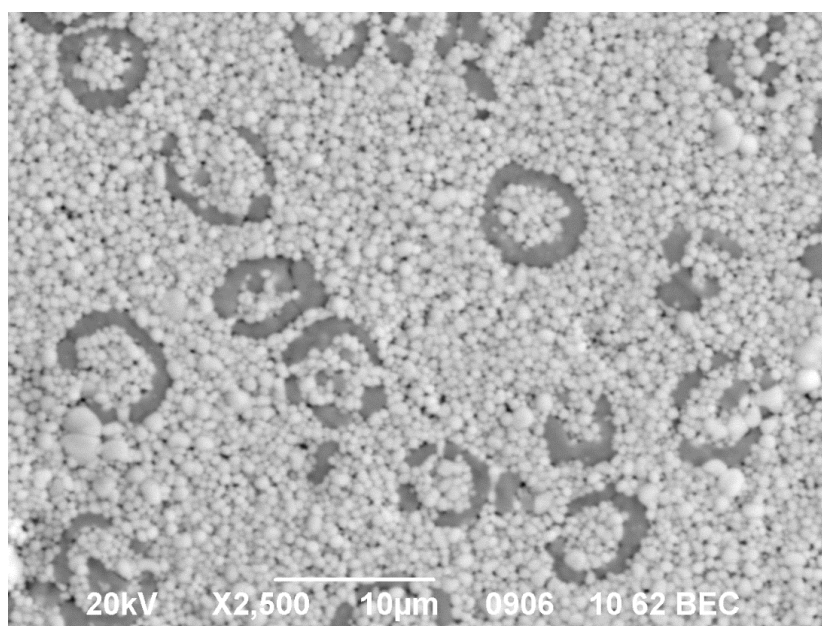


Рис. 11. Структура поверхности керамических образцов состава YSZ5Si2Al

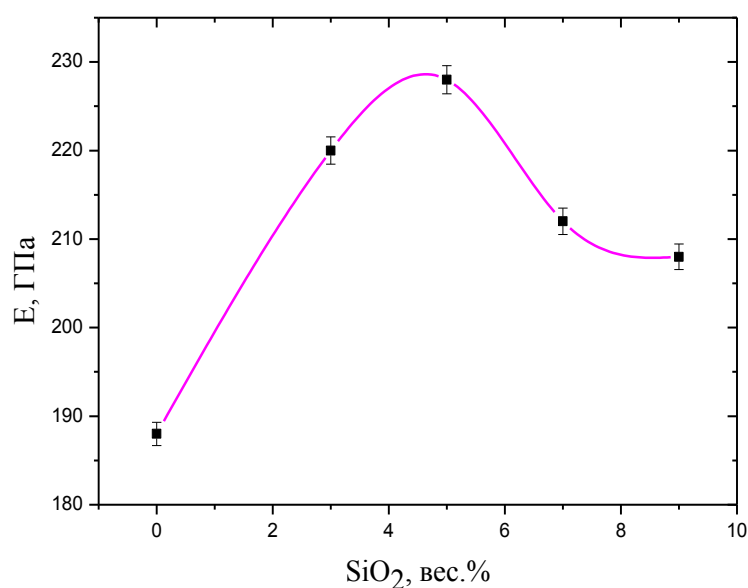


Рис. 12. Зависимость модуля Юнга керамики состава YSZ n Si₂Al от изменения концентрации оксида кремния

Эффект армирования керамики при образовании гибридных включений связан с типом данных образований. Объёмы решёток циркона и тетрагонального оксида циркония различаются более чем на 25 % друг относительно друга. Так как они обе являются тетрагональными, то можно утверждать, что включения ортосиликата циркония создают частично когерентные области с полями упругих напряжений вокруг них. Данные напряжения приводят к повышению характеристик исследуемых материалов при концентрации ZrSiO₄ менее 6 %.

Дальнейшее увеличение количества примеси способствует росту общей пористости материала, и как следствие – ухудшению свойств.

В заключении в тезисной форме представлены основные результаты диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе проведено комплексное исследование влияния легирующих примесей на структуру, свойства и состояние нанопорошков $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол. \% Y}_2\text{O}_3$, и керамики, полученной на их основе.

1. Установлено, что при использовании в качестве легирующей примеси оксида алюминия в керамике образуется композитная структура. В процессе получения данной керамики можно выделить два этапа. На первом (порошковом) катионы оксида алюминия растворяются в решётке диоксида циркония по типу замещения, меняют параметры решётки, тем самым препятствуя росту величины ОКР при кристаллизации. На втором этапе за счёт существенного различия размеров катионов Al^{3+} и Zr^{4+} при росте зёрен тетрагонального диоксида циркония происходит сегрегация Al_2O_3 на границах зёрен керамики при её спекании. Для керамики состава YSZnAl характерны немонотонные зависимости исследованных характеристик (твёрдости, прочности и модуля упругости) от концентрации оксида алюминия в исходном порошке с максимумом при 1 вес. $\% \text{Al}_2\text{O}_3$.
2. Исследование эффекта легирования оксидом иттрия порошков оксида гафния показало, что рост концентрации легирующей добавки приводит к увеличению доли кубической модификации HfO_2 , а повышение температуры кристаллизации порошков – к росту размеров ОКР. Керамика, полученная на основе порошков HfnY , не меняет своего фазового состава в процессе консолидации и спекания. Установлено, что наилучшими прочностными характеристиками обладает однофазная керамика на основе моноклинной модификации оксида гафния.
3. При использовании в качестве легирующей примеси оксида гафния в керамике из диоксида циркония формируется материал на основе твёрдого раствора. Добавка HfO_2 в YSZ приводит к появлению и росту количества $m\text{-ZrO}_2$. В процессе спекания керамики её фазовый состав не изменяется. Материал состава YSZnHf характеризуется гомогенной структурой поверхности без включений оксидов гафния или иттрия. Исследование прочностных характеристик показало, что плотность в керамике возрастает с ростом концентрации HfO_2 и максимальное её значение составляет 6.43 г/см^3 для со-

става YSZ15Hf. Также установлено, что керамика состава YSZ5Hf характеризуется наивысшим значением прочности на изгиб (910 МПа) среди всех исследованных в работе образцов. Повышение свойств в данном материале обусловлено твёрдорастворным упрочнением, которое реализуется при концентрациях HfO_2 до 5 %.

4. Использование в качестве легирующей примеси оксидов кремния и алюминия в порошках YSZ приводит к снижению размеров ОКР. При этом фазовый состав порошков не изменяется. В процессе спекания порошков в структуре керамики образуется гибридное включение в виде ортосиликата циркония. Количество ZrSiO_4 в материале растёт с увеличением концентрации SiO_2 в исходном сырье, и максимальное его количество составляет 7.5 % в керамике, содержащей 9 вес. % SiO_2 . Для исследованного типа структуры характерно наибольшее значение модуля упругости (228 ГПа) и твёрдости по Виккерсу (12.73 ГПа) при наличии в своём составе около 6 % ортосиликата циркония, что достигается при спекании порошка, содержащего 5 вес. % SiO_2 . Упрочняющий эффект ортосиликата циркония обусловлен образованием полей упругих напряжений в структуре керамики за счёт частично-когерентных включений в матрице YSZ.
5. Высокий уровень механических свойств керамики состава YSZ5Si2Al ($E = 228$ ГПа, $H_v = 12,73$ ГПа и $\sigma = 882$ МПа) и YSZ5Hf ($E = 202$ ГПа, $H_v = 10.86$ ГПа и $\sigma = 910$ МПа) перспективен для использования в качестве узлов механизмов, эксплуатируемых при высоких температурах, в химически агрессивных средах, а также в условиях с повышенными трибологическими и прочностными требованиями.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Беличко, Д. Р. Влияние высокого гидростатического давления и температуры на упругие свойства керамики на основе ZrO_2 [Текст] / Д.Р. Беличко, И.К. Носолев, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова // ФТВД. – 2017. – Т. 27, № 2. – С. 118–124.
2. Беличко, Д. Р. Влияние легирования оксидом алюминия на структуру и свойства пористой керамики на основе диоксида циркония [Текст] / Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, Г.К. Волкова и др. // ФТВД. – 2019. – Т. 29, № 4. – С. 102–108.
3. Belichko, D. Influence of hafnium oxide on the structure and properties of powders and ceramics of the YSZ HfO_2 composition [Text] / D. Belichko, T. Konstantinova, A. Maletsky, at. all // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, No. 3. – P.P. 3142–3148.
4. Беличко, Д. Р. Структурообразование нанопорошков оксида гафния и керамики на их основе [Текст] / Д. Р. Беличко, А. В. Малецкий, Т. Е. Константинова и др. // ФТВД. – 2020. – Т. 30, № 4. – С. 108-115.
5. Belichko, D. Structure formation and properties of corundum ceramics based on metastable aluminium oxide doped with stabilized zirconium dioxide [Text] / D. Belichko, A. Maletski, T. Konstantinova, at all. // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, No. 14. – P.P. 19489-19495.
6. Беличко, Д. Р. Влияние легирования диоксидом циркония, стабилизированным иттрием, на структуру и свойства керамики на основе θ -оксида алюминия [Текст] / Д. Р. Беличко, А. В. Малецкий, Г. К. Волкова и др. // ФТВД. – 2021. – Т. 31, № 1. – С. 63-75.
7. Беличко, Д. Р. Вклад гибридной компоненты в структуру и свойства керамики на основе метастабильных фаз Al_2O_3 [Текст] / Д. Р. Беличко, Т. Е. Константинова, А. В. Малецкий и др. // Вопросы материаловедения. – 2021. – Т. 2, № 106. – С. 127-136.
8. Belichko, D. Effects of YSZ ceramics doping with silica and alumina on its structure and properties [Text] / D. Belichko, T. Konstantinova, G. Volkova, at all // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – Vol. 287, No. 1. – art. 126237.
9. Беличко, Д.Р. Роль обработки давлением нанопорошков ZrO_2 на модуль Юнга керамики на их основе [Текст] / Д. Р. Беличко, А. Г. Милославский // МАТЕРИАЛЫ СТУДЕНЧЕСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ физико-технического факультета Донецкого Национального университета за 2015–2016 уч. год – Донецк, 2016. – С. 25-27.
10. Беличко, Д.Р. Влияние высокого гидростатического давления на упругие свойства нанокерамики [Текст] / Д. Р. Беличко, А. Г. Милославский, И. А.

- Даниленко // Наноструктурные материалы-2016: Беларусь-Россия-Украина, Минск, Беларусь – 2016. – С. 256–259.
11. Беличко, Д. Р. Твердофазное спекания SiC и Al₂O₃ в зависимости от состава, размера частиц и кристаллической структуры компонентов [Текст] / Д. Р. Беличко, С. Ю. Прилипко, Ю. А. Кудрявцев и др. // XVI Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетики молодых учёных имени академика А.Г. Мержанова, Черногловка, Россия, 2019. – С. 158–162.
 12. Belichko, D. Alumina doping for improving properties of zirconia ceramics [Text] / D. Belichko, L. Loladze, T. Konstantinova, A. Myloslavskyy // Proceeding of the 6th International Conference of Integrity, Reliability and Failure, Lisbon, Portugal – 2018. – P.P. 331–332.
 13. Belichko, D. New challenges in the creation of reliable ceramic nanocomposites [Text] / D. R. Belichko, I. Danilenko, T. Konstantinova, et al // Proceeding of the 6th International Conference of Integrity, Reliability and Failure, Lisbon, Portugal. – 2018. – P.P. 333–335.
 14. Беличко, Д. Р. Влияние допирования малыми добавками оксида алюминия на структуру и свойства керамики на основе нанопорошков диоксида циркония [Текст] / Д. Р. Беличко, Т. Е. Константинова, И. К. Носолев и др. // Материалы международного симпозиума «Перспективные материалы и технологии», Брест, Беларусь. – 2019. – С. 449–452.
 15. Belichko, D. The effect of small additions of alumina on the structure and properties of ceramics based on zirconia nanopowders [Text] / D. Belichko, T. Konstantinova, I. Nosolev, G. Volkova // EHPRG Meeting on High Pressure Science and Technology, Prague, Czech Republic. – 2019. – P.P. 153–156.
 16. Беличко, Д. Р. Влияние легирования малыми добавками оксида алюминия на структуру и свойства диоксида циркония и керамики на его основе [Текст] / Д.Р. Беличко, Т.Е. Константинова, И.К. Носолев, Г.К. Волкова // XVII Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетики молодых учёных имени академика А.Г. Мержанова, Черногловка, Россия, 2019. – С. 158–162.
 17. Беличко, Д.Р. Роль оксида алюминия в процессе структурообразования керамики на основе диоксида циркония [Текст] / Д. Р. Беличко, Т. Е. Константинова, А. В. Малецкий и др. // «Донецкие чтения - 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», Донецк, 2019. – С. 89–92.
 18. Беличко, Д.Р. Наночастицы и консолидированные среды на их основе как новый объект в развитии ортопедической стоматологии [Текст] / Д. Р. Беличко, Т. Е. Константинова, В. А. Клёмин, А. В. Малецкий // Междуна-

родный медицинский форум «Наука побеждать болезнь», Донецк, 2019. – С. 449-453.

19. Беличко, Д.Р. Особенности структуры и свойств керамики состава Z3Y легированной оксидом гафния [Текст] / Д. Р. Беличко, А. В. Малецкий, Г. К. Волкова, Т. Е. Константинова // 27 научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных, Дубна, Россия, 2020. – С. 115-118.
20. Беличко, Д.Р. Влияние оксидов кремния и алюминия на структуру и свойства керамики на основе нанопорошков диоксида циркония [Текст] / Д. Р. Беличко, А. В. Малецкий // Сборник материалов конференции ИИМ, Санкт-Петербург, 2022. – С. 523–528.

АННОТАЦИЯ

Беличко Д.Р. Влияние легирования и физических воздействий на структуру и свойства нанопорошковых и консолидированных систем на основе диоксида циркония – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния – Государственное бюджетное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина», Донецк, 2022.

Исследован процесс структурообразования нанопорошков и керамики на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония, легированного оксидами кремния, алюминия и гафния. Показано что от выбора оксида для легирования зависит тип образующейся структуры.

Экспериментально показано, что при использовании в качестве легирующей примеси оксида алюминия образуется композитная структура керамики, для которой характерны включения Al_2O_3 в межзёренном пространстве, снижение размеров ОКР, а также максимум физико-механических свойств при концентрации примеси равной 1 %.

Легирование керамики оксидом гафния приводит к образованию устойчивого твёрдого раствора, что позволяет получить однородную структуру керамики с высокими значениями прочности. При этом добавка HfO_2 , ввиду неинвалентности с оксидом циркония, способствует образованию моноклинного ZrO_2 что ведёт к ухудшению исследованных характеристик при высоких концентрациях легирующей примеси.

Оксиды кремния и алюминия в нанопорошках диоксида циркония приводят к тому, что в процессе спекания в структуре керамики образуется гибридные включения в виде ортосиликата циркония ($ZrSiO_4$), количество которого растет с увеличением концентрации SiO_2 . Ортосиликат циркония способствует повышению упругих свойств и твёрдости керамики и при этом повышает общую пористость материала.

Ключевые слова: диоксид циркония, нанопорошки, керамика, легирование, структура, твёрдость, прочность

ABSTRACT

Belichko D.R. Influence of doping and physical effects on the structure and properties of nanopowder and consolidated systems based on zirconium dioxide – Manuscript.

Thesis for a Candidate's degree in Physics and Mathematics in specialty 01.04.07 – condensed matter physics – State budget institution “A.A. Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering”, Donetsk, 2022.

The process of structure formation of nanopowders and ceramics based on yttrium-stabilized zirconia doped with oxides of silicon, aluminum, and hafnium has been studied. It is shown that the type of structure formed depends on the choice of oxide for doping.

It has been experimentally shown that when aluminum oxide is used as a dopant, a ceramic composite structure is formed, which is characterized by Al_2O_3 inclusions in the intergranular space, a decrease in CSR sizes, and a maximum of physical and mechanical properties at an impurity concentration of 1 %.

Alloying ceramics with hafnium oxide leads to the formation of a stable solid solution, which makes it possible to obtain a homogeneous ceramic structure with high strength values. At the same time, the addition of HfO_2 , due to its non-invalence with zirconium oxide, promotes the formation of m-ZrO_2 , which leads to a deterioration in the studied characteristics at high dopant concentrations.

Silicon and aluminum oxides in zirconium dioxide nanopowders lead to the formation of hybrid inclusions in the form of zirconium orthosilicate (ZrSiO_4) during sintering in the ceramic structure, the amount of which increases with increasing SiO_2 concentration. Zirconium orthosilicate helps to increase the elastic properties and hardness of ceramics and at the same time increases the overall porosity of the material.

Key words: zirconium dioxide, nanopowders, ceramics, alloying, structure, hardness, strength

Подписано в печать 16.09.2022 г.
Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 1,27
Тираж 100 экз. Заказ № 16/09

Отпечатано
Типография «РА ДОН»
283017, г. Донецк, ул. Овнатаняна, 16а
E-mail: ra.don@list.ru