

**ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В  
НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ Zr-Y-O**

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

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр.Ленина,36 634050

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г.Томск, Академический 2/4, 634055

E-mail: fed\_mv@mail.ru

**TEM INVESTIGATION OF PHASE TRANSFORMATIONS OF NANOSTRUCTURED COATINGS  
ON THE BASIS OF Zr-Y-O**

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

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

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str. 36, 634050

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

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

E-mail: fed\_mv@mail.ru

***Abstract.** 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 TEM. It was established, that there are the ZrO<sub>2</sub> 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<sub>пл</sub>, равной 3173 К. Именно поэтому покрытия на основе диоксида циркония ZrO<sub>2</sub> используются главным образом, как теплозащитные покрытия в горячих секциях турбин и в других машинных узлах.

Особое внимание исследователей обращено на обратимые мартенситные превращения в металлических сплавах (так называемые трансформационные превращения). Такие сплавы относятся к группе так называемых "умных" (smart) функциональных материалов, так как позволяют управлять своим поведением [1]. 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 методом высокотемпературной электронной микроскопии (ПЭМ).

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 просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL-2100 (ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН).

Методом рентгеноструктурного анализа было установлено в наших предыдущих работах [2,3], что в однослойных покрытиях на основе Zr-Y-O присутствуют фазы  $ZrO_2$  в различных структурных модификациях. Фаза  $ZrO_2$  представлена двумя модификациями: тетрагональной (t) и моноклинной (m).

Исследования, проведенные методом ПЭМ, показали, что зеренная структура покрытия в слое на основе Zr-Y-O (рис.1) является столбчатой. Продольный размер зерен фазы  $ZrO_2$  совпадает с осью роста покрытия и равен толщине слоя, а поперечный размер в среднем  $\sim 70$  нм. На рис. 1, а, б приведены светлопольные изображения покрытия и электронограммы, полученные в режиме нанодифракции с участков 1 и 1' (отмечено кружками на светлопольном изображении) и схемы их индирования для исходного состояния и при температуре  $900^\circ\text{C}$  (рис.2, в, е). Если в исходном состоянии покрытия на электронограмме наблюдаются рефлексы, принадлежащие плоскости обратной решетки (1 $\bar{1}$ 0) тетрагональной модификации фазы  $ZrO_2$ , то при  $900^\circ\text{C}$  – принадлежащие плоскости (1 $\bar{2}$ 0) той же модификации. В данном случае нагрев привел к переориентации кристаллической решетки столбчатых зерен тетрагональной фазы  $ZrO_2$ . Угол переориентации зерен составляет  $18^\circ$  (рис 1, д).

На рис. 1, г, ж приведены электронограммы и схемы индирования, полученные со второго участка, отмеченного на светлопольном изображении. Видно, что в исходном состоянии на микродифракционной картине присутствуют рефлексы, принадлежащие плоскости (01 $\bar{1}$ ) тетрагональной фазы  $ZrO_2$ . В результате нагрева фольги до  $900^\circ\text{C}$  под действием термоупругих напряжений тетрагональная фаза совершает мартенситный переход в моноклинную. На рис. 1, ж приведена микроэлектронограмма с рефлексами, принадлежащими плоскости 101 обратной решетки моноклинной фазы  $ZrO_2$ . Эти данные подтверждаются данными, полученными при расшифровке кольцевых электронограмм. На рис. 1, з, и приведены микродифракции, полученные в исходном состоянии и при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Они могут быть идентифицированы как принадлежащие тетрагональной и моноклинной фазам  $ZrO_2$ . Обратимое движение фазовых границ между низкотемпературными и высокотемпературными фазами  $m\text{-}ZrO_2 \leftrightarrow t\text{-}ZrO_2$ , обнаруженное при исследовании покрытия на основе Zr-Y-O лежит в основе механизма трансформационного упрочнения [4]. Локально протекающие мартенситные превращения  $t \rightarrow m$  в  $ZrO_2$  способствуют смыканию краев трещин, образующихся при термоциклических или других нагрузках, благодаря чему уменьшается интенсивность концентраторов напряжений вблизи дефектов. В результате существующие или вновь образовавшиеся микротрещины становятся стабильными при сохранении уровня внешней нагрузки [4]. Этому способствуют мартенситные фазовые превращения, которые сопровождаются не только развитием сдвигов, но и существенным изменением объема материала. Переход из тетрагональной в моноклинную фазу сопровождается увеличением объема фазы на  $4\%$  [3].

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

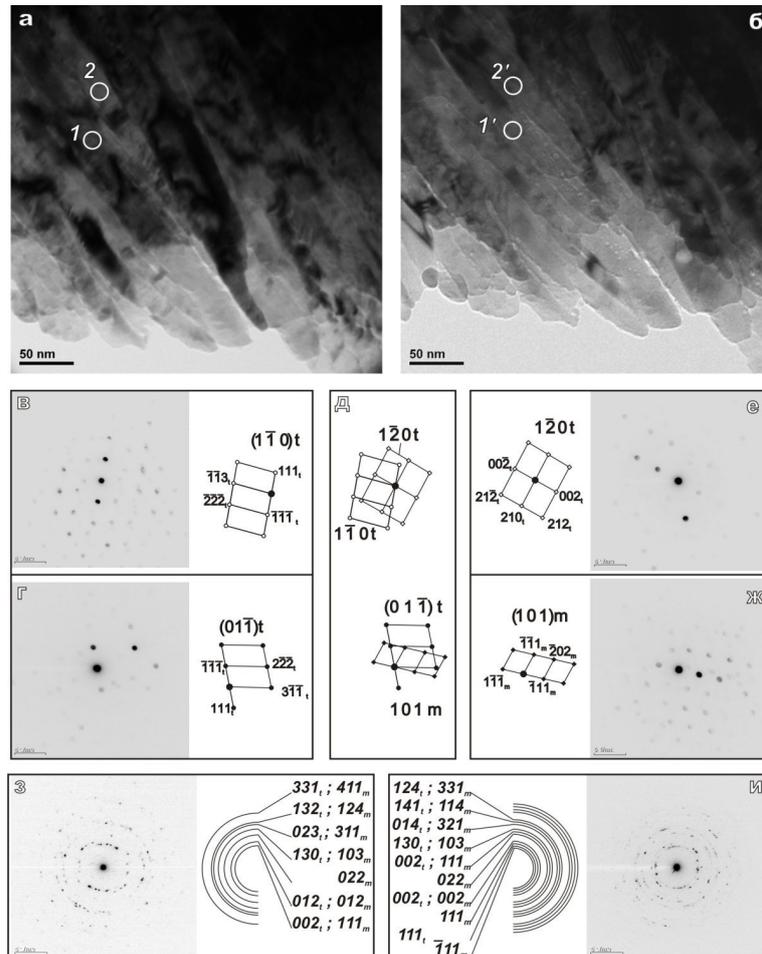


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение покрытия на основе Zr-Y-O: светлопольные изображения структуры покрытия в исходном состоянии (а) и после нагрева до 900 °С в колонне микроскопа (б); микродифракционные картины для исходного состояния (в, е, з) и схемы их индентирования; микродифракционные картины и схемы их индентирования для покрытия, нагретого до температуры 900 °С (е, ж, и); схемы разориентаций кристаллических решеток фаз в исходном состоянии и при  $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$  на участках 1 и 1' и 2 и 2'.

Работа выполнена в рамках основной научной программы исследований академии наук за 2013-2020 годы и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ciao Y.H. and Chen I - Wei. // Acta metal. mater.- 1990.-Vol. 38. - No. 6. - P. 1163-1174.
2. Sergeev V. P., Panin V. E., Rizakhanov R. N., Koroteev A. S., Fedorisheva M. V., Neufeld V.V.,
3. Kalashnikov M. P. // Advanced Materials Research. – 2014.-V.880.-146-150.
4. Hannink R. H. J., Kelly P.M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc.- 2000. -V. 83. -P. 461-487.