

УДК 537.9:537.636:666.762

А.П. КЛИШИН¹, Ю.А. АБЗАЕВ², С.В. РУДНЕВ¹, В.И. ВЕРЕЩАГИН¹, Б.С. СЕМУХИН³**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ $ZrO_2(CaO)$ ПРИ ОБЖИГЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ
ПОСТОЯННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ**

Обжиг нанокристаллической системы ZrO_2-CaO с наложением постоянного магнитного поля в интервале температур 1200–1400 °С приводит к направленным изменениям микроструктуры и морфологии частиц. Предложен механизм упрочнения керамики $ZrO_2(CaO)$ и дана количественная оценка его вклада в изменение механических свойств и параметров тонкой кристаллической структуры. Показана возможность использования постоянного магнитного поля для направленного изменения микроструктурных и механических характеристик пористой керамики.

Ключевые слова: магнитное поле, микроструктура, пористая керамика.

Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к исследованиям и получению конструкционной и функциональной керамики на основе диоксида циркония в нанокристаллическом состоянии, поскольку остаются недостаточно изученными процессы структурообразования ZrO_2 на различных масштабных уровнях (микро, мезо и макро) [1–3]. В этом отношении интересна система на основе диоксида циркония, стабилизированная различными оксидами (Y_2O_3 , CaO , MgO и др.), позволяющая осуществлять термическую обработку в постоянном магнитном поле, принципиально меняя при этом механические свойства. Слабое магнитное поле с индукцией $B \sim 1$ Тл способствует необратимому изменению метастабильных состояний точечных дефектов, инициируя многостадийный релаксационный процесс, сопровождающийся изменениями прочности и плотности кристаллической фазы керамики [4, 5]. В работе представлены экспериментальные данные об эволюции фазовых и структурных состояний нанокристаллических систем $ZrO_2(CaO)$ после обжига при температуре 1200–1400 °С с наложением постоянного магнитного поля $B = 0.02-1$ Тл и, кроме того, оценивалось влияние магнитного поля на физико-механические свойства $ZrO_2(CaO)$, а также предложен механизм, объясняющий частичное упорядочивание микроструктур под действием магнитного поля.

1. Материалы и методика эксперимента

В качестве материалов для исследований использовались пористые керамики, полученные из порошков ZrO_2 со стабилизированными добавками CaO (8 мол. %), синтезированные в ОАО «Сибирский химический комбинат» (г. Северск) разложением жидкофазных прекурсоров в плазме высокочастотного разряда (методом плазмохимии).

Фазовый состав и анализ параметров тонкой структуры исходных порошков и обработанных образцов проводился методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре «Shimadzu XRD 6000» в CuK_α -излучении ($\lambda = 1.54178$ Å). Дифрактограммы снимались в интервале углов $2\theta = 20-65^\circ$ с шагом сканирования 0.03° и экспозицией 1 с в каждой точке. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проводился с использованием баз данных PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Морфология поверхности и элементный состав порошка $ZrO_2(CaO)$ исследовались на растровом электронном микроскопе ESEM Quanta 200 3D со встроенным EDX-анализатором. Испытание образцов на одноосное продольное сжатие проводили на установке Instron-3382 при комнатной температуре и скорости деформирования $0.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

В работе дополнительно уточнялась структура аморфных состояний $ZrO_2(CaO)$ на основе метода Ритвельда. Производилось уточнение фоновых, профильных и структурных параметров интенсивности эталонных фаз нелинейным методом наименьших квадратов. Степень близости расчетной интенсивности к экспериментальной оценивалась критерием R_{wp} . Из экспериментальной дифрактограммы (рис. 1) видно, что системе присущи размытые и слабые дифракционные пики,

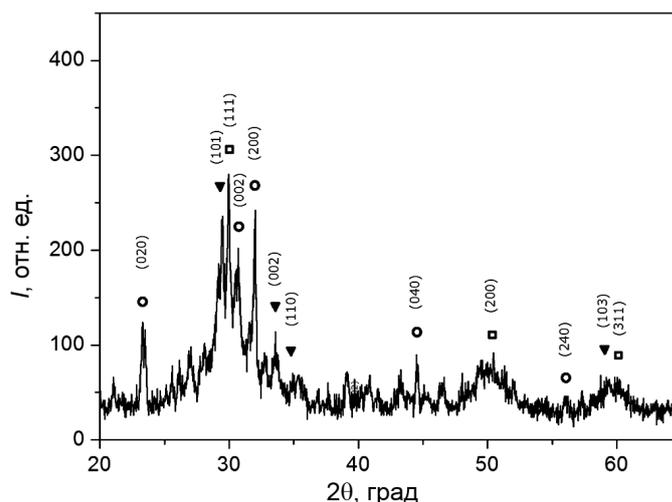


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма исходного порошка $ZrO_2(CaO)$, полученного плазмохимическим методом

что свидетельствует о высоком содержании рентгеноаморфной фазы (табл. 1). Детальный качественный фазовый анализ образцов $ZrO_2(CaO)$ на основе имеющихся эталонных структур ZrO_2 [6] показал, что исследуемые образцы представляют собой сложную смесь различных кристаллических модификаций ZrO_2 , вклады которых в интегральную интенсивность оказываются невысокими (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав и характеристики структуры исходного порошка $ZrO_2(CaO)$ по данным рентгеновского анализа

| Фазовый состав материала | Содержание фаз, мас. % | Параметр a , нм | Параметр b , нм | Параметр c , нм | Кристаллографическая группа | Объем ячейки V , Å^3 | Плотность ρ , г/см^3 |
|---------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------------|
| Кристаллическое состояние | | | | | | | |
| c - ZrO_2 | 23 | 0.503 | – | – | $Fm\bar{3}m$ | 127.94 | 6.40 |
| t - ZrO_2 | 5 | 0.349 | – | 0.506 | $P4_2/nmc$ | 69.89 | 5.85 |
| o - ZrO_2 | 12 | 0.509 | 0.532 | 0.514 | $Pcmm$ | 257.45 | 4.63 |
| Аморфное состояние | | | | | | | |
| t_1 - ZrO_2 | 27 | 0.886 | 0.799 | 0.980 | $P1$ | 663.46 | 5.82 |
| t_2 - ZrO_2 | 33 | 0.789 | 1.072 | 1.063 | $P1$ | 888.32 | 4.60 |

Примечание. c – кубическая, t – тетрагональная, o – орторомбическая фазы диоксида циркония.

В работе проводилось моделирование аморфной фазы ZrO_2 в программном коде amorphous [6]. Имитационное моделирование осуществлялось в универсальном силовом поле [7, 8], где учитывались только парные невалентные вклады, представляющие суперпозицию кулоновского (электростатического) взаимодействия и вкладов сил Ван-дер-Ваальса. В последнем случае применялся потенциал Леннарда-Джонса. Молекулярное моделирование траекторий атомов производилось при комнатной температуре с временным шагом 1 фс, начальные скорости атомов выбирались из распределения Больцмана, использовались периодические граничные условия для элементарных ячеек. Траектории атомов рассчитывались в условиях микроканонического ансамбля, в котором сохраняется число атомов, объем (атомная плотность ячеек фиксирована) и температура (температурное окно – 10 К). Для модельных аморфных состояний плотность энергии элементарной ячейки рассчитывалась в зависимости от весовой атомной плотности. Атомная плотность варьировалась в интервале 4.5–6.0 г/см^3 , которая определяла размеры исходного орторомбического «ящика», где сосредоточены атомы исследуемых фаз ZrO_2 . Результаты моделирования аморфной фазы представлены в табл. 1, где указаны модельные фазы t_1 - ZrO_2 и t_2 - ZrO_2 , которые наиболее полно объясняют дифрактограмму (98.5 %), согласно выбранному критерию R_{wp} . Микроструктура исходного порошка $ZrO_2(CaO)$, согласно данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии, характеризуется как неравномерно-зернистая и представлена кристаллографически неоформленными частицами и агломератами. Частицы состояли из удлиненно-призматических и

короткопризматических (чешуйки) кристаллитов, неравномерно распределенных среди изометричных микроскопических агломератов. Средний размер частиц составил 156 нм, однако имелись агломераты до 3.5 мкм. Кроме этого, выделяется группа частиц, имеющих спутанно-волоконистую структуру, состоящую из нитевидных и игольчатых кристаллитов $l = (4.68 \pm 0.67)$ мкм, цементирующих зернистый материал.

Средний размер кристаллитов в исследуемом порошке составил по данным рентгеноструктурного анализа 10 нм, а размер наиболее крупных кристаллитов 75 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии большинство кристаллитов являются однодоменными монокристаллами высокотемпературных модификаций ZrO_2 .

2. Обжиг образцов в постоянном магнитном поле с заданной симметрией C_3

Образцы в форме цилиндров диаметром 10 мм и высотой 10 мм ($m = (2.15 \pm 0.14)$ г) были получены методом осевого холодного прессования на гидравлическом прессе (давление 20 МПа). Обжиг всех образцов проводился на воздухе в течение 12 ч до температуры 1400 °С с наложением и без наложения постоянного магнитного поля $B = 0.02-1$ Тл с заданной осью симметрии C_3 . Выбор типа симметрии поля и уровня воздействия на материал продиктованы кристаллографической симметрией c - и o -фазы диоксида циркония, на которые и оказывалось преимущественное воздействие. Магнитное поле способствует формированию дополнительных каналов влияния на состояния структурных дефектов, их электронных подсистем и, как следствие, на пластические свойства материалов, способствуя их упорядочению [9].

Экспериментальные исследования по термомагнитной обработке керамики проводились на опытной установке с использованием постоянного магнитного поля с заданной симметрией [10, 11]. Магнитная система включалась одновременно с печью и выключалась после окончания обжига или заданного временного интервала. Поле прикладывалось в базисной плоскости установки, варьировалось по величине и направлению и имело заданную группу симметрии, соответствующую обрабатываемым материалам. Величина магнитной индукции задавалась силой постоянного тока (70–100 А), подаваемого на катушку (магнитной системы) и контролировалась магнитометром с датчиком Холла. Экспериментальные данные получены при воздействии магнитного поля с напряженностью внутри рабочей области $H = 7.87 \cdot 10^{10}$ А/м, с симметрией $F_p = C_3$. Образцы нагревались в печи со скоростью 1.5–5 °С/мин до температуры 1400 °С, выдерживались при этой температуре 1.5 ч и затем охлаждались (печь отключали). Скорость нагрева составляла 5 °С/мин на начальном участке и 1.5 °С/мин на завершающем.

3. Результаты и их обсуждение

В образцах $ZrO_2(CaO)$ при обжиге 1400 °С в течение 12 ч наблюдаются структурно-фазовые изменения, которые наиболее четко прослеживаются при изменениях кристаллического состояния нанокристаллической системы. Степень кристалличности увеличилась на 58 % в сравнении с исходным состоянием – 40 мас. %, тонкая кристаллическая структура также претерпела существенные изменения (табл. 2).

Таблица 2

Фазовый состав и характеристики структуры образцов $ZrO_2(CaO)$ после обжига $T = 1400$ °С с наложением постоянного магнитного поля/без поля

| Фазовый состав | Содержание фаз, мас. % | Параметр a , нм | Параметр b , нм | Параметр c , нм | Кристаллографическая группа | Объем ячейки V , Å ³ | Плотность ρ , г/см ³ |
|---------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Кристаллическое состояние | | | | | | | |
| o^*-ZrO_2 | 49/35 | 0.558 | 0.799 | 0.574 | $Pcmm$ | 256.81 | 4.64 |
| $t-ZrO_2$ | 8/4 | 0.365 | – | 0.515 | $P4_2/nmc$ | 68.70 | 5.95 |
| $c-ZrO_2$ | 24/29 | 0.512 | – | – | $Fm3m$ | 134.68 | 6.07 |
| $o-ZrO_2$ | 12/7 | 0.549 | 0.640 | 0.329 | $Pnam$ | 116.04 | 7.05 |
| $m-ZrO_2$ | 5/– | 0.515 | 0.526 | 0.534 | $P2_1/a$ | 143.49 | 5.70 |
| Аморфное состояние | | | | | | | |
| Менее 3 % | | | | | | | |

Примечание. o^* – частично стабилизированная, орторомбическая, o – орторомбическая, c – кубическая, t – тетрагональная, m – моноклинная фазы диоксида циркония.

На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм образцов $ZrO_2(CaO)$ в исходном состоянии и после обжига в постоянном магнитном поле. С увеличением температуры обработки и времени экспозиции в магнитном поле происходит увеличение содержания o^* -фазы (частично стабилизированная фаза), а также уменьшение интенсивности фона на малоугловых линиях рентгеновских дифрактограмм. Обжиг с наложением магнитного поля уменьшил ширину и существенно увеличил высоту пиков c -фазы $d_{(111)}$ и o^* -фазы $d_{(121)}$ (рис. 2). Из сравнения дифрактограмм можно сделать вывод, что обработанным образцам присущи относительно сильные линии высокотемпературных модификаций o^* -фазы, c -фазы и слабые линии m -, t -модификаций. Видно, что после обжига значительно увеличилось содержание o^* -фазы, на 49 %, растет также содержание c -фазы, появились дополнительные пики, которые показывают повышение степени кристалличности микроструктур (рис. 2). Количество моноклинной фазы после обжига в магнитном поле составляет 5 вес. %.

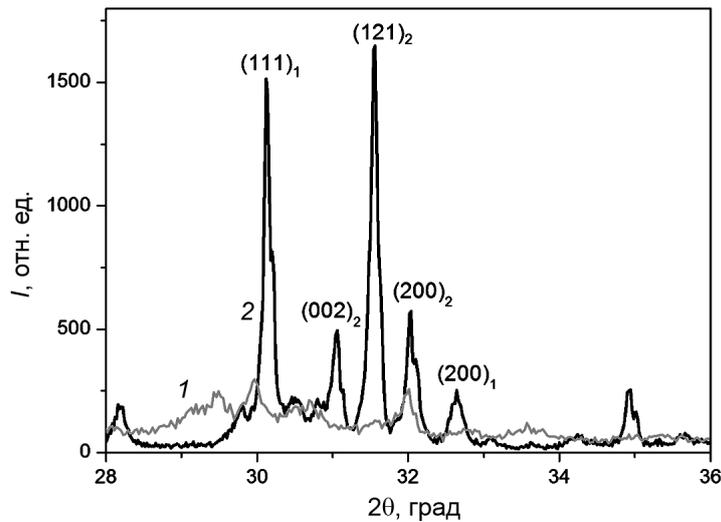


Рис. 2. Сравнение рентгеновских дифрактограмм исходного порошка $ZrO_2(CaO)$, полученного по плазмохимической технологии (кр. 1), и образца после обжига $T = 1400$ °С (кр. 2) в постоянном магнитном поле $B = 1$ Тл, c -фаза $(111)_1$, $(200)_1$, o^* -фаза $((002)_2$, $(121)_2$ и $(200)_2$)

На рис. 3 представлены зависимости среднего размера кристаллитов и величины микроискажений решетки o^* -фазы от времени обработки в магнитном поле. Выполненный расчет размеров кристаллитов o^* -фазы образцов, подвергнутых магнитной обработке, показал, что средний размер кристаллитов увеличивается от (77 ± 3) до (99 ± 3) нм, при этом микроискажения решетки уменьшаются пропорционально продолжительности времени экспозиции в магнитном поле (рис. 3).

По-видимому, такое поведение материала является свидетельством того, что при данном режиме магнитной обработки уменьшение уровня напряжений обеспечивается не только за счет приповерхностного слоя кристаллов, но также и за счет уменьшения дефектов решетки внутри кристаллитов, а именно уменьшения катионных вакансий и межузельных ионов. Исследование физико-механических свойств показывает, что наибольшее значение предела прочности σ демонстрирует керамика, прошедшая обжиг в постоянном магнитном поле, где после обжига механические свойства резко улучшаются (рис. 4). Из рис. 5 видно, что изменение прочности линейно зависит от изменения относительной плотности и времени экспозиции в магнитном поле. Происходит увеличение размера зерна в среднем на 30 % и повышение степени его кристалличности и совершенства структуры, что приводит к увеличению относительной плотности материала $\rho_{отн}$ в среднем на 15 % (рис. 5). На графике b (рис. 5) выделяются два линейных участка $\rho_{отн}$: 0.397–0.426 и 0.432–0.455, на которых отмечается умеренный рост прочности, и участок 0.426–0.432, где происходит быстрый рост прочности, который связан, по-видимому, со стабилизацией o^* -фазы, а также преобразованиями, вызванными в примесной подсистеме. Уплотнение керамики идет также за счет изменений материала в пространстве областей между кристаллическими зернами, представляющими собой обломки зерен и частиц с повышенной дефектной структурой, и совершенствова-

ния кристаллических структур зерен, что отражается в изменении расчетного отношения $\sigma/\rho_{\text{отн}}$ для образцов, обработанных без наложения – 63 и с наложением поля – 76.

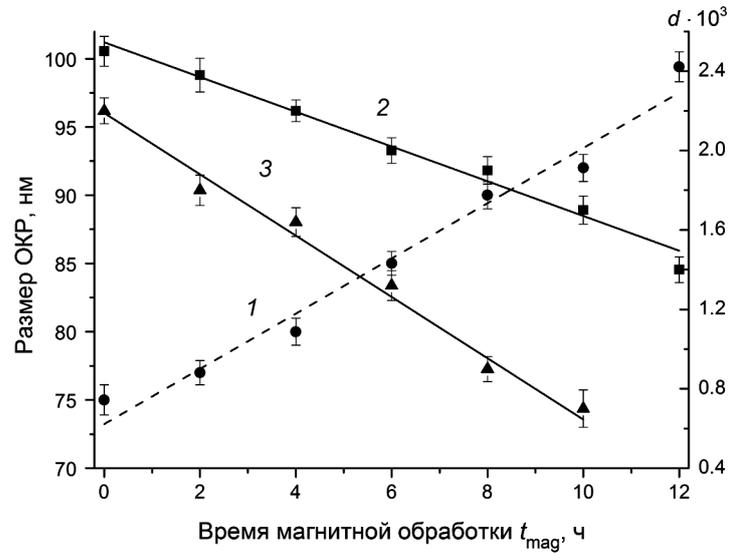


Рис. 3. Размер ОКР (кр. 1) и микроискажения решетки орторомбической фазы δ^* - ZrO_2 (кр. 2) после обжига при $T = 1400^\circ\text{C}$ с наложением постоянного магнитного поля $B = 1$ Тл различной продолжительности. Микроискажения решетки фазы c - ZrO_2 (кр. 3)

В процессе обжига частично восстанавливается диоксид циркония и образуется большое количество кислородных вакансий, которые проявляются в том, что керамика становится темной. Кислородные вакансии могут участвовать в стабилизации c -, t -фаз и снижать стабилизирующее действие ионов Ca^{2+} . Влияние слабого магнитного поля на ZrO_2 обуславливается снятием запретов на электронные переходы с изменением спина в парамагнитных примесях [5, 9], включая

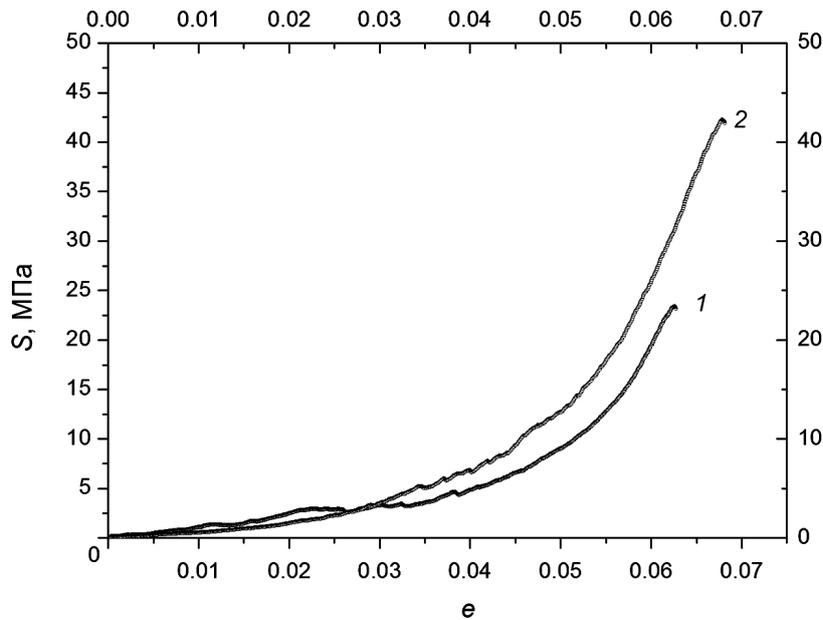


Рис. 4. Сравнение экспериментальных деформационных зависимостей (истинное напряжение – абсолютная деформация), полученных при испытании на сжатие, для образцов ZrO_2 после обжига при $T = 1400^\circ\text{C}$ с наложением $t_{\text{mag}} = 12$ ч (кр. 2) и без наложения постоянного магнитного поля (кр. 1)

центры Ca^{2+} , что приводит к изменениям прочности химических связей в метастабильных комплексах в процессе обжига.

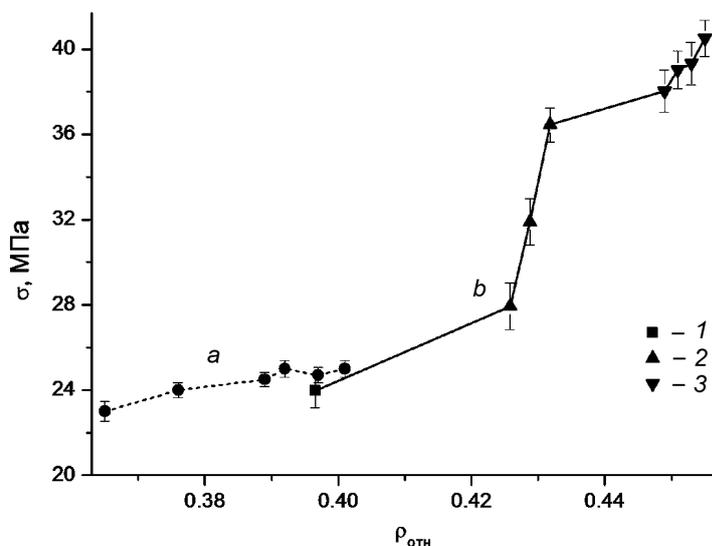


Рис. 5. Сравнение зависимостей прочности σ образцов ZrO_2 , обожжённых при $1400\text{ }^\circ\text{C}$, от относительной плотности $\rho_{отн}$: с наложением постоянного магнитного поля $B = 1\text{ Тл}$ продолжительностью t_{mag} : 8 (кр. 1), 10 (кр. 2) и 12 ч (кр. 3) (b) и без наложения поля (a)

На рис. 6 приведена зависимость, отражающая влияние продолжительности магнитной обработки на прочность образцов. Видно, что значения показателя прочности имеют логарифмическую зависимость от времени обработки, а после 12 ч рассматриваемый показатель в дальнейшем уже не изменяется. Обжиг при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$, проводимый с наложением постоянного магнитного поля $B = 1\text{ Тл}$ приводит к уменьшению микроискажений кристаллитов, способствует формированию высокотемпературных фаз (табл. 2), имеющих более высокую степень совершенства микроструктур, понижению плотности микродефектов и способствует перестройке примесной

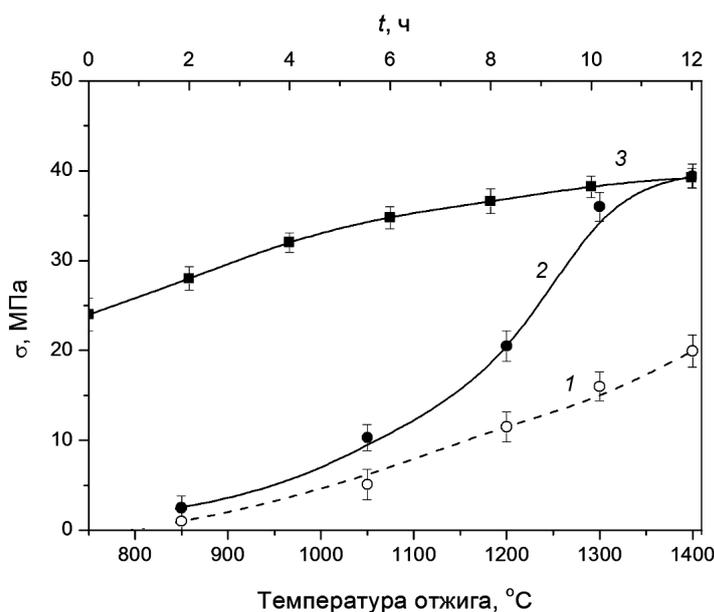


Рис. 6. Зависимость прочности σ образцов ZrO_2 от температуры обжига: кр. 1 – без наложения; кр. 2 – с наложением постоянного магнитного поля $B = 1\text{ Тл}$ ($t_{mag} = 12\text{ ч}$); кр. 3 – от времени магнитной обработки

подсистемы вдоль направлений осей C_3 , что позволяет говорить о повышении степени кристаллографического упорядочивания анионных и катионных подрешёток, что отражается в конечном счете как на внутренней структуре кристаллитов, так и на мезоструктурном уровне обрабатываемого материала.

Величина микроискажений решетки фазы $c\text{-ZrO}_2$ уменьшается в 3 раза после обжига при вышеуказанной температуре после 10 ч в постоянном магнитном поле, по сравнению с образцами, полученными без наложения поля, а после 12 ч – значения микроискажений решетки уже не фиксировались (рис. 3). Эти структурные улучшения четко прослеживаются в изменениях физико-механических свойств полученной керамики: плотности (рис. 5) и прочности (рис. 4 и 6).

Таким образом, структурную перестройку $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$ при обжиге с наложением постоянного магнитного поля можно представить как последовательность следующих структурных превращений: $t_{1,2} \rightarrow o^* \rightarrow o$. Поскольку o^* -фаза, среди всех перечисленных выше фаз, характеризуется наибольшим объемом элементарной ячейки, можно предполагать, что при дальнейшей обработке происходит превращение $o^* \rightarrow o$. Обжиг под действием внутренних напряжений и управляемой пластической деформации зерен керамики (перемещение дислокаций под влиянием внешнего постоянного магнитного поля) приводит к более равномерному распределению ионов Ca^{2+} по объему зерен, что, в свою очередь, способствует более равномерному распределению материала матрицы и ведет к более однородной и совершенной их структуре. Высокая проводимость частично стабилизированной фазы (o^* -фаза) обусловлена большой концентрацией анионных вакансий, компенсирующих недостаток заряда и возникающих при легировании гетеровалентных примесей. Ширина запрещенной зоны для стабилизированной фазы – 1.36 эВ. Валентная зона образована $2p$ -состояниями кислорода с примесями $4d$ -состояний Zr, а зона проводимости – в основном $4d$ -состоянием Zr [12].

Заключение

Исследовано спекание наноразмерного ZrO_2 , стабилизированного CaO (8 мол. %), в интервале температур 1200–1400 °С. Обжиг с наложением постоянного магнитного поля позволяет получать керамический материал с $\rho_{\text{отн}} = 0.455$ и $\sigma = 41$ МПа для высокопористых материалов. Зависимость среднего размера зерен стабилизированной фазы от времени наложения постоянного магнитного поля имеет линейный характер. Формирование и стабилизация высокотемпературных фаз (высокотемпературных модификаций o^* -, c -фазы) диоксида циркония в процессе спекания под действием магнитного поля связаны с направленными изменениями структурных характеристик (уменьшение микроискажений кристаллитов, степени однородности). Под действием магнитного поля $B = 1$ Тл в процессе обжига при 1400 °С форма зерен и их агломератов становится более изометричной, кроме того, в среднем степень кристалличности повышается в 2.4 раза, а структура становится более изотропной.

Анализ изменений структуры наночастиц и их агломератов под действием постоянного магнитного поля важен для понимания процессов кристаллизации, фазовых превращений, а также определения возможностей более эффективного целенаправленного управления их кристаллографическими параметрами при получении оксидных материалов с требуемыми свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suo Z., Zhao X., and Greene W. H. // *J. Mech. Phys. Solids*. – 2008. – V. 56. – No. 12. – P. 467–486.
2. Канаки А.В., Буякова С.П., Волков С.А., Кульков С.Н. // *Изв. вузов. Физика*. – 2010. – Т. 53. – № 12. – С. 45–48.
3. Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Каменева В.Ю. // *ФТТ*. – 2004. – Т. 46. – Вып. 2. – С. 250–252.
4. Solier J.P., Cachadina I., and Dominques-Rodrigues A. // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 48. – No. 6. – P. 3704–3712.
5. Петржик Е.А., Степанюк М.О., Портнов О.Г., Антипов В.В. // *ФТТ*. – 2013. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 1343–1346.
6. Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Клопотов А.А. и др. // *Вестник ТГАСУ*. – 2012. – Т. 4. – № 37. – С. 200–210.
7. Dai W. and Hu P. // *J. Software*. – 2011. – V. 6. – No. 11. – P. 2184–2188.
8. Whitfield P.S. and Mitchell L.D. // *J. Mater. Sci*. – 2003. – V. 38. – No. 21. – P. 4415–4421.
9. Коплак О.В., Бовсуновская П.В., Моргунов Р.Б. // *ФТТ*. – 2013. – Т. 55. – Вып. 7. – С. 1347–1350.
10. Klishin A., Kovancev A., Rudnev S., et al. // *Adv. Mater. Res*. – 2014. – V. 1040. – P. 303–308.

11. Руднев С.В., Семухин Б.С., Верещагин В.И., Клишин А.П. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 11/3. – С. 362–367.
12. Stefanovich E.V., Shluger A.L., and Catlow C.R.A. // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P. 11560–11571.

¹ Институт физики высоких технологий Национального исследовательского
Томского политехнического университета, г. Томск, Россия

² Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск, Россия

³ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

Поступила с редакцию 10.10.16,
после доработки – 27.01.17.

Клишин Андрей Петрович, аспирант, e-mail: aklshin@yandex.ru;

Абзаев Юрий Афанасьевич, д.ф.-м.н., профессор, e-mail: abzaev2010@yandex.ru;

Руднев Станислав Васильевич, к.г.-м.н., ст. науч. сотр, e-mail: rudnew.stanis@yandex.ru;

Верещагин Владимир Иванович, д.т.н., профессор, e-mail: vver@tpu.ru;

Семухин Борис Семенович, д.т.н., профессор, e-mail: bss@ispms.tsc.ru.