

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-3-122-133>
УДК 539.371, 539.1.09

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КЕРАМИКЕ ZrO_2

К.М.Тынышбаева¹, А.Л.Козловский^{1,2*}, И.З.Жуматаева¹

¹НАО Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²РГП на ПХВ Институт ядерной физики АРКАЭ, Алматы, Казахстан

*E-mail для контактов: artem88sddt@mail.ru

В ходе проведенного комплексного анализа структурных параметров, исследуемых механически активированных ZrO_2 -керамик был установлен оптимальный температурный диапазон термической обработки, обеспечивающий максимальную структурную однородность, высокую степень структурного упорядочения и минимальную концентрацию остаточных механических напряжений. Анализ структурных изменений в керамиках, выполненный с использованием методов рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии позволил установить, что увеличение температуры отжига приводит к частичной релаксации механически-индуцированных напряжений и перераспределению кислородных вакансий. При этом во всем исследуемом диапазоне температуры отжига не наблюдается инициализации процессов фазовых полиморфных трансформаций, характерных для диоксида циркония в случае интенсивных механических воздействий или наличия большого количества кислородных вакансий. Анализ полученных данных показал, что при температуре отжига 1000...1100 °C в структуре керамик доминируют комплексные дефекты, связанные с наличием деформационных остаточных напряжений и областей сильного разупорядочения, возникших при механическом ударном воздействии. При повышении температуры отжига до 1200...1300 °C наблюдается равновероятное распределение дефектов в структуре, в то время как при температурах выше 1400 °C наблюдается доминирование F^+ - центров и V_O – вакансий, увеличение концентрации которых связано с повышением структурного упорядочения за счет частичной релаксации дефектов и образования кислородных вакансий.

Ключевые слова: ZrO_2 -керамики, структурное упорядочение, остаточные напряжения, деформационные искажения, вакансионные дефекты.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, диоксид циркония является весьма востребованным функциональным и конструкционным керамическим материалом благодаря сочетанию высокой температуры плавления, химической инертности, низкой теплопроводности, высоких показателей устойчивости к коррозионным процессам и механическим воздействиям [1,2]. На сегодняшний день керамические материалы на основе диоксида циркония нашли свое применение в качестве теплозащитных покрытий газотурбинных двигателей, элементов твердооксидных топливных элементов, биомедицинских имплантатов в зубном протезировании, огнеупорных материалов, а также конструктивных элементов, предназначенных для эксплуатации в условиях воздействия высокой температуры, агрессивных сред или ионизирующего излучения [3-7]. Большой интерес к данным типам керамик обусловлен также возможностью управления его эксплуатационными характеристиками за счет целенаправленного изменения фазового состава путем полиморфных трансформаций или допирования, микроструктурных особенностей, обусловленных изменением размерных факторов, и изменением концентраций кислородных вакансий [8-11]. При этом хорошо известно, что свойства цирконийсодержащих керамик в значи-

тельной мере определяются условиями их получения и последующими процедурами термической обработки, использование которой, как правило, основано на возможности стабилизации дефектной структуры, снижения ее концентрации и инициализации процессов фазовых полиморфных трансформаций [10,11]. При этом одним из наиболее эффективных способов интенсификации процессов синтеза керамических материалов является механическая активация порошковых керамических смесей, в основе которой лежит измельчение частиц, приводящее к увеличению удельной поверхности, накоплению структурных дефектов и остаточных механических напряжений, а также к образованию большого количества кислородных вакансий в структуре [12,13]. В данном случае возникающее при механическом ударном воздействии неравновесное структурное состояние позволяет ускорить кинетику термического спекания, процессы рекристаллизации, роста зерен и формирования микроструктурных особенностей.

При этом, несмотря на большое количество экспериментальных работ [14-17], посвященных изучению свойств цирконий-содержащих керамик, механизмы структурной эволюции механически активированных керамических порошков в случае высокотемпературного воздействия и спекания остаются не до конца

изученными. При этом большинство работ в данном направлении сосредоточено на изучении механизмов стабилизации диоксида циркония различными легирующими добавками, способными ускорить процессы фазовых полиморфных трансформаций, а также сдерживать рост зерен при спекании, тогда как закономерности изменения структурных особенностей нестабилизированных механически активированных керамик при изменении температуры спекания остаются не до конца изученными [16–20]. Как правило, использование подобных стабилизирующих добавок обусловлено возможностями управления фазовыми превращениями, включающим в себя трансформации из моноклинной в тетрагональную или кубическую фазу, способностью снижать энергию активации фазовых трансформаций за счет изменения концентрации кислородных вакансий в структуре, а также способностью увеличивать механическую прочность за счет формирования межфазных границ или снижения деформационных искажений и остаточных механических напряжений [18–20]. При этом в случае нестабилизированных цирконий-содержащих керамик структурная эволюция определяется исключительно внутренними процессами, возникающими вследствие механического воздействия при механоактивации и дроблении, а также последующей высокотемпературной обработки, что, в свою очередь, позволяет проследить фундаментальные закономерности влияния механической активации на процессы формирования структурных особенностей, а также определить кинетику процессов рекристаллизации и стабилизации кристаллической решетки. Особый интерес в данном случае представляют исследования, направленные на установление взаимосвязей между изменением структурных параметров и концентрацией структурных дефектов, вызванных механической активацией при перемалывании и дроблении.

Основная цель данного исследования заключается в определении роли температуры спекания на структурные изменения в ZrO_2 -керамиках, подвергнутых механическому воздействию, а также в установлении закономерностей изменения процессов рекристаллизации, роста зерен и изменения структурных параметров при вариации температуры спекания. В работе уделено особое внимание установлению закономерностей между температурой спекания и изменениями структурных характеристик (параметров и объема кристаллической решетки, степени искажения кристаллической решетки, степени кристалличности).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве образцов для исследований были выбраны керамические порошки диоксида циркония (ZrO_2). Исходные образцы керамики были подвергнуты механической активации, включающей в себя измельчение керамического порошка в результате высокоинтен-

сивного ударного воздействия мелющими телами в процессе перемалывания. Перемалывание осуществлялось в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия). Скорость ударного воздействия мелющих тел диаметром 10 мм составляла 250 об/мин, время ударного воздействия составляло 30 минут. Выбор скорости помола осуществлен на основе априорных экспериментальных данных, а также серии экспериментов, связанных с определением оптимальных режимов измельчения, согласно которым было установлено, что при малых скоростях помола удастся исключить эффекты холодного сваривания образцов и их прилипания на стенки мелющих стаканов, что является весьма критичным фактором в процессе механохимического синтеза. При этом измельчение при малых скоростях позволяет инициировать в перемалываемых порошках деформационные искажения и ударные напряжения, накопление которых способствует процессам структурной релаксации и кристаллизации при термическом спекании. Данные процессы механической активации сопровождаются накоплением дислокационных дефектов высокой плотности, формированием локальных областей с высоким содержанием механических остаточных напряжений, а также формированием кислородных вакансий и точечных дефектов в структуре. При этом возникающие неравновесные состояния, вызванные механическим ударным воздействием, способны привести к изменениям термодинамических процессов, а также кинетики спекания образцов. Термическое спекание осуществлялось в муфельной печи Nabertherm (Nabertherm, Лилиенталь, Германия) в диапазоне температуры от 1000 до 1600 °C с шагом 100 °C. Скорость нагрева составляла порядка 10 °C/мин. Время выдержки при заданном температурном режиме составляло порядка 5 часов, по истечении которого нагрев останавливался и образцы остывали вместе с печью в течение 20 – 25 часов до полного остывания. Выбор температуры отжига образцов осуществлялся на основе сочетания следующих факторов. Во-первых, основные фазовые трансформации, связанные с полиморфными превращениями в диоксиде циркония, происходят при температурах выше 1000 – 1200 °C, при которых может происходить инициализация переходов из моноклинной фазы в тетрагональную в случае соблюдения условий, связанных с концентрацией кислородных вакансий, необходимых для инициализации процессов структурных изменений. Второй фактор, ограничивающий условия проведения эксперимента, заключался в технологических возможностях печи, в которой проводился отжиг образцов, что не позволило отжигать образцы при температурах выше 1600 °C.

Определение структурных особенностей исследуемых керамик в зависимости от температуры спекания было осуществлено с применением метода рентгеноструктурного анализа. Дифрактограммы были полу-

чены на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия) в геометрии Брегг – Брентано. Угловой диапазон измерений составлял $2\theta=20\ldots 80^\circ$, с шагом $0,05^\circ$ и временем набора в точке 1 сек. Обработка полученных дифрактограмм осуществлялась в программном коде Diffraction v.4.2. Анализ включал в себя уточнение параметров кристаллической решетки и оценку деформационного искажения их относительно эталонных значений, взятых из базы данных PDF-2, а также вычисление степени структурного упорядочения и оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Для определения остаточных механических напряжений и структурных особенностей исследуемых керамик был использован метод рамановской спектроскопии, выполненный на рамановском микроскопе Enspectr M532 (Spectr-M LLC, Черногловка, Россия).

Определение концентрации кислородных вакансий и структурных дефектов в составе керамик в зависимости от температуры спекания было выполнено путем анализа оптических спектров поглощения. Спектры были сняты на спектрофотометре SPECORD 200/210/250 PLUS (Analytik Jena, Йена, Германия) с использованием интегральной сферы. Концентрация дефектов оценивалась с использованием закона Бугера – Ламберта – Бера, основанного на оценке изменений коэффициентов поглощения и площадей соответствующей полосы поглощения.

На рисунке 1 приведена схема последовательности проведенных экспериментов, включающая в себя детализацию процессов получения и методов исследования образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 приведены результаты рентгеновской дифракции исследуемых ZrO_2 керамик в зависимости от вариации температуры отжига образцов в диапазоне от 1000 до 1600 $^\circ C$, отражающие структурные изменения, связанные с термически-индуцированными процессами релаксации и образования кислородных вакансий. Согласно представленным данным рентгеноструктурного анализа, изменение температуры отжига не приводит к инициализации процессов полиморфных трансформаций в диоксиде циркония, при этом во всем исследуемом температурном диапазоне наблюдается сохранение единого структурного мотива, выражающегося в моноклинной фазе, пространственной сингонии P21/c(14). Отсутствие дополнительных дифракционных рефлексов, характерных для тетрагональной или кубической фазы, даже в случае отжига при температурах выше 1200 $^\circ C$, для которых характерно полиморфное превращение типа $m-ZrO_2 \rightarrow t-ZrO_2$, а также сохранение интенсивностей и всего набора дифракционных рефлексов для установленной фазы свидетельствует о высокой фазовой стабильности порошков, подвергнутых механическому дроблению при перемалывании. Также следует отметить, что выбранные условия механического дробления не приводят к усилению или интенсификации полиморфных трансформаций, из чего следует, что выбранные условия механической активации не способствуют фазовой трансформации, а также приводят к деформационному искажению основной моноклинной фазы. При этом следует отметить, что основные изменения обусловлены изменением структурных

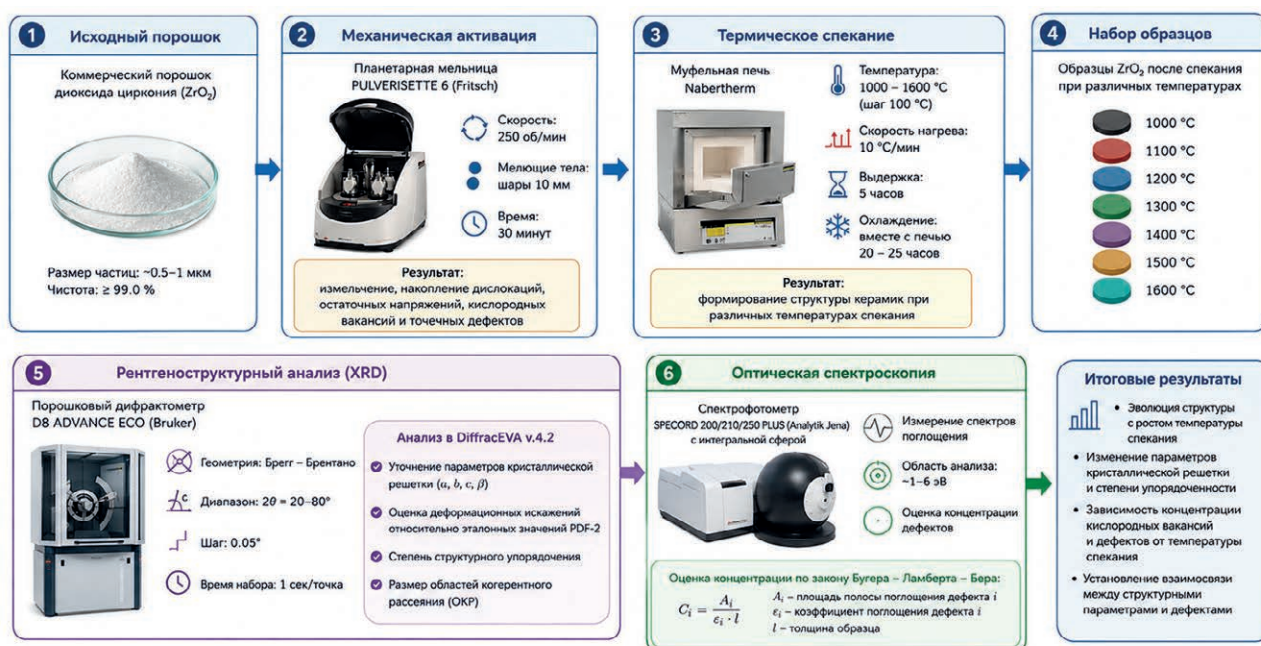


Рисунок 1. Схема последовательности проведения экспериментальных работ с исследуемыми образцами керамик

параметров, выражающихся в изменении параметров кристаллической решетки, степени структурного упорядочения и размеров ОКР. Подобная эволюция обусловлена активизацией диффузионных процессов, приводящих к релаксации внутренних механических напряжений, перераспределению кислородных вакансий, снижению плотности дислокационных дефектов и постепенному восстановлению периодичности кристаллической решетки. В случае температур спекания 1000 °C и 1100 °C полученные дифрактограммы характеризуются уширенными дифракционными рефлексами, свидетельствующими о достаточно высокой концентрации структурных дефектов, вызванных деформационным воздействием при механическом перемалывании. При этом из полученных данных можно сделать вывод о том, что при выбранных условиях и температурных режимах отжига наблюдаемые изменения на дифрактограммах характерны для частичной релаксации дефектной структуры, вызванной механическим воздействием при дроблении, что также приводит к ограниченности роста зерен в порошке. Увеличение температуры отжига до 1200°C, 1300 °C и 1400 °C приводит к изменению ширины и интенсивности дифракционных рефлексов, свидетельствующих о росте степени структурного упорядочения и снижению концентрации деформационных искажений за счет релаксационных процессов, вызванных термическим воздействием. В данном случае увеличение температуры отжига керамических порошков приводит к активизации процессов рекристаллизации, восстановлению локальной симметрии, релаксации деформационных искажений за счет увеличения подвижности дефектов и кислородных вакансий в структуре керамик. Также рост интенсивности дифракционных рефлексов свидетельствует о росте размеров ОКР, которое также характеризует эволюцию структурных особенностей керамик. При температуре отжига 1500 °C и 1600 °C наблюдается искажение формы дифракционных рефлексов, характеризующееся уширением и частичным расслоением рефлексов. Следует отметить, что подобные изменения не сопровождаются появлением новых дифракционных рефлексов, характерных для образования дополнительных фаз, что исключает возможность полиморфных превращений моноклинной структуры. Наблюдаемое изменение формы может быть обусловлено неравновесностью процессов рекристаллизации и ростом зерен различной фракции, которые при рентгенографировании могут давать две одинаковые дифракционные картины с одинаковым структурным мотивом, однако с различием в параметрах кристаллической решетки, обусловленным деформационными искажениями. В процессе спекания рост отдельных зерен определяется их кристаллографической ориентацией, локальной концентрацией дефектов, плотностью кислородных вакансий и энергией межзеренных границ. В результате часть зерен успе-

вает полностью рекристаллизоваться и практически освобождается от внутренних механических напряжений, тогда как другая часть сохраняет остаточные деформации или находится на промежуточной стадии структурной релаксации. С физической точки зрения данный эффект представляет собой проявление структурной бимодальности или двухмодального распределения деформационных состояний кристаллической решетки. В данном случае, незначительные изменения параметров решетки, вызванные различной степенью остаточных напряжений или неодинаковой концентрацией кислородных вакансий, приводят к смещению положения соответствующих максимумов согласно закону Брэгга. Если в объеме материала одновременно присутствуют два типа зерен с близкими, но не идентичными параметрами решетки, результирующий профиль рефлекса становится асимметричным или разделяется на две перекрывающиеся составляющие. Также следует отметить, что кислородные вакансии, формирование которых происходит при высокотемпературном отжиге, могут вызывать локальное изменение длин связей Zr-O и параметров элементарной ячейки, поэтому неоднородное распределение вакансий также способствует появлению нескольких близких значений межплоскостных расстояний и, соответственно, частичному расщеплению дифракционных максимумов.

В таблице приведены результаты оценки структурных параметров, исследуемых образцов керамик в зависимости от температуры отжига. Представленные данные наглядно отражают закономерности эволюции структурных параметров, связанных с процессами рекристаллизации, релаксации внутренних напряжений и перераспределения дефектов в кислородной подрешетке. Несмотря на сохранение моноклинной модификации диоксида циркония во всем исследуемом температурном диапазоне, изменение параметров элементарной ячейки, объема кристаллической решетки, степени структурного упорядочения и среднего размера ОКР свидетельствует о сложной последовательности процессов рекристаллизации, релаксации внутренних напряжений и перераспределения дефектов кислородной подрешетки. В случае температур отжига 1000 °C, 1100 °C и 1200 °C наблюдаемое увеличение параметров кристаллической решетки свидетельствует об их стабилизации и приближении к эталонным значениям карточки PDF- 01-070-2491, при этом также наблюдается рост степени структурного упорядочения, свидетельствующий о частичной релаксации остаточных механических напряжений в структуре керамик, вызванной механическим ударным воздействием при перемалывании. Следует отметить, что релаксация структурных искажений от температуры отжига носит явно не линейный характер, а максимальное значение степени структурного упорядочения достигается при температуре 1200 °C. По-

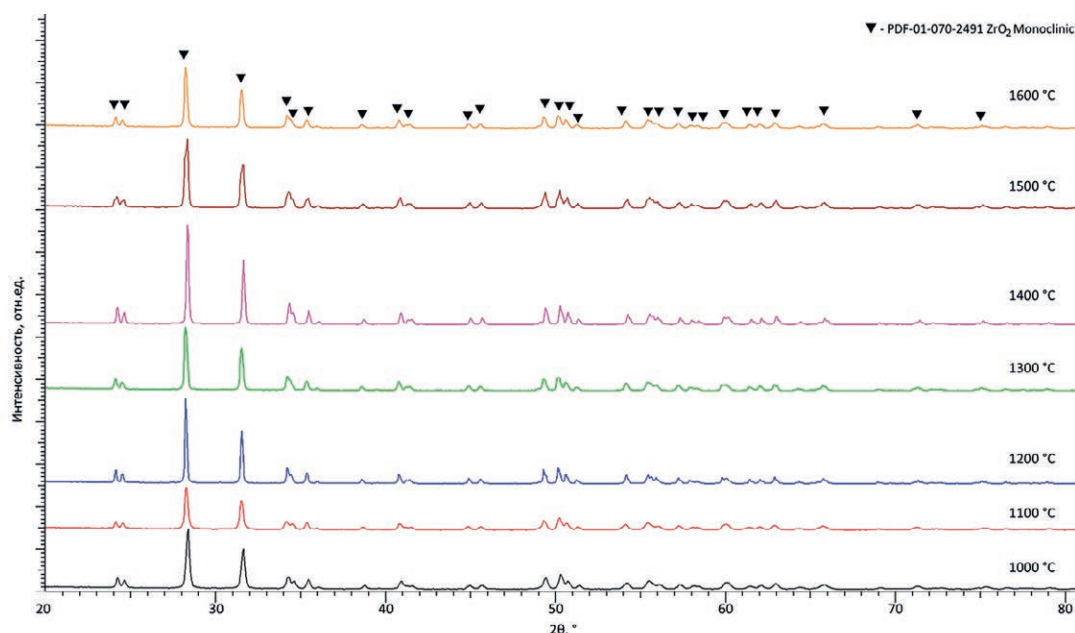


Рисунок 2. Результаты рентгеноструктурного анализа исследуемых ZrO_2 керамик в зависимости от температуры отжига

добное поведение связано с активизацией процессов рекристаллизации и роста зерен, сопровождающихся снижением плотности дислокаций и частичной релаксацией внутренних напряжений. Одновременно увеличение объема элементарной ячейки указывает на перераспределение кислородных вакансий и локальную перестройку кислородной подрешетки, приводящую к временному расширению кристаллической решетки вследствие уменьшения упругих искажений. Последующее снижение степени структурного упорядочения в данном случае обусловлено переходом от процессов релаксации структурных искажений к процессам накопления кислородных вакансий и их последующей эволюцией при росте зерен. При увеличении температуры спекания возрастает подвижность кислородных вакансий, которые активно мигрируют к границам зерен и формируют более равновесное

распределение дефектов. Одновременно продолжающийся рост зерен сопровождается снижением плотности межзеренных границ, что вызывает локальное перераспределение внутренних напряжений и частичное уменьшение размеров ОКР вследствие формирования субзеренной структуры. Подобное поведение структурных характеристик при высоких температурах отжига (1500 °C и 1600 °C) свидетельствует о том, что после завершения процессов первичной рекристаллизации начинают доминировать высокотемпературные диффузионные процессы, сопровождающиеся перераспределением кислородных вакансий, формированием термодинамически равновесной дефектной структуры и возникновением локальных напряжений, обусловленных неоднородной скоростью роста отдельных зерен. Уменьшение размеров ОКР при сохранении высокой кристалличности указывает не на

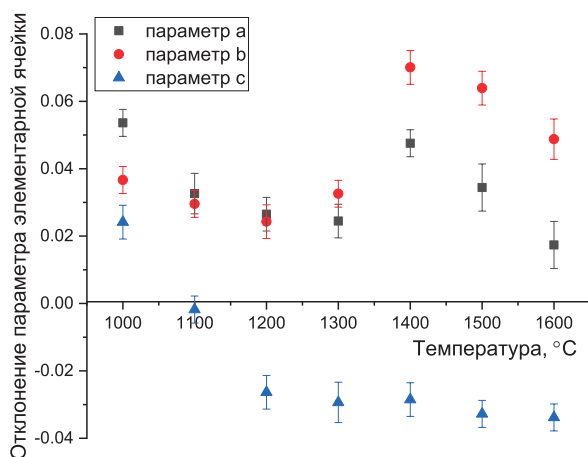
Таблица 1. Данные структурных параметров

Параметр	Температура отжига, °C						
	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
Параметры кристаллической решетки	a=5,0953±0,0014 Å, b=5,1751±0,0016 Å, c=5,2906±0,0012 Å, β=99,084°	a=5,1163±0,0022 Å, b=5,1822±0,0017 Å, c=5,3165±0,0018 Å, β=99,026°	a=5,1224±0,0013 Å, b=5,1875±0,0021 Å, c=5,3441±0,0024 Å, β=99,302°	a=5,1244±0,0013 Å, b=5,1792±0,0013 Å, c=5,3441±0,0016 Å, β=99,281°	a=5,1013±0,0022 Å, b=5,1417±0,0016 Å, c=5,3432±0,0024 Å, β=99,242°	a=5,1145±0,0026 Å, b=5,1479±0,0014 Å, c=5,3474±0,0016 Å, β=99,281°	a=5,1315±0,0013 Å, b=5,1630±0,0017 Å, c=5,3485±0,0016 Å, β=99,302°
Объем кристаллической решетки	137,76±0,33 Å ³	139,21±0,24 Å ³	140,14±0,29 Å ³	139,98±0,22 Å ³	138,33±0,34 Å ³	138,95±0,36 Å ³	139,84±0,32 Å ³
Степень структурного упорядочения, %	89	89,9	93,4	92,2	92,1	91,1	91
Средний размер ОКР, нм	39,6±2	43,3±3	65,8±3	53,6±3	47,8±2	43,5±3	34,1±2

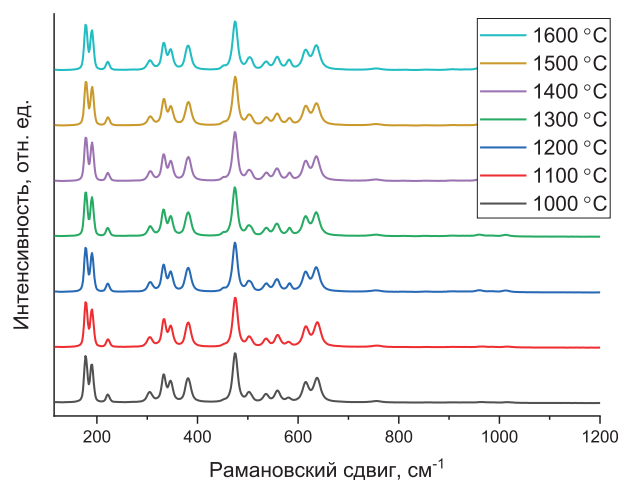
деградацию структуры, а на образование развитой субзеренной организации, возникающей вследствие релаксации внутренних напряжений и перераспределения дефектов внутри крупных рекристаллизованных зерен.

На рисунке 3а приведены результаты оценки деформационного искажения параметров кристаллической решетки, полученные путем сравнения данных, приведенных в таблице 1, с параметрами эталонного образца, взятых из базы данных PDF-2. Приведенные результаты наглядно отражают анизотропность искажений кристаллической решетки вдоль осей, а также неоднородности релаксационных процессов остаточных механических напряжений, вызванных термическим воздействием, а также перераспределения кислородных вакансий в структуре за счет изменения их подвижности. Наиболее выраженные изменения наблюдаются для параметра «b», причем степень деформационных искажений меняется в зависимости от температуры спекания и имеет разнонаправленный характер. При температуре 1000 °C величина деформационного изменения составляет около 3.5%, после чего при 1100 °C и при 1200 °C наблюдается ее снижение до 2.2...2.8%, что свидетельствует о начале релаксации внутренних напряжений. Однако дальнейшее повышение температуры до 1400 °C сопровождается резким увеличением отклонения параметра «b» до максимального значения порядка 7%. Подобное поведение указывает на интенсивную перестройку кислородной подрешетки, связанную с перераспределением кислородных вакансий и локальным расширением кристаллической решетки вдоль данного кристаллографического направления. При увеличении температуры до 1500 °C и 1600 °C наблюдаемое постепенное уменьшение деформационного изменения параметра «b» свидетельствует о завершении

процессов высокотемпературной релаксации и формировании более равновесной структуры. При этом скачкообразное изменение параметров, а также рост сжимающих остаточных напряжений вдоль параметра «с» при увеличении температуры свидетельствует о перераспределении дефектов за счет их миграции, а также неравновесности процессов кристаллизации при высоких температурах отжига, проявляющихся в расслоении дифракционных рефлексов. Менее выраженные изменения параметра «a» при высоких температурах спекания свидетельствуют о том, что вдоль данного направления релаксация механических напряжений происходит более эффективно, чем вдоль оси «b» вследствие различной анизотропии межатомных связей в моноклинной структуре диоксида циркония. Результаты изменений параметра «с» в зависимости от температуры спекания свидетельствуют о том, что релаксация внутренних напряжений сопровождается преимущественным сжатием элементарной ячейки вдоль оси «с», тогда как вдоль направлений «a» и «b» наблюдается преимущественное расширение. Подобная анизотропия деформаций является характерной особенностью моноклинной структуры диоксида циркония и обусловлена различной жесткостью связей Zr-O в различных кристаллографических направлениях. Наблюдаемый максимум структурных искажений при температуре спекания 1400 °C может быть обусловлен ростом дефектов, в частности, точечных дефектов и кислородных вакансий, а также локальным перераспределением межатомных расстояний и анизотропной деформацией элементарной ячейки. При этом рост концентрации точечных дефектов происходит уже после значительной релаксации механически индуцированных дислокационных напряжений, поэтому максимальная деформация параметров решетки обусловлена преимущественно пере-



а)



б)

Рисунок 3. а) Результаты оценки деформационного искажения параметров кристаллической решетки в зависимости от температуры отжига; б) Результаты рамановской спектроскопии исследуемых ZrO_2 керамик в зависимости от температуры отжига

стройкой кислородной подрешетки, а не накоплением механических дефектов.

На рисунке 3б приведены результаты измерений рамановской спектроскопии исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига, отражающие структурные изменения, связанные с термическими эффектами и процессами рекристаллизации. Согласно данным, приведенным на рамановских спектрах, положение и набор спектральных мод характерны для моноклинной фазы диоксида циркония, структурный мотив которой сохраняется во всем исследуемом температурном диапазоне. Также следует отметить, что на исследуемых спектрах не наблюдается появления каких-либо дополнительных спектральных мод, что свидетельствует о структурной стабильности и ее сохранении при изменении температуры спекания. Отсутствие появления дополнительных полос или исчезновения характерных мод моноклинной фазы свидетельствует о том, что структурная эволюция исследуемых керамик обусловлена преимущественно изменением дефектного состояния и степени структурного упорядочения, а не полиморфными фазовыми превращениями. Представленные данные рамановских спектров, отражающие отсутствие новых мод, характеризующих полиморфные трансформации, полностью согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. При этом изменение температуры спекания приводит к существенной эволюции интенсивности, ширины и разрешения отдельных рамановских полос, отражающих изменение степени структурного упорядочения, концентрации кислородных вакансий и остаточных механических напряжений. Для образцов, отожженных при 1000 °С, рамановские спектры характеризуются сравнительно низкой интенсивностью большинства колебательных мод и их заметным уширением, которое обусловлено высокой концентрацией структурных дефектов, накопленных в процессе механической активации, а также наличием микродеформаций и остаточных механических напряжений. При повышении температуры отжига до 1100 °С и 1200 °С наблюдается постепенное увеличение интенсивности основных колебательных мод при одновременном уменьшении их полуширины. Подобная эволюция спектров свидетельствует о начале процессов рекристаллизации и частичной релаксации внутренних напряжений. Для образцов, спеченных при 1300 °С и 1400 °С, интенсивность большинства рамановских мод достигает максимальных значений. Особенно заметно усиливаются полосы в области 470...500 см^{-1} и 610...640 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям связей Zr-O в моноклинной структуре. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 1500 °С и 1600 °С существенных изменений положения основных колебательных мод не наблюдается, что подтверждает сохранение моноклинной структуры ZrO_2 . При этом интенсивность

отдельных полос несколько возрастает, а их ширина продолжает уменьшаться, что свидетельствует о завершении процессов высокотемпературной релаксации и формировании наиболее совершенной кристаллической структуры. Одновременно происходит снижение концентрации комплексных деформационных дефектов и остаточных механических напряжений вследствие интенсивной диффузии и перераспределения кислородных вакансий в подрешетках.

На рисунке 4 приведены результаты изменений морфологических особенностей исследуемых керамик в зависимости от температуры спекания, отражающие рост зерен и изменение их структуры и формы при различных температурах. Согласно представленным данным, было установлено, что при температуре отжига 1000 °С структура сохраняет характерные признаки механически активированного порошка, подвергнутого интенсивному дроблению. Керамические порошки представляют собой рыхлые агломераты, состоящие из большого количества мелкодисперсных частиц неправильной формы. Подобная морфология свидетельствует о том, что процессы твердофазной диффузии находятся лишь на начальной стадии, а спекание ограничивается образованием локальных межчастичных контактов. Высокая дисперсность и развитая поверхность частиц указывают на сохранение большого количества механически индуцированных дефектов в структуре. При увеличении температуры отжига до 1100 °С размер агломератов уменьшается, а между соседними частицами формируются более выраженные диффузионные контакты. При этом структура зерен остается достаточно рыхлой и неоднородной, сохраняется высокая пористость, а распределение размеров частиц характеризуется значительной неоднородностью. При повышении температуры до 1200 °С процессы уплотнения значительно ускоряются. На приведенных РЭМ изображениях отчетливо наблюдается формирование отдельных хорошо ограненных зерен с более гладкой поверхностью. Одновременно уменьшается количество открытых пор и возрастает площадь межзеренных контактов. Морфология становится значительно более однородной, что свидетельствует об активном развитии процессов рекристаллизации и увеличении степени структурного упорядочения. Для образцов, отожженных при 1300 °С, характерно дальнейшее развитие процессов рекристаллизации. Большинство зерен приобретает выраженную многогранную форму с хорошо сформированными межзеренными границами. Существенно уменьшается объем открытой пористости, а размеры зерен становятся более равномерными. Появление характерных плоских граней свидетельствует о достижении высокой степени кристалличности и снижении поверхностной энергии зерен вследствие интенсивной высокотемпературной диффузии. При температуре 1400 °С наблюдается

наиболее интенсивное развитие процессов рекристаллизации и роста зерен. Размеры отдельных зерен заметно увеличиваются, их форма становится более правильной, а границы приобретают высокую четкость. Плотность материала возрастает вследствие практически полного исчезновения мелкой открытой пористости. Несмотря на продолжающийся рост зерен, структура остается достаточно однородной без признаков аномального укрупнения отдельных кристаллитов. При температуре отжига $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ процессы роста зерен становятся доминирующим механизмом структурной эволюции. На РЭМ изображениях хорошо заметно увеличение среднего размера зерен, сопровождающееся дальнейшим уменьшением количества межзеренных пор. Большинство зерен имеет полиэдрическую форму с четко выраженными границами и высокой степенью огранки. Увеличение размеров зерен свидетельствует о существенном снижении плотности границ зерен вследствие их миграции и объединения соседних кристаллитов. При температуре отжига $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ аномального роста отдельных зерен не наблюдается, что указывает на достаточно равномерное протекание процессов высокотемпературной рекристаллизации. Следует также отметить, что при температурах отжига $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, помимо хорошо кристаллизованных крупных зерен, наблюдается наличие мелкодисперсных зерен, количество которых

увеличивается по мере увеличения температуры отжига. Подобные изменения имеют хорошее согласие с результатами рентгеновской дифракции, согласно которым для образцов, отожженных при данных температурах, наблюдалось наличие эффекта расслоения рефлексов, характерного для структурных элементов различных размеров и степени структурного упорядочения. Полученные результаты свидетельствуют о том, что завершающая стадия спекания исследуемых механически активированных ZrO_2 -керамик характеризуется неравновесным характером рекристаллизации, при котором процессы роста зерен протекают неодинаково в различных областях материала. В процессе высокотемпературного отжига отдельные зерна, обладающие более высокой подвижностью межзеренных границ и меньшей концентрацией дефектов, начинают интенсивно укрупняться, тогда как соседние области с повышенной плотностью дислокаций, кислородных вакансий или примесных сегрегаций сохраняют более низкую скорость миграции границ зерен. В результате реализуется локально неоднородная кинетика рекристаллизации, сопровождающаяся одновременным существованием крупных полностью рекристаллизованных зерен и мелких кристаллитов, находящихся на различных стадиях структурной перестройки. Следует подчеркнуть, что увеличение количества мелкодисперсных зерен при высоких тем-

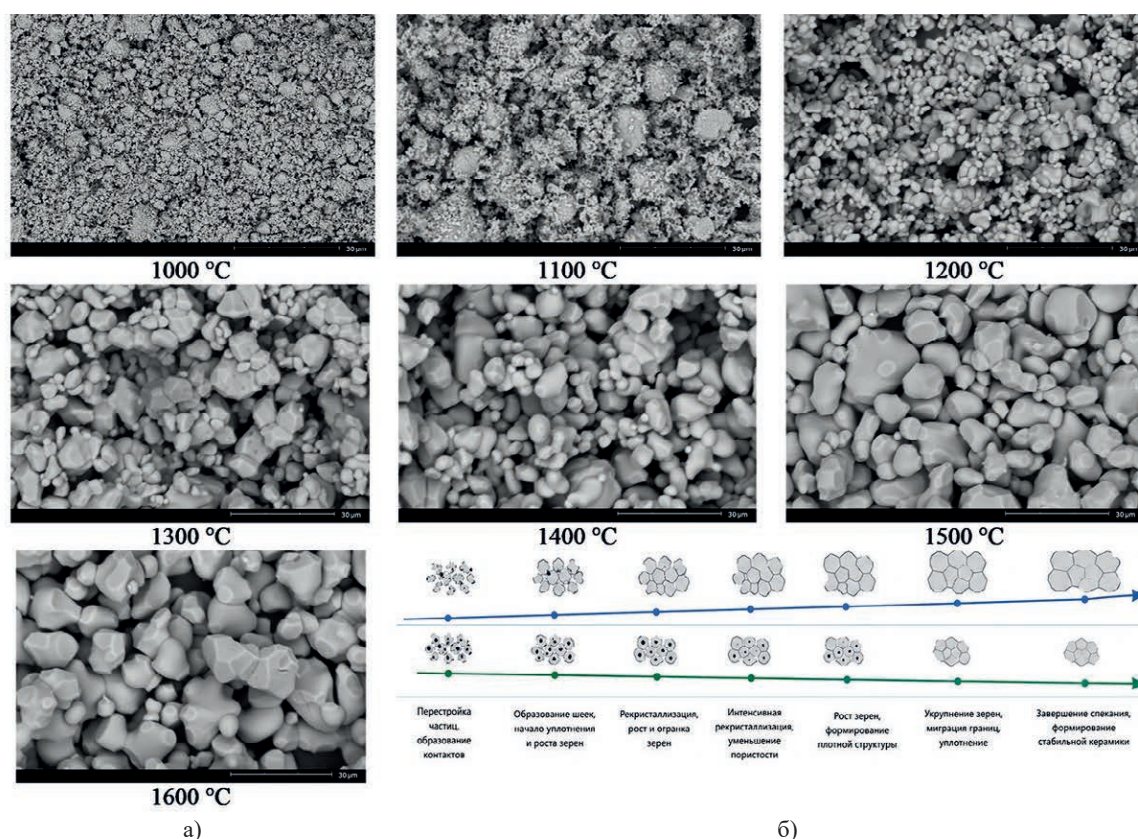


Рисунок 4. Результаты морфологических особенностей исследуемых ZrO_2 керамик: а) Серия РЭМ изображений в зависимости от температуры отжига; б) общая схема трансформации морфологических особенностей керамик

пературах не свидетельствует о повторном измельчении структуры. Напротив, данный эффект отражает формирование структурной бимодальности, возникающей вследствие неодинаковой скорости роста отдельных зерен и локальной стабилизации части мелких кристаллитов. Подобная бимодальная структура является характерной особенностью заключительной стадии высокотемпературного спекания механически активированных керамик, когда процессы рекристаллизации, миграции межзеренных границ и диффузионной релаксации еще не завершены полностью.

На рисунке 5 приведены результаты оценки дефектов в составе керамик, представленные в виде оптических спектров поглощения и их разложения на составляющие (в процентном соотношении), которые отражают количественную оценку концентрации комплексных дефектов, F^+ - центров и кислородных вакансий (V_O) в составе образцов керамик в зависимости от температуры отжига образцов. Представленные

спектры поглощения свидетельствуют о существенном влиянии температуры спекания на электронную структуру и дефектное состояние ZrO_2 керамик. Изменение интенсивности полос поглощения в области 3.8 – 5.5 эВ отражает эволюцию концентрации кислородных вакансий, электронных центров окраски и степени структурной упорядоченности, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

Для образцов, отожженных при 1000 °С, спектр характеризуется сравнительно низкой интенсивностью поглощения и сглаженной формой широкой полосы в области 4.2...5.3 эВ. Подобное поведение свидетельствует о высокой концентрации структурных дефектов, сформированных в процессе механической активации, однако значительная часть кислородных вакансий находится в составе дефектных комплексов или ассоциирована с дислокациями и границами зерен. Вследствие высокой степени структурной раз-

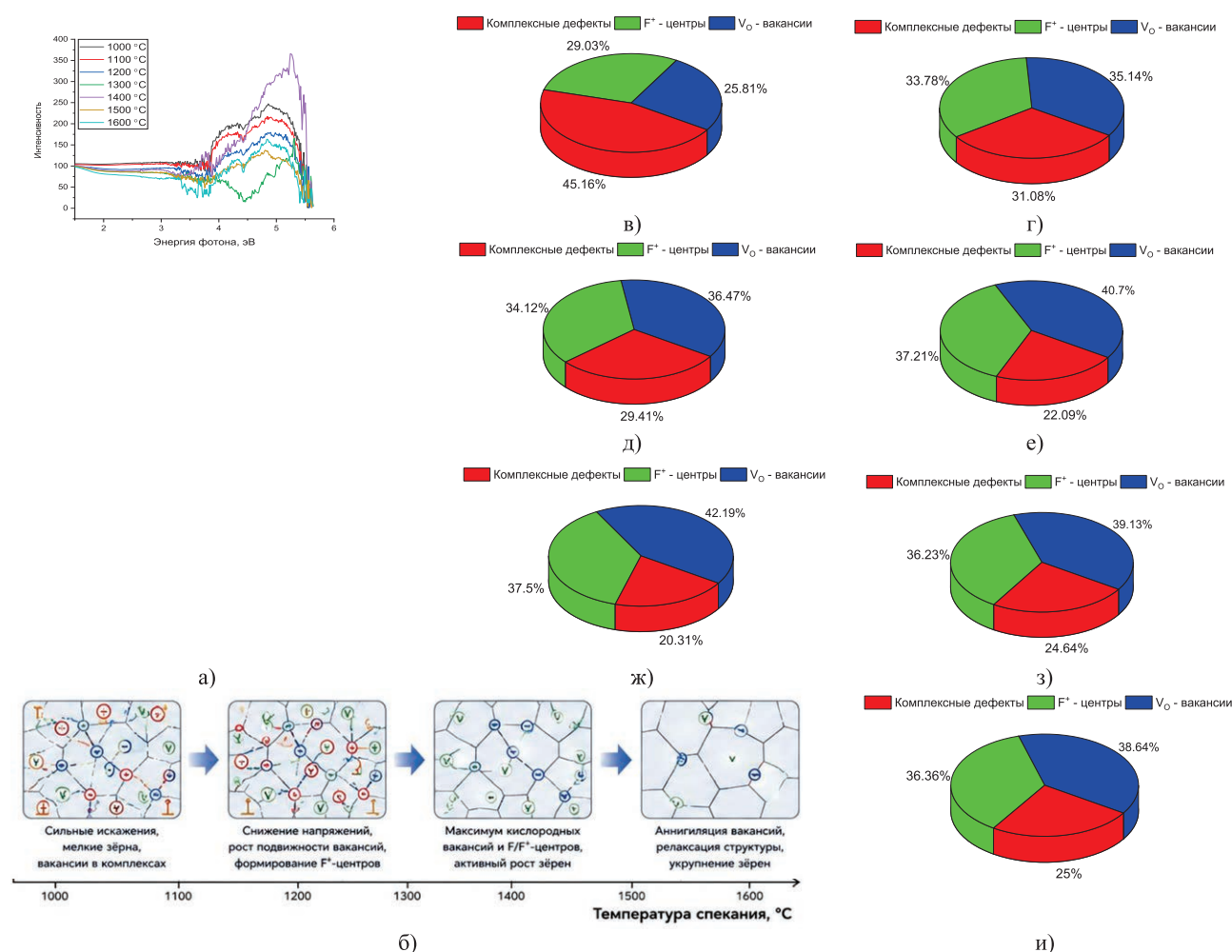


Рисунок 5. Результаты оценки оптических свойств исследуемых ZrO_2 керамик: а) спектры поглощения в зависимости от температуры спекания; б) общая схема структурных дефектов в зависимости от температуры спекания; результаты оценки вкладов различных дефектов, полученные на основе оценки разложения спектров поглощения: в) при температуре 1000 °C; г) при температуре 1100 °C; д) при температуре 1200 °C; е) при температуре 1300 °C; ж) при температуре 1400 °C; з) при температуре 1500 °C; и) при температуре 1600 °C

упорядоченности локальные энергетические уровни оказываются распределенными по широкой области запрещенной зоны, что приводит к уширению полосы поглощения и снижению ее максимальной интенсивности. При повышении температуры спекания до 1100 °C и 1200 °C наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения с сохранением ее широкой формы. Одновременно максимум полосы становится более выраженным, что свидетельствует об активизации процессов рекристаллизации и перераспределения дефектов кислородной подрешетки. В этом температурном диапазоне возрастает подвижность кислородных вакансий, которые мигрируют из объема сильно деформированных областей в энергетически более выгодные положения. В результате происходит увеличение концентрации изолированных кислородных вакансий (V_O и F^+ -центров), формирующих локальные электронные уровни вблизи дна зоны проводимости и обуславливающих усиление оптического поглощения. Наиболее выраженные изменения наблюдаются для керамик, спеченных при 1300 °C и 1400 °C. Именно в этом температурном интервале интенсивность полосы поглощения достигает максимального значения, особенно для образца после спекания при 1400 °C. Максимум спектра становится более узким и смещается в область более высоких энергий фотонов, что свидетельствует о повышении степени структурной упорядоченности и формировании преимущественно однотипных кислородных вакансий. Согласно данным рентгеновской дифракции, в данном температурном диапазоне достигается высокая степень кристалличности и завершается основная стадия рекристаллизации. Одновременно происходит перераспределение вакансий кислорода между объемом зерен и межзеренными границами, вследствие чего увеличивается концентрация стабильных электронных центров окраски, ответственных за интенсивное поглощение в области 4.5...5.3 эВ. Рост интенсивности полосы также свидетельствует об увеличении числа локализованных электронных состояний, возникающих при удалении атомов кислорода из решетки ZrO_2 . При дальнейшем увеличении температуры до 1500 °C интенсивность поглощения уменьшается, несмотря на сохранение высокой степени кристалличности материала. Это свидетельствует о начале процессов высокотемпературной релаксации дефектной структуры. При данных температурах коэффициент диффузии кислорода значительно возрастает, вследствие чего часть кислородных вакансий аннигилирует либо объединяется в более крупные дефектные комплексы, обладающие меньшим вкладом в электронное поглощение. Кроме того, продолжающийся рост зерен уменьшает суммарную площадь межзеренных границ, являющихся основными накопителями вакансий и электронных ловушек. Наиболее существенное снижение интенсивности наблюдается после отжига

образцов керамик при температуре 1600 °C, для которых спектр характеризуется минимальной интенсивностью полосы поглощения в области 4.0...5.5 эВ, что свидетельствует о значительном уменьшении концентрации электронно-активных кислородных вакансий. Высокотемпературная обработка обеспечивает практически полную релаксацию остаточных механических напряжений, сопровождаемую перераспределением дефектов и частичной аннигиляцией вакансий вследствие интенсивной диффузии кислорода.

Таким образом, изменение спектров поглощения имеет немонотонный характер и определяется конкуренцией двух процессов. На первой стадии (спекание при температуре от 1000 °C до 1400 °C) преобладают рекристаллизация, релаксация внутренних напряжений и формирование стабильных кислородных вакансий, что сопровождается увеличением интенсивности полосы поглощения. На второй стадии (спекание при 1500 °C и 1600 °C) начинают доминировать высокотемпературные диффузионные процессы, приводящие к перераспределению и частичной аннигиляции вакансий кислорода, уменьшению концентрации электронных центров окраски и снижению плотности локализованных энергетических состояний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведенных исследований были установлены основные закономерности структурной эволюции механически активированных ZrO_2 -керамик в случае вариации температуры спекания в широком диапазоне от 1000 °C до 1600 °C. Используя методы рентгеноструктурного анализа, рамановской спектроскопии, оптической спектроскопии и растровой электронной микроскопии были определены взаимосвязи между температурой спекания и изменением структурного состояния керамик, а также концентрациями кислородных и комплексных дефектов, и особенностей формирования морфологии зерен керамик.

Согласно полученным результатам было установлено, что выбранные условия механического помола не приводят к инициализации процессов полиморфных трансформаций в керамиках, во всем температурном диапазоне отжига наблюдается сохранение моноклинной фазы, что подтверждает высокую стабильность керамик к механическим и термическим воздействиям. Впервые установлена многостадийность структурной релаксации механически активированной керамики в зависимости от температуры спекания, включающая последовательный переход от микродеформационного разупорядочения при 1000 °C и 1100 °C к интенсивной рекристаллизации и структурному упорядочению при 1200 °C 1300 °C и последующему росту зерен и перераспределению кислородных вакансий при 1400 °C, 1500 °C и 1600 °C.

Результаты морфологических особенностей исследуемых керамик показали, что повышение темпе-

ратуры отжига приводит к последовательному уплотнению, рекристаллизации и росту зерен, которые сопровождаются переходом от рыхлых агломератов, полученных после механического дробления, до формирования высокоупорядоченной структуры керамик, представленной крупными зернами сферической или ромбовидной формы.

Общий анализ полученных результатов позволил установить, что структурная эволюция механически активированных ZrO_2 -керамик при высокотемпературном спекании реализуется посредством последовательной релаксации механически индуцированных дефектов, рекристаллизации, роста зерен и перераспределения кислородных вакансий, без изменения фазового состава материала, что позволяет, в свою очередь, путем подбора температуры спекания управлять размерами и морфологическими особенностями керамик с возможностью сохранения структурной и фазовой стабильности.

Определен оптимальный температурный интервал спекания 1200...1300 °C, обеспечивающий наиболее благоприятное сочетание структурных характеристик механически активированной ZrO_2 -керамики, включающее в себя минимизацию микродеформационных искажений и дислокационных дефектов, повышение степени кристаллического упорядочения и формирование совершенной морфологии зерен.

Впервые предложена комплексная модель структурной эволюции механически активированной ZrO_2 -керамики, согласно которой высокотемпературное спекание реализуется через взаимосвязанные процессы релаксации остаточных напряжений → аннигиляции механически индуцированных дефектов → рекристаллизации → роста зерен → перераспределения кислородных вакансий, при этом данные процессы протекают без фазовой трансформации.

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. AP26104627 «Изучение механизмов радиационно-индуцированных повреждений и диффузионного расширения поврежденного слоя в стабилизированных ZrO_2 керамиках при высокотемпературном облучении тяжелыми ионами»).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES:

1. Qi, B., Liang, S., Li, Y., Zhou, C., Yu, H., & Li, J. (2022). ZrO_2 matrix toughened ceramic material-strength and toughness. *Advanced Engineering Materials*, 24(6), 2101278.
2. Xing, H., Zou, B., Li, S., & Fu, X. (2017). Study on surface quality, precision and mechanical properties of 3D printed ZrO_2 ceramic components by laser scanning stereolithography. *Ceramics International*, 43(18), 16340-16347.
3. Gautam, C., Joyner, J., Gautam, A., Rao, J., & Vajtai, R. (2016). Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications. *Dalton transactions*, 45(48), 19194-19215.
4. Hussien, Z. Y., Moften, A. Q., & Abdulrehman, M. A. (2025). Review of zirconia (ZrO_2) biomedical applications: Advanced manufacturing techniques and materials properties. *Revue des Composites et des Matériaux Avances*, 35(2), 345.
5. Zhang, X., Li, W., Hong, C., Han, W., & Han, J. (2008). A novel development of $\text{ZrB}_2/\text{ZrO}_2$ functionally graded ceramics for ultrahigh-temperature application. *Scripta Materialia*, 59(11), 1214-1217.
6. He, Q., Wang, L., Chang, L., Chen, J., & Zeng, Y. (2025). Superhydrophobic surface modification of 3D-printed ZrO_2 ceramics: Structural design and wear resistance investigation. *Ceramics International*, 51(21), 33966-33976.
7. Chauhan, V., Gupta, D., Upadhyay, S., Ram, J., Kumar, S., & Kumar, R. (2021). Advancement of High-k ZrO_2 for Potential Applications: A Review. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 59(12), 811.
8. Jin, L., Zhou, G., Shimai, S., Zhang, J., & Wang, S. (2010). ZrO_2 -doped Y_2O_3 transparent ceramics via slip casting and vacuum sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(10), 2139-2143.
9. Vollath, D., Fischer, F. D., Hagelstein, M., & Szabó, D. V. (2006). Phases and phase transformations in nanocrystalline ZrO_2 . *Journal of nanoparticle research*, 8(6), 1003-1016.
10. Fu, L., Li, B., Xu, G., Huang, J., Engqvist, H., & Xia, W. (2021). Size-driven phase transformation and microstructure evolution of ZrO_2 nanocrystallites associated with thermal treatments. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(11), 5624-5633.
11. Fu, L., Li, L., Cheng, Y., Wang, B., & Wu, H. (2023). Influences of powder morphology on the densification and microstructure of a ZrO_2 -based nanocrystalline glass-ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 106(1), 722-737.
12. Bocanegra-Bernal, M. H., & De La Torre, S. D. (2002). Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal of materials science*, 37(23), 4947-4971.
13. Rittidech, A., Somrit, R., & Tunkasiri, T. (2013). Effect of adding Y_2O_3 on structural and mechanical properties of Al_2O_3 - ZrO_2 ceramics. *Ceramics international*, 39, S433-S436.
14. Hussain, I., Barimah, E. K., Iqbal, Y., Jose, G., Zeb, A., & Muhammad, R. (2021). Mechanical and optical properties of ZrO_2 doped silicate glass ceramics. *Silicon*, 13(3), 877-883.
15. Guo, H., Guo, J., Baker, A., & Randall, C. A. (2017). Cold sintering process for ZrO_2 -based ceramics: significantly enhanced densification evolution in yttria-doped ZrO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 100(2), 491-495.
16. Lee, S. G., & Kang, D. S. (2003). Dielectric properties of ZrO_2 -doped (Ba, Sr, Ca) TiO_3 ceramics for tunable microwave device applications. *Materials Letters*, 57(9-10), 1629-1634.
17. Aktas, B., Tekeli, S., & Salman, S. (2016). Improvements in microstructural and mechanical properties of ZrO_2 ceramics after addition of BaO. *Ceramics International*, 42(3), 3849-3854.

18. Zhang, K., He, R., Ding, G., Feng, C., Song, W., & Fang, D. (2020). Digital light processing of 3Y-TZP strengthened ZrO_2 ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 774, 138768.
19. Zhu, X., Hou, G., Ma, J., Zhang, X., An, Y., Zhou, H., & Li, W. (2024). Effect of Y_2O_3 doping content on phase composition, mechanical properties and cavitation erosion performance of ZrO_2 ceramics. *Ceramics International*, 50(9), 14718-14730.
20. Vojtko, M., Puchy, V., Múdra, E., Milkovič, O., & Kovalčíková, A. (2020). Coarse-grain CeO_2 doped ZrO_2 ceramic prepared by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(14), 4844-4852.

КҮЙДІРУ ТЕМПЕРАТУРАСЫНЫҢ ZrO_2 КЕРАМИКАЛАРЫНДАҒЫ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ӨЗГЕРІСТЕРГЕ ӘСЕРІ

К. М. Тынышбаева¹, А. Л. Козловский^{1,2}, И. З. Жуматаева¹

¹Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²ҚР АЭА Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

* Байланыс үшін e-mail: artem88sddt@mail.ru

Зерттелген механикалық белсендірілген ZrO_2 керамикаларының құрылымдық параметрлеріне жүргізілген кешенді талдау нәтижесінде құрылымның барынша біртектілігін, құрылымдық реттелудің жоғары дәрежесін және қалдық механикалық кернеулердің ең төменгі концентрациясын қамтамасыз ететін термиялық өңдеудің оңтайлы температуралық аралығы анықталды. Рентгендік дифракция және Раман спектроскопиясы әдістерін қолдана отырып, керамикадағы құрылымдық өзгерістерге талдау жүргізілді. Талдау нәтижесінде күйдіру температурасының жоғарылауы механикалық индукцияланған кернеулердің ішінара босаңсуына және оттегі вакансияларының қайта бөлінуіне әкелетіні анықталды. Сонымен қатар, зерттелген күйдіру температураларының барлық диапазонында қарқынды механикалық қысым немесе оттегі бос орындарының көп болуы жағдайында цирконий диоксидіне тән фазалық полиморфты трансформация процестерінің инициализациясы байқалмайды. Алынған деректерді талдау 1000–1100 °C күйдіру температурасында құрылымда деформация қалдық кернеулерінің және механикалық әсерден пайда болған күшті бұзылу аймақтарының болуымен байланысты күрделі ақаулар басым болатынын көрсетті. Күйдіру температурасы 1200–1300 °C дейін көтерілген кезде құрылымдағы ақаулардың бірдей ықтимал таралуы байқалады. Ал 1400 °C жоғары температурада F^+ – орталықтары мен V_O – вакансияларының басым болуы байқалады. Олардың концентрациясының артуы ақаулардың ішінара релаксациясына және оттегі вакансияларының пайда болуына байланысты құрылымдық реттіліктің артуымен байланысты.

Түйін сөздер: ZrO_2 керамикасы, құрылымдық реттелу, қалдық кернеулер, деформация бұрмаланулары, вакансия ақаулары.

THE ROLE OF ANNEALING TEMPERATURE ON STRUCTURAL CHANGES IN ZrO_2 CERAMICS

K. M. Tynyshbayeva¹, A. L. Kozlovskiy^{1,2*}, I. Z. Zhumatayeva¹

¹NJSC L. N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

²RSE on REM Institute of Nuclear Physics ARKAE, Almaty, Kazakhstan

*E-mail for contacts: artem88sddt@mail.ru

During the comprehensive analysis of the structural parameters of the studied mechanically activated ZrO_2 ceramics, the optimal temperature range for heat treatment was established, ensuring maximum structural homogeneity, a high degree of structural ordering and a minimum concentration of residual mechanical stresses. An analysis of structural changes in ceramics, carried out using X-ray diffraction and Raman spectroscopy methods, made it possible to establish that an increase in annealing temperature leads to partial relaxation of mechanically induced stresses and redistribution of oxygen vacancies. Moreover, in the entire range of annealing temperatures studied, no initialization of phase polymorphic transformation processes, characteristic of zirconium dioxide in the case of intense mechanical pressures or the presence of a large number of oxygen vacancies, is observed. Analysis of the data obtained showed that at annealing temperatures of 1000 – 1100 °C, the structure is dominated by complex defects associated with the presence of deformation residual stresses and areas of strong disorder that arose under mechanical impact. With an increase in the annealing temperature to 1200 – 1300 °C, an equally probable distribution of defects in the structure is observed, while at temperatures above 1400 °C, there is a dominance of F^+ centers and V_O – vacancies, the growth in the concentration of which is associated with an increase in structural ordering due to partial relaxation of defects and the formation of oxygen vacancies.

Key words: ZrO_2 ceramics, structural ordering, residual stresses, deformation distortions, vacancy defects.