Круглый стол "Техническая керамика. Чувствительные элементы и датчики"

Структура и механические свойства композиционно-сложных кристаллов $Zr_{1-x}(Gd_{1/5}\ Y_{1/5}\ Yb_{1/5}\ Ho_{1/5}\ Er_{1/5})_xO_{2-\delta}$

Числов А.С.[1,2], Табачкова Н.Ю.[1,2], Ломонова Е.Е.[1], Мызина В.А.[1], Реу А.А.[1], Борик М.А., Кулебякин А.В., Поселеннов А.Д.[2]

1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, www.gpi.ru

2- Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, misis.ru

Актуальность





Некоторые изделия из ZrO_2







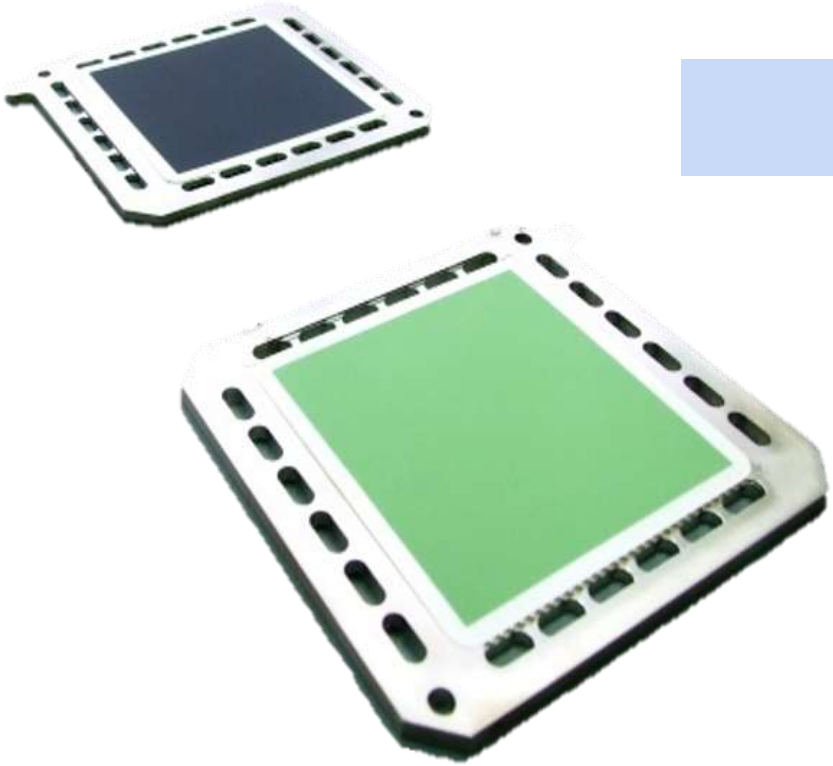
Зубные протезы и зубные коронки

Медицинский инструмент





Актуальность

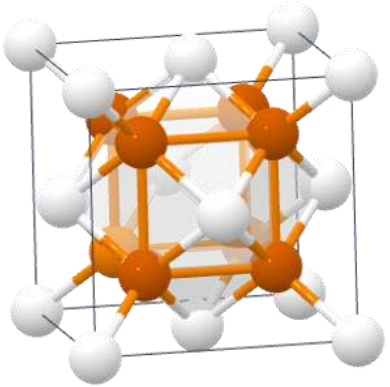


Твердые электролиты



Датчики кислорода

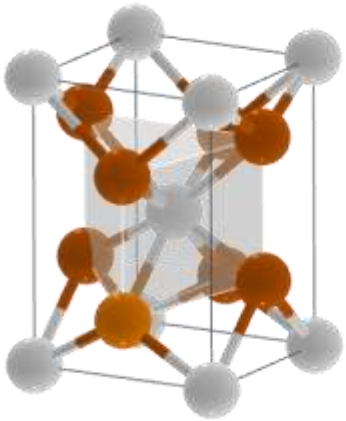
Полиморфные модификации диоксида циркония



Кубическая c

2370 – 2715 °C

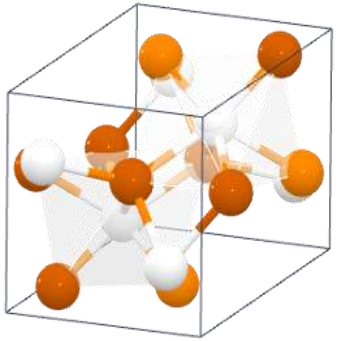
Fm3m



Тетрагональная t

1160 – 2370 °C

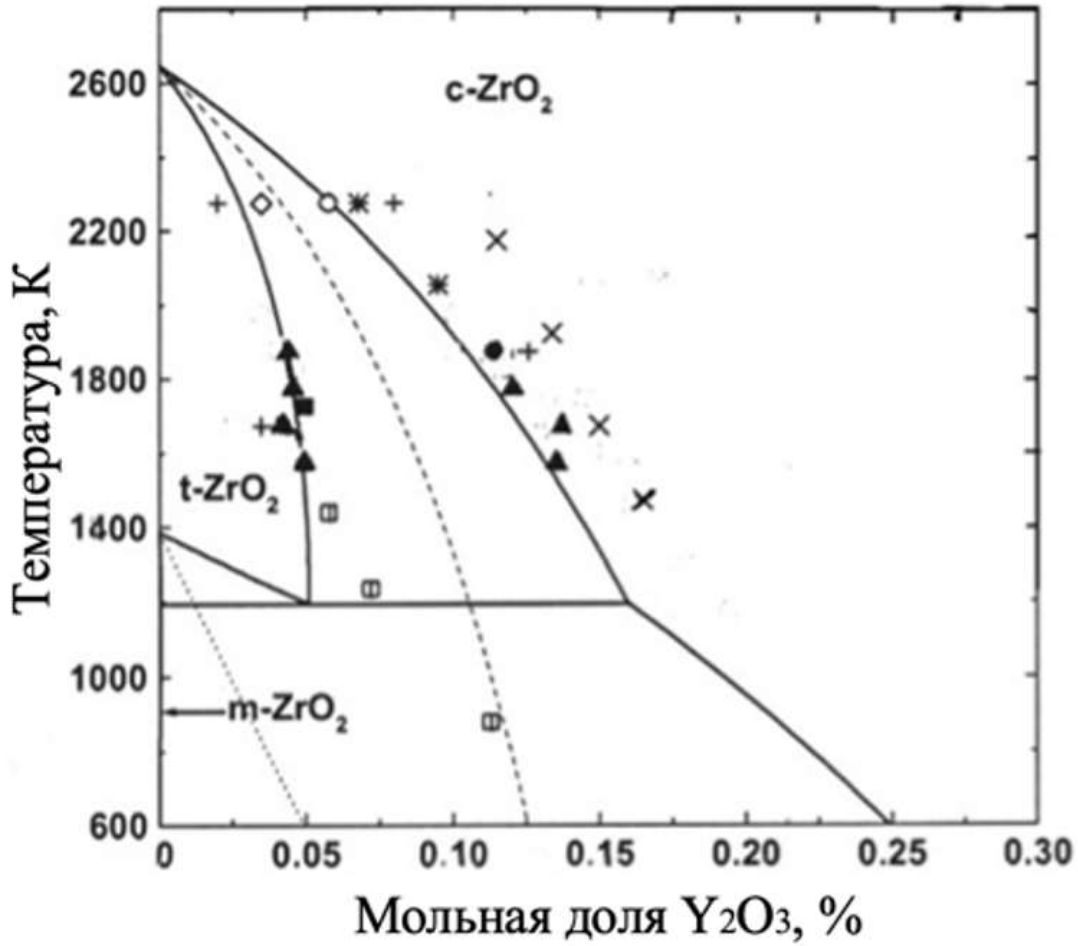
$P4_2/nmc$



Моноклинная m

< 1160 °C

$P2_1/C$



Высокоэнтропийные материалы

В условиях с фиксированной температурой, давлением и количеством частиц устойчивому равновесию системы соответствует минимум энергии Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

где ΔH – изменение энтальпии системы,

T – температура,

ΔS – изменение энтропии системы.

Формула для расчета энтропии смеси с эквимолярным отношением элементов :

$$\Delta S_{mix} = -R \sum x_i \ln x_i \rightarrow \Delta S_{mix} = R \ln N$$

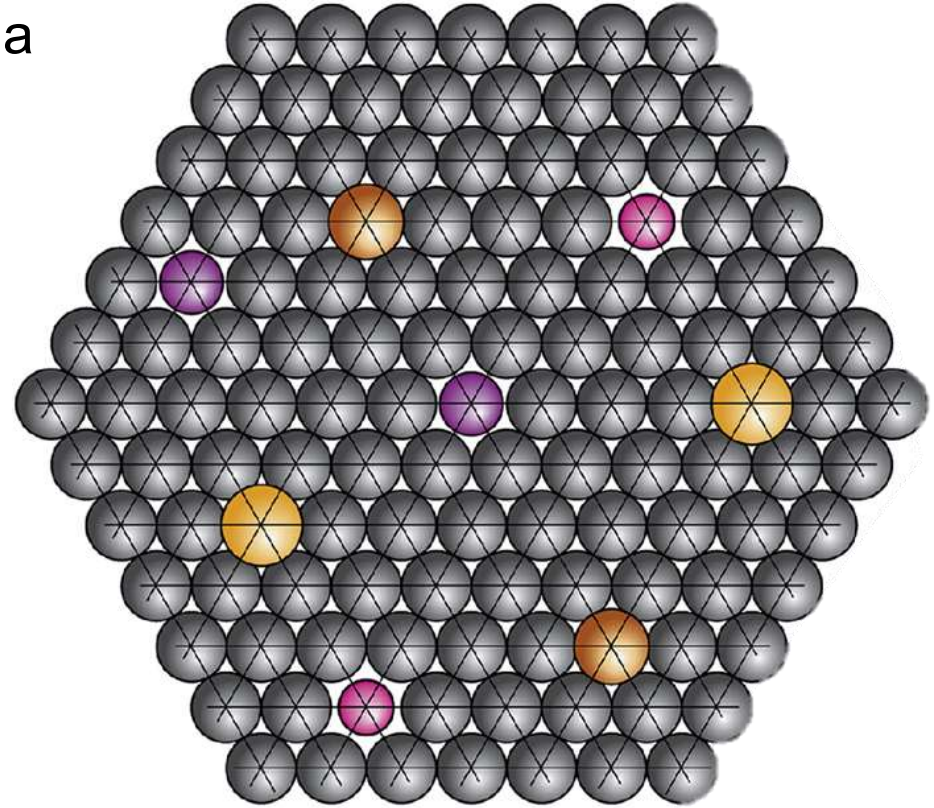
где N — количество элементов,

R — газовая постоянная.

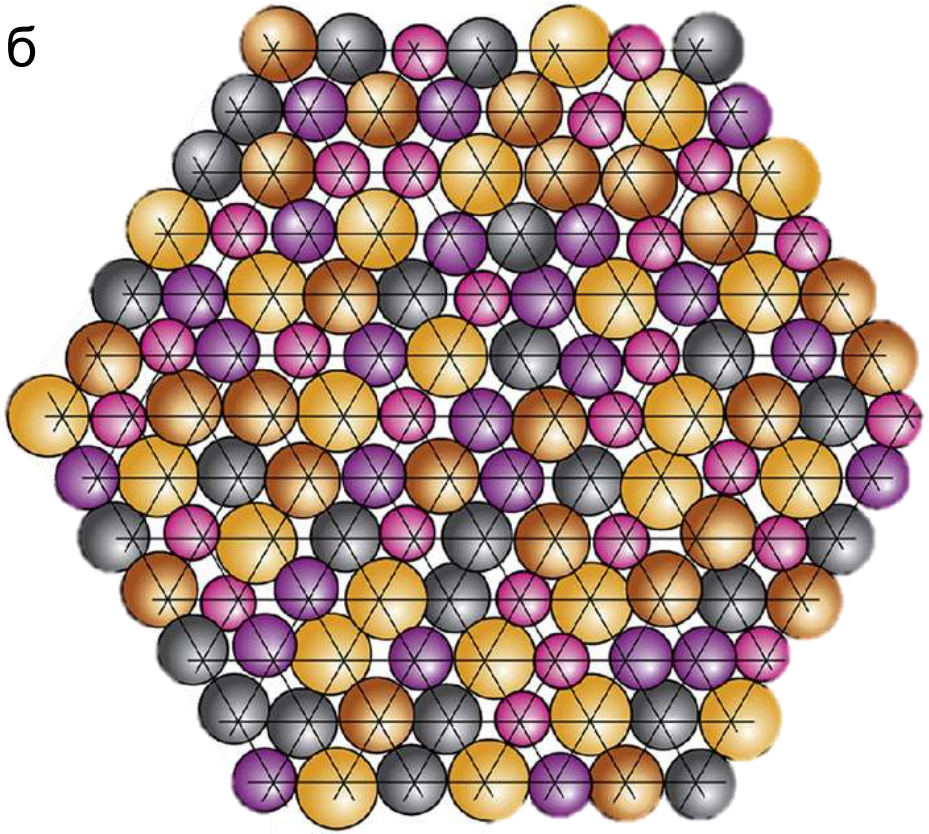
$R = 8{,}314$ Дж/К·моль.

Структура высокоэнтропийных материалов

а

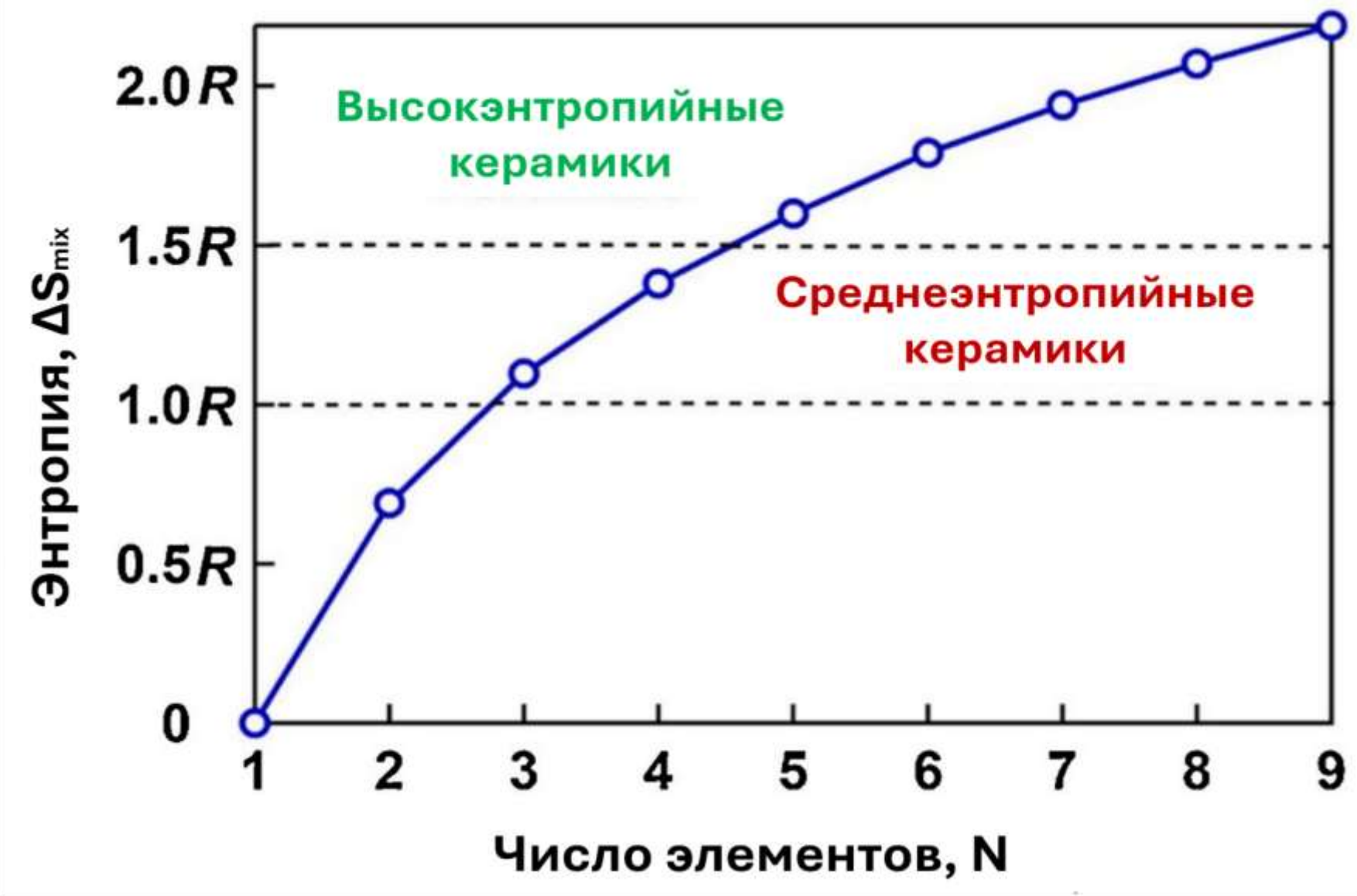


б



- а – традиционный твёрдый раствор,
- б – высокоэнтропийный твёрдый раствор

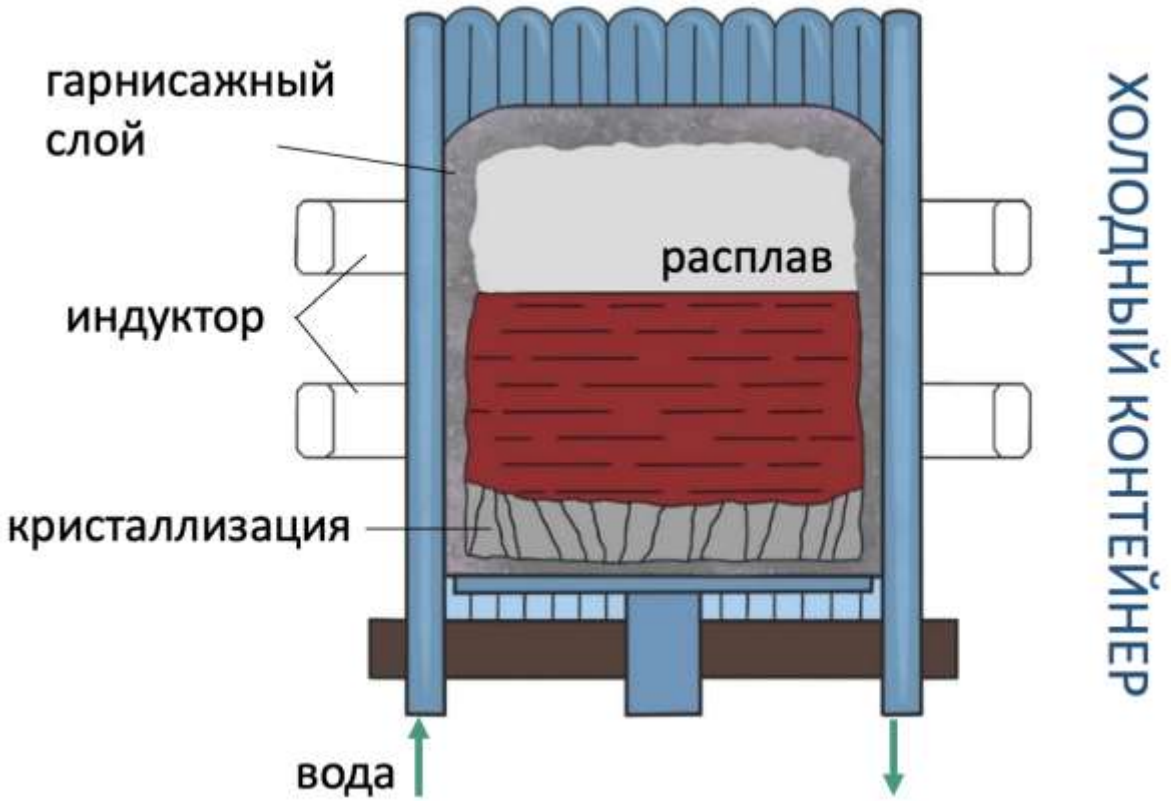
Классификация энтропийных материалов




Композиционно-сложная керамика
(CCCs или C^3)
Эквимолярная/
близкоэквимолярная
Высокоэнтропийная
керамика (HECs)
> 5 основных катионов или обычно >
1,5 R на моль (по крайней мере, на 1
подрешетке)
Энтропийно-
Стабилизированная
керамика
Включая «среднеэнтропийные» и/или
неэквимолярные 3-4 основных (5-35%)
катиона или обычно 1-1,5 R на моль катионов
(по крайней мере на 1 подрешетку)

Синтез материала

Метод выращивания:



Метод кристаллизации из расплава в холодном контейнере

Установка:



«Кристалл-407»

Исследовать свойства композиционно-сложных кристаллов на основе диоксида циркония легированных эквимолярной смесью Y_2O_3, Gd_2O_3, Yb_2O_3, Er_2O_3 и Ho_2O_3

Формула	Суммарное содержание стабилизирующих оксидов, мол.%	Обозначение
$Zr_{0,961}(Gd_{1/5}Y_{1/5}Yb_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5})_{0,039}O_{1,980}$	2,0	2,0 (Y, Gd, Yb, Ho, Er)
$Zr_{0,951}(Gd_{1/5}Y_{1/5}Yb_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5})_{0,049}O_{1,975}$	2,5	2,5 (Y, Gd, Yb, Ho, Er)
$Zr_{0,942}(Gd_{1/5}Y_{1/5}Yb_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5})_{0,058}O_{1,971}$	3,0	3,0 (Y, Gd, Yb, Ho, Er)
$Zr_{0,932}(Gd_{1/5}Y_{1/5}Yb_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5})_{0,068}O_{1,966}$	3,5	3,5 (Y, Gd, Yb, Ho, Er)
$Zr_{0,923}(Gd_{1/5}Y_{1/5}Yb_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5})_{0,077}O_{1,961}$	4,0	4,0 (Y, Gd, Yb, Ho, Er)

Внешний вид ростовых кристаллов (Y, Gd, Yb, Er, Ho)SZ

2,0 мол.% 2,5 мол.% 3,0 мол.% 3,5 мол.% 4,0 мол.%



Внешний вид полученных ростовых композиционно-сложных кристаллов $Zr_{1-x}(Gd_{1/5}\ Y_{1/5}\ Yb_{1/5}\ Ho_{1/5}\ Er_{1/5})_xO_{2-\delta}$

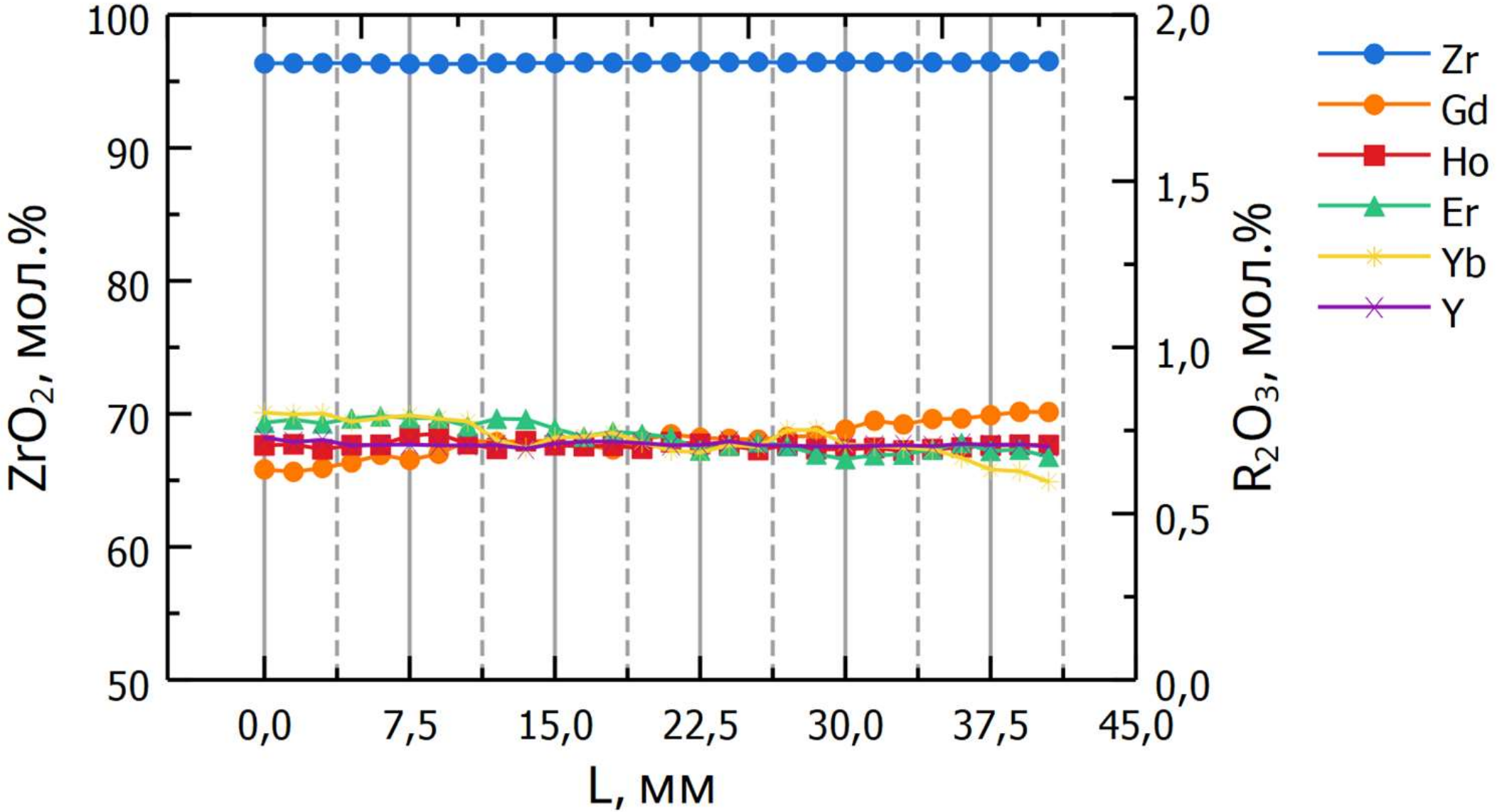
при естественном освещении



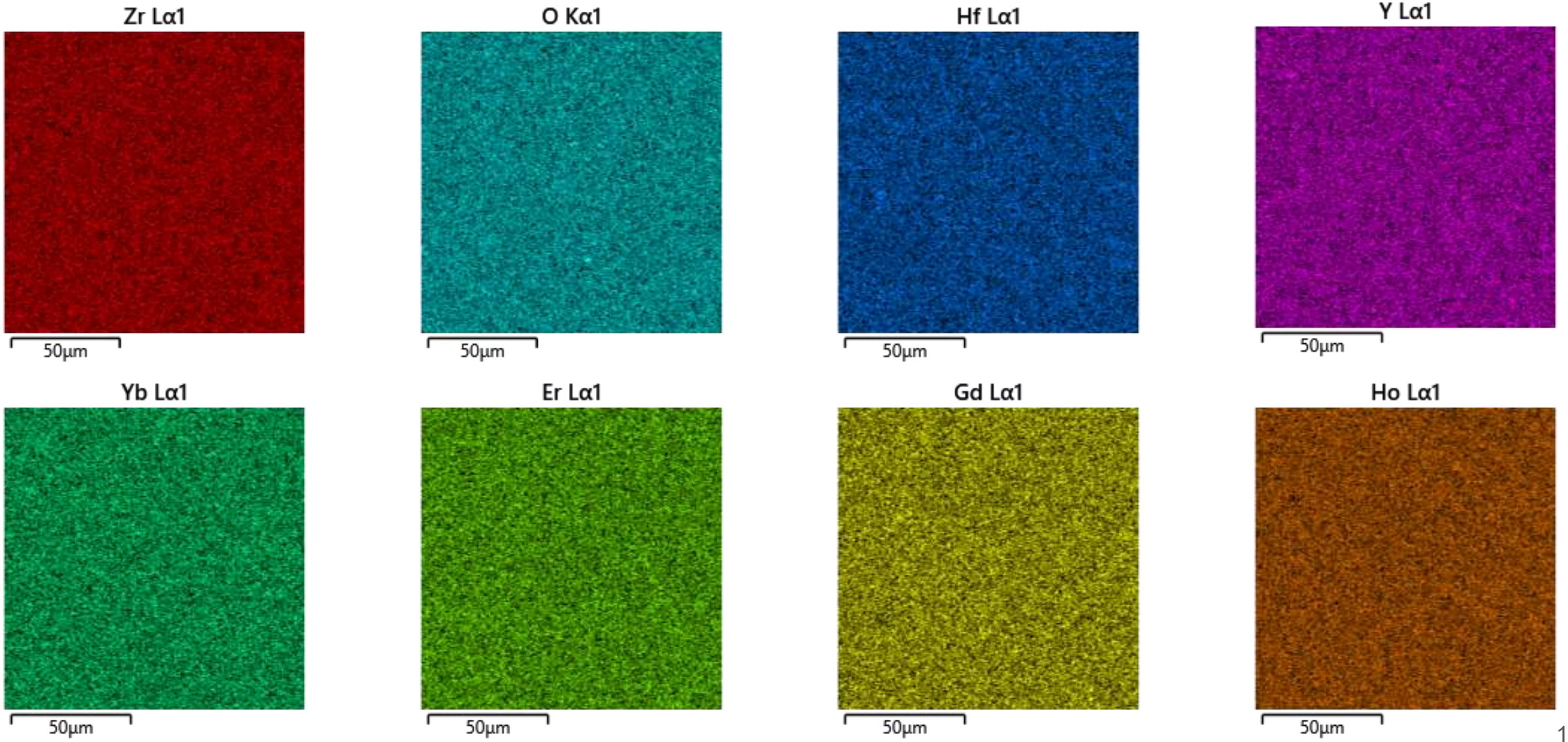
при люминесцентном освещении



Энергодисперсионный анализ



Энергодисперсионный анализ 3,0 (Y, Gd, Yb, Ho, Er)



Внешний вид образцов кристаллов (Y, Gd, Yb, Er, Ho)SZ до и после термического отжига

2,0 мол.% 2,5 мол.% 3,0 мол.% 3,5 мол.% 4,0 мол.%

до отжига

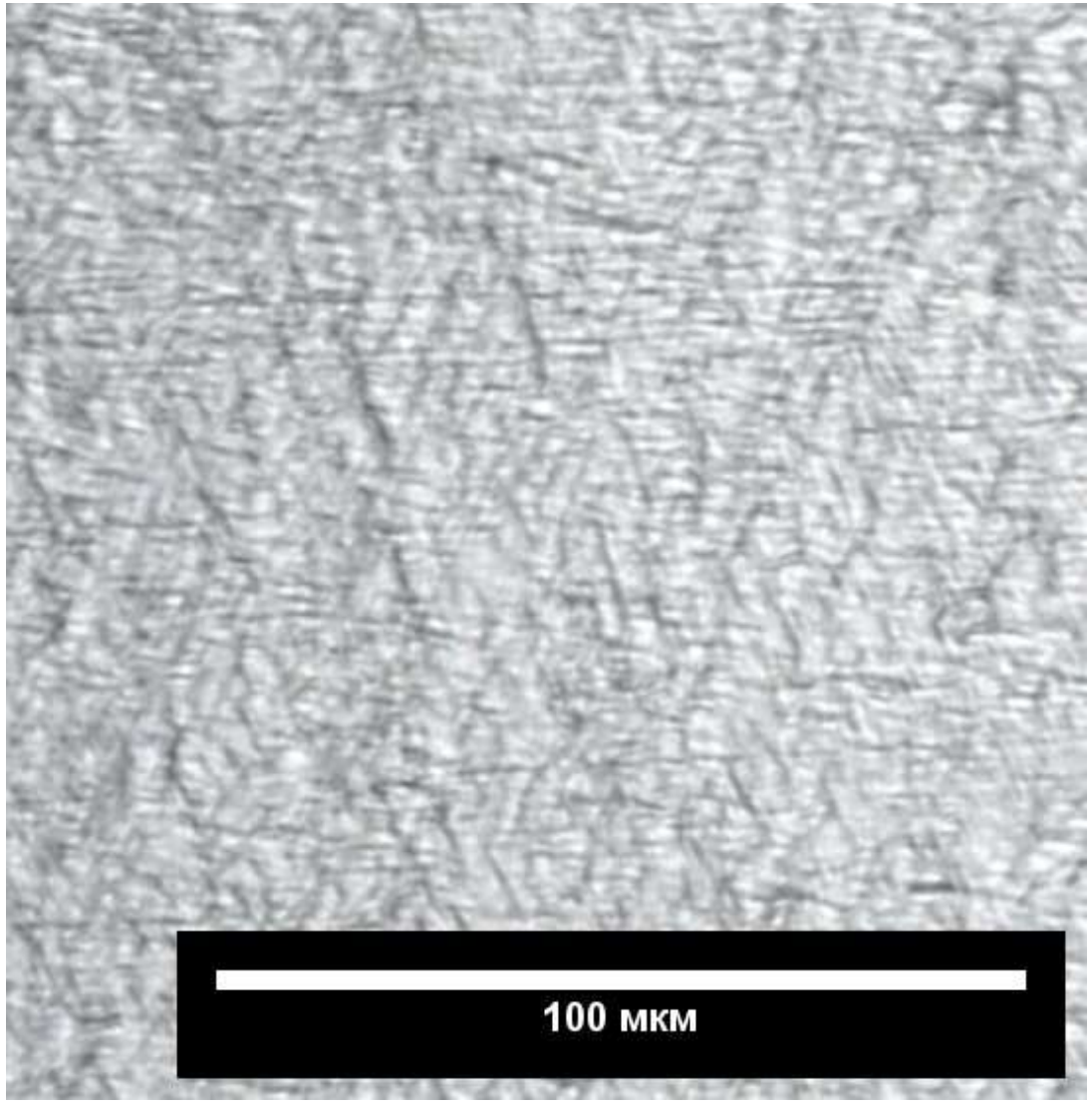


2,0 мол.% 2,5 мол.% 3,0 мол.% 3,5 мол.% 4,0 мол.%

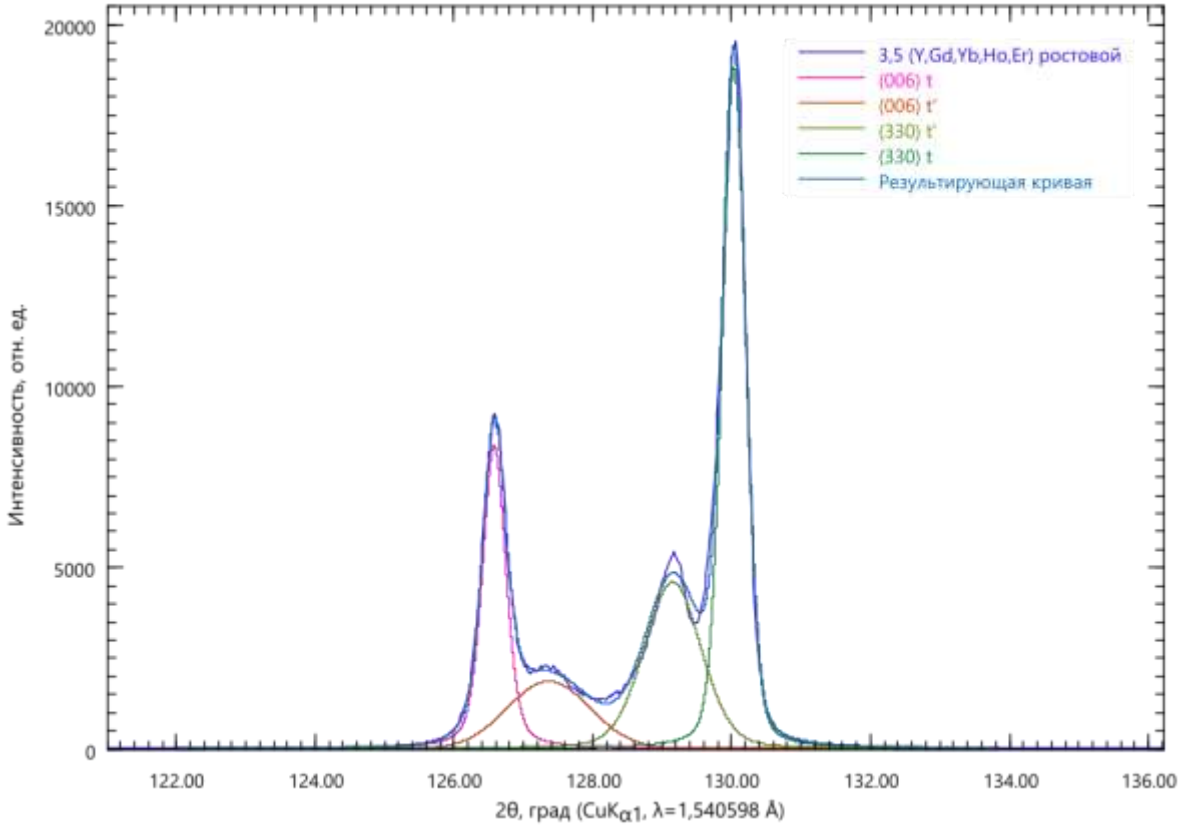
после отжига



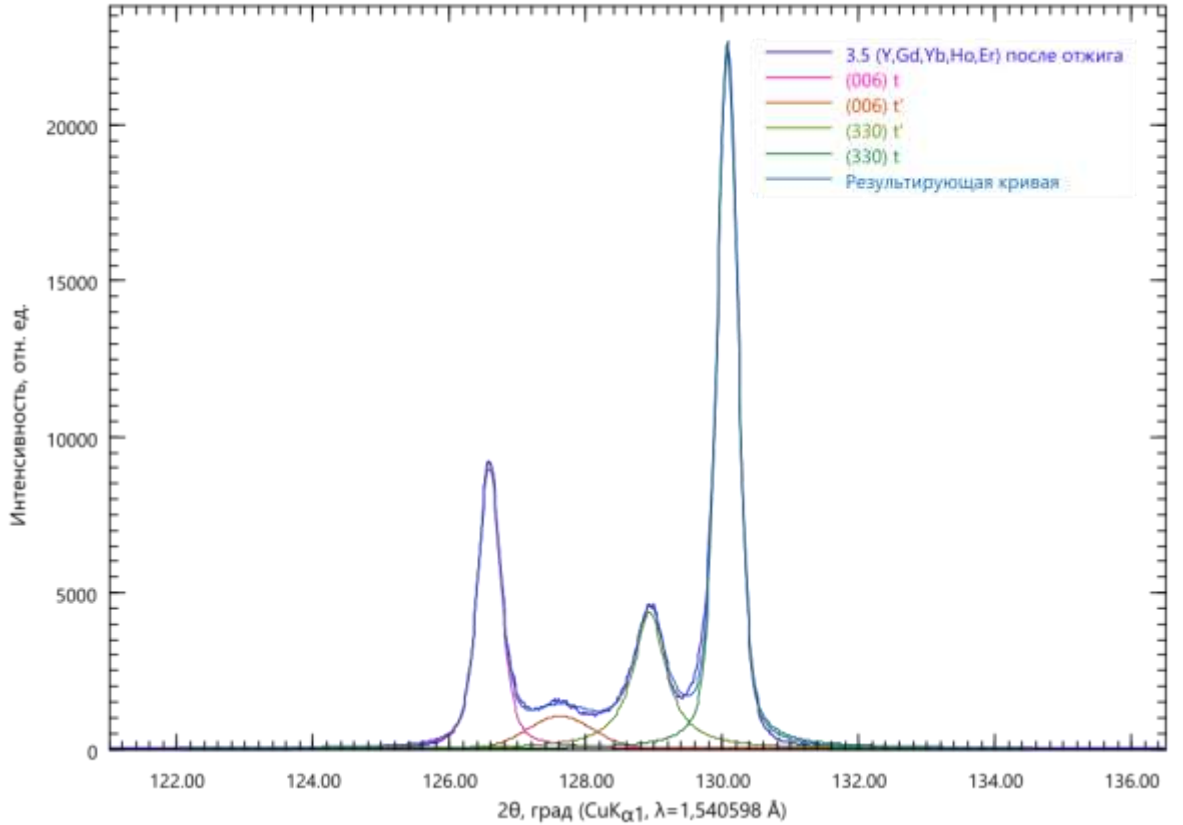
Поверхность 2,0(Y, Gd, Yb, Ho, Er) после отжига



Результаты фазового анализа

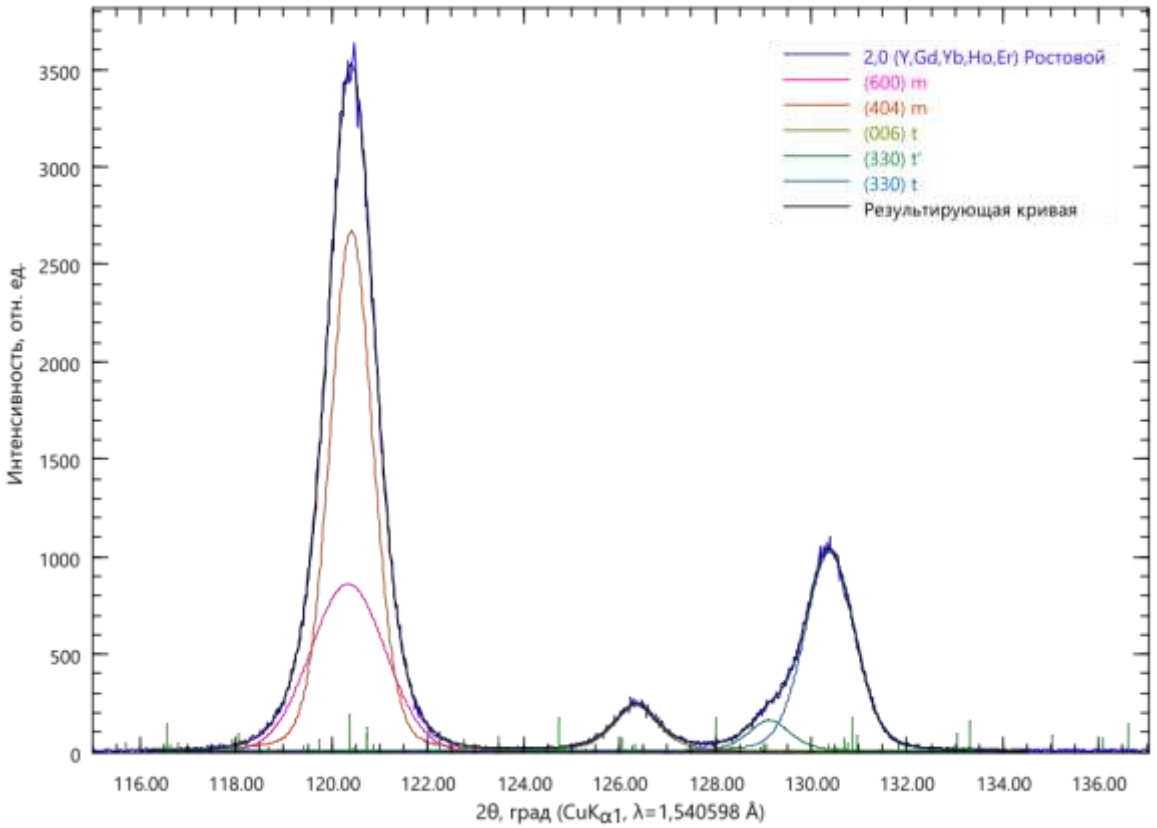


Дифрактограмма для образца 3,5(Y, Gd, Yb, Er, Ho) ZrO2 после роста
Снято в высоком разрешении, пики подогнаны по профилю Фойгта

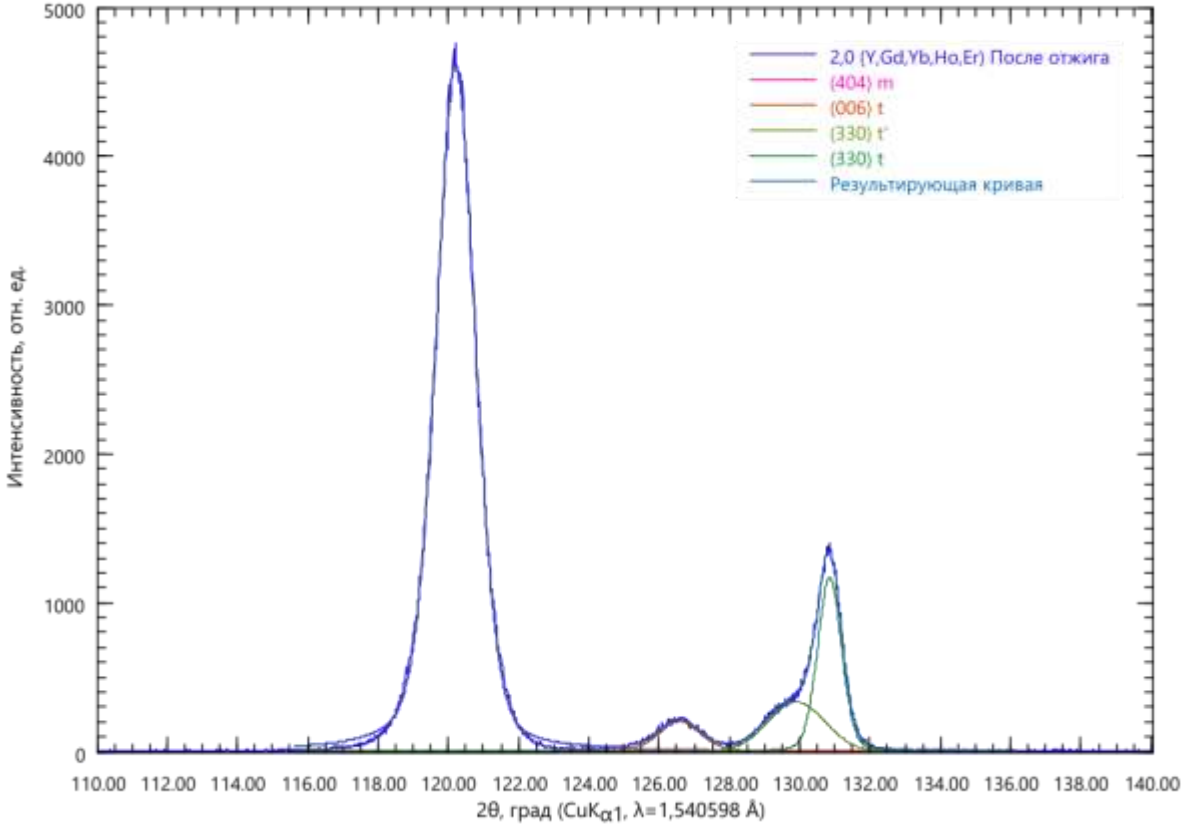


Дифрактограмма для образца 3,5(Y, Gd, Yb, Er, Ho) ZrO2 после отжига
Снято в высоком разрешении, пики подогнаны по профилю Фойгта

Результаты фазового анализа

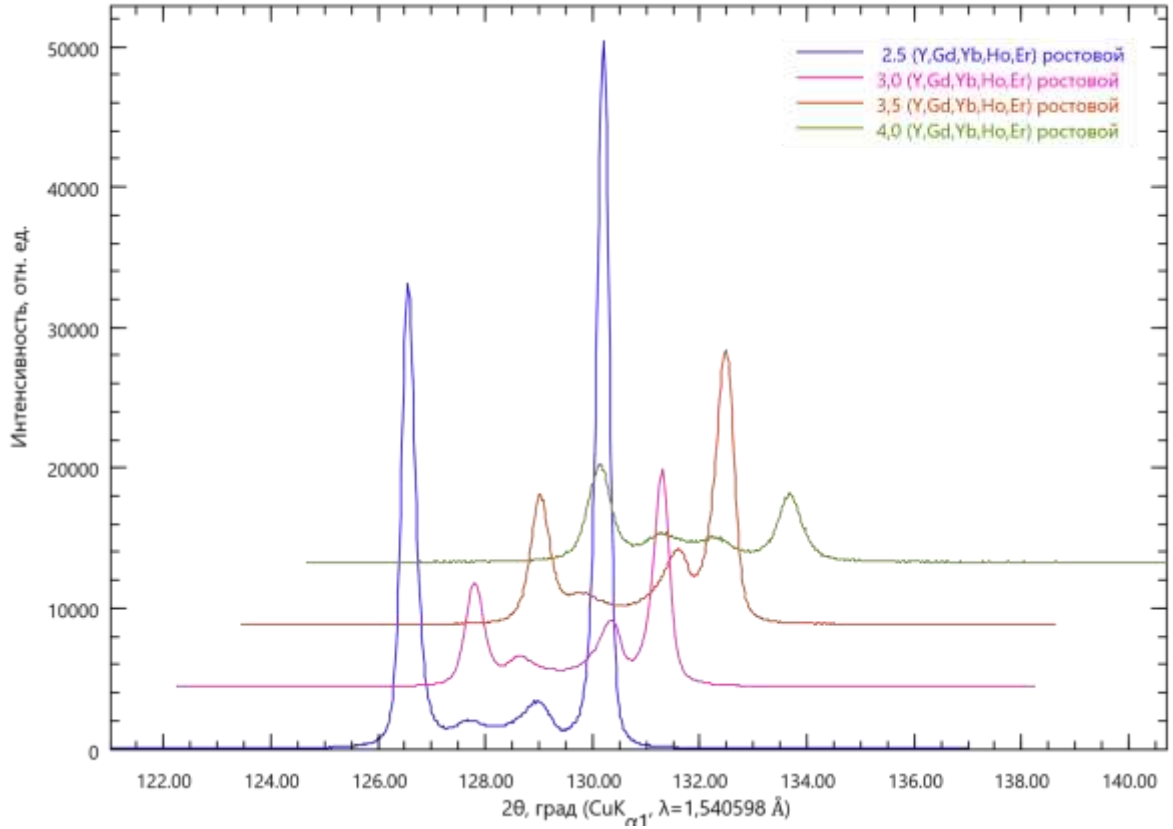


Дифрактограмма для образца 2,0 (Y, Gd, Yb, Er, Ho) ZrO2 после роста
Снято в высоком разрешении, пики подогнаны по профилю Фойгта

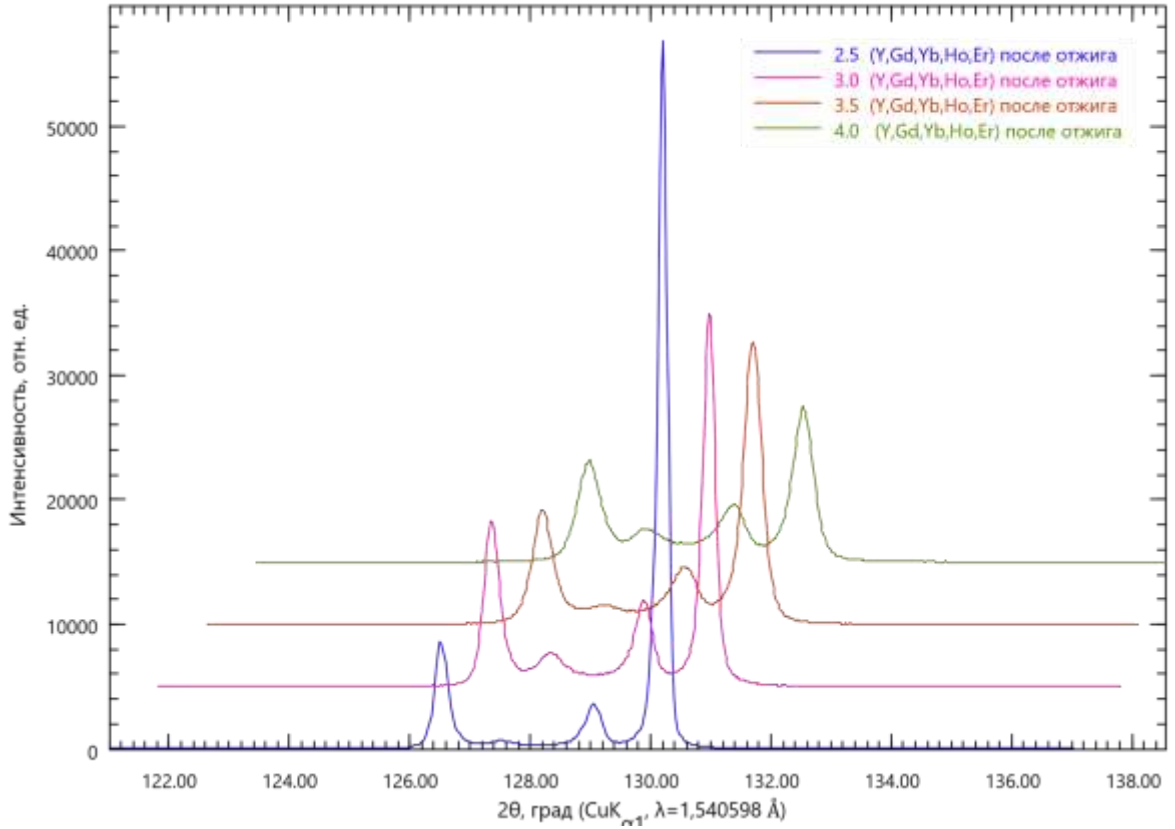


Дифрактограмма для образца 2,0 (Y, Gd, Yb, Er, Ho) ZrO2 после отжига. Снято в высоком разрешении, пики подогнаны по профилю Фойгта с приближением одного моноклинного отражения

Результаты фазового анализа



Динамика дифрактограмм снятых при высоком разрешении и углах у ростовых кристаллов



Динамика дифрактограмм снятых при высоком разрешении и углах у кристаллов после отжига

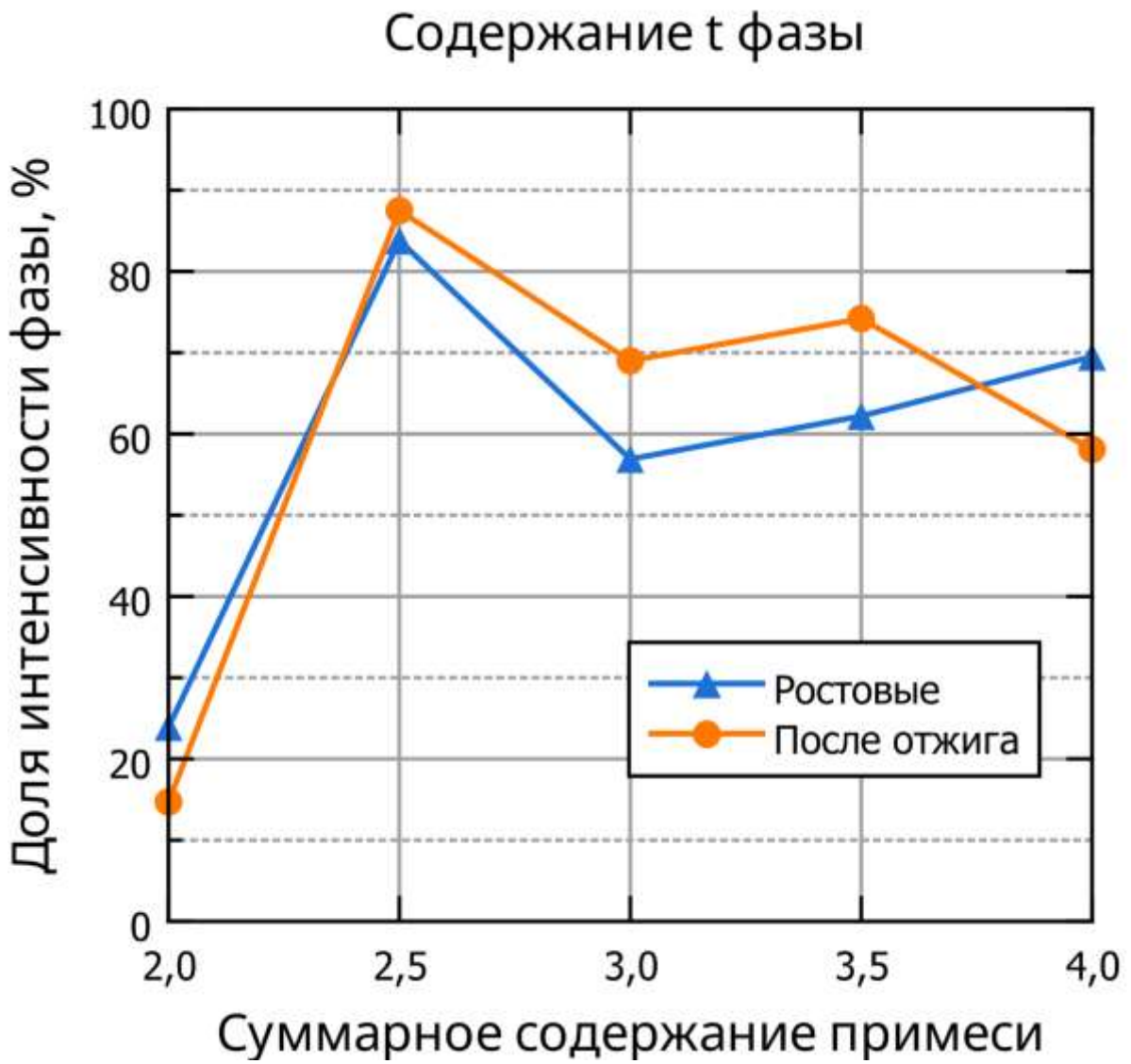
Результаты фазового анализа

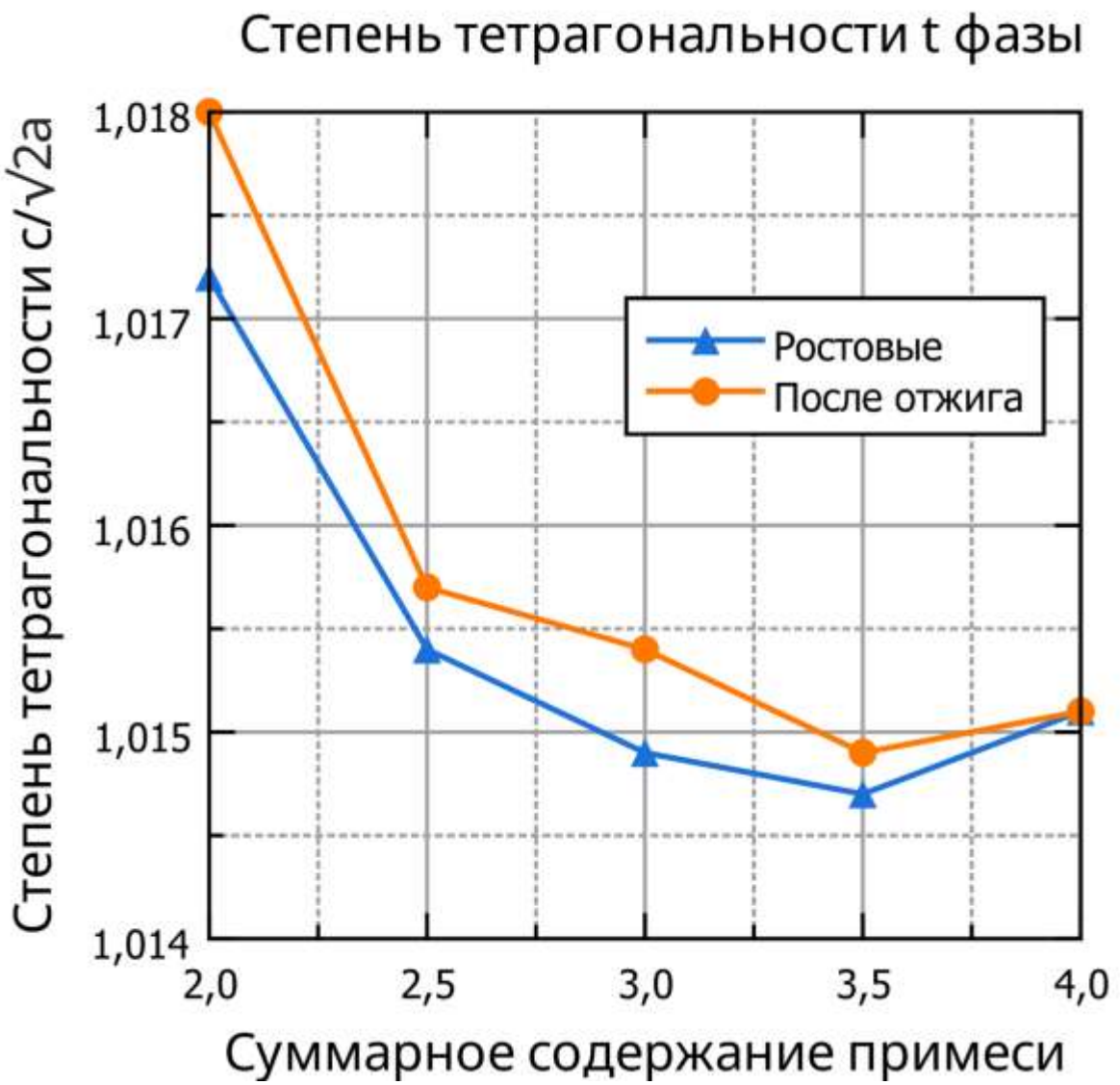
Образец	Фазовый состав	Доля интенсивности фаз, %	Параметры решетки, Å	c/√2a
2,0(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	m	72,3	-	-
	t	23,9	a =3,6003, c=5,1792	1,0172
	t'	3,8	a =3,6187	-
2,5(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	t	83,8	a =3,6031, c=5,1741	1,0154
	t'	16,2	a =3,6215, c=5,1492	1,0054
3,0(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	t	56,9	a =3,6048, c=5,1740	1,0149
	t'	43,1	a =3,6193, c=5,1546	1,0071
3,5(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	t	62,2	a =3,6054, c=5,1738	1,0147
	t'	37,8	a =3,6185, c=3,6185	1,0076
4,0(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	t	69,5	a =3,6056, c=5,1762	1,0151
	t'	30,5	a =3,6265, c=5,1498	1,0041

Результаты фазового анализа после отжига

Образец	Фазовый состав	Доля интенсивности фаз, %	Параметры решетки, Å	c/√2a
2,0(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	m	78,3	-	-
	t	14,7	a =3,5936, c=5,1738	1,0180
	t'	7,0	a =3,6072, c -	-
2,5(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	t	87,5	a =3,6030, c=5,1751	1,0157
	t'	12,5	a =3,6201, c=5,1562	1,0072
3,0(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	t	69,0	a =3,6036, c=5,1744	1,0154
	t'	31,0	a =3,6198, c=5,1526	1,0065
3,5(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	t	74,2	a =3,6048, c=5,1738	1,0149
	t'	25,8	a =3,6218, c=3,6218	1,0056
4,0(Y, Gd, Yb, Ho, Er)	t	58,1	a =3,6045, c=5,1747	1,0151
	t'	41,9	a =3,6220, c=5,1530	1,0060

Результаты фазового анализа

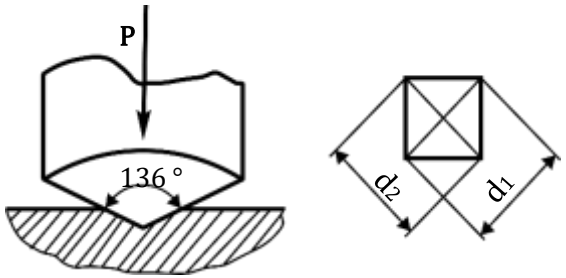




Измерение механических свойств

Метод измерения микротвердости:

измерение твердости по Виккерсу



Число твёрдости Виккерса

$$HV = \frac{P}{S} = \frac{2P\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 1.854\frac{P}{d^2}$$

P- нагрузка на инденторе; S – площадь отпечатка; α - наклон алмазного наконечника пирамидной формы; d – средняя длина диагонали отпечатка

Метод измерения трещиностойкости:

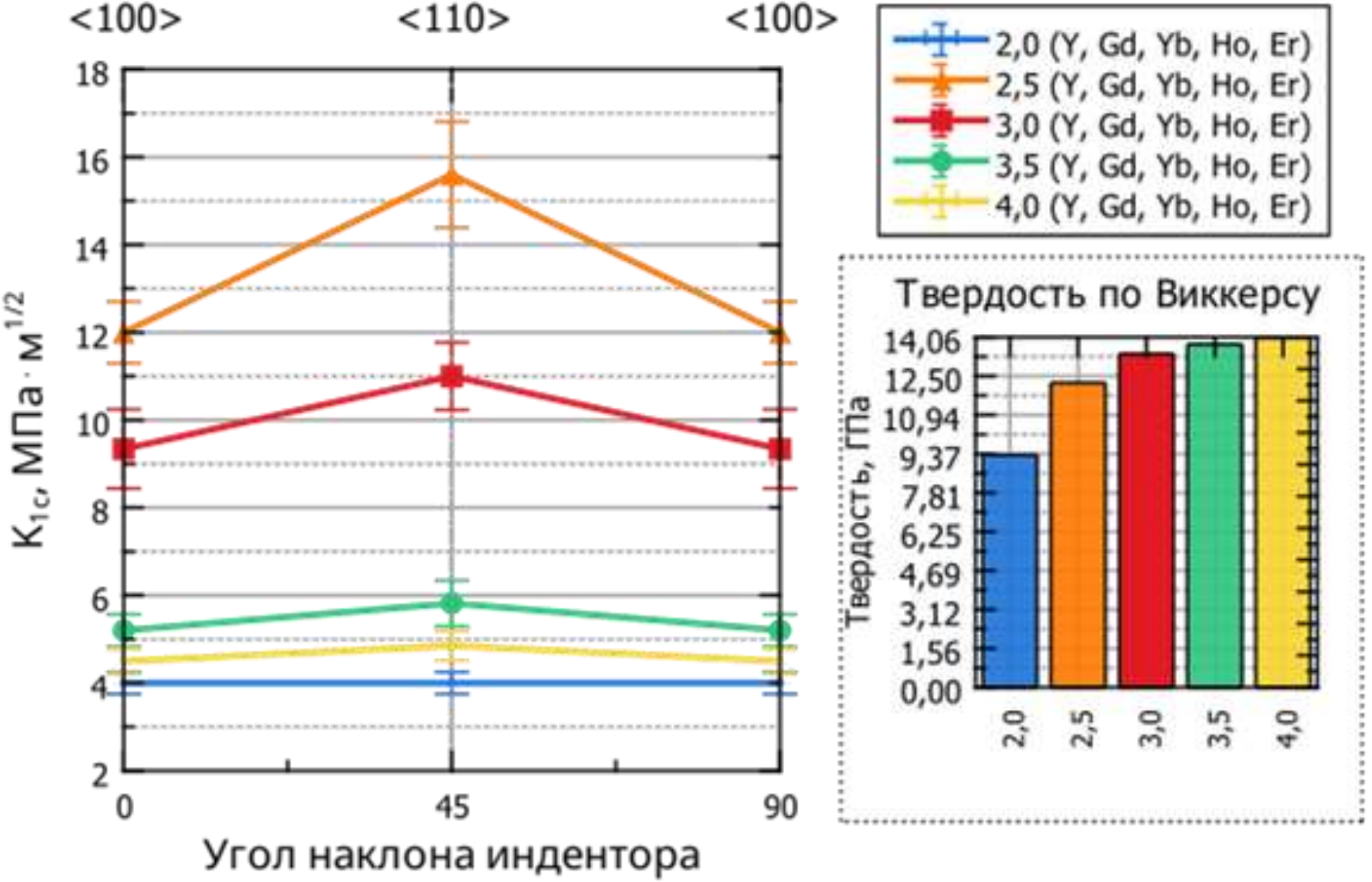
метод индентирования по Виккерсу

$$K_{1c} = \frac{0.035 * HV * a^{0.5}}{\Phi}\left(\frac{E\Phi}{HV}\right)^{0.4}\left(\frac{c}{a} - 1\right)^{-0.5}$$

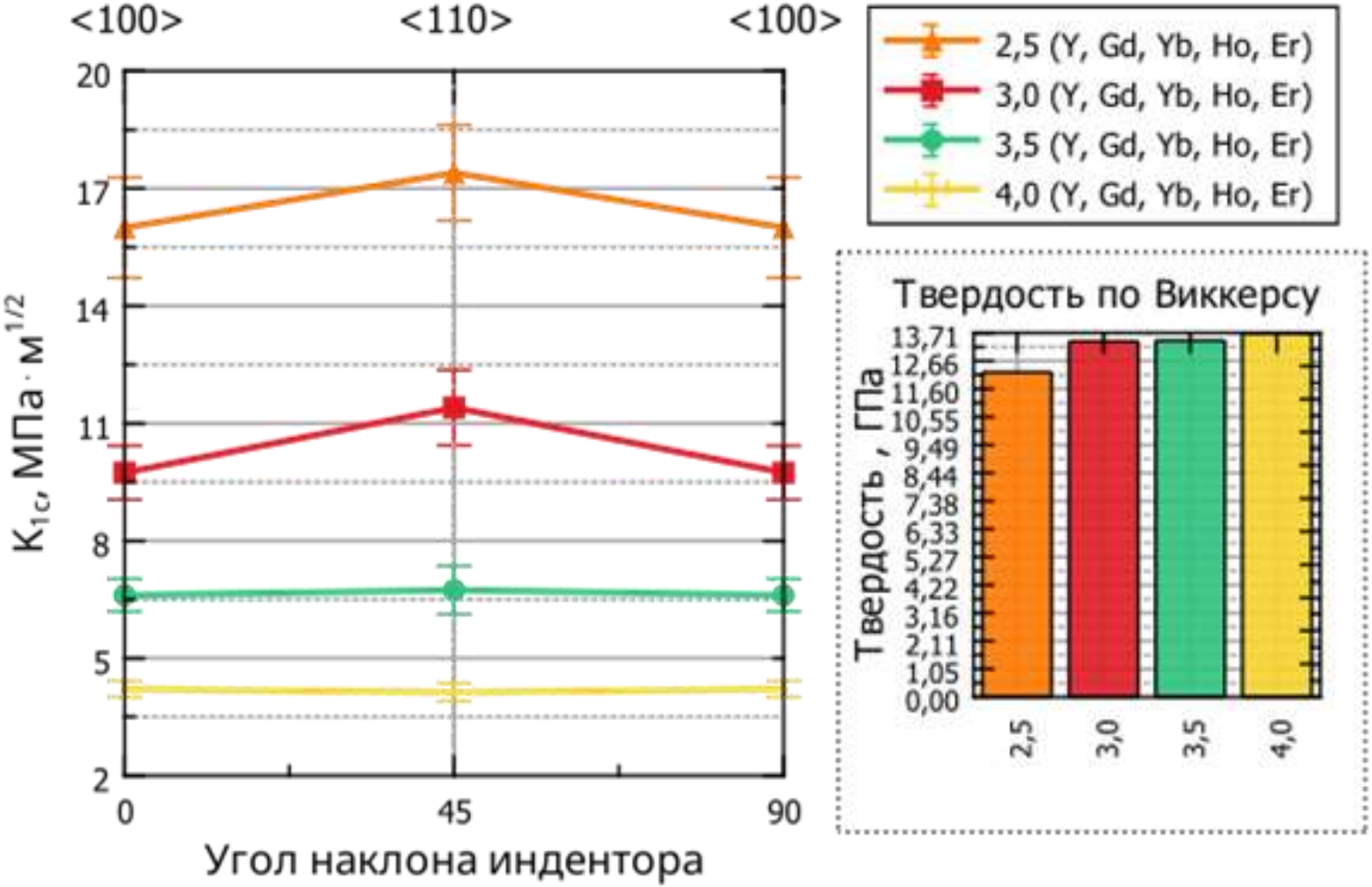
где E – модуль упругости, ГПа; HV – твердость по Виккерсу, ГПа; a – полудлина диагонали отпечатка индентора, мкм; c –длина радиальной трещины, измеренная из центра отпечатка индентора, мкм; Ф – показатель реакции связи в кристаллической решетке (Ф≈3).

[6]

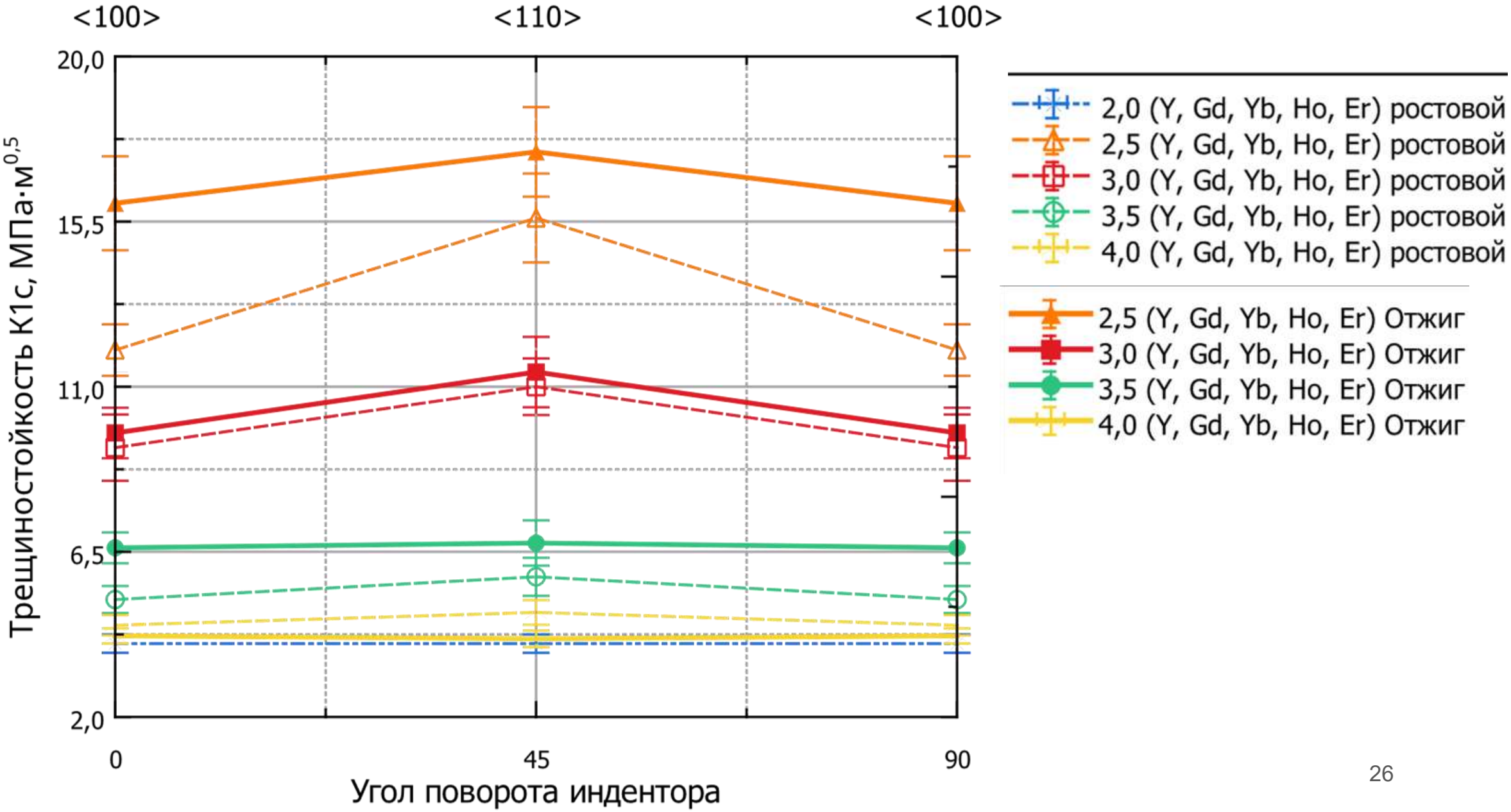
Микротвердость и трещиностойкость после роста



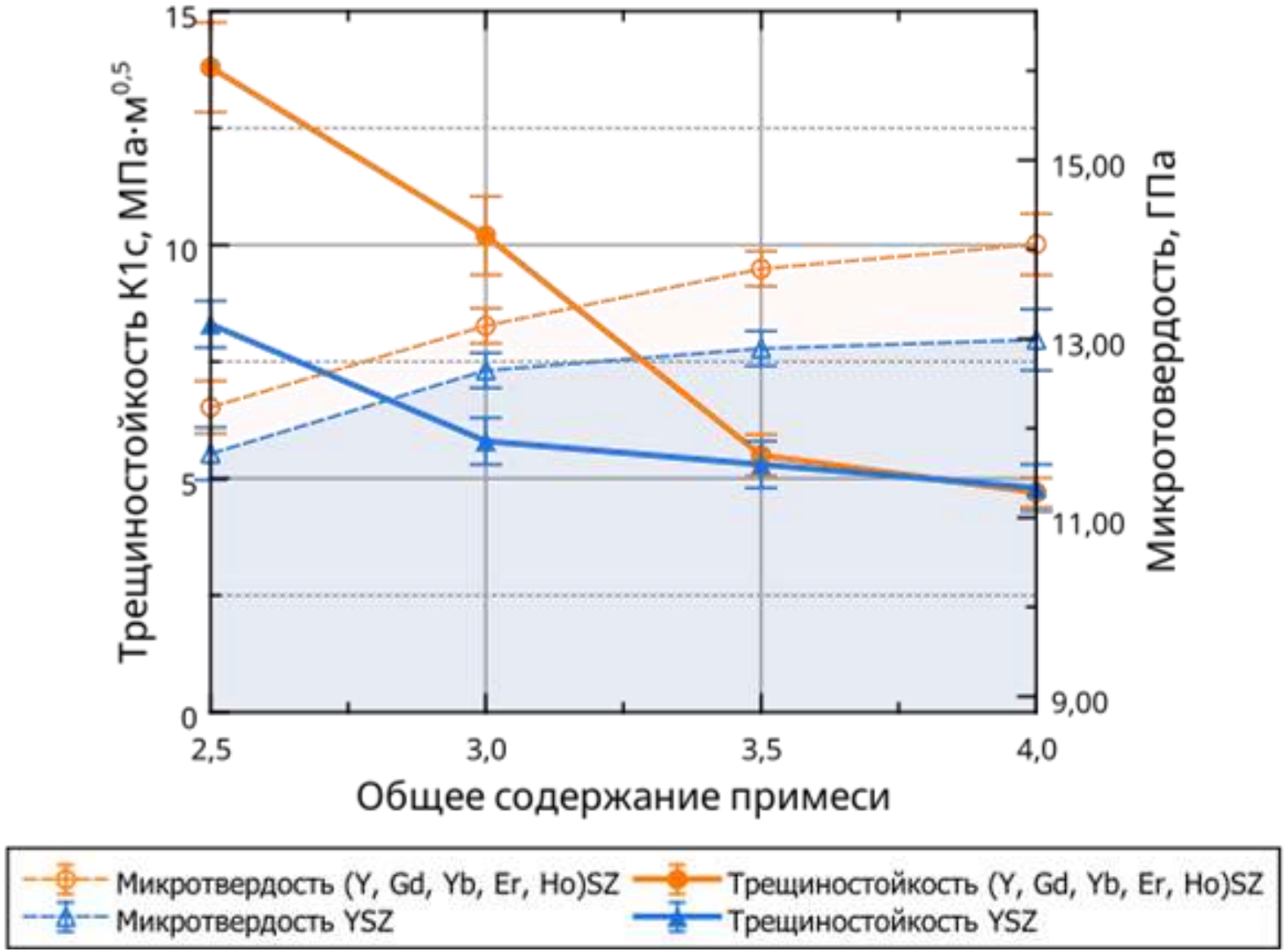
Твердость и трещиностойкость после отжига



Изменение трещиностойкости после отжига



Сравнение механических свойств с кристаллами стабилизированными Y_2O_3



Выводы

1. Показано, что во всех исследованных кристаллах присутствуют две тетрагональные фазы с разной степенью тетрагональности. В кристаллах 2,0 (Y, Gd, Yb, Ho, Er) также наблюдается моноклинная фаза.
2. Кристаллы 2,5 (Y, Gd, Yb, Ho, Er) и 3,0 (Y, Gd, Yb, Ho, Er) обладают высокими значениями трещиностойкости, в полтора раза превышающие значения трещиностойкости для бинарных кристаллов $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$.
3. Увеличение суммарной концентрации стабилизирующих оксидов приводит к уменьшению значений трещиностойкости, поскольку степень тетрагональности ($c/\sqrt{2}a$) тетрагональной фазы, ответственной за трансформационный механизм упрочнения, уменьшается.
4. Высокотемпературный отжиг качественно не изменяет фазовый состав кристаллов, но приводит к изменению соотношения тетрагональных фаз в кристаллах и увеличению степени тетрагональности трансформируемой t-фазы, что приводит к незначительному увеличению значений трещиностойкости.

Спасибо за внимание!

Научный сотрудник ИОФ РАН к.ф.-м.н. Числов Артём

Chislov.artem@bk.ru

+7-(999)-673-92-45