

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ  
НА ОСНОВЕ Zr-Y-O**A.V. Nikonenko<sup>1</sup>Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. М.В. Федорищева<sup>2,3</sup><sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050<sup>2</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Россия, г. Томск, Академический 2/4, 634055<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050E-mail: [fed\\_mv@mail.ru](mailto:fed_mv@mail.ru)**PECULIARITIES OF STRUCTURAL-PHASE STATE OF MULTI-LAYER COATINGS  
BASED ON Zr-Y-O**A.V. Nikonenko<sup>1</sup>Scientific Supervisor: Ass. Prof., Dr. M.V. Fedorischeva<sup>2,3</sup><sup>1</sup> National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str. 36<sup>2</sup> Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050<sup>3</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science, SB RAS, Russia, Tomsk, av. Academicheskii, 2/4, 634055E-mail: [fed\\_mv@mail.ru](mailto:fed_mv@mail.ru)

**Abstract.** Using high-resolution transmission electron microscopy it was established that the Zr-Y-O-based coating layers have a ZrO<sub>2</sub> phase in the tetragonal and monoclinic modifications in the initial state. When it is heated up to 900 °C, the ZrO<sub>2</sub> phase in the cubic modification appears in the layer of the coating. With an annealing time of 20 minutes, the grains are crushed to a size of about 15-20 nm. The microdiffraction pattern is modified, the number of reflexes of the tetragonal and monoclinic phases first increases, and then changes without systemic.

**Введение.** Диоксид циркония – тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью, существующее в трех кристаллических модификациях – кубической, тетрагональной и моноклинной. Высокие прочность и трещиностойкость диоксида циркония обусловлены трансформационным переходом (полиморфным превращением) метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную. Диоксид циркония имеет три устойчивых кристаллических структуры, зависящие от температуры: моноклинная (m) от температуры 1170°C, тетрагональная (t) от температуры 1170 °C – 2370 °C и кубическая (c) от температуры 2370 °C.

Керамические материалы с трансформационным упрочнением, которые широко применяются в инженерной практике как конструкционные материалы. Подавляющее количество таких керамических материалов разработано на основе диоксида циркония, частично стабилизированного в тетрагональной фазе [1-4]. Тетрагональная фаза способна испытывать мартенситный фазовый переход в моноклинную

фазу. Фазовый переход сопровождается развитием сдвиговых и объемных деформаций, обеспечивающих релаксацию напряжений и смыкание поверхностей трещин.

Данная работа посвящена изменению структурно - фазового состояния многослойных покрытий основе Si-Al-N / Zr-Y-O в слое  $ZrO_2$  в процессе нагрева в режиме «in-situ» в колонне микроскопа, который сопровождается изменением зеренной структуры, межзеренных и межфазных границ.

**Методы и материалы.** В качестве подложки использовалась сталь марки ШХ15. Перед нанесением покрытий проводили ионную обработку поверхности подложки ионами Ti для лучшей адгезии с покрытием. Покрытия наносили на вакуумной установке типа «КВАНТ», которая оснащена двум магнетронами с кремний-алюминиевой и цирконий-иттриевой мишенями и вакуумно-дуговым источником с титановым катодом.

Проводили исследование методом электронной микроскопии в вакуумной камере при температуре  $900^\circ\text{C}$  (ПЭМ Jeol 2100). Температуру выдержки варьировали от 20 минут – 120 минут, при каждой из этих температур проводили съемку.

**Результаты.** Установлено, что основными фазами в слое на основе Zr-Y-O являются фазы  $ZrO_2$  в моноклинной и тетрагональной модификациях. На рисунке 1,а приведено светлопольное изображение участка фольги и микродифракционная картина покрытия на основе Zr-Y-O с участка 3 в исходном состоянии. На схеме индицирования видно, что на этом участке присутствуют фазы  $ZrO_2$  в моноклинной и тетрагональной модификации.

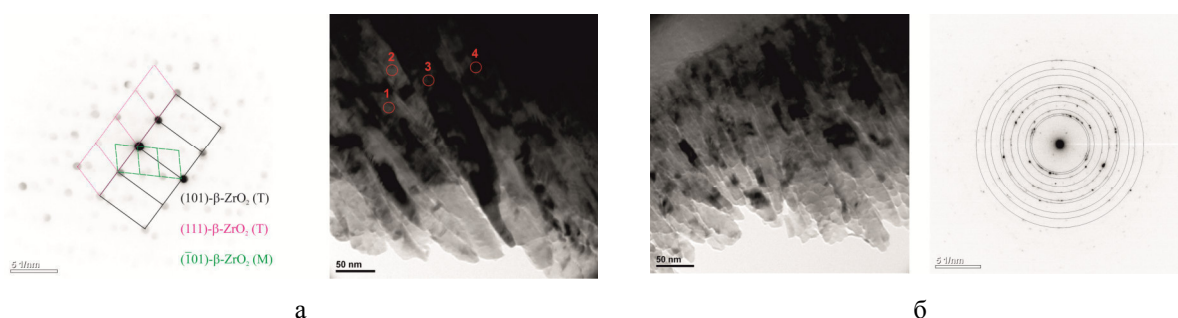


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение многослойных покрытий на основе Zr-Y-O в исходном состоянии (а); при отжиге  $900^\circ\text{C}$  в течение 20 минут (б): светлопольные изображения поперечного сечения; микродифракционные картины и схемы ее индицирования

Интересно отметить, что после отжига  $900^\circ\text{C}$  при времени отжига 20 минут точечная микродифракция модифицируется в кольцевую. На рис. 1,б приведено светлопольное изображение покрытия на основе Zr-Y-O/ Si-Al-N, микродифракционная картина и схема ее индицирования. Из схемы индицирования видно, что в покрытии присутствуют фазы  $ZrO_2$  в тетрагональной и моноклинной модификации. Кроме того появляется фаза  $ZrO_2$  в кубической модификации с параметрами кристаллической решетки  $a=5,09\text{Å}$ .

В светлопольном изображении (рис. 2, а) хорошо видны изгибные экстинкционные контуры в большом зерне (отмечено стрелками), что свидетельствует о наличии внутренних упругих напряжений в зернах покрытия. При нагреве образца в колонне микроскопа предположительно происходит мартенситный фазовый переход тетрагональной фазы в моноклинную и, под действием упругих напряжений, изгибные экстинкционные контуры видоизменяются. Это происходит потому, что объем кристаллической решетки моноклинной фазы на 4% больше, чем тетрагональной. Картина изгибных

экстинкционных контуров вновь изменяется при охлаждении в колонне микроскопа, т.е. снова возникают внутренние упругие напряжения на новых межфазных границах между тетрагональной и моноклинной фазами.

Интересно отметить, что при температуре 900°C происходит измельчение размера зерна в покрытии, мартенситный фазовый переход сопровождается измельчением размера зерна в слое покрытия. Межзеренные границы при этом видоизменяются, общая протяженность их увеличивается, как показано на рис. 2, г, д, е, форма зерен меняется, в исходных столбчатых зернах возникают поперечные границы. Другими словами, идет процесс фрагментации зерен. В слое покрытия после охлаждения структура и форма зерен существенно не изменяется.

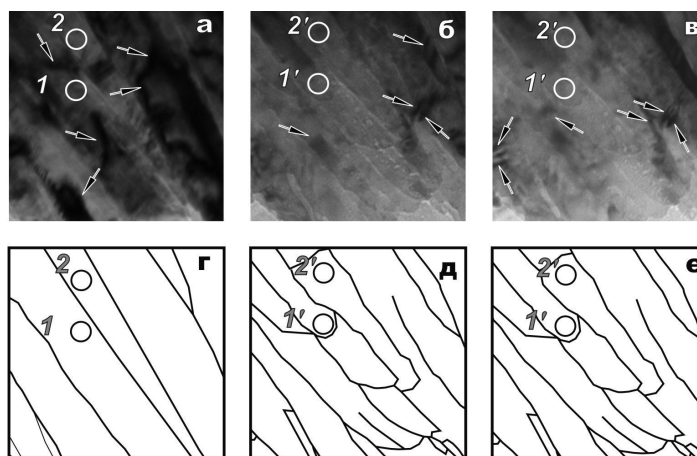


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение и схемы зеренной структуры покрытия на основе Zr-Y-O: исходное состояние (а, г); при температуре 900 °С (б, д); после охлаждения в колонне микроскопа (в, е)

**Выводы.** Таким образом, методом просвечивающей высокотемпературной электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что слои покрытия на основе Zr-Y-O имеют в своем составе кристаллическую фазу  $ZrO_2$  в двух модификациях тетрагональной и моноклинной в исходном состоянии. При нагреве до 900°C уже при времени выдержки 20 минут в составе слоя появляется фаза  $ZrO_2$  в кубической модификации. При нагреве в колонне микроскопа образца до 900 °C в режиме «in-situ» уже при выдержке 20 минут появляется фаза  $ZrO_2$  в кубической модификации, межзеренные границы и, соответственно, форма зерен видоизменяются, общая протяженность границ увеличивается. В исходных столбчатых зернах образуются поперечные границы, т.е. происходит фрагментации зерен.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garvie C. Ceramic Steel / C. Garvie, R. H. Hannink R. T. Pascoe // Nature (London). – 1975. – Vol. 258, № 5537. – P. 703–704.
2. Masaki T. Mechanical properties of  $Y_2O_3$  – stabilized tetragonal  $ZrO_2$  polycrystals after aging at high temperature // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – Vol. 69, № 7. – P. 519–522.
3. Microstructural Changes during Isothermal Aging of a Calcia Partially Stabilized Zirconia Alloy / H. J. Hannink [et al.] // J. Am. Ceram. Soc., Columbus. – 1981. – Vol. 3, № 2. – P. 116–136.
4. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двоинных систем: Справочник / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1999. – Т. 3, кн. 1. – 872 с