

УДК 541.1

ОСОБЕННОСТИ МОНОКЛИННО-ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ПЕРЕХОДА В ZrO_2

С.А. Беляков*, В.П. Горелов**

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: bca2@mail.ru

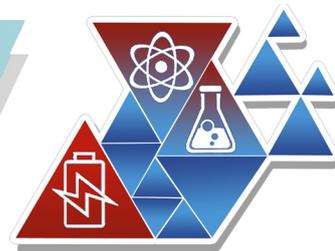
**e-mail: gorelov@ihthe.uran.ru

Материалы на основе диоксида циркония ZrO_2 обладают многими замечательными качествами, которые обеспечили им широкое применение в различных областях, включая энергетику, катализ, медицину, ювелирное дело и др. Диоксид циркония обладает сложным полиморфизмом, включая фазы высокого давления. 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.

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. Из этих исследований следует, что $m \leftrightarrow t$ фазовый переход в ZrO_2 является бездиффузионным переходом мартенситного типа и характеризуется сильным гистерезисом. По данным рентгеновской дифракции при нагреве превращение начинается около $1000\text{ }^\circ\text{C}$, завершается около $1200\text{--}1230\text{ }^\circ\text{C}$; обратный переход начинается около $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и завершается около $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Моноклинная модификация ZrO_2 имеет пространственную группу $P2_1/c$ (№14), а тетрагональная – пространственную группу $P4_2/nmc$ (№137). Однако, теоретико-групповой анализ [1, 2] запрещает прямой структурный переход между этими пространственными группами. Должны существовать, как минимум, еще два промежуточных превращения в рамках моноклинной (или ромбической) сингонии.

В настоящей работе методом оптической дилатометрии обнаружено и методом электропроводности подтверждено существование двух фазовых переходов в области существования моноклинной ZrO_2 при температурах $350 \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ и $730 \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$. 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 спектро-



скопии комбинационного рассеяния света (КРС), показывающими, что локальная структура изменяется слабо, следовательно, переходы протекают в рамках моноклинной сингонии. Итого, полный $m \leftrightarrow t$ переход протекает по схеме $m \leftrightarrow m' \leftrightarrow m'' \leftrightarrow t$.

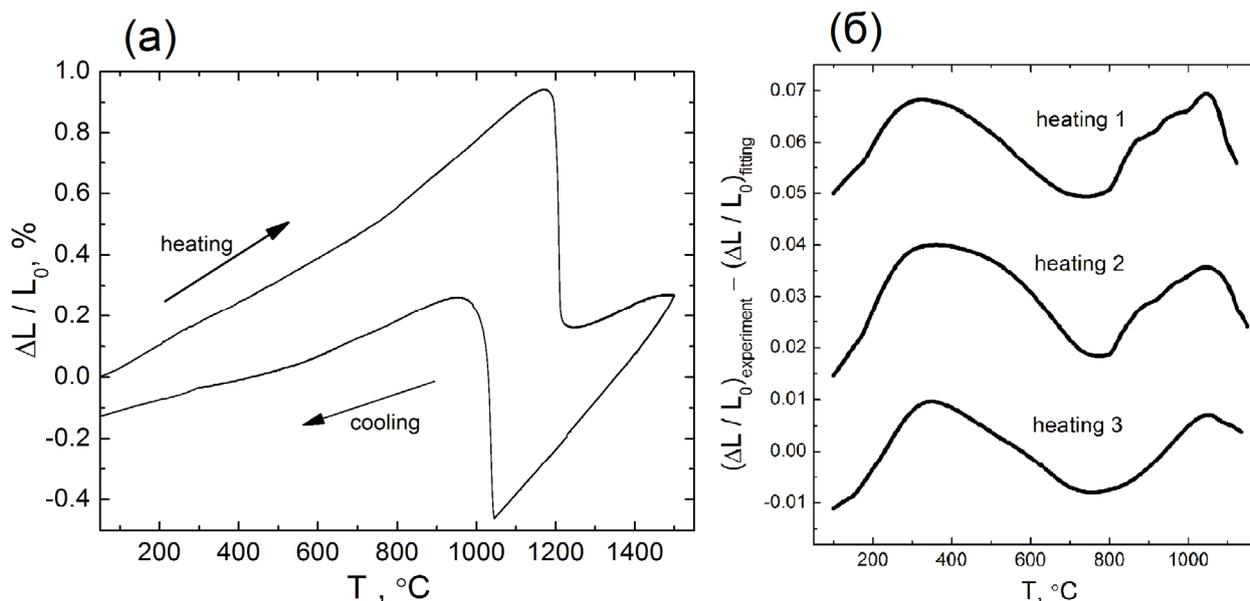


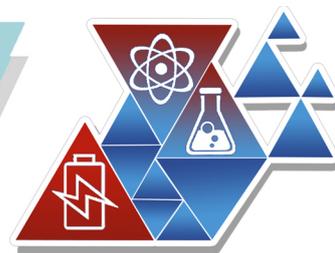
Рисунок. (а) Дилатометрическая кривая образца ZrO_2 в цикле нагрев-охлаждение от комнатной температуры до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ и обратно.

(б) Разностные кривые для трех последовательных циклов термического расширения ZrO_2 . Кривые смещены по оси ординат для удобства восприятия.

Представленные в литературе экспериментальные методы исследования $m \leftrightarrow t$ перехода в ZrO_2 делятся на две группы: прямые структурные методы (рентгеновская дифракция, нейтронография, КРС) и косвенные методы (дилатометрия, дифференциальный термический анализ (ДТА), измерения электропроводности, высокотемпературная микроскопия). Результаты этих двух групп методов не просто противоречивы, но дают прямо противоположные выводы. Косвенные методы показывали, что изменения в образце, приписываемые $m \leftrightarrow t$ фазовому переходу, происходят резко, скачком. В то же время, прямые структурные методы резкого перехода не фиксируют, он протекает непрерывно в широком интервале температур порядка $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$.

Критический анализ особенностей моноклинно-тетрагонального ($m'' \leftrightarrow t$) фазового перехода в ZrO_2 с учетом существования трех моноклинных форм, m , m' и m'' позволил сделать ряд важных выводов:

- скачки, наблюдающиеся на температурных зависимостях косвенными методами (дилатометрия, измерения электропроводности) обусловлены растрескиванием образцов вследствие накапливающихся напряжений при $m'' \leftrightarrow t$ переходе и переходом не являются;



- пики ДТА, наблюдаемые на образцах ZrO_2 при $m'' \leftrightarrow t$ переходе, обусловлены тепловыми эффектами при растрескивании образцов и не являются теплотами фазового перехода;
- размер зерен не влияет на температуры растрескивания при прямом $m'' \rightarrow t$ переходе, но при обратном $t \rightarrow m''$ переходе такая зависимость наблюдается, что обусловлено размерными затруднениями при выделении m'' -структуры из прочной тетрагональной матрицы,
- проведена оценка термодинамической температуры $m'' \leftrightarrow t$ перехода, которая не превышает $1050^\circ C$.

Подводя итоги данного исследования и работы [3], 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.

Список литературы

1. *Kumaev Ю.Э., Панфилов А.Г., Tasci E.S., Aroyo M.I.* // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. С. 2228–2235.
2. *Evarestov R.A., Kitaev Yu.E.* // J. Appl. Cryst. 2016. V. 49. P. 1572–1578.
3. *Горелов В.П.* // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. С. 1345–1351.