

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2

О.С. Толкачев, А.А. Клопотов

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.Ф. Иванов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003,

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050,

Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: ole.ts@mail.ru

STRUCTURAL-PHASE STATE OF THE CERAMIC LAYER OF ZrO_2

O.S. Tolkachey, A.A. Klopotov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.F. Ivanov

National research Tomsk Polytechnic University, Russian Federation, Tomsk, Lenin str., 30, 634050,

Tomsk state university of architecture and building, Russian Federation, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003,

National research Tomsk State University, Russian Federation, Tomsk, Lenin str., 36, 634050,

Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, Tomsk, Akademichesky av., 2/3, 634055,

E-mail: ole.ts@mail.ru

The results of X-ray and thermodynamic analysis of the phase formation in the system Zr-Y-O, which is the starting material for the formation of yttrium-stabilized ceramic zirconia.

Керамика на основе диоксида циркония (преимущественно иттрий стабилизированная керамика), обладая высокими показателями механических свойств (предел прочности при изгибе до 2,5 ГПа, высокие трещиностойкость, кислото- и коррозионностойкость, износ- и термостойкость, хорошая биосовместимость, крайне низкий коэффициент трения с металлами), занимает особое место в списке перспективных видов керамики и находит применение в самых различных отраслях промышленности. Очевидно, что данные замечательные свойства керамики на основе диоксида циркония обусловлены особенностями и закономерностями фазообразования, имеющими место в системе Zr-Y-O.

Цель настоящей работы – рентгенофазовый и термодинамический анализ фазообразования в системе Zr-Y-O, являющейся исходным материалом для формирования иттрий стабилизированной керамики на основе диоксида циркония. В качестве материала исследования были использованы порошки марки TZ-3YS и TZ-8YS состава $ZrO_2 + 3\%$ (моль) Y_2O_3 и $ZrO_2 + 8\%$ (моль) Y_2O_3 .

Выполненный рентгеноструктурный анализ выявил многофазность исследуемых порошков: обнаружены моноклинная, кубическая, тетрагональная и орторомбическая модификации диоксида циркония. Установлено, что прессование порошка $ZrO_2 + 3\%Y_2O_3$ приводит к преобразованию кубической модификации диоксида циркония в тетрагональную и моноклинную; прессование порошка $ZrO_2 + 8\%Y_2O_3$

приводит к преобразованию орторомбической и тетрагональной модификаций в кубическую.

Сложный вид выявленных фазовых превращений, имеющих место в системе на основе $ZrO_2-YO_{1,5}$, можно объяснить присутствием в данной системе существенно различающихся элементов. Цирконий принадлежит к переходным металлам и характеризуется наличием двух электронов на незаполненных $4d$ -оболочках и двух электронов на внешней $5s$ -оболочке. Иттрий с одной стороны рекомендуют называть редкоземельным металлом (РЗМ), а с другой стороны, из-за наличия электрона на $4d$ -оболочке, свойства иттрия определяют его как переходный металл. При этом среди РЗМ иттрий занимает особое место, обусловленное тем, что атомы Y не имеют f -электронов. Для атомов Y характерно наличие одного электрона на незаполненной соответственно $4d$ -оболочке и два электрона на внешней $5s$ -оболочке (электронная конфигурация Y : $[Kr]4d^25s^1$). Участие в межатомных связях не только внешних s -электронов, но и электронов внутренних $4d$ -уровней, определяет особые свойства иттрия. Иттрий имеет значение электроотрицательности ($\chi = 1,2 \div 1,3$), близкое к значению как у циркония и, следовательно, также обладает способностью образовывать соединения, как с электроположительными, так и с электроотрицательными элементами. По значениям атомных радиусов Zr и Y значительно отличаются друг от друга ($R_Y = 0,1801$ нм и $R_{Zr} = 0,1602$ нм). Третьим компонентом системы $ZrO_2-YO_{1,5}$ является кислород, который значительно отличается по химическим свойствам относительно Zr и Y , что объясняется разным электронным строением атомов этих элементов. Переменная валентность атомов кислорода, легкость присоединения электронов других элементов, а также возможность отдачи своих электронов при реакциях взаимодействия способствует образованию твердых растворов кислорода в кристаллических решетках Zr и Y и образованию большого количества субоксидов.

Выполненный в работе анализ литературных данных позволил выявить следующие основные факторы, отражающие специфику взаимодействия циркония и иттрия с кислородом. Во-первых, наблюдается образование твердых растворов, причем предельная растворимость кислорода может изменяться от тысячных и сотых долей до десятков атомных процентов. В α - Zr растворимость кислорода достигает 29 ат.%; в β - Zr кислорода растворяется до $\sim 10,4$ ат.%; растворимость кислорода в иттрии также зависит от его кристаллической модификации: в β - Y она составляет 30,4 % ат.% O; в α - Y – 15,9 % ат.% O [1].

Во-вторых, кислород с переходными металлами может давать соединения с упорядоченной структурой, образующиеся из твердых растворов; в системах металл — кислород образуются преимущественно фазы переменного состава - от субоксидов до перекисных соединений. Это явление хорошо проявляется в Zr и Y [2].

В-третьих, наблюдается большое разнообразие фаз и различных полиморфных превращений при разных температурах и давлениях. В системах $Zr-O$ и $Y-O$ это обусловлено различным характером химической связи в соединениях. Типично металлическая связь, существующая в твердых растворах металлов с кислородом, в отдельных фазах и соединениях начинает переходить в ковалентную и ионную при постепенном переходе от одного соединения к другому. Возможно также проявление и промежуточных типов связей (сочетание металлической с ковалентной, ковалентной с ионной и др.).

В пространственном представлении двойные фазовые диаграммы $Zr-O$, $Y-O$ и квазибинарное сечение системы $ZrO_2-Y_2O_3$ приведены на рис. 1 [1, 3]. Видно, что кроме выявленных в настоящей работе и указанных выше фаз, в области сечения $ZrO_2-Y_2O_3$ образуются тройные соединения переменного состава.

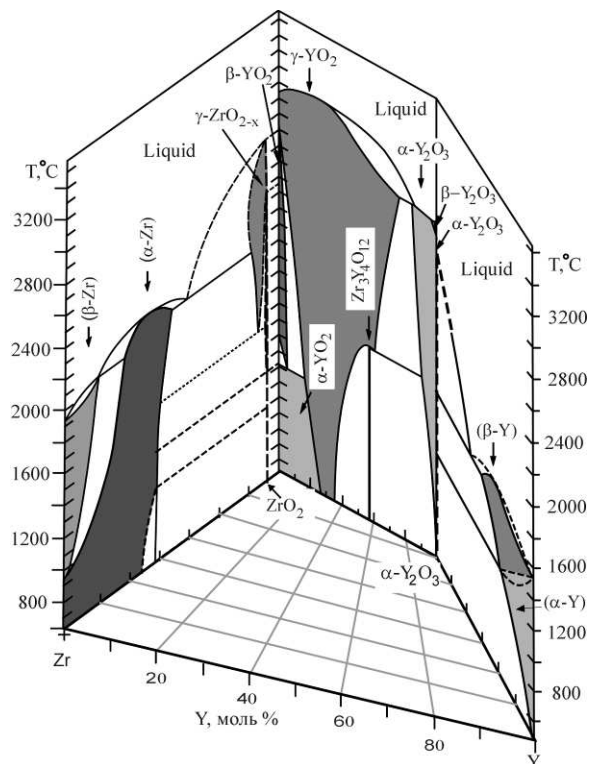


Рис. 1. Пространственный вид диаграмм состояния тройной системы $Zr-Y-O$ на основе бинарных систем $Zr-O$, $Y-O$ [3] и квазибинарной системы $ZrO_2-YO_{1.5}$ [1]

Таким образом, рассмотренные характеристики элементов Zr , Y , O позволяют объяснить разнообразие фаз, формирующихся в системе $Zr-Y-O$ и, возможно, объясняющих уникальное сочетание свойств керамики на основе диоксида циркония.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. Москва, Машиностроение, 1996-2000. – Т. 1–3.
2. Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М. Кислород в цирконии. – Харьков: ННТК ЯТЦ ННЦ ХФТИ, 1999. – 122 с.
3. Fabrichnaya, O., Wang, Ch. and al. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the $ZrO_2-GdO_{1.5}-YO_{1.5}$ System // J. Phase Equilib. Diffus. – 2005. – V. 26.– № 6. – P. 591–604.