

УДК 666.762.5.046.4.017:620.18

**И.А. Яцишин, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, Г.К. Волкова,  
С.В. Прохоренко, В.В. Бурховецкий**Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
г. Донецк, ул. Розы Люксембург, 72, Украина, 83114

## ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ХРОМОМ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Ключевые слова:** диоксид циркония, легирование хромом, нанопорошки, керамика, коэффициент трещиностойкости

Керамика на основе системы  $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$  ( $x = 0; 0,3; 0,75; 1,5$  и  $2,9 \text{ мол.}\%$ ) была получена спеканием в воздушной атмосфере при  $1350$  и  $1500$  °С в течение 2 ч. Максимальное уплотнение образцов керамики достигается для промежуточных значений концентрации оксида хрома ( $0,75$  и  $1,5 \text{ мол.}\%$ ) и составляет  $99,2\%$  от теоретической плотности. Значения открытой пористости керамики, полученные методом гидростатического взвешивания, не превышают  $0,5\%$  для керамики, спеченной при  $1500$  °С, и  $2\%$  для керамики, спеченной при  $1350$  °С. Концентрационные зависимости твердости по Виккерсу и плотности хорошо коррелируют между собой, при этом коэффициент трещиностойкости растет линейно с увеличением количества оксида хрома, достигая максимального значения  $10,7 \text{ МПа}\cdot\sqrt{м}$  для керамики, спеченной при  $1500$  °С.

### Введение

Легированный диоксид циркония широко изучается благодаря уникальному набору свойств, таких, как высокая механическая прочность и трещиностойкость, высокая ионная проводимость, химическая и биологическая инертность. Такие характеристики обуславливают широкий диапазон применения данного материала в качестве структурной и функциональной керамики, электролитов твердотельных топливных элементов, биоимплантантов и пр. Для стабилизации высокотемпературных фаз диоксида циркония при комнатных температурах применяется легирование катионами  $Y^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и др. В последнее время в литературе возрос интерес к многокомпонентному легированию двумя и более элементами, один из которых обычно используется в качестве стабилизатора, а остальные призваны изменять структуру материала, например предотвращать рост зерна. Легирование диоксида циркония хромом изучено слабо.

Среди большого количества элементов хром занимает особое место, так как в силу малого ионного радиуса ( $R_{Cr} = 0,063$ ;  $R_{Zr} = 0,084 \text{ нм}$ ) не является стабилизатором, но при этом он оказывает

© И.А. ЯЦИШИН,  
Т.Е. КОНСТАНТИНОВА,  
И.А. ДАНИЛЕНКО,  
Г.К. ВОЛКОВА,  
С.В. ПРОХОРЕНКО,  
В.В. БУРХОВЕЦКИЙ, 2010

значительное влияние на свойства диоксида циркония. Согласно литературным данным, введение хрома в стабилизированный диоксид циркония приводит к увеличению ионной проводимости [1, 2], трещиностойкости и плотности получаемой керамики [3, 4]. Наши предыдущие работы [5–8] по влиянию легирования хромом на свойства стабилизированного диоксида циркония обнаружили ряд необычных эффектов, в частности возрастание температуры кристаллизации наночастиц и подавление их роста, значительное увеличение количества парамагнитных центров, а также предела прочности и доли транскристаллитного излома керамики, полученной из нанопорошков. Компьютерное моделирование [9] электронной структуры кристалла  $ZrO_2$  с примесями показало, что иттрий создает акцепторные уровни, а хром – донорные и значительно увеличивает энергию связи водорода с поверхностью нанопластины диоксида циркония. При этом указанные выше экспериментальные данные были получены всего для двух значений концентраций оксида хрома (0,5 и 5 мол.%). В данной работе мы приводим результаты исследования нанопорошков и керамики на их основе для более широкого набора концентраций оксида хрома: 0; 0,3; 0,75; 1,5 и 2,9 мол.%.

### Экспериментальная часть

Нанопорошки диоксида циркония были приготовлены с использованием метода совместного осаждения. Смешанные водные растворы  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $Y_2(NO_3)_3$  и  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , взятые в стехиометрическом соотношении, использовались в качестве исходных материалов. Оксидные нанопорошки были получены из гидроксидов путем прокаливании при температурах 400, 500, 600, 700 и 1000 °С в воздушной атмосфере. Химический состав приготовленных образцов следующий:  $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$  ( $x = 0; 0,3; 0,75; 1,54; 2,9$ ). Образцы обозначены как  $ZYCr_r$ , где  $r$  (0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0) показывает отношение количества оксида хрома к оксиду иттрия. Для изготовления керами-

ки были приготовлены 10 прессовок диаметром 10 мм и толщиной 5 мм. Образцы получали при помощи одноосного прессования с последующей обработкой гидростатическим давлением 500 МПа. Керамика спекалась при температурах 1350 и 1500 °С в воздушной атмосфере со скоростью набора температуры 3 °С/мин в течение 2 ч. Фазовый состав, средний размер частиц нанопорошков и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) керамики определяли при помощи рентгенографического метода на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном медном излучении. Величину областей когерентного рассеяния порошков и керамики получили по формуле Шеррера [10]. Количественный фазовый состав определялся по значениям интенсивности рефлексов (111) и  $(-111)$   $m-ZrO_2$ , рефлекса (111)  $t-ZrO_2$  и рефлексов (004) и (400)  $c-ZrO_2$  [11]. Плотность и пористость керамики определяли при помощи метода гидростатического взвешивания, значения теоретической плотности рассчитывали по методу, описанному в работе [12]. Твердость по Виккерсу и коэффициент трещиностойкости определяли при помощи метода индентирования при значении нагрузки, равном 196 Н [13]. Морфологию керамики и изломов исследовали при помощи растровой электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-6490LV. Для определения размеров зерна керамики использовали термическое травление при температурах 1300 и 1450 °С в течение 30 мин.

### Результаты и их обсуждение

Размер частиц и фазовый состав для нанопорошков, прокаленных при температурах 400–1000 °С, приведены в табл. 1. Зависимость размера частиц от концентрации оксида хрома немонотонна, с выраженным максимумом для концентрации 0,3 мол.%  $Cr_2O_3$ . Такое поведение концентрационной зависимости неожиданно, поскольку предыдущие работы [6–8] демонстрируют уменьшение размера наночастиц при увеличении легирования оксидом хрома в количестве 0,5 и 5 мол.%.

Таблица 1. Средний размер частиц (D) и количество моноклинной фазы\* в порошках  $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$ , прокаленных в течение 2 ч при разных температурах

Состав нано-порошков	Температура прокаливания, °С									
	400		500		600		700		1000	
	D, нм	М-фаза, %	D, нм	М-фаза, %	D, нм	М-фаза, %	D, нм	М-фаза, %	D, нм	М-фаза, %
ZYC <sub>0,0</sub>	10	1	10	3	15	1	17	2	32	2
ZYC <sub>0,1</sub>	10	1	11	5	18	4	18	4	44	2
ZYC <sub>0,25</sub>	10	1	11	7	15	7	17	5	41	2
ZYC <sub>0,5</sub>	10	1	10	2	14	5	15	8	37	2
ZYC <sub>1,0</sub>	10	1	10	1	12	4	13	0	35	2

\*остальное – тетрагональная фаза (до 100%)

Таблица 2. Размер областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и фазовый состав керамики  $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$ , спеченной при 1350 и 1500 °С

Состав керамики	ОКР, нм		Фазовый состав, %	
	1350 °С, 2 ч	1500 °С, 2 ч	1350 °С, 2 ч	1500 °С, 2 ч
ZYC <sub>0,0</sub>	53	58	100 Т	100 Т
ZYC <sub>0,1</sub>	50	50	100 Т	89 Т + 2 М + 9 К
ZYC <sub>0,25</sub>	42	44	100 Т	87 Т + 4 М + 9 К
ZYC <sub>0,5</sub>	42	44	98 Т + 2 М	90 Т + 1 М + 9 К
ZYC <sub>1,0</sub>	50	50	98 Т + 3 М	88 Т + 3 М + 9 К

Прим. М – моноклинная фаза, Т – тетрагональная, К – кубическая

Зависимость количества моноклинной фазы от концентрации хрома также оказалась немонотонной. Максимальное значение количества моноклинной фазы для температур прокаливания 500 и 600 °С наблюдается при концентрации 0,75 мол.%  $Cr_2O_3$  и составляет 7%. Для температуры прокаливания 700 °С максимальное количество моноклинной фазы составляет 8% и соответствует концентрации 1,5 мол.%  $Cr_2O_3$ . При этом содержание моноклинной фазы в порошках, прокаленных при температурах 400 и 1000 °С, равно 1% и 2% соответственно. Следует отметить, что оксид хрома не наблюдается в виде отдельной фазы ни при одной из концентраций, что свидетельствует о гомогенности легирования данным оксидом.

Для приготовления керамики были выбраны нанопорошки, прокаленные при 600 °С, так как

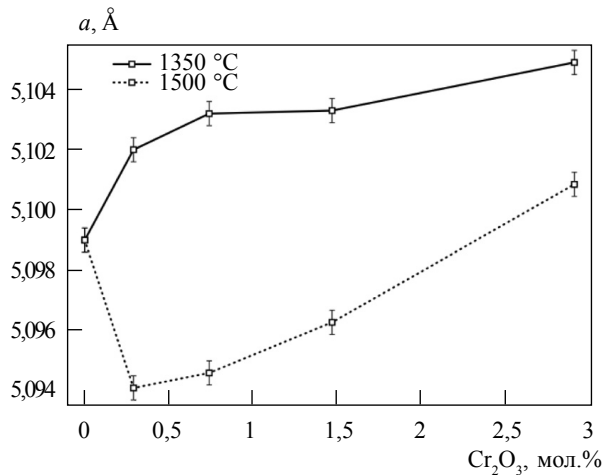
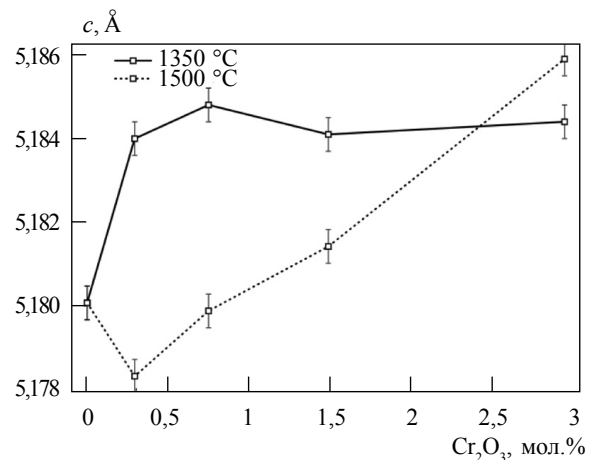
именно при этой температуре прокаливания в предыдущих работах наблюдались наиболее значительные изменения в структуре и свойствах этой системы [7]. Рентгеноструктурный анализ керамики демонстрирует немонотонную зависимость фазового состава и размера областей когерентного рассеяния от концентрации оксида хрома. Значения ОКР и фазовый состав керамики представлены в табл. 2. Легирование оксидом хрома приводит к уменьшению размеров ОКР на 30% для промежуточных значений концентрации (0,75 и 1,5 мол.%) с последующим ростом ОКР при увеличении количества оксида хрома по сравнению с образцом, не содержащим  $Cr_2O_3$ . Керамика, спеченная при 1350 °С, является тетрагональной с небольшим количеством моноклинной фазы для двух последних концентраций (1,5%; 2,9%). Повышение темпе-

Таблица 3. Степень тетрагональности и объем элементарной ячейки керамики  $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$ , спеченной при 1350 и 1500 °С

Состав образцов	1350 °С		1500 °С	
	Степень тетрагональности, $c/a$	Объем элементарной ячейки, $V, \text{Å}^3$	Степень тетрагональности, $c/a$	Объем элементарной ячейки $V, \text{Å}^3$
ZYC <sub>0,0</sub>	1,0159	134,94	1,01590	134,94
ZYC <sub>0,1</sub>	1,0160	134,94	1,01654	134,36
ZYC <sub>0,25</sub>	1,0160	135,00	1,01674	134,38
ZYC <sub>0,5</sub>	1,01583	135,00	1,01671	134,54
ZYC <sub>1,0</sub>	1,01550	135,00	1,01670	134,86

Таблица 4. Плотность, пористость и твердость керамики  $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$ , спеченной при температурах 1350 и 1500 °С

Состав керамики	Плотность, $г/см^3$ (относительная плотность, %)		Открытая пористость, %		Твердость, ГПа	
	1350 °С	1500 °С	1350 °С	1500 °С	1350 °С	1500 °С
	ZYC <sub>0,0</sub>	5,97 (98,3)	5,98 (98,5)	0,10	0,22	13,7
ZYC <sub>0,1</sub>	5,84 (96,5)	6,00 (98,7)	0,30	0,10	11,7	13,3
ZYC <sub>0,25</sub>	5,80 (95,9)	6,01 (99,0)	0,09	0,19	11,8	13,9
ZYC <sub>0,5</sub>	5,66 (93,9)	6,00 (99,2)	0,09	0,07	10,7	13,3
ZYC <sub>1,0</sub>	5,24 (87,4)	5,91 (98,4)	1,98	0,10	7,9	13,1

Рис. 1. Зависимость параметра решетки  $a$  от концентрации оксида хрома для керамики  $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$ , спеченной при 1350 и 1500 °СРис. 2. Зависимость параметра решетки  $c$  от концентрации оксида хрома для керамики  $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$ , спеченной при 1350 и 1500 °С

ратуры спекания до 1500 °С приводит к увеличению количества моноклинной фазы до 4% и появлению в хромсодержащих образцах кубической фазы до 9%, при этом  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в виде отдельной фазы не наблюдается ни при одной из концентраций.

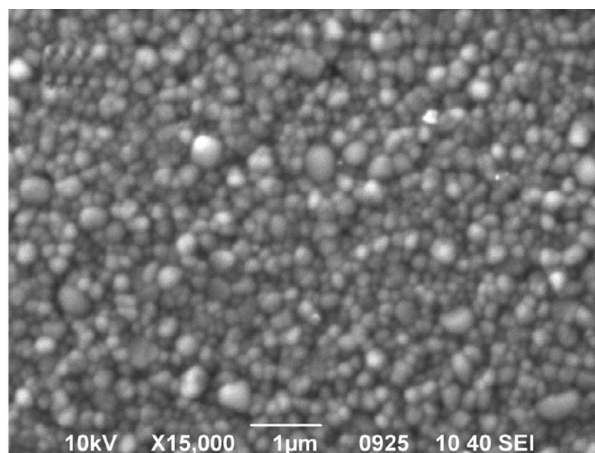
Особый интерес представляет исследование влияния легирования оксидом хрома на параметры решетки диоксида циркония. Значения параметров решетки  $a$  и  $c$  представлены на рис. 1 и 2, степень тетрагональности и объем элементарной ячейки – в табл. 3. Сопоставив параметры, характеризующие кристаллическую ячейку, – степень тетрагональности и ее объем, можно видеть, что они ведут себя по-разному в низкотемпературной и высокотемпературной керамике. С увеличением количества  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при возрастающих параметрах  $a$  и  $c$  объем элементарной ячейки практически не изменяется при том, что плотность керамики, как и степень тетрагональности решетки, уменьшаются.

В высокотемпературной плотной керамике с увеличением содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  возрастание параметров  $a$  и  $c$  сопровождается увеличением объема ячейки и степени тетрагональности.

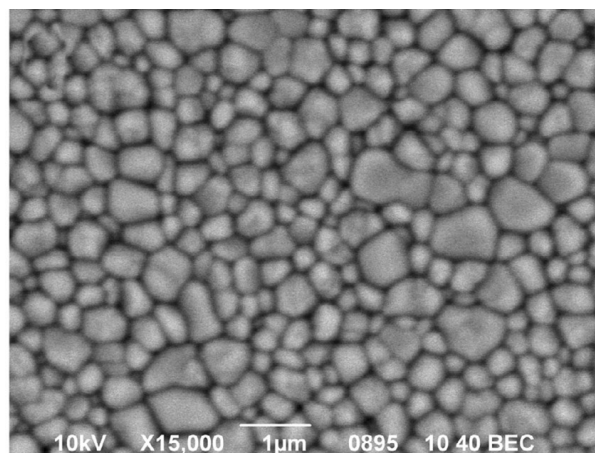
В работе [7] предложена модель, согласно которой в керамике такого состава образуются

комплексы  $\text{Zr-Y-Cr-}$  (последний символ означает наличие вакансии по кислороду). Вероятно, они по-разному изменяют параметры решетки  $c$  и  $a$  в керамике, спеченной при 1350 и 1500 °С, и, соответственно, степень тетрагональности  $c/a$  и объем ячейки. При этом в плотной керамике не существует так называемого свободного объема для сброса, однако количество комплексов в такой керамике больше, чем при 1350 °С. Также не исключено, что в высокотемпературной керамике движение комплексов происходит иначе, по принципу самосогласованных систем – образуется определенная иерархическая соподчиненность.

Полученные значения параметров решетки были использованы для расчета величины теоретической плотности по методике, описанной в работе [12]. Значения плотности керамики, измеренные методом гидростатического взвешивания и относительной плотности, представлены в табл. 3. Максимальные значения плотности достигаются для промежуточных значений концентрации оксида хрома (0,75 и 1,5 мол.%) в керамике, спеченной при 1500 °С, и составляют 99,0% и 99,2% от теоретической плотности соответственно. При этом плотность керамики, спеченной при 1350 °С, монотонно падает с ростом концентрации оксида хрома – с 98,5%

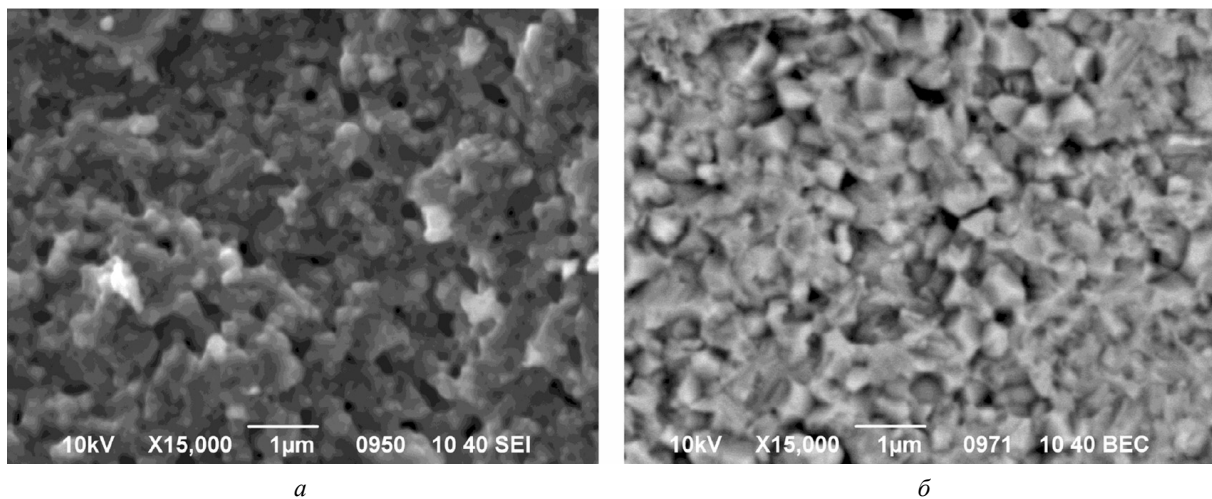


а

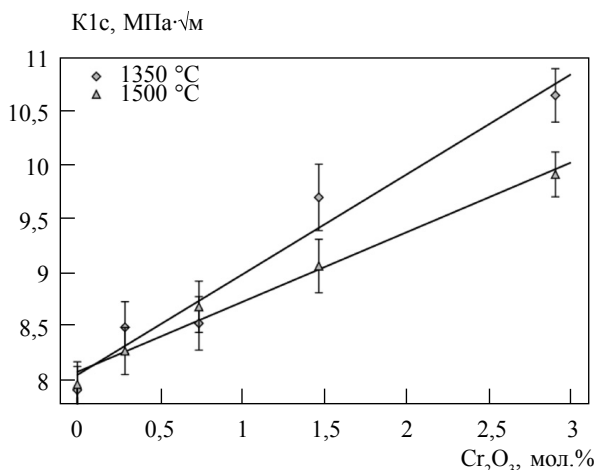


б

**Рис. 3.** Микрофотографии поверхности термически протравленной керамики  $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 1,5\text{Cr}_2\text{O}_3$ , спеченной при 1350 °С (а) и 1500 °С (б) (термическое травление осуществлялось при 1300 и 1450 °С в течение 30 мин)



**Рис. 4.** Микрофотографии изломов керамики  $ZrO_2 + 3$  мол.%  $Y_2O_3 + 1,5Cr_2O_3$ , спеченной при 1350 °C (а) и 1500 °C (б)



**Рис. 5.** Зависимость коэффициента трещиностойкости от концентрации оксида хрома для керамики  $ZrO_2 + 3$  мол.%  $Y_2O_3 + xCr_2O_3$ , спеченной при температурах 1350 и 1500 °C (величина нагрузки 196 Н)

до 87,4% от теоретической плотности. Значения открытой пористости керамики, спеченной при двух температурах, не превышают 0,3%, за исключением концентрации 2,9 мол.%, при которой пористость составляет 2% для температуры спекания 1350 °C (табл. 3.). Концентрационная зависимость твердости по Виккерсу хорошо коррелирует с зависимостью плотности

керамики, достигая своего максимального значения 13,9 ГПа для концентрации 0,75 мол.% и демонстрируя монотонное снижение значений твердости для керамики, спеченной при 1350 °C (табл. 3.).

Изображения структуры термически протравленной керамики и изломов для образца  $ZrO_{2,5}$  представлены на рис. 3. и 4 соответственно. Средний размер зерна, определенный методом электронной микроскопии, составляет 210 и 420 нм и практически не зависит от концентрации оксида хрома. Трещиностойкость керамики возрастает линейно с увеличением концентрации оксида хрома, при этом трещиностойкость образцов, спеченных при 1350 °C, выше, чем образцов, спеченных при 1500 °C, что связано с уменьшением их плотности (рис. 5). Сканирующая электронная микроскопия изломов керамики демонстрирует увеличение доли транскристаллитного излома с ростом количества легирующей добавки.

## Выводы

Легиrowание оксидом хрома стабилизированного диоксида циркония приводит к повышению плотности (до 99,2% от теоретической), увеличению значений твердости и трещиностойкос-

ти, т. е. в целом к усилению физико-механических свойств по сравнению с керамикой, не содержащей оксида хрома. В составе тетрагональной керамики появляются моноклинная и кубическая фазы в количестве 4% и 9% соответственно. Введение оксида хрома вызывает изменения параметров решетки, объема элементарной ячейки и степени тетрагональности керамики. При этом для высокотемпературной и низкотемпературной керамики данные параметры в зависимости от количества оксида хрома изменяются по-разному. Такое отличие может быть связано с образованием комплексов Zr–Y–Cr– и их неодинаковым поведением при различных температурах спекания.

Кераміку на основі системи  $ZrO_2 + 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$  ( $x = 0; 0,3; 0,75; 1,5$  і  $2,9$  мол.%) було отримано спіканням у повітряній атмосфері при  $1350$  та  $1500$  °C впродовж 2 год. Максимальне ущільнення керамічних зразків досягається для проміжних концентрацій оксиду хрому (0,75 і 1,5 мол.%) та дорівнює 99,2% від теоретичної щільності. Значення відкритої пористості кераміки, одержані методом гідростатичного зважування, не перевищують 0,5% для кераміки, спеченої при  $1500$  °C, та 2% для кераміки, спеченої при  $1350$  °C. Концентраційні залежності твердості за Віккерсом і щільності добре корелюють між собою, при цьому коефіцієнт тріщиностійкості лінійно зростає зі збільшенням кількості оксиду хрому, сягаючи максимального значення  $10,7 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$  для кераміки, спеченої при  $1500$  °C.

**Ключові слова:** діоксид цирконію, легування хромом, нанопорошки, кераміка, коефіцієнт тріщиностійкості

Cr-doped yttrium stabilized zirconia ceramics of  $ZrO_2 + 3 \text{ mol}\% Y_2O_3 + xCr_2O_3$  ( $x = 0; 0.3; 0.5; 1.5$  and  $2.9 \text{ mol}\%$ ) composition was sintered at  $1350$  and  $1500$  °C for 2 h. Highest density of 99.2% of theoretical density is reached for intermediate concentrations of chromium oxide (0.75 and 1.5 mol%). Values of open porosity are below 0.5% for ceramics sintered at  $1500$  °C and below 2% for ceramics sintered at  $1350$  °C. Concentration dependences of Vickers hardness and density correlate well and fracture toughness of ceramics increase linearly with chromium amount increase reaching maximum value of  $10.7 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$  for ceramics sintered at  $1500$  °C.

**Key words:** zirconium dioxide, chromium doping, nanopowders, ceramics, fracture toughness

1. Molin S., Gazda M., Jasinski P. Interaction of yttria stabilized zirconia electrolyte with  $Fe_2O_3$  and  $Cr_2O_3$  // Journal of Power Sources. – 2009. – **194**, N 1. – P. 20–24.
2. Jayaratna M., Yoshimura M., Somiya S. Electrical conductivity of  $Cr_2O_3$ -doped  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  // J. Mat. Sci. – 1987. – **22**, N 6. – P. 2011–2016.
3. Jayaratna M., Yoshimura M., Somiya S. Hot pressing of  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  with  $Cr_2O_3$  additions // J. Mat. Sci. – 1986. – **21**, N 2. – P. 591–596.
4. Formation, Characterization, and Hot Isostatic Pressing of  $Cr_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  (0.3 mol%  $Y_2O_3$ ) Prepared by Hydrazine Method / S. Hirano, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi // J. Am. Cer. Soc. – 1996. – **79**, N 1. – P. 171–176.
5. Формирование структуры керамики  $ZrO_2 - 3 \text{ мол.}\% Y_2O_3$  в процессе спекания и особенности ее разрушения / Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, А.В. Горох, Г.К. Волкова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – № 3. – С. 12–16.
6. TEM, ESR, and XRD studies of thermally induced formation of nanocrystalline zirconia / Konstantinova T., Danilenko I., Dobrikov A. et al. // CIMTEC'2002, July 14–18, 2002, Florence, p. 5.
7. Свойства нанокристаллического тетрагонального диоксида циркония в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3$  / Константинова Т.Е., Токий В.В., Даниленко И.А. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2008. – **6**, № 4. – С. 1147–1158.
8. X-ray photoelectron spectroscopy of nanopowders of  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Cr_2O_3$  compounds / Korduban A.M., Yashchishyn I.A., Konstantinova T.E. et al. // Functional Materials. – 2007. – **14**, N 4. – P. 454–459.
9. Computational modeling of electron properties of 26-d elements in nanolayer Y-doped tetragonal zirconia / N. Tokiy, T. Konstantinova, D. Savina, V. Tokiy // CIMTEC'2002, July 14–18, 2002, Florence, p. 127.
10. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // Phys. Rev. – 1939. – **56**, N 10. – P. 978–982.
11. Chysovitina T.V., Toporov Yu.S., Tretnikova M.G. Properties of ceramics based on zirconia partly stabilized with yttrium concentrate // Refractories and Industrial Ceramics. – 1991. – **32**, N. 5–6. – P. 277–279.
12. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. л-ры, 1961. – 863 с.
13. Determination of  $K_{ISCC}$  by indentation in ceramics / K.M. Liang, R. Torrecillas, G. Orange, G. Fantozzi // J. Mat. Sci. – 1990. – **25**, N 12. – P. 5077–5080.