

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O
СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ**

А.Е. Бардова, М.П. Калашников, В.В. Нейфельд

Научный руководитель: к.ф.-м.н, доцент М.В. Федорищева

Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г. Томск, Академический 2/4, 634055

Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: fed_mv@mail.ru

**STRUCTURAL PHASE STATE NANOSTRUCTURED MULTILAYER COATINGS FORMED BY
MAGNETRON SPUTTERING**

A.E. Bardova, M.P. Kalashnikov, V.V. Neyfeld

Scientific Supervisor: Ph.D, associate professor M.V. Fedorisheva

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave. 36, 634050

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 30, 634050

Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, av. Academicheskii, 2/4, 634055

E-mail: fed_mv@mail.ru

The deposition of the multilayer nanostructuring coatings on the basis of Zr-Y-O are formed by pulse magnetron method. Structure-phase state of nanostructuring coatings was investigated by X-ray. It was established, that there are the ZrO₂ phases in tetragonal and monoclinic modifications in layers on the basis of Zr-Y-O system.

Циркониевая керамика занимает ведущее место среди огнеупорных конструкционных материалов, поскольку сохраняет высокие механические свойства до температур, составляющих 0,8-0,9T_{пл}, равной 3173 К. Именно поэтому покрытия на основе диоксида циркония ZrO₂ используются главным образом, как теплозащитные покрытия в горячих секциях турбин и в других машинных узлах.

Известно, что диоксид циркония ZrO₂ имеет три устойчивые кристаллические структуры, зависящие от температуры: моноклинная от температуры 1170°C, тетрагональная от температуры 1170°C-2370°C и кубическая от температуры 2370°C. Механические свойства керамики на основе диоксида циркония, как известно, это функция фазового состава и структуры. Тетрагональный диоксид циркония обладает высокой прочностью и ударной вязкостью. Различные методы и технологии были усовершенствованы для производства и стабилизации тетрагональной фазы в материалах диоксида циркония. Наиболее распространенным стал метод формирования тетрагонального диоксида циркония за счет добавления к нему стабилизирующих примесей. Анализ литературных данных показал, что чаще всего в качестве стабилизирующей примеси используется оксид иттрия Y₂O₃, который тормозит превращение тетрагональной фазы в моноклинную при охлаждении.

Особое внимание исследователей обращено на обратимые мартенситные превращения в металлических сплавах (так называемые трансформационные превращения) в связи с открывшейся

«ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК»

перспективой их практического использования во многих областях науки, техники, медицины и промышленности. Такие сплавы относятся к группе так называемых "умных" (smart) функциональных материалов, так как позволяют управлять своим поведением [1]. Это материалы с трансформационным упрочнением, которые широко применяются в инженерной практике как конструкционные материалы. Подавляющее количество таких керамических материалов разработано на основе диоксида циркония, частично стабилизированного в тетрагональной фазе [2-5]. Тетрагональная фаза способна испытывать мартенситный фазовый переход в моноклинную фазу. Фазовый переход сопровождается развитием сдвиговых и объемных деформаций, обеспечивающих релаксацию напряжений и смыкание поверхностей трещин. Реализующийся эффект упрочнения позволяет достигать в керамических материалах прочностных характеристик (трещиностойкости, прочности), сопоставимых с конструкционными материалами.

Целью работы было проследить фазовые превращения, происходящие в покрытии, нанесенном на титановую подложку в системе Zr-Y-O «in-situ» при разных температурах.

Покрытие на основе Zr-Y-O осаждали методом импульсного магнетронного распыления циркониево-иттриевой мозаичной мишени на вакуумной установке УВН-05МД «КВАНТ».

Структурно-фазовое состояние исследовали методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия, ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН) в Co-K α излучении (для отсекающего β -излучения использовали Fe-фильтр) методами высокотемпературного рентгеновского анализа на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) с высокотемпературной приставкой для исследований РФА. Нагрев образца в высокотемпературной камере проводили до нужной температуры в течение 25 минут. До комнатной температуры образец охлаждался вместе с камерой самопроизвольно. Для контроля температуры использовали вольфрам-рениевую термопару. Исследования проводили по схеме, представленной в таблице 1.

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено в наших предыдущих работах [3,4,6], что в однослойных покрытиях на основе Zr-Y-O присутствуют фазы ZrO₂ в различных структурных модификациях. Фаза ZrO₂ представлена двумя модификациями: тетрагональной (t) и моноклинной (m).

Таблица 1

Схема высокотемпературной съемки, качественный и количественный фазовый состав.

Состояние	Качественный фазовый состав	Количественный фазовый состав	
		ZrO ₂ -t, %	ZrO ₂ -m, %
Исходное состояние	ZrO ₂ -t	100±1	-
Нагрев до T=750С, 25мин	ZrO ₂ -t, ZrO ₂ -m	97±2	3±1
Остывание до T = 25С	ZrO ₂ -t, ZrO ₂ -m	98±2	2±1
Нагрев до T=1000С, 25мин	ZrO ₂ -t, ZrO ₂ -m	90±2	10±1
Остывание до T = 25С	ZrO ₂ -t, ZrO ₂ -m	98±2	2±1
Нагрев до T=1100С, 25мин	ZrO ₂ -t, ZrO ₂ -m	86±2	14±2
Остывание до T = 25С	ZrO ₂ -t, ZrO ₂ -m	92±2	8±2

Количественный фазовый анализ покрытия на основе Zr-Y-O проводили по рефлексам тетрагональной фазы ZrO₂ (101) и моноклинной фазы ($\bar{1}11$).

Из таблицы 2 видно, что на рентгенограмме покрытия на основе Zr-Y-O в исходном состоянии присутствует только фаза ZrO₂ в тетрагональной модификации (рис. 1,а). При рентгеновской съемке «in-

situ» в высокотемпературной камере дифрактометра при температуре 1000°C было установлено, что появляется фаза ZrO_2 в моноклинной модификации в количестве до 10%. Количество моноклинной фазы в составе покрытия после остывания образца с камерой уменьшается до 2 процентов при нагреве образца до 1000°C. Эта тенденция сохраняется для всех температур исследования, проведенных методом рентгеновской высокотемпературной рентгенографии. Отличие заключается в том, что при нагреве 750°C различие в количестве моноклинной фазы в покрытии на основе Zr-Y-O незначительно и находится в пределах ошибки эксперимента.

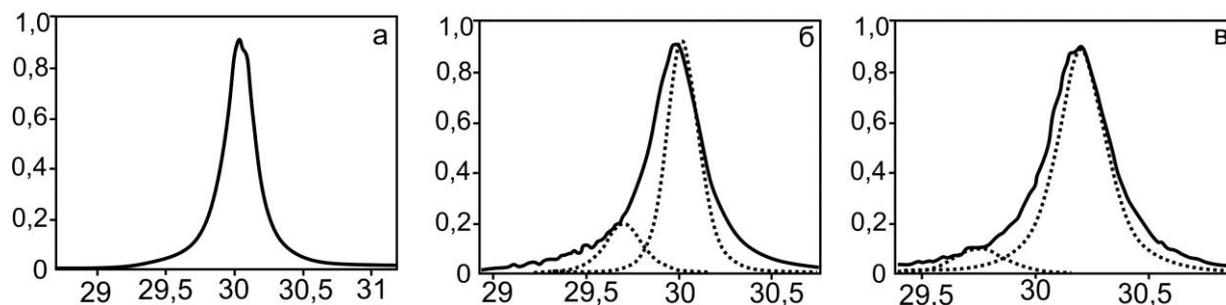


Рис.1. Участки рентгенограмм слоя покрытия на основе Zr-Y-O: а – исходное состояние; б – при температуре 1000°C; в – после охлаждения с высокотемпературной камерой до комнатной температуры.

Т.о., проведенные эксперименты методом высокотемпературной рентгенографии позволяют нам говорить об обратимых мартенситных фазовых переходах, которые обеспечивают релаксацию напряжений и смыкание поверхностей трещин.

Работа выполнена в рамках основной научной программы исследований академии наук за 2013-2020 годы и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №13-08-00616, и в рамках государственного задания Минобрнауки России №3.295.2014/к.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин В.Е., Коротеев А.С., Сергеев В.П., Ризаханов Р.Н. В ракетном горниле // Наука из первых рук. – 2011. – №10. – С. 87-93.
2. Ciao Y.H., Chen I- W. Martensitic growth in ZrO_2 - *in situ*, small particle, TEM study of a single-interface transformation // Acta metal. mater. – 1990. – Vol. 38(6). – P. 1163-1174.
3. Sergeev V. P., Panin V. E., Rizakhanov R. N., Koroteev A. S., Fedorischeva M. V., Neufeld V.V.,
4. Kalashnikov M. P. Thermal-Cycle Durability of Heat-Shielding Coatings on the basis of Zr-Y-O/Si-Al-N under ion treatment of copper substrates // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol.880. – 146-150.
5. Hannink R. H. J., Kelly P.M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol.83. – P. 461-487.
6. Калашников М.П., Федорищева М.В., Сергеев В.П., Нейфельд В.В. Структурно-фазовое состояние многослойных покрытий на основе Zr-Y-O/Si-Al-N // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. –Т.9. – №4. – С. 510-514.