

PACS: 81.07.Bc, 62.20.de, 46.25.-y

И.К. Носолев, Н.В. Токий, В.В. Токий

УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ ВЫСОКО- И НИЗКОПРОВОДЯЩЕГО НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 10 июля 2017 года

Определены модули Юнга в керамических образцах, спеченных из нанопорошков $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (Z3Y), имеющих высокую и низкую ионную проводимость. При упругом подходе в линейном приближении предложена теоретическая модель для описания влияния анионной примеси замещения на равномерное всестороннее растяжение (давление) зерен поликристалла. В нелинейном приближении этого подхода рассчитаны перенормированные модули. Показано, что полученные теоретические и экспериментальные результаты находятся в качественном согласии.

Ключевые слова: керамика, нанопорошки диоксида циркония, высокие давления, теория упругости, компоненты гибридных материалов, анионная примесь

Введение

В связи с применением нанотехнологий при производстве стабилизированного диоксида циркония и использованием его в качестве электролита в топливных элементах стала актуальной проблема увеличения ионной проводимости этого материала. Авторы [1] наблюдали эффект увеличения на 2–3 порядка ионной проводимости компактов из хлорсодержащих нанопорошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием, по сравнению с образцами без хлора. В нашей работе [2] начато рассмотрение в рамках упругого подхода влияния анионных примесей хлора на упругие свойства (модуль Юнга) высокопроводящей компоненты гибрида на основе диоксида циркония. Там же приведен краткий обзор публикаций [3,4], посвященных этой проблеме.

Цель настоящей работы – рассмотрение в рамках упругого подхода влияния анионных примесей хлора и азота на модуль Юнга высоко- и низкопроводящей компонент гибрида на основе диоксида циркония.

1. Материалы и метод эксперимента

Используемый нами технологический процесс получения керамики из нанопорошка диоксида циркония описан в [5]. Как объект исследования мы использовали керамику, спеченную при температуре 1500°C из нанопорошков $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (в дальнейшем используем сокращение Z3Y), полу-

ченных методом соосаждения [5] с применением хлор- и азотсодержащего сырья [1], прокаленных при температуре 1000°C и обжатых при $P = 500$ МПа.

Измерения модуля Юнга осуществляли резонансным методом составного пьезоэлектрического вибратора [6,7]. Резонатор состоял из двух частей: пьезокварца, служащего для возбуждения и приема механических колебаний, и исследуемого образца. Пьезокварц представлял собой монокристаллический брусок размером $3 \times 3 \times 34$ мм, вырезанный таким образом, что в нем под действием переменного электрического напряжения возбуждались продольные механические колебания на частоте ~ 91 kHz. Измерения проводили при комнатной температуре. Погрешность измерения модуля упругости не более 1%.

2. Упругая модель примеси замещения аниона в зерне поликристалла

Для простоты рассмотрим сферическую модель зерна поликристалла, в центре которого помещен примесный анион (рис. 1). Определим деформацию полого шара, наружный и внутренний радиусы которого равны соответственно $D/2$ и R_0 . Внутри шара вставлен сферический анион (примесь) радиуса R_{imp} (давлением снаружи пренебрегаем). Вводим сферические координаты с началом в центре шара. Деформация \mathbf{u} направлена везде по радиусу и является функцией только от r . Поэтому $\text{rot} \mathbf{u} = 0$, и уравнение равновесия (7.5) [8] приобретает вид

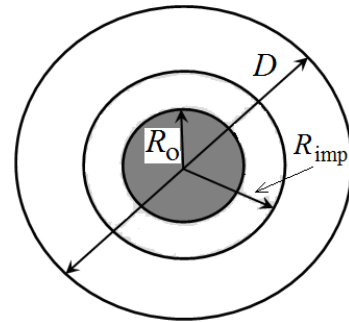


Рис. 1. Сферическая модель зерна поликристалла с примесью азота

$$\nabla \text{div} \mathbf{u} = 0, \quad (1)$$

откуда

$$\text{div} \mathbf{u} = \frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 u)}{dr} = \text{const} \equiv 3A \quad (2)$$

или

$$u = Ar + \frac{B}{r^2}. \quad (3)$$

Компоненты тензора деформации

$$u_{rr} = A - \frac{2B}{r^3}, \quad u_{\theta\theta} = u_{\varphi\varphi} = A + \frac{B}{r^3}. \quad (4)$$

Радиальное напряжение можно представить в виде компонент

$$\sigma_{rr} = 3KA - \frac{4\mu B}{r^3}, \quad \sigma_{\theta\theta} = 3KA + \frac{2\mu B}{r^3}, \quad \sigma_{\varphi\varphi} = 3KA + \frac{2\mu B}{r^3}. \quad (5)$$

Постоянные A и B определяем из граничных условий

$$\sigma_{rr} = 0 \text{ при } r = D/2, \quad u = R_{\text{imp}} - R_O \text{ при } r = R_O. \quad (6)$$

Отсюда для зерна размера $D \gg R_O$ находим

$$A = \frac{32\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{3KD^3}, \quad B = R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O). \quad (7)$$

Используя выражения (7) для A и B , получаем следующее распределение упругих напряжений по толщине шарового слоя вокруг примеси:

$$\sigma_{rr}^{\text{imp}} = \frac{32\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{D^3} - \frac{4\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{r^3}, \quad (8)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^{\text{imp}} = \sigma_{\varphi\varphi}^{\text{imp}} = \frac{32\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{D^3} + \frac{2\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{r^3}. \quad (9)$$

Отсюда следует, что примесь замещения аниона создает в кристаллите оксида однородное растяжение

$$p_{\text{imp}} = \frac{\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\varphi\varphi}}{3} = \frac{32\mu R_O^2 (R_{\text{imp}} - R_O)}{D^3}. \quad (10)$$

С учетом формулы (19) [4] для примесных катионов (в количестве n_Y) в зерне оксида Z_3Y размера $D \gg R_{Zr}$

$$p_{n_Y} = \frac{32\mu R_{Zr}^2}{D^3} (R_Y - R_{Zr}) n_Y. \quad (11)$$

Примесные катионы n_Y и анионы n_{Cl} и n_N в зерне размера $D \gg R_{Zr}$ создадут растяжение

– в высокопроводящей компоненте:

$$p_{YCl} = \frac{32\mu R_{Zr}^2}{D^3} (R_Y - R_{Zr}) n_Y + \frac{32\mu R_O^2}{D^3} (R_{Cl} - R_O) n_{Cl}, \quad (12)$$

– в низкопроводящей:

$$p_{YN} = \frac{32\mu R_{Zr}^2}{D^3} (R_Y - R_{Zr}) n_Y + \frac{32\mu R_O^2}{D^3} (R_N - R_O) n_N. \quad (13)$$

Для гибридной системы Z_3Y , содержащей одновременно высоко- и низкопроводящую компоненты в зерне размера $D \gg R_{Zr}$, выражение для однородного растяжения примет вид

$$p_{YClN} = \frac{32\mu R_{Zr}^2}{D^3} (R_Y - R_{Zr}) n_Y + \frac{32\mu R_O^2}{D^3} [(R_{Cl} - R_O) n_{Cl} + (R_N - R_O) n_N]. \quad (14)$$

3. Перенормированный модуль Юнга поликристалла диоксида циркония с примесями аниона в рамках упругого подхода

В изотропной модели, в первом приближении пренебрегая модулями упругости третьего порядка, получаем перенормированные модули Ляме [9]:

$$\tilde{\lambda} = \kappa\lambda + p, \quad \tilde{\mu} = \kappa\mu - p. \quad (15)$$

Зависимость параметра κ от p находим из соотношения

$$2p\kappa = (1 - \kappa^2)[2\mu + 3\lambda]. \quad (16)$$

При не очень высоких давлениях (растяжениях), когда $|\Omega| \ll 1$, в линейном по p приближении получаем

$$\kappa \approx 1 - \Omega, \quad (17)$$

где

$$\Omega = \frac{p}{2\mu + 3\lambda} = \frac{p}{3K}.$$

Следовательно, перенормированные модули Ляме будут

$$\tilde{\lambda} \approx \lambda + p - \Omega\lambda, \quad \tilde{\mu} \approx \mu - p - \Omega\mu, \quad (18)$$

а модуль Юнга

$$\tilde{E} = \frac{\tilde{\mu}(3\tilde{\lambda} + 2\tilde{\mu})}{\tilde{\lambda} + \tilde{\mu}} \approx E - \frac{9pK}{3K + \mu}. \quad (19)$$

Для сравнения с экспериментально наблюдаемыми значениями, используя выражения для растяжений (12)–(14), получаем модули Юнга соответственно для высоко- и низкопроводящей компонент гибрида:

$$\tilde{E}_{YCl} = E - \frac{288K\mu}{(3K + \mu)D^3} \left[R_{Zr}^2 (R_Y - R_{Zr})n_Y + R_O^2 (R_{Cl} - R_O)n_{Cl} \right], \quad (20)$$

$$\tilde{E}_{YN} = E - \frac{288K\mu}{(3K + \mu)D^3} \left[R_{Zr}^2 (R_Y - R_{Zr})n_Y + R_O^2 (R_N - R_O)n_N \right]. \quad (21)$$

4. Результаты исследований и обсуждение

На рис. 2 приведены результаты измерений амплитудных зависимостей модуля Юнга в керамических образцах, полученных спеканием высоко- и низкопроводящих компактов, приготовленных из нанопорошков на основе диоксида циркония, стабилизированного 3 mol% Y_2O_3 . Измерения проводили при комнатной температуре в широком (10^{-8} – 10^{-4}) диапазоне амплитуд относительной циклической деформации ϵ . За истинное принимали значение динамического модуля упругости, измеренного резонансным методом составного вибратора при наименьшей возможной в условиях конкретного

эксперимента амплитуде деформации. В нашем случае модули Юнга определены при амплитуде $\varepsilon = 10^{-8}$ и составили 205.9 и 212.25 GPa соответственно для высоко- и низкопроводящей компонент керамики. Из рис. 2 видно, что для исследуемых образцов зависимости $E(\varepsilon)$ не являются линейными. На каждой из кривых можно выделить два участка: 1) область так называемого амплитудно-независимого модуля упругости в диапазоне амплитуд $10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$, в которой модуль E

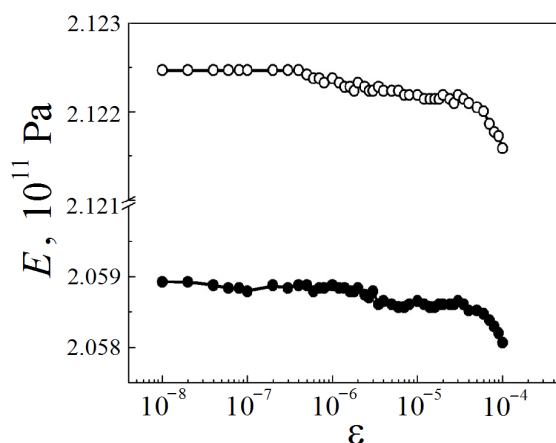


Рис. 2. Зависимость модуля Юнга E от амплитуды деформации ε в низко- (\circ) и высокопроводящей (\bullet) компонентах керамики

не изменяется с ростом амплитуды деформации; 2) область амплитудно-зависимого модуля упругости, где E уменьшается с ростом деформации ε .

Анализ литературных данных [10] показывает, что $R_{Cl} > R_N > R_O$, откуда следует, что $\hat{E}_{YCl} < \hat{E}_{YN}$. Это подтверждается результатами нашего эксперимента, согласно которому модуль Юнга в керамике, полученной из высокопроводящего нанопорошка, оказывается меньше, чем из низкопроводящего (рис. 2). Это, в свою очередь, свидетельствует о правильности предложенной теоретической модели, что позволит в дальнейшем, с учетом привлечения новых экспериментальных методов (рентгеноструктурный анализ, электронная и растровая микроскопия), значительно расширить исследования в данном направлении. В частности, используя полученные экспериментальные данные из основных уравнений предложенной модели, можно осуществить оценку содержания анионов примеси в образцах, приготовленных из различного сырья, что позволит продвинуться в понимании механизмов, контролируемых электрофизические свойства керамик на основе диоксида циркония.

Заключение

При упругом подходе в линейном приближении предложена теоретическая модель для описания влияния анионной примеси замещения на равномерное всестороннее растяжение (давление) зерен поликристалла. В нелинейном приближении этого подхода рассчитаны перенормированные модули упругости.

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что модуль Юнга в керамиках, спеченных из хлорсодержащих нанопорошков, которые в компактах в виде таблеток обнаруживают высокую ионную проводимость, меньше, чем в образцах из компактов с низкой ионной проводимостью, не содержащих хлор. Это указывает на возможность применения предложенной теоретической модели для установления механизма наблюдаемого явления.

На экспериментальных зависимостях $E(\varepsilon)$ выявлено два характерных участка: линейный, в котором модуль Юнга не изменяется с увеличением амплитуды деформации ε , и нелинейный, где E уменьшается с ростом ε . Для получения дальнейшей информации о влиянии анионных примесей на высоко- и низкопроводящую компоненты Z3Y представляется целесообразным проведение измерений амплитудных зависимостей внутреннего трения.

1. O.S. Doroshkevych, A.V. Shylo, O.V. Saprukina, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, L.A. Ahkozov, World Journal of Condensed Matter Physics **2**, 1 (2012).
2. И.К. Носолев, Н.В. Токий, В.В. Токий, Вестник ЛГУ им. В. Даля № 2(4), ч. 1, 78 (2017).
3. Н.В. Токий, Б.И. Перекрестов, Д.Л. Савина, И.А. Даниленко, ФТТ **53**, 1732 (2011) [Phys. Solid State **53**, 1827 (2011)].
4. Б.И. Перекрестов, В.В. Токий, Н.В. Токий, Г.К. Волкова, ФТТ **56**, 647 (2014) [Phys. Solid State **56**, 673 (2014)].
5. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, В.А. Глазунова, Наука та інновації **1**, № 3, 76 (2005).
6. С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев, Упругость и дислокационная неупругость кристаллов, Наука, Москва (1985).
7. В.Я. Платков, И.К. Носолев, Изв. АН, Сер. физическая **57**, № 1, 26 (1993).
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1965).
9. А.М. Косевич, Дислокации в теории упругости. Влияние дислокаций на механические свойства кристаллов, Наукова думка, Киев (1978).
10. А.Г. Рябухин, Эффективные ионные радиусы. Тр. XVI Менделеевского съезда, Изд. РАН, Москва (1998), т. 1, с. 261.

I.K. Nosolev, N.V. Tokiy, V.V. Tokiy

ELASTIC PROPERTIES OF THE CERAMICS MADE OF HIGH- AND LOW-CONDUCTIVITY NANOPOWDERS OF ZIRCONIA STABILIZED BY YTTRIUM

Young's modules are evaluated in ceramic samples sintered of the $ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$ (Z3Y) nanopowders characterized by high and low ionic conductivity. Within the framework of the linear approximation of the elastic approach, a theoretical model is proposed for description of the effect of an anionic substitutional impurity on the uniform omniradial stretching (pressure) of polycrystalline grains. In the nonlinear approximation of this approach, renormalized modules are calculated. It is shown that the obtained theoretical and experimental results are in qualitative agreement.

Keywords: ceramics, zirconia nanopowders, high pressure, elasticity theory, components of hybrid materials, anionic impurity

Fig. 1. Spherical model of a polycrystal grain with an admixture of nitrogen

Fig. 2. Strain dependence of the Young's modulus $E(\varepsilon)$ in low- (○) and high-conductivity (●) ceramic components