

11,19

Фазовые переходы в моноклинном ZrO_2

© В.П. Горелов, С.А. Беляков, Р.К. Абдурахимова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gorelov@ihite.uran.ru

Поступила в Редакцию 30 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 30 ноября 2022 г.

Принята к публикации 6 декабря 2022 г.

Диоксид циркония ZrO_2 относится к важнейшим современным материалам, но его использование сталкивается с проблемой сложного полиморфизма. Общепринятым считается, что при нормальных условиях он существует в моноклинной форме $P2_1/c$ (№ 14), которая при нагреве выше 1000°C испытывает растянутое мартенситное превращение в тетрагональную форму $P4_2/nmc$ (№ 137). Однако теоретико-групповой анализ запрещает прямой переход между указанными пространственными группами и требует, как минимум, двух промежуточных форм. Эксперимент, проведенный в настоящей работе с использованием структурно-чувствительных методов (дилатометрия и электропроводность), действительно выявил существование особых точек на температурных зависимостях расширения и проводимости в области температур 350 ± 20 и $730 \pm 20^\circ\text{C}$. Это согласуется с литературными данными, демонстрирующими особые точки на температурных зависимостях параметров моноклинной решетки ZrO_2 . По данным дилатометрии, указанные переходы являются фазовыми переходами второго рода, что коррелирует с полученными данными спектроскопии комбинационного рассеяния света (измерение при температурах до 900°C в интервале $60\text{--}900\text{ cm}^{-1}$), показывающими, что локальная структура изменяется слабо, следовательно, переходы протекают в рамках моноклинной сингонии.

Ключевые слова: ZrO_2 , моноклинные фазы, фазовые переходы, дилатометрия, электропроводность, КРС.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54747.541

1. Введение

Материалы на основе диоксида циркония ZrO_2 обладают многими замечательными качествами, которые обеспечили им широкое и разнообразное применение в различных областях [1], включая энергетику [2,3], катализ [4,5], медицину [6], ювелирное дело и др.

Диоксид циркония характеризуется сложным полиморфизмом, включая фазы высокого давления [7–11]. С одной стороны, это расширяет линейку материалов на основе диоксида циркония, т.к. материалы на основе разных модификаций существенно отличаются по свойствам. С другой стороны, полиморфизм создает проблемы синтеза и эксплуатационные проблемы, связанные со стабильностью.

При обычных условиях термодинамически стабильной является моноклинная форма ZrO_2 (бадделейт) с параметрами элементарной ячейки, которые давно определены с высокой точностью ($\pm 0.00003\text{ nm}$): $a = 0.51454$; $b = 0.52075$; $c = 0.53107$; $\beta = 99^\circ 14'$ [12].

В 1929 году [13] Ruff и Ebert впервые сообщили в большой статье о моноклинно-тетрагональном фазовом переходе в ZrO_2 , обнаруженном рентгеновским методом около 1000°C . Они же впервые исследовали понижающее влияние на температуру этого перехода добавок MgO , CaO , Y_2O_3 и Sc_2O_3 , а также установили, что высокотемпературная фаза не закаливается даже с температуры плавления ZrO_2 .

Моноклинно-тетрагональный переход ($m \leftrightarrow t$) в ZrO_2 протекает с разрушительным изменением объема, препятствуя изготовлению и применению изделий из чистого оксида. Переход отличается сложностью кинетики и был активно исследован многими авторами на поли- и монокристаллах с использованием различных высокотемпературных методов [14–31]. Из этих работ следует, что фазовый переход $m \leftrightarrow t$ в ZrO_2 является бездиффузионным переходом мартенситного типа [14–22] и характеризуется сильным гистерезисом. По рентгеновским данным, при нагреве превращение начинается около 1000°C , завершается около $1200\text{--}1230^\circ\text{C}$; обратный переход начинается около 1000°C и завершается около 800°C [14,16,23–30]. Главной причиной разброса температурных интервалов перехода у разных авторов считается разная термическая предыстория образцов [16,25,31].

Все фазовые диаграммы систем на основе ZrO_2 построены в предположении существования такого перехода. Моноклинная модификация ZrO_2 имеет пространственную группу $P2_1/c$ (№ 14), а тетрагональная — пространственную группу $P4_2/nmc$ (№ 137). Однако проблема в том, что теоретико-групповой анализ [32,33] запрещает прямой переход $m \leftrightarrow t$ между этими пространственными группами. Должны существовать, как минимум, еще два промежуточных превращения в рамках моноклинной (или ромбической) сингонии; Дерево возможных путей превращений приведено в [33].

Цель настоящей работы — экспериментальное обнаружение промежуточных превращений в моноклинном ZrO_2 ниже температуры протекания $m \leftrightarrow t$ перехода. Для исследования были привлечены структурно-чувствительные методы — дилатометрия, метод электропроводности, а также спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС).

2. Экспериментальная часть

Исходным материалом для изготовления керамических образцов служил порошок ZrO_2 особой чистоты (99.999%). Для дилатометрических измерений образцы прессовали в виде брусков длиной 40 мм и сечением 4×4 мм, а для измерения проводимости — в виде таблеток диаметром 14 и толщиной 2 мм. Порошок ZrO_2 перед прессованием не растирали, чтобы исключить загрязнение. Образцы спекали на воздухе при температуре 1500°C в течение двух часов со скоростями нагрева и охлаждения $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Геометрическая плотность спеченных образцов составляла около 75% от теоретической ($5.84 \text{ g}/\text{cm}^3$ [12]).

Исследование методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) было выполнено при помощи микроскопа MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия).

Термическое расширение образцов изучалось методом оптической дилатометрии на платформе ODP-868 (TA Instruments, США) в горизонтальном режиме в диапазоне температур от комнатной до 1500°C , со скоростями нагрева и охлаждения $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Электропроводность керамических образцов измеряли двухзондовым методом с использованием омметра RM 3545-02 (Hioki, Япония) в режиме одного регистра 100 МОм для предотвращения скачков измеряемого сопротивления при переключении регистров (погрешность ± 0.0001 МОм). Платиновые электроды были нанесены методом окрашивания и припечены при 1000°C в течение двух часов. Измерения проводили в динамическом режиме при нагреве от 300 до 900°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{min}$ в воздухе, осушенном с использованием цеолитов ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 40 \text{ Pa}$) и в увлажненном воздухе ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 610$ и 2800 Pa), а также в атмосферах сухого аргона и кислорода.

Спектры КРС в интервале $60\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ измерялись на микроскопе-спектрометре U1000 (Renishaw, Великобритания) с высокотемпературной камерой Lincam TS1200 в диапазоне температур $20\text{--}900^\circ\text{C}$ с шагом 50°C , а в области обнаруженных особых точек — с шагом 10°C .

3. Результаты и обсуждение

3.1. Микроструктура образцов

РЭМ-изображения образца ZrO_2 (рис. 1) получены после его спекания при температуре 1500°C (в течение

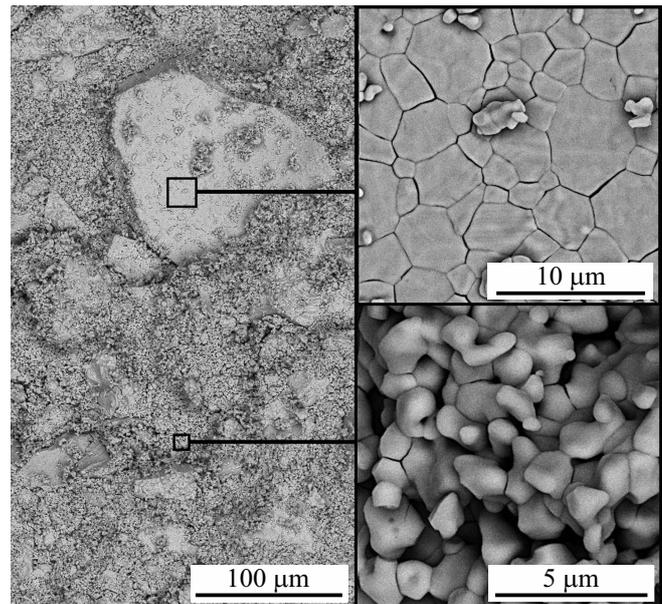


Рис. 1. РЭМ-изображения поперечного слома керамического образца ZrO_2 .

двух часов), следовательно, эти изображения соответствуют микроструктуре после протекания в образце прямого и обратного переходов $m \leftrightarrow t$. Так как порошок перед прессованием не растирали, в нем сохранились отдельные плотные конгломераты, активные к спеканию, что привело к синтезу в керамических образцах отдельных участков с крупными агломератами величиной до десятков микрон, состоящих из крупных зерен размером $1\text{--}5 \mu\text{m}$ правильной формы. Основная масса керамических образцов представлена мелкими зернами величиной $0.6\text{--}1 \mu\text{m}$, которые имеют округлую форму и образуют пористые области. Наличие двух типов зерен позволило лучше увидеть детали, обусловленные прошедшими фазовыми переходами $m \leftrightarrow t$. На крупных зернах хорошо видно расщепление зерен по межзеренным границам вследствие возникновения на границах сильных напряжений из-за большого изменения удельных объемов фаз m и t , а также раскалывание отдельных зерен. Эта картина демонстрирует на микроуровне разрушение керамических изделий из чистого диоксида циркония при фазовом превращении $m \leftrightarrow t$. Заметим, что и в монокристаллах, даже выращенных при температурах ниже фазового перехода, кристаллиты с малоугловыми границами также являются источниками больших механических напряжений, вызывающих при переходе двойникование и растрескивание. В результате после нескольких циклов нагрева—охлаждения монокристалл превращается в поликристаллический образец [18].

3.2. Дилатометрические измерения

Дилатометрия относится к термодинамическим методам исследования, так как коэффициент объемного теп-

лового расширения β связан со свободной энергией F . В свою очередь, $\beta = 3\alpha$, где α — коэффициент линейного теплового расширения [34]. При фазовом переходе 1-го рода претерпевает разрыв первая производная свободной энергии по температуре, следовательно, скачок испытывает, в частности, объем, а переходы 2-го рода сопровождаются разрывом второй производной свободной энергии, и скачок испытывает, в частности, коэффициент теплового расширения.

Вид дилатометрических кривых для ZrO_2 , полученных в нашем исследовании (рис. 2), хорошо согласуется с литературными данными [16,35,36]. Характерной особенностью дилатометрических кривых для ZrO_2 является резкий, почти вертикальный скачок. В нашем случае этот скачок наблюдается около $1200^\circ C$ при нагреве и около $1000^\circ C$ при охлаждении. Скачок при нагреве сопровождается значительным уменьшением объема образца, при охлаждении — увеличением его объема. Скачки могут восприниматься как прямой и обратный фазовый переход 1-го рода $m \leftrightarrow t$. В настоящей работе подробное обсуждение скачков и перехода $m \leftrightarrow t$ не запланировано. Подчеркнем лишь, что эти скачки не являются моноклинно-тетрагональным переходом, они лишь сопровождают его. Это доказывают рентгеновские исследования, которые не фиксируют никаких скачков. Переход $m \leftrightarrow t$ по данным рентгенофазового анализа протекает постепенно в довольно широком интервале температур порядка $150\text{--}200^\circ C$. В процессе этого растянутого перехода $m \leftrightarrow t$ в керамике накапливаются напряжения, и при достижении некоторого критического предела в материале происходит двойникование и растрескивание. Микроскопия демонстрирует такое растрескивание (рис. 1). Именно момент растрескивания дилатометр фиксирует как скачок. Но фазовый переход при этом не завершается. Момент разрушения фиксируется и при измерениях электропроводности, например, в работе Kofstad и Ruzicka [37] отмечен скачок электропроводности также при $1200^\circ C$.

При рассмотрении дилатометрической кривой (рис. 2) видно, что на участках ниже скачков явно наблюдаются изломы. Для объективного выявления изломов (особых точек) нами был применен метод разностей Suzuki [38]. Для этого строится температурная зависимость разности между экспериментальными значениями и аппроксимирующим их трендом (в нашем случае — квадратичным полиномом). Этот метод позволяет более отчетливо выделять особенности на экспериментальных кривых, и он не чувствителен к разбросу точек, в отличие от метода дифференцирования. Построение разностных кривых для трех последовательных циклов термического расширения (рис. 3) убедительно доказывает, что на дилатометрических кривых существуют особые точки (изломы), зафиксированные в области температур около 350 , $730^\circ C$, а также в области $1050^\circ C$. Изломы и их положение хорошо воспроизводятся при последовательных измерениях.

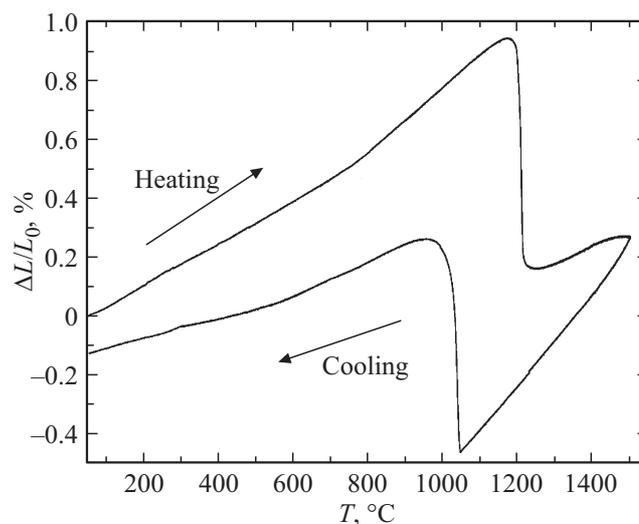


Рис. 2. Дилатометрическая кривая образца ZrO_2 в атмосфере лабораторного воздуха в цикле нагрев—охлаждение от комнатной температуры до $1500^\circ C$ и обратно.

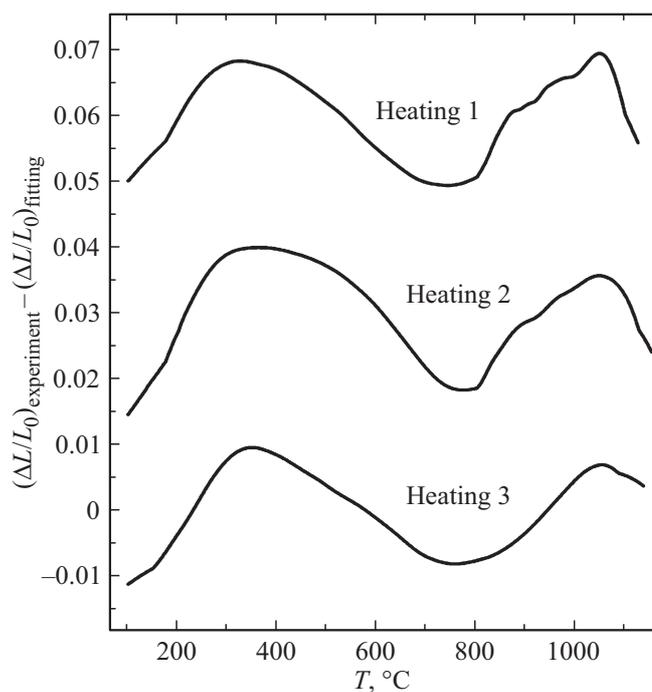


Рис. 3. Разностные кривые (аппроксимация выполнена с использованием квадратичного полинома) для трех последовательных циклов термического расширения ZrO_2 в атмосфере лабораторного воздуха. Кривые смещены по оси ординат для удобства восприятия.

Излом, наблюдающийся около $1050\text{--}1070^\circ C$, — это начало растянутого фазового перехода в тетрагональную структуру. Но два других излома, около 350 и $730^\circ C$, указывают на наличие двух дополнительных фазовых переходов в образце. Изломы, а не скачки, на дилатометрической кривой в этих двух точках и сохранение

моноклинной сингонии в этой области указывают, что это фазовые переходы 2-го рода [34]. Следовательно, присутствуют неизвестные полиморфные модификации ZrO_2 , существование которых в количестве не менее двух, предсказано в работах [32,33].

Отмеченные нами особые точки (изломы), около 350 и 730°C, наблюдаются в моноклинной области в структурных экспериментах и других исследователей, причем вблизи тех же температур. В работе Haggerty et al. [28] методом рентгеновской дифракции исследована температурная анизотропия изменения параметров моноклинной решетки ZrO_2 , о которой ранее упоминали Patil и Subbarao [39], и которую исследовали Simeone et al. [21] методом высокотемпературной нейтронографии. Но авторы упомянутых работ, даже отмечая наличие особых точек, отчетливо различимых на температурных зависимостях параметров решетки, не обсуждают их как возможные фазовые превращения.

3.3. Электропроводность в моноклинной области

Как и термическое расширение, электропроводность является структурно-чувствительной величиной. Поэтому были проведены измерения электропроводности керамических образцов ZrO_2 в температурной области ожидаемых фазовых переходов 300–900°C не только для сопоставления с дилатометрическими данными, но также как простой метод изучения влияния параметров атмосферы на обнаруженные переходы (рис. 4, *a*). На разностных кривых электропроводности, как и в случае дилатометрии, также наблюдаются два четких излома (рис. 4, *b*). Измерения были проведены в атмосферах кислорода, воздуха и аргона, а также при различной влажности воздуха ($p_{H_2O} = 40; 610; 2800$ Па). Было установлено, что влажность воздуха не оказывает влияния на электропроводность в данном интервале температур. Парциальное давление кислорода (p_{O_2}) не оказывает влияния на проводимость только до температур порядка 500°C, следовательно, и на переход в области 350°C. Но выше $\sim 500^\circ\text{C}$ изменение p_{O_2} начинает заметно влиять на проводимость, в том числе и на переход около 730°C. Это отчетливо видно на разностных кривых проводимости (рис. 4, *b*). При этом не отмечено закономерного влияния p_{O_2} на проводимость. Но такое же отсутствие закономерности наблюдали Kofstad и Ruzicka [37] при изучении дефектной структуры ZrO_2 методом электропроводности, объяснив это отсутствие закономерности сменой модели межузельного кислорода на модель кислородных вакансий. В результате проводимость в атмосфере воздуха становится выше, чем в кислороде.

3.4. Спектроскопия КРС (20–900°C)

Спектроскопия КРС как метод исследования локальной структуры была использована в ряде работ [26,27,40]

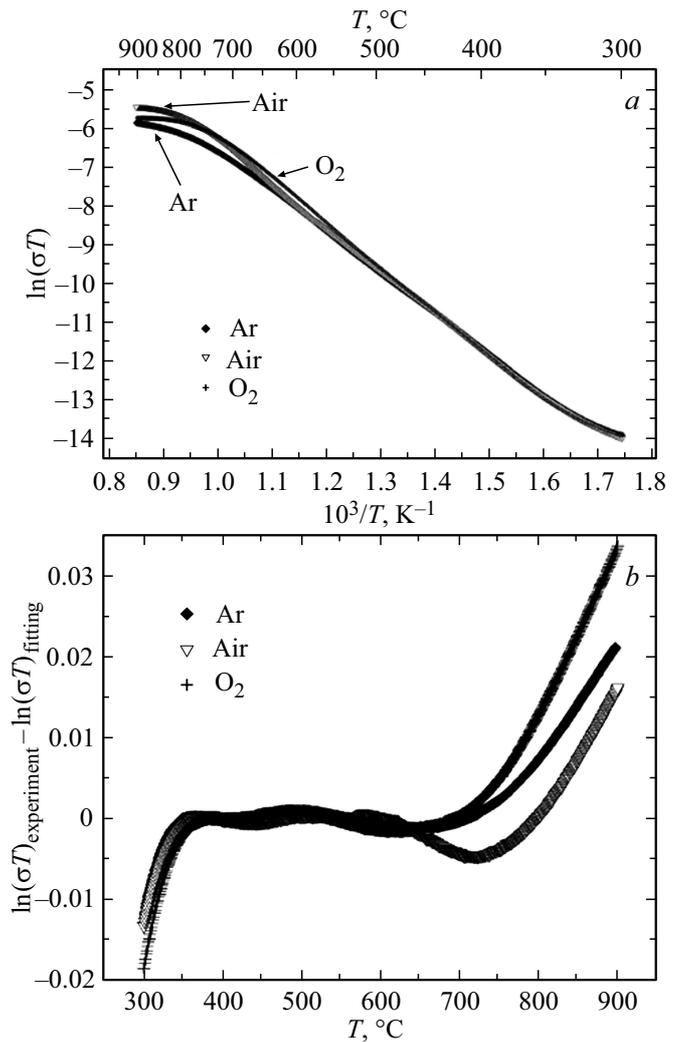


Рис. 4. Проводимость ZrO_2 в координатах Аррениуса (*a*) и разностные кривые (*b*) при нагреве в сухих атмосферах аргона, воздуха и кислорода (использована линейная аппроксимация).

для изучения перехода $m \leftrightarrow t$. Однако в указанных источниках КРС-спектры в области температур ниже 1000°C приведены с очень большим температурным шагом или вовсе не приведены. Мы провели более тщательное исследование температурного поведения КРС-спектров в диапазоне температур 20–900°C с шагом 50°C (рис. 5). Области предполагаемых переходов 290–420°C и 680–800°C были изучены более подробно с шагом 10°C (КРС-спектры не приведены). На спектре при 20°C наблюдаются 15 полос из 18 теоретических для симметрии C_{2h}^5 [41], что обусловлено близостью частот некоторых колебаний [40]. При повышении температуры до 900°C наблюдается только плавное смещение и уширение полос. Это показывает, что локальная структура в исследуемом интервале температур изменяется слабо, подтверждая, что обнаруженные переходы протекают в рамках моноклинной сингонии.

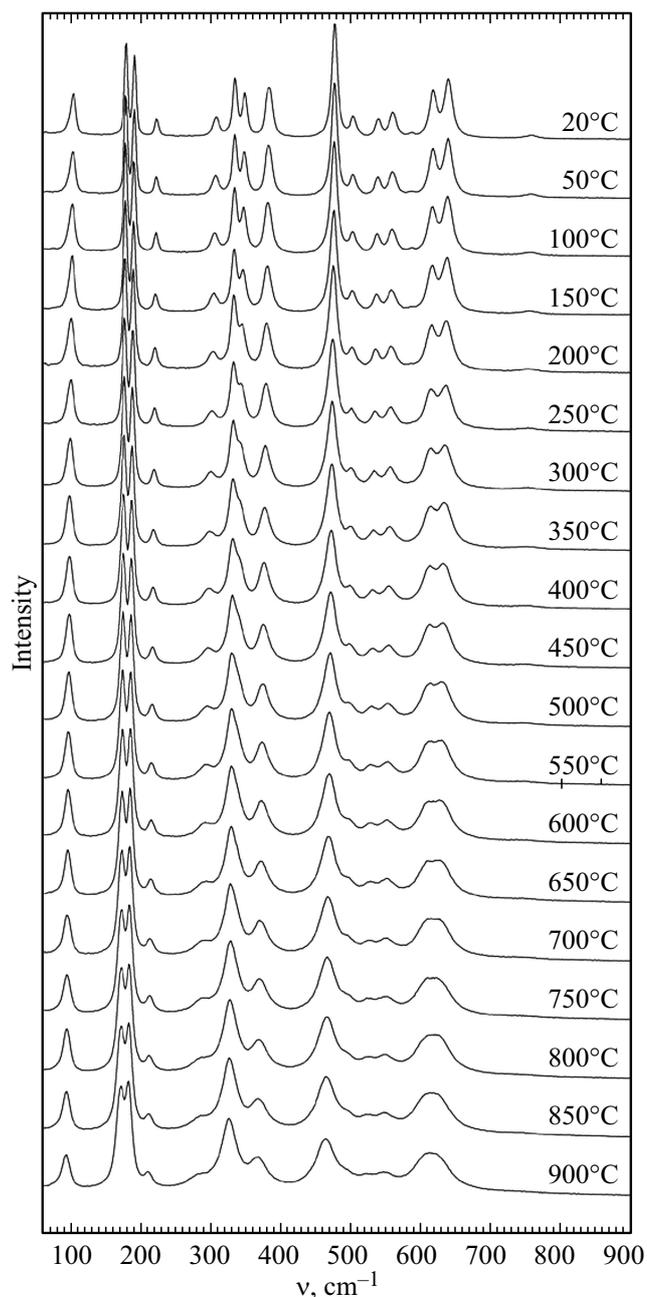


Рис. 5. Эволюция спектров КРС для ZrO_2 в диапазоне температур 20–900°C.

4. Заключение

Методом дилатометрии обнаружено и методом электропроводности подтверждено существование двух фазовых переходов в области существования моноклинной фазы ZrO_2 при температурах $350 \pm 20^\circ C$ и $730 \pm 20^\circ C$. Подводя итоги настоящего исследования и работы [42], можно утверждать, что при обычном давлении ZrO_2 имеет шесть полиморфных модификаций: три моноклинные, две тетрагональные и одну кубическую, переходящие одна в другую при нагревании.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН. Авторы благодарят А.А. Панкратова за выполнение микроскопического анализа и Э.Г. Вовкотруб за помощь в получении КРС-спектров.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.P. Fedorov, E.G. Yarotskaya. *Condens. Matter Interphases* **23**, 169 (2021).
- [2] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. *Solid State Ion.* **86–88**, 1131 (1996).
- [3] T. Liu, X. Zhang, X. Wang, J. Yu, L. Li. *Ionics* **22**, 2249 (2016).
- [4] K. Pokrovski, K.T. Jung, A.T. Bell. *Langmuir* **17**, 4297 (2001).
- [5] S.R. Teeparthi, E.W. Awin, R. Kumar. *Sci. Rep.* **8**, 5541 (2018).
- [6] G. Wang, F. Meng, C. Ding, P.K. Chu, X. Liu. *Acta Biomater.* **6**, 990 (2010).
- [7] H. Arashi, M. Ishigame. *Phys. Stat. Sol. A* **71**, 313 (1982).
- [8] S. Block, J.A.H. Da Jornada, G.J. Piermarini. *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 497 (1985).
- [9] O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, T. Kikegawa. *Phys. Rev. B* **63**, 174108 (2001).
- [10] H. Wu, Y. Duan, K. Liu, D. Lv, L. Qin, L. Shi, G. Tang. *J. Alloys Compd.* **645**, 352 (2015).
- [11] H. Fukui, M. Fujimoto, Y. Akahama, A. Sano-Furukawa, T. Hattori. *Acta Crystallogr.* **875**, 742 (2019).
- [12] J. Adams, M.D. Rogers. *Acta Crystallogr.* **12**, 951 (1959).
- [13] C. Ruff, F. Ebert. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **180**, 19 (1929).
- [14] G.B. Wolten. *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 418 (1963).
- [15] G.B. Wolten. *Acta Crystallogr.* **17**, 763 (1964).
- [16] L.L. Fehrenbacher, L.A. Jacobson. *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 157 (1965).
- [17] G.K. Bansal, A.H. Heuer. *Acta Metallurgica* **22**, 409 (1974).
- [18] S.T. Buljan, H.A. McKinstry, V.S. Stubican. *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 351 (1976).
- [19] I.-W. Chen, Y.-H. Chiao. *Acta Metallurgica* **33**, 1827 (1985).
- [20] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 461 (2000).
- [21] D. Simeone, G. Baldinozzi, G. Gosset, M. Dutheil, A. Bulou, T. Hansen. *Phys. Rev. B* **67**, 064111 (2003).
- [22] G. Trolliard, D. Mercurio, J.M. Perez-Mato. *Z. Kristallogr.* **226**, 264 (2011).
- [23] W.L. Baun. *Science* **140**, 1330 (1963).
- [24] R.N. Patil, E.C. Subbarao. *Acta Crystallogr.* **26**, 535 (1970).
- [25] H.S. Maiti, K.V.G.K. Gokhale, E.C. Subbarao. *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 317 (1972).
- [26] M. Ishigame, T. Sakurai. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 367 (1977).
- [27] J.-L. You, G.-C. Jiang, S.-H. Yang, J.-C. Ma, K.-D. Xu. *Chin. Phys. Lett.* **18**, 991 (2001).
- [28] R.P. Haggerty, P. Sarin, Z.D. Apostolov, P.E. Driemeyer, W.M. Kriven. *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 2213 (2014).

- [29] M.R. Gauna, M.S. Conconi, S. Gomez, G. Suarez, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff. *Ceram. — Silik.* **59**, 318 (2015).
- [30] A. Vasilevskaya, O.V. Almjashева, V.V. Gusarov. *J. Nanoparticle Res.* **18**, 188 (2016).
- [31] D.A. Ward, E.I. Ko. *Chem. Mater.* **5**, 956 (1993).
- [32] Ю.Э. Китаев, А.Г. Панфилов, Е.С. Tasci, М.И. Арозо. *ФТТ* **57**, 2228 (2015).
- [33] R.A. Evarestov, Yu.E. Kitaev. *J. Appl. Crystallogr.* **49**, 1572 (2016).
- [34] С.И. Новикова. *Тепловое расширение твердых тел.* Наука, М. (1974). 287 с.
- [35] E.Y. Fogaing, M. Huger, C. Gault. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 1843 (2007).
- [36] R. Laquai, F. Gouraud, B.R. Müller, M. Huger, T. Chotard, G. Antou, G. Bruno. *Materials* **12**, 1017 (2009).
- [37] P. Kofstad, D.J. Ruzicka. *J. Electrochem. Soc.* **110**, 181 (1963).
- [38] Y. Suzuki. *Solid State Ion.* **81**, 211 (1995).
- [39] R.N. Patil, E.C. Subbarao. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 281 (1969).
- [40] Ю.К. Воронько, А.А. Соболев, В.Е. Шукшин. *ФТТ* **49**, 1871 (2007).
- [41] A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, P.E. Quintard. *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 985 (1989).
- [42] В.П. Горелов. *ФТТ* **61**, 1345 (2019).

Редактор Е.Ю. Флегонтова