

АТОМНЫЕ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ATOMIC STRUCTURES AND METHODS OF STRUCTURAL INVESTIGATIONS

УДК 621.315.592:548.73

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ZrO_2 , ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ Y_2O_3

© 2013 г. М. А. Борик¹, В. Т. Бублик², М. Ю. Вилкова³,
А. В. Кулебякин¹, Е. Е. Ломонова¹, Ф. О. Милович², В. А. Мызина¹,

П. А. Рябочкина³, Н. Ю. Табачкова², С. Н. Ушаков¹

¹Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Россия, Москва

²Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС», Россия, Москва,

³Мордовский государственный университет
им. Н. П. Огарева, Россия, Саранск

Методами рентгеновской дифрактометрии, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии исследована структура кристаллов частично стабилизированного ZrO_2 (ЧСЦ) в зависимости от содержания стабилизирующей примеси (Y_2O_3). Проведены измерения твердости и трещиностойкости методом микроиндентирования. Установлено, что кристаллы ЧСЦ, полученные направленной кристаллизацией расплава, характеризуются наличием двух тетрагональных фаз (t и t'), различающихся степенью тетрагональности. Причем увеличение концентрации Y_2O_3 в кристаллах приводит к увеличению содержания нетрансформируемой t' -фазы. Экспериментально показано, что рост концентрации стабилизирующей примеси приводит к увеличению количества кислородных вакансий, (F^{++} -центров), которые увеличивают параметр решетки и стабилизируют структуру. Обнаружено, что повышение концентрации Y_2O_3 влияет на вид и дисперсность двойниковых доменов. В кристаллах ЧСЦ с концентрацией Y_2O_3 от 2,8 до 3,2 % (мол.) выявлены двойники первого, второго, третьего порядков, в свою очередь, каждый из двойников содержит внутри двойники следующего порядка. При больших концентрациях стабилизирующей примеси (3,7–4,0 % (мол.)) двойниковая структура становится более мелкой и однородной, двойникование идет одновременно и локализуется в малых объемах. Показано, что величина упрочнения (трещиностойкость) пропорциональна содержанию трансформируемой t -фазы.

Ключевые слова: частично стабилизированный ZrO_2 , материалы высокой прочности, фазовый анализ, электронная микроскопия.

Введение

Материалы на основе диоксида циркония обладают целым комплексом уникальных физико-химических, электрических и механических свойств, таких как высокая прочность, твердость, ударная вязкость, износостойкость, низкий коэффициент трения, высокая температура плавления, химическая инертность, низкая теплопроводность, биосовместимость [1]. Эти свойства обуславливают широкий спектр различных видов применения: от производства износостойких подшипников до создания медицинских хирургиче-

ских инструментов и имплантатов. К таким материалам относится частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ), представляющий твердый раствор диоксида циркония с небольшими добавками оксида иттрия.

Подавляющее большинство исследований свойств ЧСЦ проводят на керамических материалах [2, 3]. Альтернативным методом получения материалов ЧСЦ является синтез кристаллических материалов с применением методов кристаллизации расплава [1]. Такой подход позволяет получать высокоплотные монолитные кристаллические материалы с нулевой

Борик Михаил Александрович¹ — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: boric@st.gpi.ru, **Бублик Владимир Тимофеевич**² — доктор физ.-мат. наук, профессор, **Вилкова Мария Юрьевна**³ — аспирант, **Кулебякин Алексей Владимирович**¹ — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, **Ломонова Елена Евгеньевна**¹ — доктор техн. наук, зав. лабораторией, **Милович Филипп Олегович**² — инженер, **Мызина Валентина Алексеевна**¹ — научный сотрудник, **Рябочкина Полина Анатольевна**³ — доцент, **Табачкова Наталия Юрьевна**² — кандидат физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com, **Ушаков Сергей Николаевич**¹ — кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник.

¹ Институт общей физики РАН им. А. М. Прохорова, 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, д. 38, ² ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119049, Россия, Москва, Ленинский просп., д. 4, ³ Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, 430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, д. 68.

пористостью и отсутствием зеренной структуры. Исследование подобных кристаллических материалов дает уникальную возможность изучать свойства, присущие самому материалу, без учета влияния межзеренных границ, примесей, пор и других факторов, которые вносят существенный вклад в структурные и физико-химические свойства таких материалов.

Поскольку свойства такого перспективного многофункционального материала, как ЧСЦ, зависят от его фазового состава и структуры, в настоящее время продолжают интенсивные исследования фазовых превращений и связи структуры со свойствами ЧСЦ. Сложности надежного определения фазового состава связаны как с влиянием на него множества технологических параметров процесса получения кристаллов ЧСЦ, так и с выбором экспериментальных методов исследования, позволяющих получить прецизионные данные о кристаллографических параметрах присутствующих в образце фаз.

Актуальной задачей в настоящее время является установление закономерностей, которым подчиняется взаимосвязь между структурой, химическим составом и механическими свойствами кристаллов, что вызывает как фундаментальный, так и значительный прикладной интерес в связи с возможностью целенаправленного изменения свойств функциональных материалов. Цель работы — установление связи «состав—структура—свойства» и определение механизмов влияния структурных особенностей на механические свойства кристаллов ЧСЦ.

Образцы и методы исследования

Кристаллы ЧСЦ, стабилизированные оксидом иттрия в диапазоне концентраций 2,8—4,0 % (мол.), выращивали с помощью метода направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере со скоростью кристаллизации 10 мм/ч. Фазовый состав и структуру кристаллов ЧСЦ исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра (Bruker D8), атомно-силового (SPM 9600 Shimadzu) и просвечивающего (JEM 2100) электронных микроскопов.

Образцы для просвечивающей электронной микроскопии готовили следующим образом: из кристаллов вырезали пластины толщиной 200 мкм, плоскости которых были ориентированы перпендикулярно к оси <100> кристалла. Для того, чтобы вырезать из исходного материала диск диаметром 3 мм, применяли ультразвуковую резку. Затем в центральной части диска формировали лунку, на последней стадии утонения образца использовали ионное травление. В процессе приготовления образцов использовали оптический микроскоп Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss). Для контроля элементного состава образцов ЧСЦ использовали приставку INCAx-sight Energy OXFORD instruments, установленную на просвечивающем электронном микроскопе.

Измерения твердости и трещиностойкости проводили методом микроиндентирования по Виккерсу.

Результаты и их обсуждение

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

Анизотропия микротвердости и трещиностойкости при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям в плоскости измерения обнаружена не была. В качестве примера в табл. 1 представлены средние значения микротвердости кристаллов ЧСЦ в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 в плоскости (100) для двух направлений <100> и <110>.

Таблица 1

Зависимость микротвердости кристаллов ЧСЦ от концентрации Y_2O_3

Концентрация стабилизирующей примеси Y_2O_3 , % (мол.)	Твердость, кгс/мм ²	
	<100>	<110>
2,8	1310 ± 50	1320 ± 40
3,0	1360 ± 40	1350 ± 40
3,2	1380 ± 40	1390 ± 50
3,7	1400 ± 40	1410 ± 40
4,0	1390 ± 40	1400 ± 40

Из результатов, приведенных в табл. 1 видно, что с увеличением концентрации стабилизирующей примеси в этих кристаллах наблюдается незначительное увеличение микротвердости.

Значения трещиностойкости рассчитывали по формуле [4]

$$K_{Ic} = 0,035 \left(\frac{L}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{CE}{H} \right)^{\frac{2}{5}} Ha^{\frac{1}{2}} C^{-1},$$

где K_{Ic} — коэффициент интенсивности напряжений, МПа · м^{1/2}; L — длина радиальной трещины, м;

a — полуширина отпечатка, м; C — коэффициент Пуассона; E — модуль Юнга, Па; H — микротвердость, Па.

Ниже приведены значения трещиностойкости исследуемых кристаллов ЧСЦ для разных концентраций стабилизирующей примеси в плоскости (100) и направлении $\langle 100 \rangle$.

Концентрация Y_2O_3 , % (мол.)	Трещиностойкость, $МПа \cdot м^{1/2}$
2,8.....	$10 \pm 0,6$
3,0.....	$9 \pm 0,6$
3,2.....	$7 \pm 0,6$
3,7.....	$6 \pm 0,6$
4,0.....	$5 \pm 0,6$

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

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

Исследование микро- и наноструктуры кристаллов ЧСЦ методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии. Детальное прямое исследование микро- и наноструктуры проводили методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии. Исследования показали, что все образцы с концентрацией стабилизирующей примеси 2,8—4,0 % (мол.) Y_2O_3 обладают развитой доменно-двойниковой структурой. Плоскостью двойникова-ния доменов является плоскость (110) [5]. Морфология и взаимное расположение двойниковых доменов в образцах с содержанием Y_2O_3 порядка 3,7—4,0 % (моль) отличалось от кристаллов с меньшими концентрациями (2,8—3,2 % (мол.)). При увеличении концентрации стабилизирующей примеси двойниковая структура становится более однородной и дисперсной. На рис. 1 приведены изображения структуры, характерной для кристаллов ЧСЦ с концентрацией стабилизирующей примеси Y_2O_3 2,8 и 4,0 % (мол.), полученные методами атомно-силовой и просвечивающей микроскопии.

Такое изменение морфологии и дисперсности двойниковой структуры с увеличением концентрации стабилизирующей примеси позволяет предположить, что двойникование в кристаллах ЧСЦ с

содержанием Y_2O_3 3,7—4,0 % (мол.) идет одновременно и локализуется в малых объемах, в отличие от образцов с концентрацией стабилизирующей примеси 2,8—3,2 % (мол.) Y_2O_3 , где двойникование сначала идет в более крупных доменах, которые, в свою очередь, тоже дублируются. При охлаждении кристалла переход из однофазной кубической в двухфазную область, в соответствии с диаграммой состояния, идет при более низких температурах при увеличении концентрации Y_2O_3 , что в итоге и отражается на характере двойниковой структуры.

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

Анализу профиля дифракционных линий мешало наложение расщепления отражений из-за тетрагональности и расщепления SuK_α -дублета, поэтому был проведен эксперимент с использованием SuK_β -излучения, который однозначно подтвердил наличие двух тетрагональных фаз в кристал-

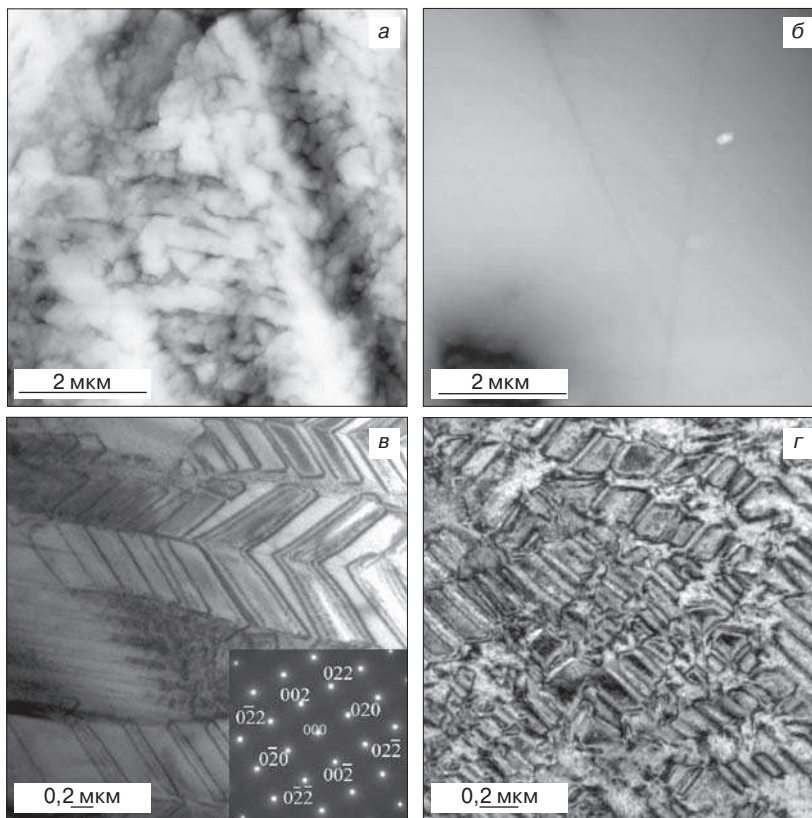


Рис. 1. Изображения микро- и наноструктуры, характерной для кристаллов ЧСЦ с концентрацией Y_2O_3 2,8 (а, в) и 4,0 (б, г) % (мол.), полученные методами атомно-силовой (а, б) и просвечивающей электронной микроскопии (в, г)

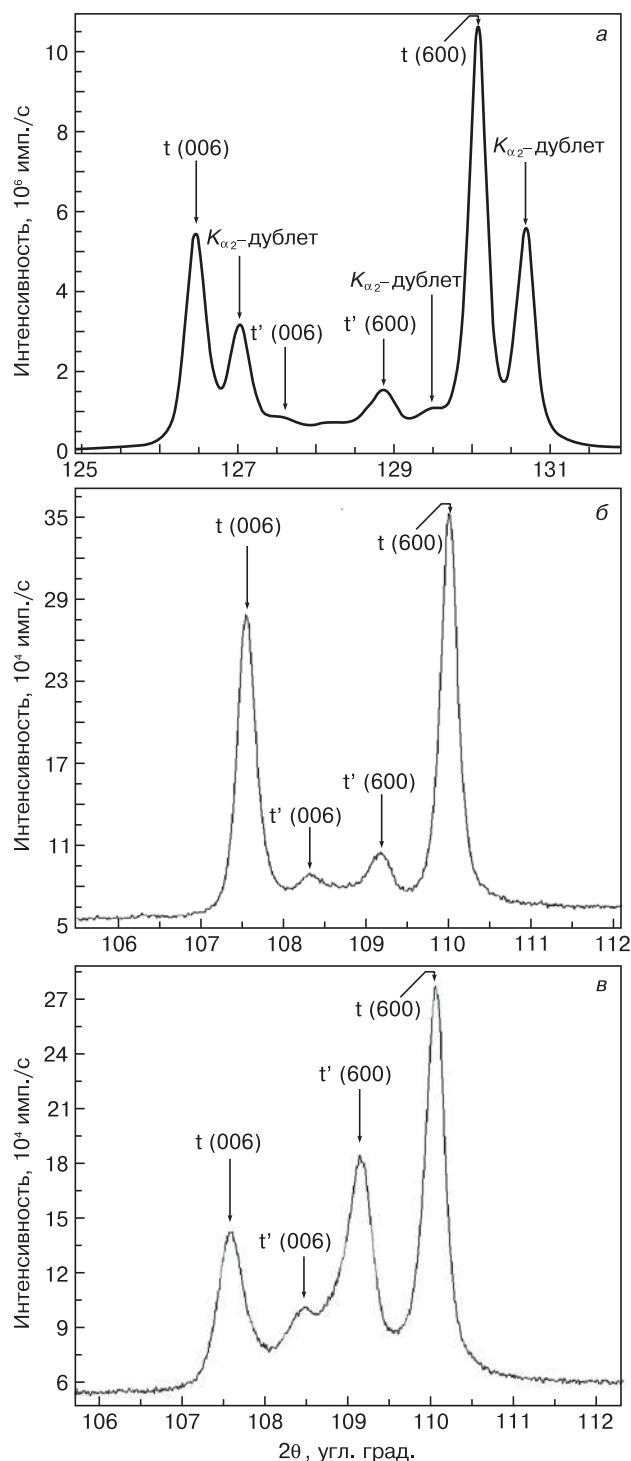


Рис. 2. Участки дифрактограмм в области отражений (006) и (600) для кристаллов ЧСЦ с концентрацией Y_2O_3 2,8 (а, б) и 4,0 % (мол.) (в) при использовании $\text{CuK}\alpha$ - (а) и $\text{CuK}\beta$ - (б) излучения

лах ЧСЦ с разной степенью тетрагональности. На рис. 2 (а, б) приведены участки дифрактограмм в области рефлексов от плоскостей (006) и (600), снятые в $\text{CuK}\alpha$ - и $\text{CuK}\beta$ -излучении. Появление на дифрактограмме одновременно отражений от плоскостей (001) и (100) связано с двойникованием.

Первая тетрагональная фаза t с соотношением $c/a = 1,014 \pm 1,015$ является «трансформируемой», т. е. при воздействии механических напряжений может

подвергаться мартенситному переходу в моноклинную форму. А вторая тетрагональная фаза t' с соотношением $c/a = 1,004 \pm 1,005$ «нетрансформируемая», даже при интенсивном размоле образца она не будет превращаться в моноклинную фазу [6—8]. При увеличении концентрации стабилизирующей примеси, судя по изменению интенсивности дифракционных линий, увеличивается количество «нетрансформируемой» слаботетрагональной фазы. На рис. 2 (б, в) приведены участки дифрактограмм для образцов с концентрацией Y_2O_3 2,8 и 4,0 % (мол.). Изменение количественного соотношения тетрагональных фаз может влиять на трансформационный механизм упрочнения в кристаллах ЧСЦ, что сказывается на механических характеристиках материала, в частности на его трещиностойкости.

При стабилизации диоксида циркония Y_2O_3 образуются кислородные вакансии (F^{++} -центры), что обусловлено меньшей зарядностью катионов иттрия [9—11]. Образование вакансий может сказываться на процессе стабилизации и тем самым влиять на структуру и механические свойства. Для оценки концентрации вакансий была рассчитана рентгеновская плотность, значение которой сравнивали с результатами по плотности, полученными методом гидростатического взвешивания.

На рис. 3 приведено изменение плотности (экспериментальной и теоретической) при увеличении концентрации стабилизирующей примеси. При построении зависимости учитывали, что две тетрагональные фазы имеют разную плотность ($\rho_t > \rho_{t'}$), так как у них разный объем элементарных ячеек ($V_t < V_{t'}$), и что с увеличением количества стабилизирующей фазы их количественное соотношение изменялось.

С ростом концентрации Y_2O_3 плотность уменьшается, причем плотность, определенная методом гидростатического взвешивания, уменьшается

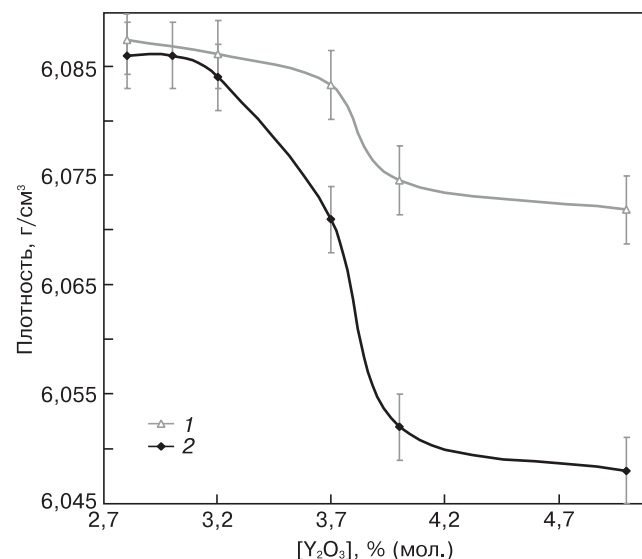


Рис. 3. Зависимости рентгеновской плотности (1) и плотности, определенной методом гидростатического взвешивания (2), от концентрации Y_2O_3

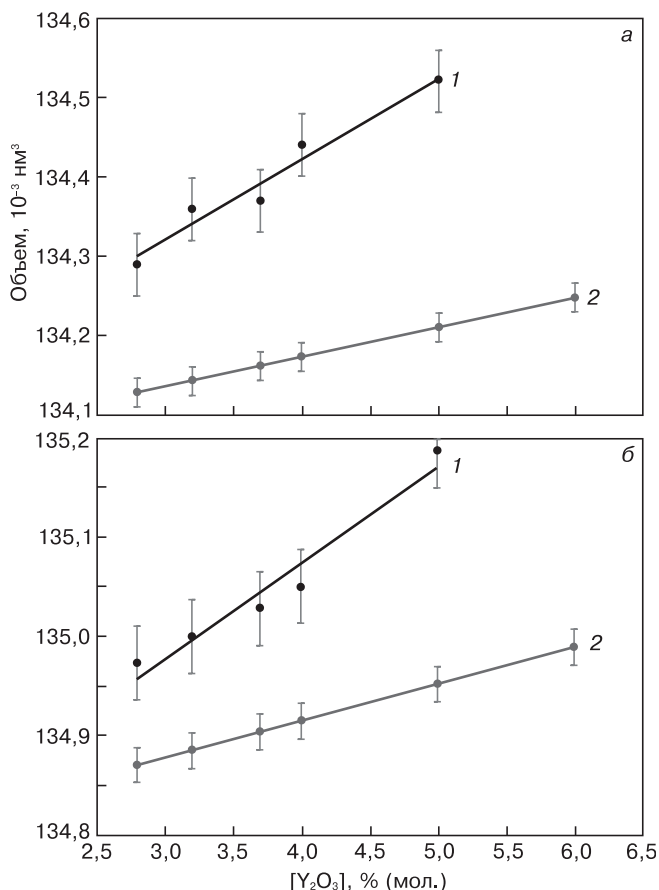


Рис. 4. Изменение объемов элементарных ячеек для t– (а) и t'– (б) фаз в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси: 1 — эксперимент; 2 — расчет

быстрее, чем рентгеновская плотность. Данный результат можно объяснить увеличением количества вакансий в кристаллах ЧСЦ с ростом стабилизирующей примеси.

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

$$V = \dot{V} \left(1 + \frac{\Delta V}{V_{Zr}} c \right),$$

где V — объем элементарной ячейки твердого раствора, nm^3 ; \dot{V} — объем элементарной ячейки растворителя, nm^3 ; ΔV — разница между удельными объемами, приходящимися на одну молекулу Y_2O_3 и ZrO_2 в структуре флюорит, nm^3 ; c — концентрация иттрия.

Так как радиус катиона иттрия больше радиуса циркония, то с увеличением концентрации Y_2O_3 размер элементарной ячейки твердого раствора должен увеличиваться. На рис. 4 приведены объемы элементарных ячеек для кри-

сталлов ЧСЦ, рассчитанные по параметрам решеток и правилу Вегарда.

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

Разный объем элементарных ячеек тетрагональных фаз t и t' свидетельствует о том, что в них растворено разное количество иттрия. Концентрацию стабилизирующего оксида в t - и t' -фазах рассчитывали по формуле [7, 8]

$$C = \frac{1,0223 - \frac{c}{a}}{0,001319},$$

где C — концентрация $\text{Y}_{0,5}$, % (мол.); c, a — параметры решетки, нм.

Таблица 2

Содержание Y_2O_3 в t– и t'–фазах в кристаллах ЧСЦ

Концентрация Y_2O_3 в кристаллах ЧСЦ, % (мол.)	Содержание Y_2O_3 , % (мол.)		Объемная доля фазы, %	
	t-фаза	t'-фаза	t-фаза	t'-фаза
2,8	2,6	5,0	85	15
3,2	2,7	5,6	80	20
3,7	2,8	5,7	70	30
4,0	2,9	5,8	65	35
5,0	3,5	6,7	55	45

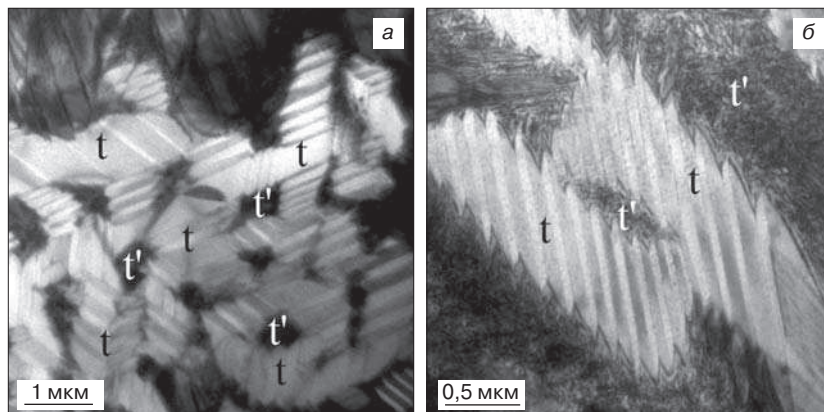


Рис. 5. Изображения t– и t'–фазы в кристаллах ЧСЦ: а — 2,8 % (мол.) Y_2O_3 ; б — 3,7 % (мол.) Y_2O_3

Количество растворенного иттрия в t - и t' -фазах отличается примерно в два раза (табл. 2), следовательно, отличается в два раза и содержание положительно заряженных вакансий. Меньшее содержание иттрия в t -фазах сказывается на возможности превращения ее, при воздействии механических напряжений, в моноклинную фазу.

Такое существенное различие в содержании Y_2O_3 в этих фазах и полученные ранее данные о морфологии и дисперсности двойниковой структуры в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси позволили разделить фазы на изображениях просвечивающей электронной микроскопии [5, 12]. На рис. 5 приведены обзорные изображения двойниковой структуры кристаллов ЧСЦ с крупными двойниками t -фазы, которые ограничены меньшими по объему областями с мелкодисперсными двойниками t' -фазы.

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

Заключение

Показано, что кристаллы ЧСЦ всех исследованных составов имеют сложную двойниковую структуру. При охлаждении кристалла превращение фаз с разными удельными объемами (кубической в тетрагональную) приводит к образованию упругих напряжений, релаксация которых происходит в основном путем двойникования, а не за счет образования дислокации. В кристаллах ЧСЦ с концентрацией Y_2O_3 от 2,8 до 3,2 % (мол.) обнаружены двойники первого, второго, третьего порядков, каждый из двойников содержит внутри двойники следующего порядка. При больших концентрациях стабилизирующей примеси (3,7—4,0 % (мол.)) двойниковая структура становится более мелкой и однородной, двойникование идет одновременно и локализуется в малых объемах.

Для образцов всех составов однозначно установлено присутствие двух слаботетрагональных фаз с разной степенью тетрагональности (t и t'). Одна из них (t -фаза) может под действием механических напря-

жений превращаться в моноклинную фазу, а вторая (t') — нет. Количество «трансформируемой» (t) фазы уменьшается с увеличением концентрации стабилизирующей примеси. Установлено, что концентрация Y_2O_3 отличается в два раза в t - и t' -фазах, что сказывается на морфологии двойниковой структуры.

Экспериментально показано, что рост концентрации стабилизирующей примеси приводит к увеличению количества кислородных, положительно заряженных вакансий (F^{++} -центров), которые увеличивают параметр решетки.

Установлено, что значение трещиностойкости уменьшается с ростом концентрации легирующей примеси, что связано с уменьшением количества трансформируемой тетрагональной фазы.

Библиографический список

1. Osiko, V. V. Synthesis of refractory materials by skull melting / V. V. Osiko, M. A. Borik, E. E. Lomonova // Technique Springer Handbook of crystal growth. — 2010. — N 353. — Chap. 14. — P. 432—477.
2. Badwal, S. P. S. Science and technology of zirconia V / S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink. — Lancaster; Basel: Technomic Publ. Co., 1993. — 858 p.
3. Hannink, R. H. J. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle // J. Amer. Cer. Soc. — 2000. — V. 83, N 3. — P. 461—487.
4. Григорович, В. К. Твердость и микротвердость металлов / В. К. Григорович. — М.: Наука, 1976. — 230 с.
5. Borik, M. A. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, N. Y. Tabachkova // J. Alloys and Comp. — 2014. — V. 586. — P. 231—235.
6. Акимов Г. Я. Эволюция фазового состава и физико-химических свойств керамики ZrO_2 — 4 (мол.) % / Г. Я. Акимов, Г. А. Маринин, В. Ю. Каменева // Физика твердого тела. — 2004. — Т. 46, № 2.
7. Yamashita, I. Phase separation and hydrothermal degradation of 3 mol. % Y_2O_3 — ZrO_2 ceramics / I. Yamashita, K. Tsukuma // J. Ceramic Soc. of Jap. — 2005. — V. 113, N 8. — P. 530—533.
8. Yamashita, I. Synchrotron X-ray study of the crystal structure and hydrothermal degradation of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal / I. Yamashita, K. Tsukuma // J. Amer. Ceram. Soc. — 2008. — V. 91, N 5. — P. 1634—1639.
9. Eichler, A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity / A. Eichler // Phys. Rev. — 2001. — V. 64, N 17.
10. Ganduglia-Pirovano, M. V. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges / M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J. Sauer // Surf. Sci. Rep. — 2007. N 63. — P. 219—270.
11. Safonov, A. A. Oxygen vacancies in tetragonal ZrO_2 : ab initio embedded cluster calculations / A. A. Safonov, A. A. Bagatur'yants, A. A. Korkin // Microelectronic Engineering. — 2003. — N 69. — P. 629—632.
12. Borik, M. A. Structure and mechanical properties of crystals of partially stabilized zirconia after thermal treatment / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, S. V. Seryakov, N. Y. Tabachkova // Phys. of the Solid State. — 2013. — V. 55, N 8. — P. 1690—1696.

Работа выполнена в рамках проекта №16.1733.2014/К конкурсной части государственного задания вузам, подведомственным Минобрнауки России, в сфере научной деятельности на 2014—2016 годы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-12051 офи_м) и компании «ОПТЭК».

Статья поступила в редакцию 09 декабря 2013 г.

ISSN 1609–3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2014, vol. 17, no. 1, pp. 58–64.

Structure, Phase Composition and Mechanical Properties of ZrO_2 Partially Stabilized with Y_2O_3

Borik Mikhail Aleksandrovich¹ — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, e-mail: borik@lst.gpi.ru; **Bublik Vladimir Timofeevich**² — Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor; **Vilkova Maria Yuryevna**³ — Graduate Student; **Kulebyakin Alexey Vladimirovich**¹ — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher; **Lomonova Elena Evgenyevna**¹ — Doctor of Technical Sciences; **Milovich Philippe Olegovich**² — Engineer; **Myzina Valentina Alekseevna**¹ — Researcher; **Ryabochkina Paulina Anatolyevna**³ — Associate Professor; **Tabachkova Natalia Yuryevna**² — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, e-mail: ntabachkova@gmail.com; **Ushakov Sergey Nikolayevich**¹ — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher.

¹A. M. Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 119991, Russia, Moscow, Vavilov Str., 38; ²National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Russia, Moscow, Leninskiy prospekt 4; ³Ogarev Mordovia State University, 430005, Russia, Republic of Mordovia, Saransk, Bolshevistskaya Str., 68.

Abstracts. The structure of PSZ crystals has been studied as a function of the content of the stabilizing impurity (Y_2O_3) by X-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and atomic-force microscope (AFM). The hardness and fracture toughness have been measured by microindentation. The study has shown that PSZ crystals obtained by directional solidification of the melt consist of two tetragonal phases (t and t') with varying degrees of tetragonality. Increasing the stabilizing impurity concentration leads to an increase in the volume fraction of the “untransformable” t' phase. Experiments have shown that an increase in the concentration of the stabilizing impurity leads to a growth in the amount of positively charged oxygen vacancies (the F^{++} -centers) which increase the lattice parameter and stabilize the structure. The character of the twinned structure changes depending on the concentration of the stabilizing impurity. In PSZ crystals with Y_2O_3 concentration from 2.8 to 3.2 mol. % twins first, second and third orders as well as large twins consist of smaller twin domains are observed. At high concentrations of stabilizing impurities (3.7–4.0 mol. %) the twin structure becomes smaller and more uniform. This suggests that twinning occurs simultaneously and is localized within small volumes. The character of the twinned structure changes depending on the concentration of the stabilizing impurity. This work shows that the quantity of hardening (fracture toughness) is proportional to the content of the transformable t phase.

Keywords: partially stabilized zirconia, high strength materials, biologically inert material, twin domains structure, transmission electron microscopy, X-ray diffraction.

References

1. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting. *Technique Springer Handbook of crystal growth*. 2010, no. 353, chap. 14, pp. 432–477.
2. Badwal S. P. S., Bannister M. J., Hannink R. H. J. Science and technology of zirconia V. Lancaster; Basel: Technomic Publ. Co., 1993. 858 p.
3. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Amer. Cer. Soc.* 2000, vol. 83, no. 3, pp. 461–487.
4. Grigorovich V. K. Hardness and microhardness of metals. Moscow: Nauka, 1976. 230 p. (In Russ.).
5. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Tabachkova N. Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. *J. Alloys and Comp.* 2014, vol. 586, pp. 231–235.
6. Akimov G. Ja., Marinin G. A., Kamenova V. Ju. Volution of phase structure and physical and chemical properties of ceramics of ZrO_2 — 4 mol. %. *Fizika tverdogo tela*. 2004, vol. 46, no. 2, pp. 250–252. (In Russ.).
7. Yamashita I., Tsukuma K. Phase separation and hydrothermal degradation of 3 mol. % Y_2O_3 – ZrO_2 ceramics. *J. Ceramic Soc. of Jap.* 2005, vol. 113, no. 8, pp. 530–533.
8. Yamashita I., Tsukuma K. Synchrotron X-ray study of the crystal structure and hydrothermal degradation of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2008, vol. 91, no. 5, pp. 1634–1639.
9. Eichler A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity. *Phys. Rev.* 2001, vol. 64, no. 17.
10. Ganduglia-Pirovano M. V., Hofmann A., Sauer J. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges. *Surf. Sci. Rep.* 2007, no. 63, pp. 219–270.
11. Safonov A. A., Bagatur'yants A. A., Korkin A. A. Oxygen vacancies in tetragonal ZrO_2 : ab initio embedded cluster calculations. *Microelectronic Engineering*. 2003, no. 69, pp. 629–632.
12. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Seryakov S. V., Tabachkova N. Y. Structure and mechanical properties of crystals of partially stabilized zirconia after thermal treatment. *Phys. of the Solid State*. 2013, vol. 55, no. 8, pp. 1690–1696.

Acknowledgements: This work has been performed within project No. 16.1733.2014/K of the competitive part of the State task for universities subordinated to the Ministry of Education of Russia in the field of scientific activities for 2014–2016..

This work is performed with the financial support of the Russian Federal Property Fund (Project No. 13–02–12051 ofi_m) and the OPTEK Company.

Received Dec. 09, 2013

РЕШЕНИЕ

МЕЖДУНАРОДНОГО СИМПОЗИУМА «ФИЗИКА КРИСТАЛЛОВ 2013», ПОСВЯЩЕННОГО 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПРОФЕССОРА М. П. ШАСКОЛЬСКОЙ

С 28 октября по 2 ноября 2013 г. в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» прошел Международный Симпозиум «Физика кристаллов 2013», объединивший Пятую Международную конференцию по физике кристаллов «Кристаллофизика 21-го века» и Третьи Московские чтения по проблемам прочности материалов.

Организаторы Симпозиума: Научный совет РАН по физике конденсированных сред, РФФИ, Межгосударственный координационный совет по физике прочности

и пластичности материалов, НИТУ «МИСиС», ФГБУН Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, ОАО «Гиредмет» ГНЦ РФ, Институт металловедения и физики металлов ГНЦ РФ «ЦНИИЧермет им. И. П. Бардина», Представительства в России и СНГ Zwick GmbH & Co. KG и ООО «Ниеншанц Сайнтифик».

Целью Симпозиума является:

– повышение уровня подготовки научных и научно-педагогических кадров и эффективное освоение молодыми исследователями и преподавателями лучших научных