

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

На правах рукописи

Числов Артём Сергеевич

Стабилизация неравновесных состояний и исследование механизмов
упрочняющего легирования в твердых растворах на основе диоксида
циркония

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук

Научный руководитель
к.ф.-м.н., доцент
Табачкова Наталия Юрьевна

Москва 2023

Содержание

Введение	4
ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы.....	12
1 Фазовые превращения в твердых растворах на основе диоксида циркония	12
1.1 Полиморфные модификации твердых растворов на основе ZrO_2	12
1.2 Фазовые диаграммы твердых растворов на основе ZrO_2	14
1.3 Стабилизация тетрагональной и кубической фазы ZrO_2	16
2 Особенности микроструктуры кристаллов ЧСЦ.....	18
3 Механизмы упрочнения в ЧСЦ.....	20
3.1 Механические свойства кристаллов ЧСЦ.....	20
3.2 Механизмы упрочнения в частично стабилизированном диоксиде циркония.....	22
4 Наиболее перспективные области применения материалов ЧСЦ.....	24
Выводы по обзору литературы.....	29
ГЛАВА 2. Методическая часть	30
2.1 Получение монокристаллов на основе диоксида циркония методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере.....	30
2.2 Методика обработки монокристаллов.....	35
2.3 Методика измерения микротвердости и вязкости разрушения	36
2.4 Метод гидростатического взвешивания.....	40
2.5 Просвечивающая электронная микроскопия.....	41
2.6 Анализ фазового состава кристаллов методом рентгеновской дифрактометрии.....	43
2.7 Методика исследования фазового состава методом комбинационного рассеяния света (КРС).....	44

2.8 Методика исследования поверхности кристаллов ЧСЦ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ).....	46
ГЛАВА 3. Структура, фазовый состав и механические свойства	
(ZrO ₂) _{1-x} (Gd ₂ O ₃) _x	48
Выводы по главе 3	66
ГЛАВА 4. Влияние отжига на структуру и механические свойства кристаллов	
(ZrO ₂) _{1-x} (Gd ₂ O ₃) _x	67
Выводы по главе 4	79
ГЛАВА 5. Структура, фазовый состав и механические свойства	
(ZrO ₂) _{1-x} (Sm ₂ O ₃) _x	81
Выводы по главе 5	94
ГЛАВА 6. Влияние отжига на структуру и механические свойства кристаллов	
(ZrO ₂) _{1-x} (Sm ₂ O ₃) _x	96
Выводы по главе 6	108
ГЛАВА 7. Сравнительный анализ структуры и физико-химических свойств кристаллов на основе ZrO ₂ частично стабилизированных Y ₂ O ₃ , Gd ₂ O ₃ и Sm ₂ O ₃	110
Выводы по главе 7	122
ВЫВОДЫ	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

Введение

Твердые растворы на основе диоксида циркония вызывают большой интерес, поскольку они обладают целым комплексом уникальных свойств (тепловых, механических, электрических и оптических). Особый практический интерес представляет частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ), ввиду его высоких прочностных характеристик, что позволяет использовать его в качестве конструкционного неметаллического высокопрочного и износостойкого материала, а также для изготовления теплоизоляционных и защитных покрытий.

Подавляющее большинство исследований выполнено на образцах, полученных различными методами керамической технологии. Наличие зеренной структуры в таких образцах приводит к необходимости учета целого ряда факторов, непосредственно определяющих прочностные характеристики материала. К ним можно отнести размеры зерен, наличие химической неоднородности как по объему зерен, так и на межзеренных границах. Это затрудняет установление корреляционных соотношений между составом, кристаллической структурой и свойствами материала.

Использование монокристаллов в качестве объекта исследований позволяет исключить из рассмотрения проблемы, связанные с наличием зеренной структуры и выявить свойства, присущие данному материалу. Одним из методов выращивания кристаллов особо тугоплавких оксидных материалов является метод направленной кристаллизации расплава в холодном тигле с использованием прямого высокочастотного нагрева, который и использовали в данной работе.

Большинство исследований механических свойств проводилось на образцах оксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия или церия. Использование в качестве стабилизатора оксидов других редкоземельных элементов может изменять как границы области существования тетрагональной фазы, так и прочностные характеристики тетрагональных твёрдых растворов. Поиск новых составов, обладающих высокими механическими свойствами и устойчивых к воздействию повышенных температур, является весьма актуальным.

Цели и задачи диссертационной работы

Определить основные факторы, влияющие на формирование тетрагональных модификаций диоксида циркония и их механические характеристики в случае использования в качестве стабилизирующих оксидов Gd_2O_3 и Sm_2O_3 .

Достижение вышеобозначенной цели реализуется решением следующих задач:

1. Установить минимальную концентрацию стабилизирующего оксида, необходимую для получения тетрагональных твердых растворов кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$.

2. Установить взаимосвязь между концентрациями стабилизирующих оксидов и количественным содержанием тетрагональных фаз в кристаллах.

3. Определить морфологию двойниковой структуры и особенности пространственного распределения тетрагональных фаз в зависимости от состава кристаллов.

4. Определить устойчивость структурных и механических характеристик кристаллов к высокотемпературной термообработке в средах с различным парциальным давлением кислорода.

5. Оценить влияние различных механизмов упрочнения на вязкость разрушения кристаллов в зависимости от состава и режимов термообработки.

Положения, выносимые на защиту

1. Использование более крупного катиона Sm^{3+} , по сравнению с Gd^{3+} , приводит к стабилизации тетрагональных модификаций диоксида циркония при больших концентрациях Sm_2O_3 по сравнению с Gd_2O_3 .

2. Увеличение концентрации стабилизирующего оксида Gd_2O_3 или Sm_2O_3 в тетрагональных твердых растворах на основе ZrO_2 приводит как к уменьшению содержания трансформируемой t фазы в кристаллах, так и к уменьшению степени тетрагональности t и t' фаз.

3. Увеличение степени тетрагональности трансформируемой фазы в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ приводит к реализации механизма трансформационного упрочнения и увеличению вязкости разрушения кристаллов.

4. Высокотемпературная термообработка в атмосфере с различным парциальным давлением приводит к увеличению вязкости разрушения тетрагональных твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$.

5. Значения вязкости разрушения тетрагональных кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$ (где $\text{R} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$) увеличиваются с увеличением ионного радиуса трехвалентного катиона.

Научная новизна работы

1. Установлена зависимость вязкости разрушения твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ от кристаллографического направления и состава кристаллов.

2. Показано, что при увеличении разницы в размерах ионных радиусов между катионом стабилизирующего оксида и катионом матрицы (Zr^{4+}) увеличивается эффективность трансформационного механизма упрочнения.

3. Обнаружено, что неоднородность состава тетрагональных твердых растворов приводит к изменению морфологии двойниковой структуры.

Практическая значимость

1. Определены концентрационные диапазоны твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, обеспечивающие получение кристаллов с высокими значениями вязкости разрушения и микротвердости.

2. Показано, что механические характеристики кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ превышают по величине вязкости разрушения значения широко используемых в настоящее время твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$.

3. Установлена возможность повышения вязкости разрушения кристаллов с помощью термообработки при сохранении значений микротвердости.

4. Определены составы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, сохраняющие высокие механические характеристики при эксплуатации в условиях повышенных температур.

Личный вклад

Разработка плана научной работы и постановка задач проводились автором совместно с научным руководителем. Исследования фазового состава, структуры и механических свойств кристаллов, а также анализ результатов автор проводил самостоятельно. Кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ синтезированы методом направленной кристаллизации из расплава в холодном контейнере при непосредственном участии автора работы.

Апробация работы

Основные результаты данной работы были представлены на научных конференциях:

1. 19-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», г. Саранск, 20.09.2022 – 23.09.2022 г.

2. LXV международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности», г. Витебск, Беларусь, 22.05.2022 – 27.05.2022

3. 18-я международная научная конференция - школа: материалы нано -, микро -, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение г. Саранск, Россия, 15.09.2020 - 18.09.2020

4. VII Международная научная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии» г. Тиват, Черногория, 23.09.2019 - 27.09.2019

5. XXVI международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» г. Москва, Россия, 08.04.2019 - 12.04.2019

6. Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» г. Брест, Беларусь, 27.05.2019 - 31.05.2019

7. XV международный Российско - Китайский симпозиум «Новые материалы и технологии» г. Сочи, Россия, 16.10.2019 - 19.10.2019

8. XXV международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» г. Москва, Россия, 09.04.2018 - 11.04.2018

9. 17-я международная конференция - школа «Материалы нано -, микро -, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» г. Саранск, Россия, 17.09.2018 - 21.09.2018

10. 2nd International Conference & Expo on Green Chemistry and Engineering г. Барселона, Испания, 22.07.2018 - 25.07.2018

11. XXVIII международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» г. Москва, Россия, 21.04.2021 - 23.04.2021

12. 60-я Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» г. Витебск, Беларусь, 14.05.2018 - 18.05.2018

13. International Conference on Crystal Growth and Epitaxy-ICCGE-20 г. Неаполь, Италия 30.07.2023 - 04.08.2023

Публикации

По материалам диссертационной работы было опубликовано 14 статей в российских и иностранных изданиях, в том числе цитируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

1. M.A. Borik, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, N.Y. Tabachkova, A.S. Chislov, D.M. Zaharov, N.V. Andreev, E.I. Kuritsyna, N.A. Larina, P.A. Ryabochkina Single crystal solid state electrolytes based on yttria, ytterbia and gadolinia doped zirconia // Materials Chemistry and Physics. 2022. V. 277. С. 125499. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.125499

2. M.A. Borik, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, N.Y. Tabachkova, G.M. Korableva, I.E. Kuritsyna, N.A. Larina, P.A. Ryabochkina Structure and transport characteristics of single crystals of zirconia stabilized by scandia and co- doped with terbium oxide // Solid State Ionics. 2022. V. 375. С. 115836.115836. DOI:10.1016/j.ssi.2021.115836

3. M.A. Borik, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, N.Y. Tabachkova, A.S. Chislov, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova Partially yttria-stabilized zirconia crystals co-doped with neodymium, cerium, terbium, erbium or ytterbium oxides // *Crystals*. 2021. V.11. No 12. C. 1587. DOI:10.3390/cryst11121587

4. M.A. Borik, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, N.Y. Tabachkova, F.O. Milovich, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of partially gadolinia-stabilized zirconia crystals // *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2021. V.9. No 2. C. 559-569. DOI:10.1080/21870764.2021.1903150

5. A.V. Kulebyakin, M.A. Borik, A.S. Chislov, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, N.Y. Tabachkova, F.O. Milovich, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova Melt grown ZrO₂ single crystals partially stabilized with Gd₂O₃: phase composition and indentation induced transformations // *Journal of Crystal Growth*. 2020. V. 535. C. 125546. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2020.125546

6. E.E. Lomonova, M.A. Borik, A.V. Kulebyakin, V.A. Myzina, V.V. Osiko, A.S. Chislov, N.Y. Tabachkova, D.A. Agarkov, G.M. Eliseeva, I.E. Kuritsyna, F.O. Milovich ZrO₂-Sc₂O₃ Solid Electrolytes Doped with Yb₂O₃ or Y₂O₃ // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2020. V.56. № 2. C. 118-123. DOI:10.1134/S1023193520020081

7. D.A. Agarkov, I.E. Kuritsyna, V.A. Kolotygin, M.A. Borik, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, V.V. Osiko, N.Y. Tabachkova, V.T. Bublik, F.O. Milovich Phase stability and transport characteristics of (ZrO₂)_{1-x}(Sc₂O₃)_x(CeO₂)_y and (ZrO₂)_{1-x-y-z}(Sc₂O₃)_x(CeO₂)_y(Y₂O₃)_z solid solution crystals // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 774. C 445-451. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.03.263

8. M.A. Borik, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, N.Y. Tabachkova, F.O. Milovich, I.E. Kuritsyna, V.A. Kolotygin Data on physical and electrical properties of (ZrO₂)_{1-x}(Sc₂O₃)_x(CeO₂)_y and (ZrO₂)_{1-x-y-z}(Sc₂O₃)_x(CeO₂)_y(Y₂O₃)_z solid solution crystals // *Data in Brief*. 2019. V. 25. C. 104061. DOI:10.1016/j.dib.2019.104061

9. D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredikhin, I.N. Burmistrov, A.S. Chislov, G.M. Eliseeva, V.A. Kolotygin, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O.

Milovich, V.A. Myzina, N.Yu. Tabachkova Transport properties of single crystals of solid electrolytes based on ZrO_2 - Sc_2O_3 co-doped by scandia, yttria, ytterbia and ceria // Chemical Problems. 2019. V. 17. No .2 C. 235- 245. DOI:10.32737/2221-8688-2019-2-235-245

10. D.A. Agarkov, S.I. Bredikhin, I.E. Kuritsyna, M.A. Borik, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, V.V. Osiko, V.T. Bublik, F.O. Milovich, N.Y. Tabachkova Structure and transport properties of melt grown Sc_2O_3 and CeO_2 doped ZrO_2 crystals // Solid State Ionics. 2018. V. 322. C. 24-29. DOI:10.1016/j.ssi.2018.04.024

11. M.A. Borik, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, N.Y. Tabachkova, A.S. Chislov, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova Phase Composition and Mechanical Properties of Sm_2O_3 Partially Stabilized Zirconia Crystals // Crystals 2022. V. 12. 1630. DOI:10.3390/cryst12111630

12. A.V. Kulebyakin, D.A. Agarkov, M.A. Borik, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, V.V. Osiko, A.S. Chislov, N.Yu. Tabachkova, G.M. Eliseeva, V.A. Kolotygin, F.O. Milovich Effect of Yb_2O_3 stabilizing impurity on the structure and properties of $(ZrO_2)_{0.9-x}(Sc_2O_3)_{0.1}(Yb_2O_3)_x$ crystals // В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. XV International Russian Chinese Symposium «New Materials and Technologies». 2019. C. 012039. DOI:10.1088/1742-6596/1347/1/012039

13. A.S. Chislov, M.A. Borik, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, N.Y. Tabachkova, F.O. Milovich, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, Y.N. Parkhomenko Comparison of mechanical properties of zirconia crystals partially stabilized with yttria and gadolinia // В сборнике: Journal of Physics: Conference Series. XV International Russian Chinese Symposium «New Materials and Technologies». 2019. C. 012059. DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012059

14. D. A. Agarkov, M. A. Borik, A. S. Chislov, B. E. Komarov, A. V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, N. Yu. Tabachkova Solid electrolytes based on zirconium dioxide partially stabilized with oxides of yttrium, gadolinium, and samarium // Journal of Solid State Electrochemistry Published online: 30 September 2023. DOI: 10.1007/s10008-023-05695-4

Структура и объем работы

Диссертация представлена на 135 страницах, содержит 60 рисунков, 16 таблиц и включает: введение, 7 глав, заключение и список литературных источников.

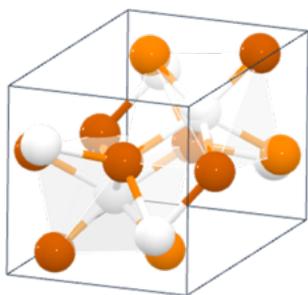
ГЛАВА 1. Аналитический обзор литературы

1 Фазовые превращения в твердых растворах на основе диоксида циркония

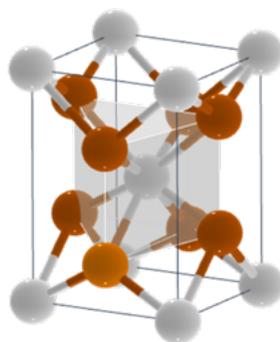
1.1 Полиморфные модификации твердых растворов на основе ZrO_2

Фазовые превращения в диоксиде циркония являются важным аспектом его поведения в условиях эксплуатации, определяющим свойства материала.

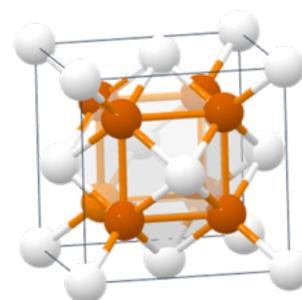
Диоксид циркония в процессе охлаждения от температуры кристаллизации $2715\text{ }^{\circ}\text{C}$ до комнатной температуры претерпевает несколько полиморфных превращений. Из высокосимметричной кубической модификации переходит в тетрагональную, а после в стабильную при комнатной температуре моноклинную фазу. На рисунке 1.1 представлены кристаллические решетки разных модификаций диоксида циркония.



моноклинная ($m - P2_1/C$)



тетрагональная ($t - P4_2/nmc$)



кубическая ($c - Fm\bar{3}m$)

Рисунок 1.1 – Кристаллические решетки моноклинной, тетрагональной и кубической модификации диоксида циркония

Фазовые превращения в диоксиде циркония имеют большое практическое значение, поскольку во многом определяют функциональные свойства материала.

Высокотемпературная кубическая фаза ZrO_2 , представляющая собой структуру флюорита с пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$, стабильна в диапазоне температур от 2715 до $T \approx 2370\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ионы кислорода в решетке находятся

в четырехкоординированной позиции, а ионы циркония в восьмикоординированной [1].

Тетрагональная фаза ZrO_2 формируется при температуре ниже $2370\text{ }^\circ\text{C}$. Незначительный сдвиг атомов кислорода в анионной подрешетке приводит к появлению тетрагональности и изменяет пространственную группу симметрии до $P4_2/nmc$ (рисунок 1.2).

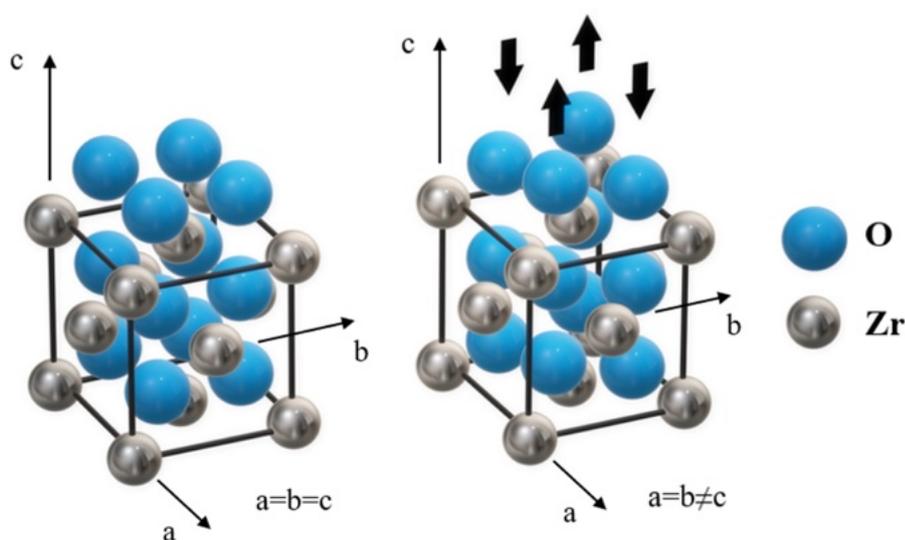


Рисунок 1.2 – Смещение ионов кислорода в структуре флюорит [1]

Моноклинная фаза образуется путем сдвиговой деформации в элементарной ячейке тетрагональной фазы, при этом изменяются параметры кристаллической решетки и образуется принципиально новый структурный тип. В моноклинной модификации координационное число циркония уже не 8, а 7, но не за счет удаления атома кислорода, а благодаря своеобразной упаковке атомов, соответствующей исходной стехиометрии. Моноклинная фаза устойчива при комнатной температуре. Эта модификация является самой распространенной и в природе встречается в виде минерала бадделеита.

1.2 Фазовые диаграммы твердых растворов на основе ZrO_2

Несмотря на долгую историю исследования, диаграммы состояния твердых растворов на основе ZrO_2 с оксидами редкоземельных элементов, полученные разными авторами данные, не всегда совпадают. Причиной тому является ряд проблем, связанный со сложностью прямого исследования кристаллической структуры при повышенных температурах вплоть до 2000 °С. Кроме того при температуре 1200 °С и ниже диффузия ионов снижается настолько, что становится трудно достичь равновесного состояния и, следовательно, установить границы фазовых областей. Кроме того, медленная кинетика диффузии означает, что участки метастабильных фаз на диаграмме состояния могут легко расширяться.

На сегодняшний день наиболее изучена система ZrO_2 - Y_2O_3 . Первая фазовая диаграмма этой системы была опубликована в 1951 году [3], а уже в 60-70-х годах прошлого столетия была открыта высокотемпературная кубическая фаза [4], определены поля стабильности упорядоченных фаз и представлены наиболее достоверные диаграммы состояния. Многочисленные исследования фазовой диаграммы ZrO_2 - Y_2O_3 показывают, что наряду с твердыми растворами в этой системе существует стабильное соединение $Zr_3Y_4O_{12}$, которое наблюдается при концентрации оксида иттрия 40 мол.%. В некоторых системах, таких как ZrO_2 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 , наблюдается появление устойчивого соединения с упорядоченной структурой типа пирохлора $Eu_2Zr_2O_7$ и $Gd_2Zr_2O_7$ соответственно.

Однако, с практической точки зрения наиболее интересная часть фазовой диаграммы располагается со стороны диоксида циркония. В области малых концентраций редкоземельного оксида наблюдается область тетрагональной фазы. Увеличивая концентрацию редкоземельного оксида, попадаем в область сосуществования смеси кубической и тетрагональной фаз, определение границ которой является важной задачей для практического использования твердых растворов на основе ZrO_2 . Границы данной области исследовались разными группами авторов [2–5], однако полученные ими результаты отличались. Разброс в экспериментальных

данных, вероятно, обусловлен различными методами получения образцов и способами определения фазовых границ.

Фазовые диаграммы твердых растворов на основе ZrO_2 с оксидами разных редкоземельных металлов имеют аналогичный вид, однако, области существования фаз отличаются. На рисунке 1.3 представлены участки диаграмм твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - Gd_2O_3 и ZrO_2 - Sm_2O_3 в области малых концентраций редкоземельного оксида.

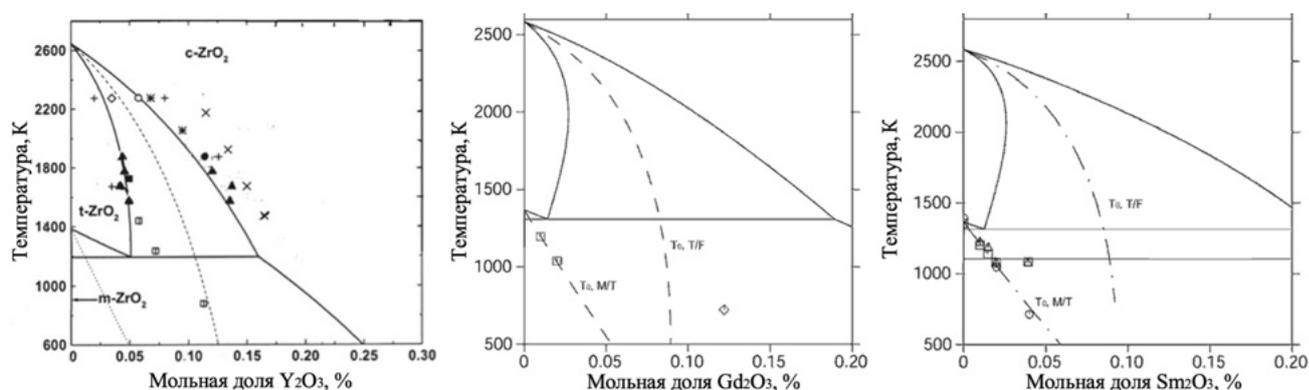


Рисунок 1.3 – Участок диаграммы состояния ZrO_2 - Y_2O_3 , ZrO_2 - Gd_2O_3 и ZrO_2 - Sm_2O_3 в области малых концентраций редкоземельного оксида [1, 6]

Несмотря на некий разброс в экспериментальных данных, в обобщающей работе Chong Wang [6] была показана тенденция к расширению границ двухфазной тетрагонально-кубической области с увеличением ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида. Стоит обратить внимание на то, что сами фазовые граничные линии, а также метастабильные линии T_0 , получены в результате оптимизации. Необходимость рассмотрения метастабильной фазовой диаграммы заключается в том, что диффузия катионов в цирконии происходит исключительно медленно при всех температурах, кроме самых высоких. Подробно значение метастабильных линий рассмотрено в обзоре J. Chevalier [7].

1.3 Стабилизация тетрагональной и кубической фазы ZrO_2

На сегодняшний день считается установленным, что фазовые превращения в чистом ZrO_2 имеют характер мартенситных переходов. Мартенситные превращения называют также бездиффузионными, так как они реализуются путем сдвига атомных плоскостей на сравнительно малое расстояние, меньше межатомного. Именно поэтому нельзя получить высокотемпературную форму материалов с мартенситными превращениями в метастабильном состоянии путем закалки.

Фазовые превращения $m \rightarrow t$ и $t \rightarrow c$ в чистом диоксиде циркония являются мартенситными и имеют атермический характер, то есть нулевую энергию активации [8–12], что означает, что переход происходит со скоростью звука. Конечно, абсолютно атермический процесс в реальном кристалле невозможен. Наличие дефектов структуры создает потенциальные барьеры для продвижения межфазной границы и может привести к стабилизации высокотемпературных фаз. Стабилизация кубической или тетрагональной высокотемпературной фазы может быть достигнута также за счет добавления, так называемых, стабилизирующих оксидов [13–19].

Так как свойства материалов в значительной степени зависят от структурно-фазового состояния, имеет смысл рассматривать относительную стабильность, то есть стабилизацию структурно-фазового состояния и, следовательно, сохранение свойств в условиях эксплуатации материала в течение длительного времени. Чистый диоксид циркония имеет кубическую модификацию при температуре $2370\text{ }^\circ\text{C}$, ниже этого значения переходит в тетрагональную, а при температуре ниже $1170\text{ }^\circ\text{C}$ (в том числе и при комнатной температуре) существует в моноклинной модификации. Наибольший интерес представляют высокотемпературные фазы диоксида циркония, так как именно они обладают уникальным сочетанием физико-механических свойств.

В 1928 году Л. Полинг вывел правила, которым подчиняется строение стабильных кристаллических решеток ионных кристаллов. Первое правило

является обобщением известного ранее геометрического критерия стабильности Магнуса-Гольдшмидта, согласно которому КЧ катиона определяется таким отношением его радиуса к радиусу аниона R_k/R_a , при котором катион соприкасается со всеми анионами полиэдра. Для кристаллической структуры типа флюорита (куб) плотнейшая шаровая упаковка возможна при $R_k/R_a \geq 0,732$. При меньшем значении этого параметра кубическая решетка будет неустойчива [1]. Чтобы подавить фазовые трансформации вводят стабилизирующие примеси, замещая при этом цирконий на катион большего радиуса или создавая вакансии уменьшая при этом радиус аниона [2–4].

В ряде случаев удается получить кубическую модификацию ZrO_2 при введении катиона меньшего радиуса, то есть увеличение радиуса катиона не является решающим фактором в стабилизации структуры. Стабильное состояние системы характеризуется наименьшим значением свободной энергии. Здесь важную роль играет характер взаимодействия электронных оболочек компонентов твердого раствора. По мнению авторов [7, 20] структура флюорита реализуется если связь кислорода со сторонним катионом более гетерополярная, чем связь кислорода с цирконием.

Авторы работы [21] также отмечают, что стабилизация высокотемпературных фаз не может быть объяснена исключительно в терминах кислородных вакансий и имеет более сложный характер. Ширина кубическо-тетрагональной области зависит не только от доли кислородных вакансий, но и от ионного радиуса трехвалентных катионов.

Кубические твердые растворы также называют полностью стабилизированным диоксидом циркония, так как они стабильны на всем интервале температур от комнатной и до температуры плавления. Уменьшая количество стабилизирующего оксида, можно получить тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония [22].

Тетрагональные твердые растворы также называют частично стабилизированным диоксидом циркония (ЧСЦ), так как их область стабильности ограничена температурой тетрагонально-кубического перехода.

2 Особенности микроструктуры кристаллов ЧСЦ

В процессе получения монокристаллов ЧСЦ методом ВЧ-плавления в холодном контейнере переход из кубической в тетрагональную фазу сопровождается образованием двойников в структуре кристаллов [23]. На рисунке 1.4 представлено светлопольное изображение двойников в образце ZrO_2 3,0 мол.% Y_2O_3 [24].



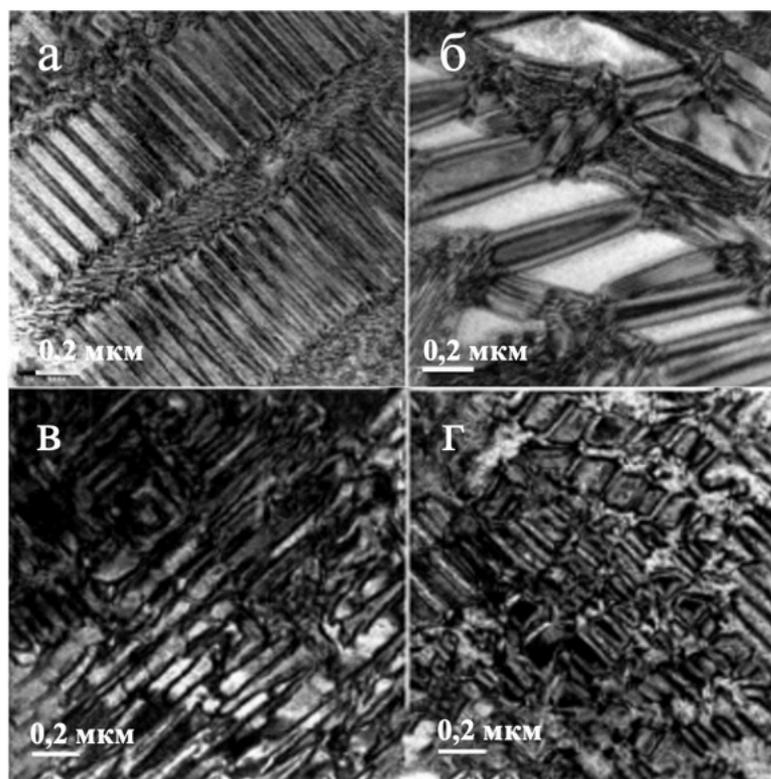
Рисунок 1.4 – Светлопольное изображение доменов образца ZrO_2 3,0 мол.% Y_2O_3

Образование двойниковой структуры происходит вследствие кубическо-тетрагонального фазового перехода, в процессе которого ось c элементарной ячейки слегка вытягивается. В t' - ZrO_2 с 3 мол.% Y_2O_3 величина удлинения не более 1%, что равно примерно половине значения тетрагональности для чистого ZrO_2 с $c/a=1,02$. Вызванные увеличением элементарной ячейки напряжения снимаются не за счет образования дислокаций, а путем двойникования [7].

В тетрагональном диоксиде циркония существуют три варианта доменов t_1 , t_2 и t_3 , ось c которых практически параллельна направлениям $[100]$, $[010]$ и $[001]$ соответственно. Домены образуют колонии, состоящие из двух альтернативных видов доменов, которые разделены габитусными плоскостями $\{110\}$ [25]. В

работах [26–30] установлено, что в t' - ZrO_2 тетрагональные домены заполняют весь объем.

Детальные исследования двойниковой структуры тетрагональных твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 проведены в работе [20]. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии получены изображения структуры кристаллов диоксида циркония частично стабилизированного оксидом иттрия в диапазоне концентраций от 2,8–4,0 мол.%. (рисунок 1.5).



(а) – 2,8 мол.% Y_2O_3 ; (б) – 3,2 мол.% Y_2O_3 ;
(в) – 3,7 мол.% Y_2O_3 ; (Г) – 4,0 мол.% Y_2O_3

Рисунок 1.5 – ПЭМ-изображение двойников в тетрагональных твердых растворах ZrO_2 - Y_2O_3

Показано, что форма и размеры двойников в твердых растворах на основе ZrO_2 зависят от концентрации Y_2O_3 . При увеличении концентрации стабилизирующего оксида размеры двойников уменьшаются, и структура становится более дефектной. На изображениях структуры видны поля упругих напряжений рядом с границами двойников, что говорит о неполной релаксации упругих напряжений в структуре кристаллов.

3 Механизмы упрочнения в ЧСЦ

3.1 Механические свойства кристаллов ЧСЦ

Широкое практическое применение кристаллов ЧСЦ продиктовано уникальным сочетанием свойств, которые выгодно отличают их от большинства конструкционных материалов, как металлических, так и особо прочных керамик.

В монокристаллах отсутствуют границы зерен, что положительно сказывается на величине прочности, твердости и вязкости разрушения.

Распределение компонентов исходной шихты, как и распределение различных дефектов в структуре керамик имеет случайный характер, что в конечном счете отражается на неоднородности свойств материала. Кроме того, существенный вклад в физико-механические свойства керамик вносят межзеренные границы. Кристаллы ЧСЦ, синтезированные методом высокочастотного индукционного нагрева в холодном тигле, напротив, имеют более однородное распределение компонентов твердого раствора, что в сочетании с отсутствием межзеренных границ и беспористостью материала становится причиной более высоких механических характеристик по сравнению с керамикой. В таблице 1.1 приведены некоторые физико-механические свойства кристаллов и керамики на основе ZrO_2 , а также некоторых технических керамик и поликристаллов [31]. Сравнение проводилось по таким параметрам как плотность ρ , модуль упругости E , коэффициент Пуассона μ_0 , твердость H , трещиностойкость K_{Ic} , предел прочности на изгиб σ_u , предельная деформация ϵ , коэффициент трения f и коэффициент износа I/p .

Таблица 1.1 – Сравнение некоторых механических характеристик кристаллов ЧСЦ, технических керамик и поликристаллов [31]

Материал	$\rho \cdot 10^3$, кг/м ³	E, ГПа	μ_0	H, ГПа	K_{1c} , МПа·м ^{0.5}	σ_u , МПа	$\varepsilon \cdot 10^2$, %	σ_m , МПа	f	I/p, МПа ⁻¹
Наноструктурированные кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (кристаллы ЧСЦ)										
ZrO ₂ +3 мол.% Y ₂ O ₃	6.04	284	0.28	12.3	11.1	880	0.7-0.45	2203	0.32	8.6·10 ⁻¹⁰
ZrO ₂ +3% Y ₂ O ₃ + CeO ₂ +Er ₂ O ₃		300	0.36	12.8	15	700	1.97	1849	0.12	2.4·10 ⁻¹⁰
ZrO ₂ +3% Y ₂ O ₃ +Er ₂ O ₃	-	288	0.37	13.1	11.1	679	1.49	1371	0.25	3.8·10 ⁻¹⁰
ZrO ₂ +3% Y ₂ O ₃ +CeO ₂	-	358	0.23	12.7	9.6	697	0.71	1906	0.21	2.8·10 ⁻¹⁰
ZrO ₂ +3% Y ₂ O ₃ +Pr	-	364	0.27	15.9	10.6	762	0.73	1858	0.20	2.6·10 ⁻¹⁰
Технические керамики										
Si ₃ N ₄ (NC-132)	3.19	300	0.28	20	4.9	600-792	-	1000	0.48	1.0·10 ⁹
SiC (NC-203)	3.35	410	0.14	21	2.7/4.0	320-539	-	1110		
α -Al ₂ O ₃	3.98	395	0.23	16	2.9-2.3	280	-	1500	-	-
Нанокомп.	Al ₂ O ₃ +10 %ZrO ₂	4.12	380	0.24	-	5.8	600	-	-	-
	Al ₂ O ₃ +60% TiC	4.3	400	0.21	17	5.2-3.3	600	-	-	-
	Al ₂ O ₃ + SiC	-	400	0.22	-	-	675	-	-	-
	Al ₂ O ₃ +La+Y	4.25	-	-	-	7	780	-	-	0.56
ZrO ₂ (TZP) + Y ₂ O ₃	6.03	210		14	6.6					
ZrO ₂ +17 мол.% CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0.52	5.8·10 ⁻¹⁰
ZrO ₂ +5 мол.% MgO	-	-	-	-	-	-	-	-	0.38	6.6·10 ⁻¹⁰
ZrC	3.1			HRA88		200		2250		
TiC	3.9	720		HV21.5	9.5	800-1000				
Ситалл ВСТ				9		28		500-550		
Поликристаллы										
BN (КБН)	3.1	680	0.22	21	10	-	-	3800	-	-
Алмаз	3.8	925	0.09	-	2.9-4.1	-	-	4700	-	-

При исследовании механических свойств кристаллов ЧСЦ следует учитывать особенности фазового состава монокристаллов. Так в работе [32] для твердых растворов (ZrO₂)_{1-x}(R₂O₃)_x (R – Eu, Gd, Yb) было показано, что максимальное

значение микротвердости достигается на границе перехода к однофазной кубической области в диапазоне концентраций от 5 до 7 мол.% R_2O_3 .

В кристаллах ZrO_2 частично стабилизированного Y_2O_3 , где в фазовом составе присутствуют две тетрагональные фазы t и t' , наблюдается снижение вязкости разрушения с увеличением концентрации Y_2O_3 от 2,5 до 5 мол.% [33, 34]. По мнению авторов, это связано с уменьшением количества трансформируемой фазы t . Наибольшим значением вязкости разрушения обладали кристаллы с содержанием оксида иттрия 2,8 мол.%.

Исследование физико-механических свойств кристаллов ЧСЦ по таким параметрам как упругие характеристики материала, предельные значения прочности, деформации, удельная работа разрушения, твердости и вязкости разрушения в зависимости от концентрации стабилизирующей добавки Y_2O_3 , дополнительных примесей, скорости кристаллизации, кристаллографической ориентации и режимов термообработки показало, что кристаллы обладают ярко выраженной анизотропией механических свойств. Нужно отметить, что концентрация стабилизирующего оксида оказывает определяющее влияние на прочностные характеристики.

3.2 Механизмы упрочнения в частично стабилизированном диоксиде циркония

Первоначально высокая прочность и вязкость ЧСЦ объяснялась исключительно трансформационным упрочнением, когда напряжение, вызванное растущей микротрещиной, индуцирует мартенситный $t \rightarrow m$ переход [7]. Напряжения сжатия, возникающие в следствие разницы удельных объемов тетрагональной и моноклинной фаз, блокируют распространение микротрещины.

По мнению большинства исследователей, именно мартенситный тетрагонально-моноклинный переход обеспечивает повышенную вязкость разрушения ЧСЦ при низких температурах [7, 24, 35–37]. Подробный обзор с рассмотрением теоретических аспектов реализации трансформационного

механизма упрочнения представлен в работе Н.Н.Ханнинк [24]. Схематично механизм трансформационного упрочнения представлен на рисунке 1.6.

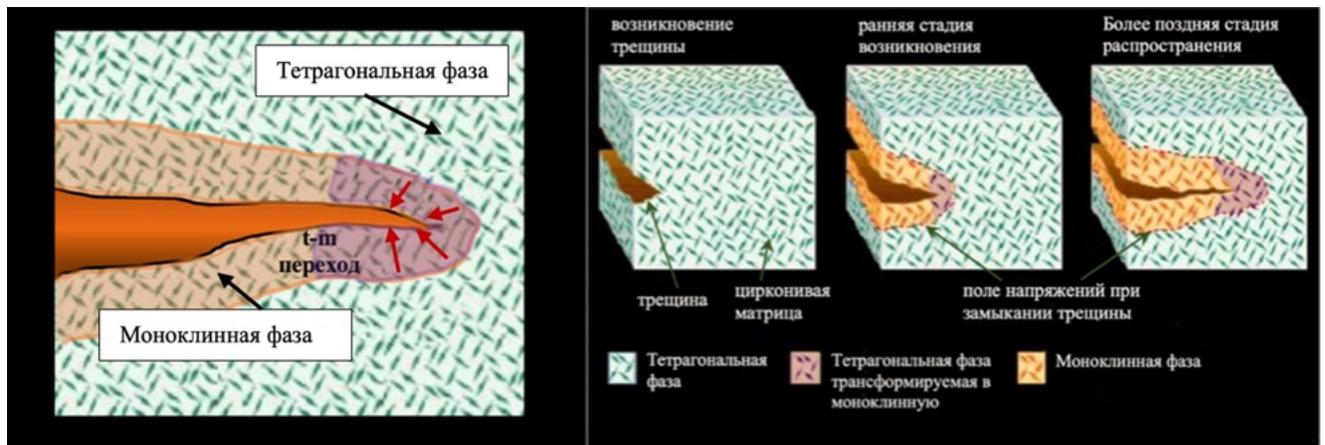


Рисунок 1.6 – Иллюстрация механизма трансформационного упрочнения

В работах [38–45] механизм упрочнения связывают с ферроупругим (ферроэластичным) превращением, вызванным кубическо-тетрагональным переходом. Как известно, ферроупругими свойствами обладает материал, имеющий два или более стабильных ориентационных состояний и способный менять эти состояния при приложении механической нагрузки.

По аналогии с сегнетоэлектриками и ферромагнетиками Айзу (1969, 1970) был первым, кто ввел термин "сегнетоупругость". Собирательный термин «ферроики» также был введен им в этом контексте. Возникновение сегнетоэлектричества или ферромагнетизма характеризуется развитием спонтанной поляризации или намагничивания в отсутствие приложенного извне электрического или магнитного поля, соответственно. Кроме того, «ферроидное» состояние характеризуется существованием по меньшей мере двух ориентационных состояний, которые энергетически эквивалентны. С помощью приложенного внешнего поля существует возможность переключаться между этими двумя состояниями. Именно это свойство лежит в основе гистерезиса между приложенным извне полем и требуемой функцией отклика. В сегнетоэлектриках функцией отклика является поляризация P , а приложенным полем является E , электрическое поле. В ферромагнетиках функцией отклика является

намагниченность M , а приложенным полем является H , магнитное поле. В любом случае единицей площади, ограниченной петлей гистерезиса, является энергия, поглощенная за один цикл. Эта энергия недоступна для выполнения полезной работы, поскольку просто разлагается в виде тепла.

В отличие от инициированного механическими напряжениями мартенситного превращения, процесс ферроэластичного перехода осуществляется путем переориентации ферроэластичных доменов, при этом кристаллическая структура остается неизменной. Псевдокубическая фаза t' , имея три энергетически равнозначных ориентационных состояния, обуславливает ферроэластичные свойства путем переориентации осей доменов под нагрузкой, обеспечивая аккомодацию напряжений. В работах [46–47] представлено детальное исследование этого эффекта.

Таким образом, предложены разные механизмы упрочнения ЧСЦ. Очевидно, что в разных материалах (отличающихся по составу и способу получения) и в разных условиях нагружения действие одного из механизмов может превалировать, либо могут одновременно иметь эффективное действие несколько механизмов.

В обзоре Ричарда Ханнинка [24] отмечено, что ферроэластичный переход является менее чувствительным к температуре, чем моноклинно-тетрагональный переход, и его следует рассматривать, как возможный механизм упрочнения при повышенных температурах. В настоящее время отсутствуют работы, которые количественно оценивают вклад ферроэластичного упрочнения по сравнению с трансформационным упрочнением при низких температурах. Таким образом, необходимы дальнейшие исследования в этой области.

4 Наиболее перспективные области применения материалов ЧСЦ

Керамические материалы на основе диоксида циркония имеют важное практическое значение и активно применяются в различных областях науки и техники. Сочетание высокой твердости и вязкости разрушения, способности

работать в условиях высоких температур и агрессивных окислительных сред, химической и трибологической стойкости, а также биологической инертности обуславливают практическое применение этих материалов.

Самая крупная область применения ЧСЦ опирается на уникальные механические свойства. Так прочность σ данных материалов равна 600–1200 МПа, вязкость разрушения K_{1C} лежит в диапазоне от 6 до 16 МПа·м^{1/2}, твердость равна 8,5 по шкале Мооса, коэффициент трения по стали 0,04, по вольфрамокобальтовым сплавам 0,08 а коэффициент термического расширения близок к стали ($10 - 11 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹) [1].

Монокристаллический частично стабилизированный диоксид циркония превосходит керамический по целому ряду показателей и может наравне использоваться или даже заменить его во многих областях.

Ряд изделий из материалов на основе ZrO_2 представлен на рисунке 1.7. Кухонный нож и канцелярские ножницы с лезвием из ЧСЦ, компоненты шаровых кранов, включая два для нефтяных скважин; серию из трех механических клапанов, используемых в бумажной, химической и горнодобывающей промышленности; три компонента, используемые в кузнечнопрессовой промышленности (ролики для закрытия металлических банок и проволоки, используемые в металлообработке), клапан для сиденья и поршень, используемый в пищевой промышленности [24].



Рисунок 1.7 – Изделия из материалов на основе ZrO_2 [24]

Стоит отметить большую популярность промышленных мельниц (шаровых и валовых) с измельчающими телами из материалов на основе ЧСЦ.

Другая сфера применения ЧСЦ как конструкционного материала основывается на сопротивлении резкому перепаду температур, сопровождающемуся возникновением механических напряжений. В основе этого сопротивления лежит трансформационный механизм упрочнения. Циркониевые керамики применяются для изготовления фильер, форсунок и клапанов для работы с расплавленными или размягченными металлами при температурах ~ 1000 °С, при более высоких температурах фазовое превращение $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ становится энергетически невыгодным и упрочняющий эффект исчезает [20].

Биомедицинские имплантаты все чаще используются для восстановления функций организма, которые были нарушены болезнью или травмой. Помимо того, что керамический имплантат является биосовместимым и химически инертным в течение десятков лет *in vivo*, как обязательные требования, он должен противостоять износу и циклической усталости в течение нескольких миллионов циклов при высоких нагрузках.

Циркониевые керамики с 90-х годов были введены в ортопедию в качестве материала биомедицинских протезов, в частности, для изготовления заменителей коленных и тазобедренных суставов. Высокая износостойкость, биологическая и химическая инертность таких материалов обуславливают их практическое применение в эндопротезировании [4–5, 48–54].

Особую популярность диоксид циркония приобрел в стоматологии [50–53, 55]. Высокие механические характеристики обеспечивают долгую эксплуатацию, а благодаря биосовместимости не возникает аллергических реакций и отторжения в организме. Низкая теплопроводность таких материалов исключает проблему чувствительности к перепаду температур. Кроме того, цвет керамики из диоксида циркония схож с цветом естественных тканей зуба. На рисунке 1.8 представлены фотографии зубных протезов и имплантов из ZrO_2 .



Рисунок 1.8 – Фотография зубных протезов и имплантов из ZrO_2

Кристаллы ЧСЦ являются идеальным конструкционным материалом для изготовления хирургического инструмента с высокими эксплуатационными и функциональными характеристиками. Прочность материала позволяет добиться заточки инструмента высокой остроты и разрезать ткани без раздавливания, с минимальным травматизмом (рисунок 1.9).



Рисунок 1.9 – Хирургические скальпели с режущей поверхностью из кристаллов ЧСЦ

Хорошие изоляционные свойства, низкий уровень диэлектрических потерь, электрохимическая и плазмохимическая стойкость, хорошие антипригарные свойства, которыми обладают кристаллы ЧСЦ, являются чрезвычайно важными для электрохирургического инструмента. На рисунке 1.10 представлены электрохирургические ножницы с лезвиями из кристаллов ЧСЦ [56].

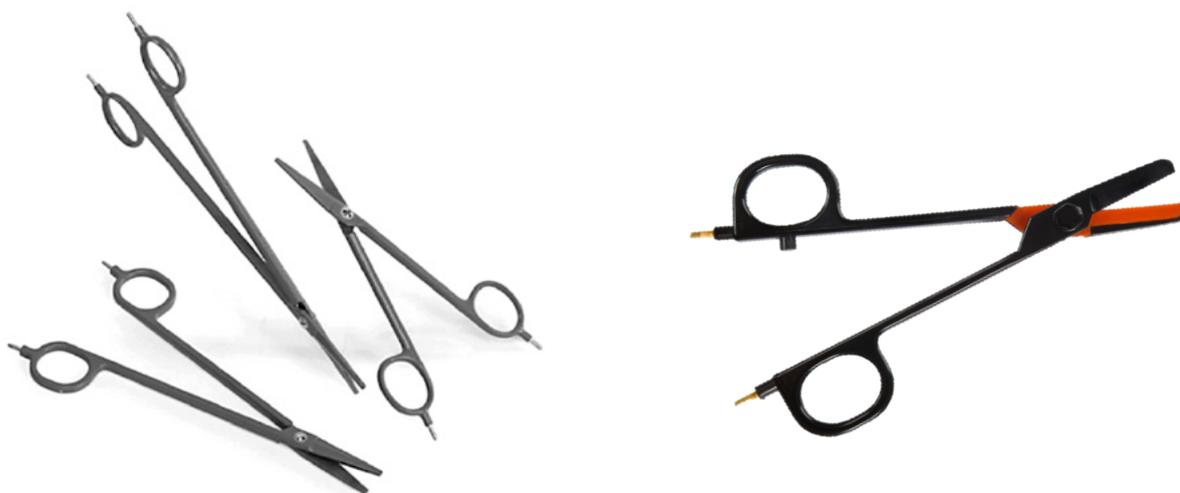


Рисунок 1.10 – Электрохирургические ножницы с лезвиями из кристаллов ЧСЦ

Электрофизические свойства материалов на основе диоксида циркония дают возможность использовать их в качестве твердых электролитов; датчиков для определения полноты сгорания топлива по концентрации остаточного кислорода в автомобильных двигателях; датчиков для определения содержания кислорода в металлургии. Регистрируя изменение проводимости, появляется возможность корректировки технологических параметров процесса без его остановки [57–59].

Выводы по обзору литературы

Уникальное сочетание свойств и широкий спектр перспективного использования тетрагональных твердых растворов на основе диоксида циркония закономерно вызывают интерес многих исследователей. Несмотря на внушительный объем знаний, накопленных об этом материале, все еще остаются аспекты в данной области, требующие изучения. Так, особый интерес вызывают концентрационные границы области существования тетрагональной фазы и прочностные характеристики тетрагональных твёрдых растворов.

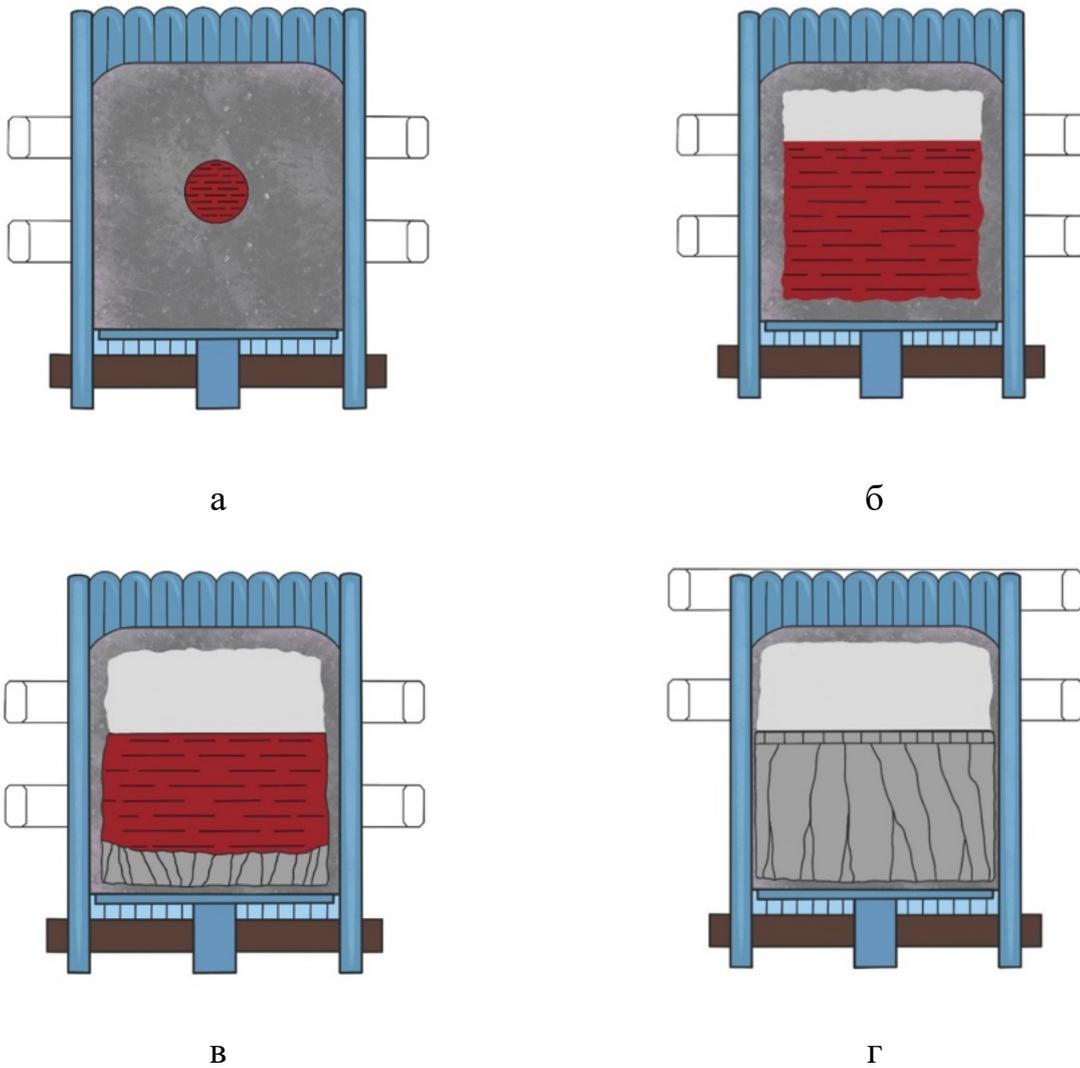
Дальнейшее изучение данных материалов, в том числе и монокристаллических, повысит перспективы их использования в электрохимии, в качестве термозащитных покрытий, для медицинских целей, а также в качестве неметаллических конструкционных материалов для различных технических применений.

ГЛАВА 2. Методическая часть

2.1 Получение монокристаллов на основе диоксида циркония методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере

Процесс плавки в холодном контейнере принципиально отличается от плавки в методах с нагреваемым тиглем. В обычном «горячем» контейнере процесс плавления начинается со слоев шихты, непосредственно прилегающих к стенкам нагреваемого тигля. В случае же индукционного нагрева процесс плавления начинается из центра. Тепло выделяется за счет протекания индуцируемого тока в проводящем расплаве и передается в слои твердой фазы. Расплавленные участки, в свою очередь, становятся новыми источниками тепла. Так, в диэлектрике распространяется волна плавления и увеличивается объем расплава. Однако, шихта расплавляется не полностью. За счет охлаждаемых трубок, из которых состоит контейнер, на дне и стенках сохраняется граница твердое вещество-расплав, а, значит, отсутствует контакт расплава с инородным веществом, что позволяет сохранить чистоту конечных продуктов на уровне не ниже чистоты исходной шихты. Нерасплавленный слой шихты называется гарнисажем, а метод гарнисажным.

Технологический процесс синтеза монокристаллов включает в себя несколько этапов, таких как: 1) стартовый нагрев, 2) получение основного объема расплава, 3) гомогенизация расплава и 4) кристаллизация. На рисунке 2.1 показана схема этапов технологического процесса синтеза монокристаллов методом направленной кристаллизации из расплава с использованием ВЧ-нагрева в водоохлаждаемом контейнере.



(а) – стартовый нагрев; (б) – получение основного объема расплава;
 (в) – гомогенизация расплава; (г) – кристаллизация
 Рисунок 2.1 – Этапы технологического процесса синтеза монокристаллов в холодном контейнере

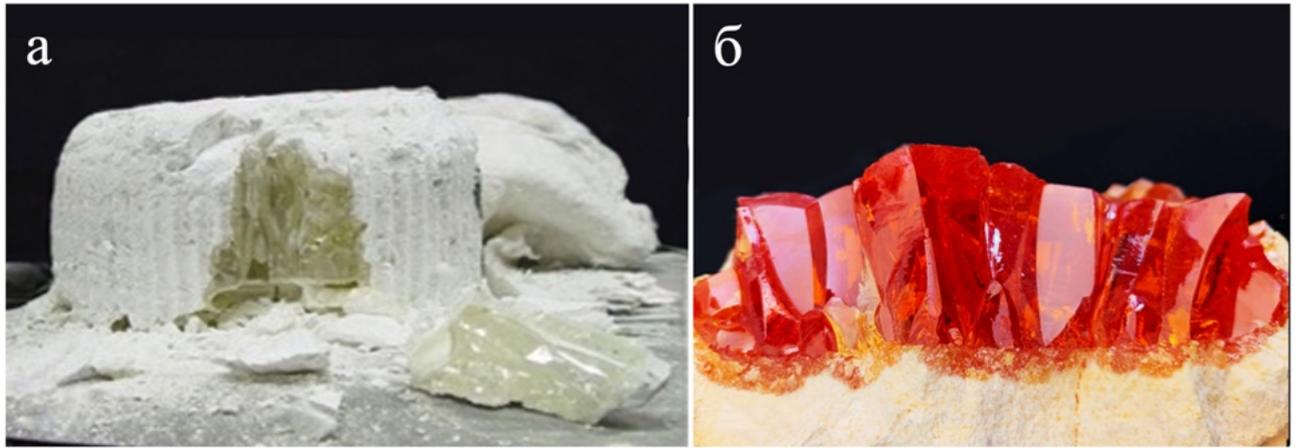
Необходимость стартового нагрева для диэлектрических материалов и способы его практической реализации подробно рассмотрены в работах [60]. Оксидные материалы в нормальных условиях являются диэлектриками и нагреть их от комнатной температуры до точки плавления непосредственно высокочастотным полем не представляется возможным. Для запуска процесса плавления в шихту помещают некоторое количество металла для создания «лужицы расплава».

Нагретый металл расплавляет шихту до тех пор, пока не образуется основной объем расплава и не установится граница расплав-твердая фаза за счет

охлаждаемых стенок контейнера. Нерасплавленная шихта около охлаждаемых стенок тигля будет создавать гарнисажный слой. Для увеличения объема расплава можно добавлять шихту в процессе плавки до необходимого уровня.

После получения необходимого объема расплава выдерживается режим неизменного уровня подводимой мощности, для того чтобы гомогенизировать расплав и установить стационарную границу расплав – гарнисаж. В работе [61] было представлено рассмотрение условий фазового равновесия, которое, несмотря на некоторые допущения, позволяет достаточно просто и наглядно оценить особенности фазового равновесия расплав – твердая фаза в холодном тигле.

После того, как система пришла в стационарное состояние, проводится кристаллизация расплава. Существует возможность осуществления направленной кристаллизации подобно методу Бриджмена-Стокбаргера или вытягивания кристалла на затравке аналогично методам Киропулоса или Чохральского. Теоретически доступны и другие методы, однако большинство кристаллов получено методом направленной кристаллизации. Холодный тигель с расплавом выводится из индуктора с определенной скоростью, при этом ослабевает влияние ВЧ-поля и снижается выделяемая мощность. Охлаждение приводит к началу кристаллизации расплава. За счет гарнисажного слоя на дне контейнера уже имеются готовые центры кристаллизации идентичного состава. Таким образом, гетерогенная многоцентровая кристаллизация обуславливает форму получаемых кристаллических слитков, представляющих собой отдельные столбчатые монокристаллы (рисунок 2.2). При использовании тиглей больших объемов проводить направленную кристаллизацию удобнее, перемещая индуктор вверх относительно контейнера, так как большая масса контейнера с расплавом (более 1000 кг) вызывает технические сложности, связанные с механизмами перемещения, которые должны обеспечить надежность работы и равномерную скорость кристаллизации расплава, для получения монокристаллов высокого качества.



(а) – ЧСЦ; (б) –фианиты

Рисунок 2.2 – Внешний вид кристаллов, полученные гарнисажным методом

Стоит отметить, что для каждого конкретного материала условия кристаллизации должны подбираться с учетом физико-химических особенностей расплава и кристалла. Для синтеза экспериментальных образцов достаточно контейнера небольшого объема.

Синтез исследуемых серий кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ проводили путем направленной кристаллизации расплава в водоохлаждаемом медном тигле диаметром 130 мм. В качестве источника нагрева использовали высокочастотный генератор частотой 5,28 МГц и мощностью 60 кВт. В качестве исходных материалов использовали порошки ZrO_2 , Gd_2O_3 и Sm_2O_3 с содержанием основного вещества не менее 99,99 %. Подготовка исходной шихты для плавления проводилась механическим перемешиванием порошков исходных оксидов в заданной пропорции.

Для получения однородных монокристаллов важно учитывать коэффициент распределения компонентов твердого раствора по длине кристалла. Под коэффициентом распределения K понимают отношение концентрации компонента в твердой фазе к его концентрации в расплаве $C_{\text{тв}}/C_{\text{ж}}$. Поскольку технологические процессы отличаются от равновесных условий, на практике приходится иметь дело с эффективными коэффициентами распределения ($K_{\text{эф}}$). В жидкой фазе перед фронтом кристаллизации возникает градиент концентрации, определяющий процесс внедрения компонента при неравновесном процессе. В зависимости от

того, обогащенная ($K_{эфф} > 1$) эта область или обедненная ($K_{эфф} < 1$), компонент интенсивно захватывается твердой фазой или оттесняется к концу роста. Равновесный коэффициент распределения примеси связан с эффективным соотношением Бартона-Прима-Слихтера [62]:

$$K_{эфф} = \frac{K_0}{K_0 + (1 - K_0)e^{\left(-\frac{V_{кр} \cdot d}{D_{ж}}\right)}}, \quad (2.1)$$

где $V_{кр}$ – скорость кристаллизации;

d – толщина диффузионного слоя;

$D_{ж}$ – коэффициент диффузии компонента в жидкости.

Для определения $K_{эфф}$ можно измерить концентрации компонентов по длине кристалла. Количественный анализ элементов осуществляется методом спектрального микроанализа или оптическим спектральным методом (рассматривая интенсивность полос поглощения, как функцию концентрации примеси в кристалле). Для расчета используются участки кривых распределения, где, как предполагается, установился стационарный режим кристаллизации и распределение концентраций в твердой фазе описывается уравнением Галливера-Пфанна [63]:

$$C(g) = K_{эфф} C_0 (1 - g)^{K_{эфф} - 1}, \quad (2.2)$$

где g – доля закристаллизованного вещества.

Было установлено [32], что эффективные коэффициенты распределения оксидов редкоземельных элементов (Gd-Yb), также, как и оксида иттрия в кубических твердых растворах на основе ZrO_2 , близки к 1. Эффективные коэффициенты распределения редкоземельных оксидов левой части ряда РЗЭ (Ce-Nd) в твердых растворах на основе ZrO_2 меньше единицы [32].

Детальное изучение распределения стабилизирующего оксида и неоднородности состава по длине кристалла на примере твердых растворов

ZrO₂-Y₂O₃ выполнено в работе [61]. Показано, что причиной неоднородности являются колебания скорости роста кристаллов, а также разные условия кристаллизации по сечению слитка (не плоский фронт кристаллизации). Наиболее заметны перепады концентрации на краю роста, связанные с тем, что оттесняемые примеси усиливают концентрационное переохлаждение и нарушают стабильность роста с образованием разного рода дефектов. Кроме того, по мере уменьшения объема расплава снижается его связь с высокочастотным полем, что приводит к быстрой неконтролируемой скорости кристаллизации остатков расплава.

2.2 Методика обработки монокристаллов

Распиловка кристаллов. Распиловку кристаллов проводили на циркулярном станке алмазным диском с зерном № 160/125 мокрой резкой. С кристаллов удаляли остатки незакристаллизовавшейся шихты, после чего нарезали пластины для дальнейших исследований.

Шлифовка кристаллов. Шлифовка кристаллов осуществлялась как вручную на станках СД-120 (150), так и автоматически на станках 4ПД-200 суспензиями α -Al₂O₃ М-14 (М-7) или α -SiC М10 (7,5) на кварце. На том же станке производилась также алмазная грубая (10/7 и др.) и тонкая полировка на батисте пастами АСМ3/2 или АСМ2/1.

Полировка. Полировальниками служили ворсистые-винилискожа (замша техническая). Величина съема определялась по уменьшению толщины плоских пластин индикатором типа МИГ-1 через (30–60) мин. обработки в центре образца и в трех-пяти точках образцов, имеющих размеры 50×50 мм. Интервалы изменений технологических режимов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Интервалы изменений технологических режимов были следующие

Параметр	Технологический режим
удельная нагрузка P , г/см ²	от 100 до 200 и более
скорость вращения полировальника ω , об/мин	от 40 до 160 ± 10
скорость подачи суспензий v , мл/мин	5–20
время обработки t , мин	30–60 и более

Для модификации поверхности с целью снятия поверхностно нарушенного слоя была разработана методика химико-механического полирования поверхности электролитических пластин из кристаллов ЧСЦ. Химико-механическое полирование (ХМП) использовали на финишной стадии обработки изделия. Обработка проводилась композициями нанометровых аморфных частиц кремнезёма на станке presi (politex) до конечной толщины пластины (100–250) мкм. Шероховатость рельефа при этом равнялась $\sigma = (0,3–0,5)$ нм. Поверхность не имела микроцарапин, была ровной, гладкой.

Термообработку выращенных кристаллов проводили при температуре 1600 °С на воздухе в высокотемпературной печи НТ 04/16.2 или в вакууме $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па в печи СШВ 1.2,5/25 с молибденовыми нагревателями.

2.3 Методика измерения микротвердости и вязкости разрушения

Для оценки твердости микроскопических объемов материалов существует метод определения микротвердости. Важной задачей метода является оценка разности показателей твердости различных участков материала, а также определение твердости различных фаз. Измерение микротвердости производится в соответствии с требованиями (ГОСТ Р 8.748–2011) [64]. Метод состоит во вдавливании индентора в поверхность образца, который оставляет отпечаток пирамидальной формы. В качестве индентора используют алмазный индентор Виккерса, представляющий собой правильную четырехугольную пирамиду с двугранным углом при вершине равным 136° (рисунок 2.3).

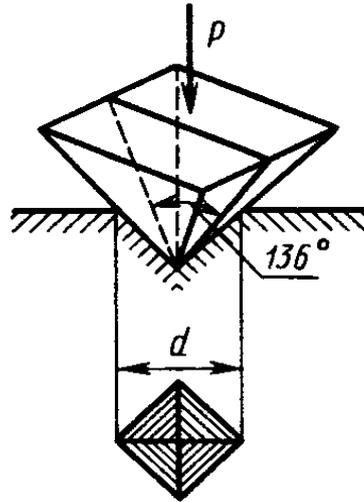


Рисунок 2.3 – Схема определения микротвердости индентирования по Виккерсу

Проекция отпечатка, оставленного индентором – квадрат. На рисунке 2.4 представлен вид отпечатков без трещин для определения микротвердости и с трещинами для измерения трещиностойкости.

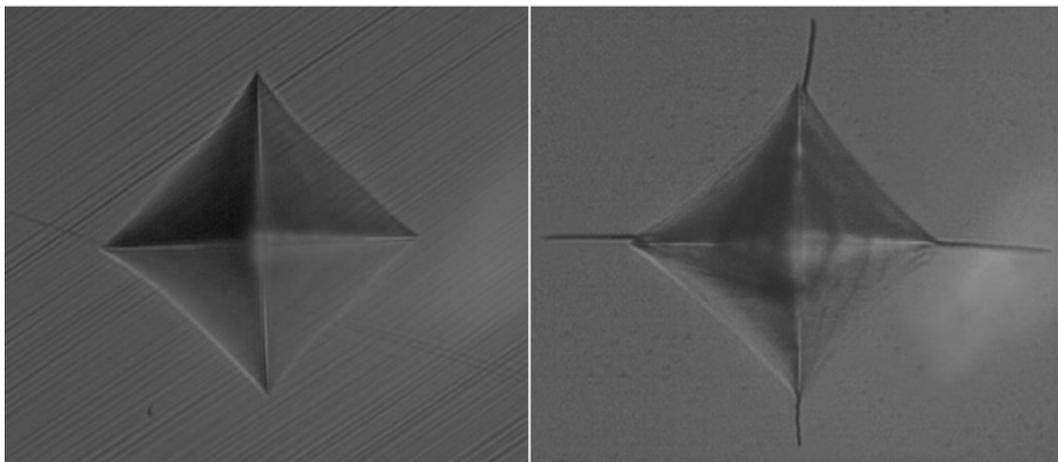


Рисунок 2.4 – Вид отпечатка с трещинами для определения трещиностойкости по методу Виккерса

По методу Виккерса значение микротвердости рассчитывается как отношение приложенной нагрузки P к площади боковой поверхности отпечатка S в кгс/мм² или Н/мм².

$$HV = P/S, \quad (2.3)$$

Площадь боковой поверхности пирамидального отпечатка рассчитывается по формуле:

$$S = 4ah/2, \quad (2.4)$$

где h – глубина отпечатка;

a – длина стороны квадрата отпечатка.

Глубина отпечатка и сторона квадрата связана геометрическим соотношением для правильной пирамиды:

$$h = a/2 \sin(136^\circ/2) = a/2 \cos(22^\circ) = a/1,8544, \quad (2.5)$$

При измерениях параметров отпечатка определяют длину диагонали квадрата d , связанного с его стороной a теоремой Пифагора:

$$d^2 = 2a^2, \quad (2.6)$$

С учетом выражений (2.3) – (2.6), значение микротвердости в кгс/мм² рассчитывается по формуле:

$$HV = 1,8544 P/d^2, \quad (2.7)$$

Диапазон нагружения при измерении микротвердости может составлять от 0,05 до 5Н.

Для получения более точных данных о микротвердости необходимо подобрать оптимальную нагрузку. При недостаточной нагрузке индентора на образец в значение микротвердости вносит вклад поверхностный нарушенный слой. При достаточно высоких нагрузках на материале могут образовываться трещины, которые также влияют на достоверность результатов. Поэтому необходимо подобрать такую нагрузку, соответствующую диапазону, в котором микротвердость практически не будет зависеть от нагрузки и не будет происходить образование трещин.

Для измерения трещиностойкости необходима нагрузка, при которой на образце появятся трещины. Далее, измеряя длину трещин и диагонали отпечатка, значение вязкости разрушения рассчитывается по формуле [65]:

$$K_{1c} = 0,035(L/a)^{-1/2}(CE/H)^{2/5}Na^{1/2}C^{-1}, \quad (2.8)$$

где K_{1c} — коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м^{1/2};

L — длина радиальной трещины, м;

a — полуширина отпечатка, м;

C — коэффициент Пуассона;

E — модуль Юнга, Па;

H — микротвердость, Па.

В работе микротвердость и трещиностойкость всех кристаллов измеряли методом микроиндентирования с использованием микротвердомеров DM 8 В AUTO с индентором Виккерса и Wolpert Hardness Tester 930. Измерения микротвердости и трещиностойкости проводили при нагрузке 5 и 100Н, соответственно. Измерения проводили на образцах в виде полированных пластин, вырезанных из средней части кристаллов и ориентированных по трем плоскостям {100}, {110} и {111}. Измерения проводили при различных положениях диагонали индентора, поворачивая образец вокруг оси четвертого порядка от 0 до 90°, захватывая основные кристаллографические направления.

2.4 Метод гидростатического взвешивания

Сущность метода заключается в сравнении масс одинаковых объемов испытуемого вещества и жидкости известной плотности (например, дистиллированной воды), называемой рабочей жидкостью. Метод предназначен для определения плотности (удельного веса) и обеспечивает точность измерения до 0,1 %.

Для определения плотности использовали аналитические весы фирмы "Сарториус". Для определения удельного веса твердого тела используется закон Архимеда. Твердое тело, погруженное в жидкость, подвержено действию выталкивающей силы. Величина этой силы равна значению веса жидкости, вытесненной объемом твердого тела. С помощью гидростатических весов, которые позволяют взвешивать твердое тело как в воздухе, так и в жидкости, можно определить удельный вес твердого тела при известной плотности жидкости, вызывающей выталкивающую силу. Плотность жидкости необходимо взять с поправкой на температуру. Расчет удельного веса ведется по формуле, представленной ниже.

$$\rho = \frac{W(a) \cdot [\rho(fl) - \rho(a)]}{0,99983 \cdot G} + \rho(a), \quad (2.9)$$

где $G = W(a) - W(fl)$ – выталкивающая сила;

$W(a)$ – вес образца на воздухе;

$W(fl)$ – вес образца в жидкости;

$\rho(fl)$ – плотность жидкости при измеренной температуре;

$\rho(a) = 0,0012 \text{ г/см}^3$ – плотность воздуха при стандартных условиях (температура 20 °С, давление 101,325 кПа).

2.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Структуру кристаллов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для получения 3-мм шайб использовали ультразвуковую резку. Вырезанные образцы шлифовали до толщины ~ 100 мкм. Затем в центре 3-мм шайбы формировали углубление до толщины ~ 25 мкм. На последней стадии утонения использовали травление ионами Ar.

В таблице 2.2 приведены основные технические характеристики микроскопа.

Таблица 2.2 – Основные технические характеристики микроскопа JEM 2100

Источник электронов	Электронная пушка с катодом из LaB ₆
Ускоряющее напряжение	80, 100, 120, 160, 200 кВ
Разрешение:	
по точкам	0,23 нм
по линиям	0,14 нм
Размер пятна (диаметр):	
режим ПЭМ	20 – 200 нм
режим EDS	1,0 – 25 нм
режим NBD	1,0 – 25 нм
режим CBD	1,0 – 25 нм
Дифракция (режим CBD):	
угол схождения	1,5 – 20 мрад и более
Увеличение:	
режим MAG	2000x – 1500000x
режим LOW MAG	50x – 6000x
Длина камеры:	
дифракция SA	80 – 2000 мм
дифракция HD	4 – 80 м
Наклон образца	$\pm 30^\circ$
Перемещение образца	X, Y: 2 мм Z: $\pm 0,2$ мм

Исследование морфологии и размеров двойников в тетрагональных кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ проводили в дифракционном контрасте. При переходе через когерентную двойниковую границу меняется ориентация решетки. Характер контраста в этом случае напоминает полосы от

дефектов упаковки. Учитывая, что вектор, характеризующий условия дифракции в матрице и двойнике, разный по разные стороны изображения границы, яркость изображения тоже будет различна. Обзорные изображения получали при увеличениях 5000х – 25000х в зависимости от размеров элементов структуры в образцах. Измерения размеров двойников проводили при помощи встроенной измерительной линейки программы DigitalMicrograph цифровой камеры.

Для получения электронограмм с выбранных участков изображения использовали селекторные диафрагмы. Максимальный размер области, с которой получали дифракционную картину, составлял ~ 1 мкм, минимальный ~ 100 нм. Анализ фазового состава проводили при помощи метода внешнего эталона. По электронограмме определяли индексы оси зоны, параллельной электронному пучку. Направление, которое устанавливается после двойникования можно вычислить, используя матрицу M_{ij} [66].

В ортогональной системе координат поворот решетки на угол γ вокруг оси, направляющие косинусы которой ω_i ($|\omega|=1$), преобразует любой вектор H в соответствии с уравнением

$H'_i = M_{ij} H_j$, где матрица M_{ij} имеет вид:

$$M_{ij} = \begin{bmatrix} \omega_1^2 C + k & \omega_1 \omega_2 C - \omega_3 s & \omega_1 \omega_3 C + \omega_2 s \\ \omega_2 \omega_1 C + \omega_3 s & \omega_2^2 C + k & \omega_2 \omega_3 C - \omega_1 s \\ \omega_3 \omega_1 C - \omega_2 s & \omega_3 \omega_2 C + \omega_1 s & \omega_3^2 C + k \end{bmatrix}$$

где $C = 1 - \cos\gamma$; $k = \cos\gamma$; $s = \sin\gamma$.

Так как плоскостью двойникования в тетрагональных кристаллах является плоскость типа $\{110\}$, тогда $\omega = (1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0)$, в исследуемых кристаллах не наблюдали появление закономерно расположенных экстра-пятен в положениях, которым соответствуют простые дробные индексы в системе координат матрицы, которые обычно служат признаком присутствия в образце сдвойникованных кристаллов.

2.6 Анализ фазового состава кристаллов методом рентгеновской дифрактометрии

Анализ фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии проводили на дифрактометре Bruker D8. Использовали рентгеновскую трубку с медным анодом. Длина волны характеристического рентгеновского излучения Cu K α : $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

Кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, полученные методом кристаллизации из расплава, не имеют преимущественной кристаллографической ориентации роста, поэтому каждый кристалл предварительно ориентировали по определенным кристаллографическим направлениям. Для исключения ошибки, связанной с определением угла дифракции, снимали симметричные отражения $\pm 2\theta$. Затем кристаллы разрезали на пластины перпендикулярно направлениям $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. На дифрактограммах от пластин, вырезанных из кристаллов, получали отражения разного порядка от кристаллографической плоскости, параллельной плоскости среза. Наличие двойников в данных кристаллах приводило к тому, что на пластинах вырезанных перпендикулярно направлению $\langle 001 \rangle$, на одном срезе наблюдали одновременно отражения разных порядков от плоскости $\{001\}$ и $\{110\}$.

Измерение параметров решетки проводили с точностью не хуже $0,0001 \text{ \AA}$. Для этого измерения проводили в прецизионной области углов при $\theta > 60^\circ$. При определении параметров « a » и « c » тетрагональных кристаллов выбранные межплоскостные расстояния не зависели от двух параметров, поэтому ошибки в определении « a » и « c » не складывались, а были независимы. Для того чтобы смещение кристалла с оси гониометра не приводило к ошибкам в измерении угла θ , находили угол между двумя отражающими положениями кристалла $\varphi = (\varphi_1 - \varphi_2) = 180^\circ - 2\theta$.

Долю фазы определяли из интенсивности дифракционных пиков, которую нормировали на интегральные коэффициенты отражения различных тетрагональных фаз [67].

2.7 Методика исследования фазового состава методом комбинационного рассеяния света (КРС)

Локальный фазовый состав в области отпечатка индентора исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Локальный фазовый анализ вокруг отпечатка индентора проводили методом КРС с помощью микроскоп-спектрометра Renishaw in Via. Регистрация спектров комбинационного рассеяния осуществлялась в геометрии обратного рассеяния в режиме картирования вдоль кристаллографических направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм. При регистрации спектров использовался объектив $\times 20$, диаметр лазерного пятна составлял 1 мкм, время экспозиции составляло 5 с [5, 36].

В ходе работы проводилась оценка вкладов механизмов упрочнения по отношению спектральных линий, полученных при сканировании вдоль диагоналей и перпендикулярно стороне отпечатка индентора (рисунок 2.5).

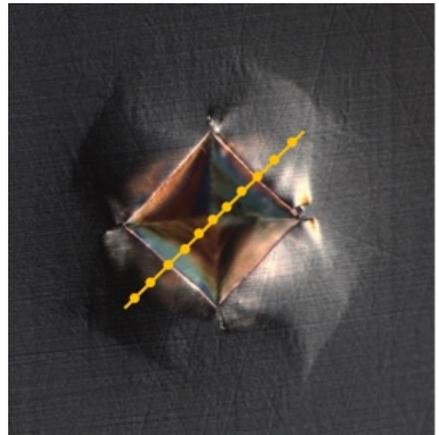
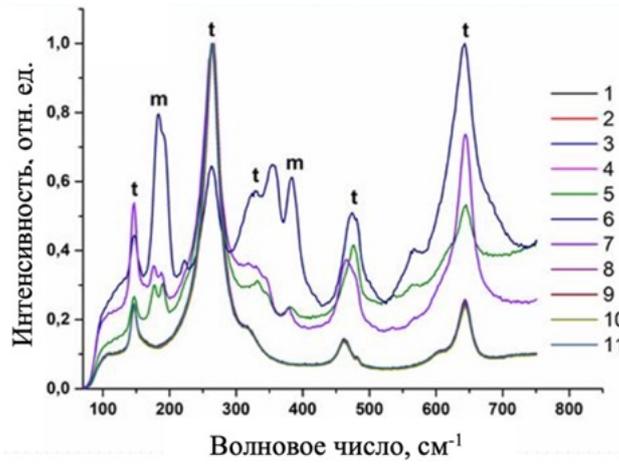
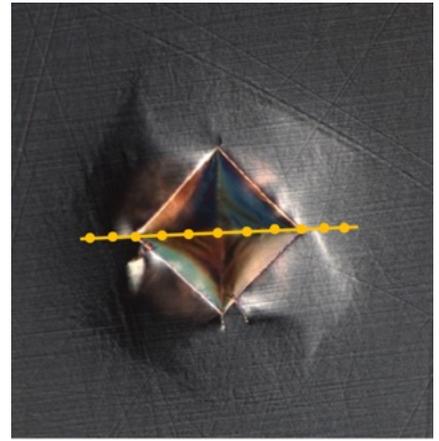
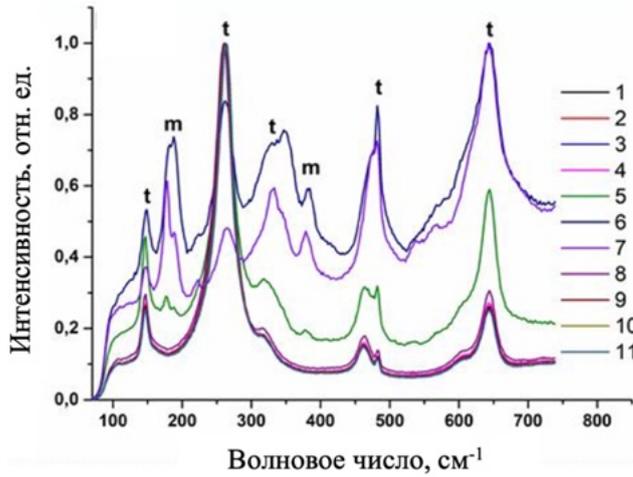


Рисунок 2.5 – Спектры КРС в направлении диагоналей и перпендикулярно стороне отпечатка индентора для кристалла ЧСЦ

Оценку относительной интенсивности тетрагонально-моноклинного фазового перехода проводили по соотношению интенсивностей пиков тетрагональной и моноклинной фазы в спектрах КРС по формуле [42]:

$$R_m = \frac{I_{178}^m + I_{190}^m}{I_{146}^t + I_{178}^m + I_{190}^m} \quad (2.12)$$

Оценку влияния сегнетоэластичного механизма упрочнения проводили по отношению интенсивностей линий тетрагональной фазы в спектрах КРС, зависящих от кристаллографической ориентации: $I(146 \text{ см}^{-1}) / I(260 \text{ см}^{-1})$. Спектры КРС снимали в локальных областях вдоль диагоналей отпечатка и перпендикулярно его сторонам с шагом $\sim 10\text{--}15 \text{ мкм}$.

2.8 Методика исследования поверхности кристаллов ЧСЦ методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

Морфология поверхности образцов была исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа Ntegra Prima (НТ-МДТ СИ) в контактной моде. При измерениях использовался кантилевер марки NSG10 (НТ-МДТ СИ) с жесткостью 8 Н/м и резонансной частотой свободных колебаний 212 кГц. Обработка полученных изображений осуществлялась в программе Gwyddion (версия 2.60).

Для количественной оценки размера «структурных элементов» (корреляционной длины, ξ) использовался метод автокорреляционной функции [68], которая имеет вид:

$$C(r_1, r_2) = \sum_{x,y} f(x, y) \cdot f(x + r_1, y + r_2), \quad (2.13)$$

где $f(x, y)$ – матрица изображения (в данном случае изображения топографии поверхности кристалла).

Уравнение (2.13) показывает исходное изображение и смещенное изображение на расстояние r_1 и r_2 по осям X и Y относительно центра изображения. Полученное изображение, $C(r_1, r_2)$, является мерой того, насколько различны эти два изображения. Чем больше схожи исходное изображение и сдвинутое изображение, тем выше значение самокорреляции. Любая периодичность в исходном изображении будет представлять периодическую картину на автокорреляционном изображении. На рисунке 2.6 приведены 2D представления автокорреляционной функции для исследуемого образца.

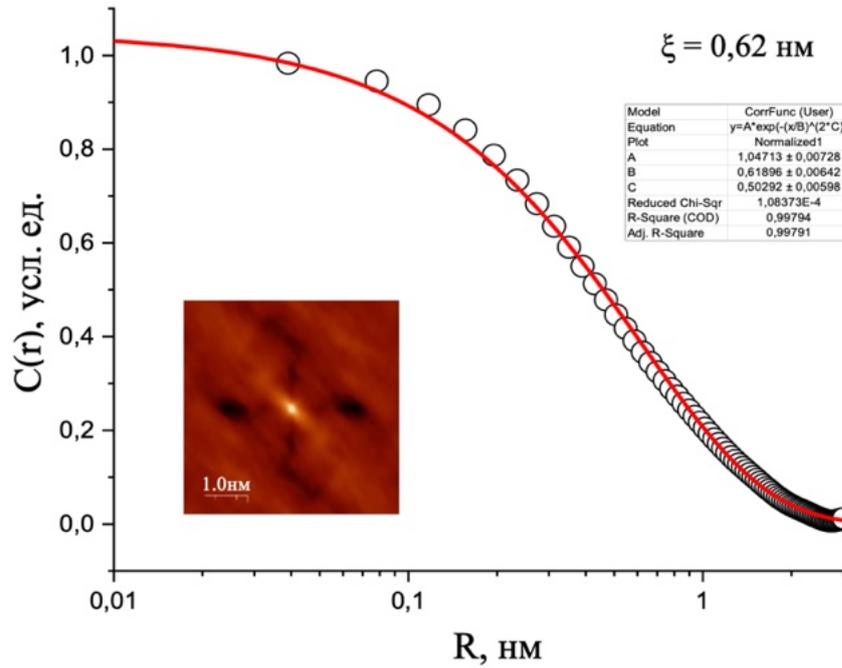


Рисунок 2.6 – Автокорреляционная функция

Далее, извлекая из полученного автокорреляционного изображения график радиально усредненных значений искомого параметра, можно определить средний размер структурных элементов по площади сканируемой поверхности кристалла. Для этого используется уравнение (2.14) вида [68]:

$$\langle C(r) \rangle = A \cdot \exp \left[- \left(\frac{r}{\langle \xi \rangle} \right)^{2h} \right], \quad (2.14)$$

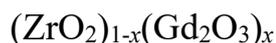
где A – константа,

r – расстояние от центрального пика (нм), определенное из изображения автокорреляционной функции,

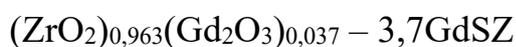
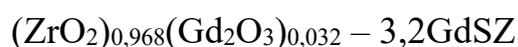
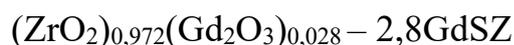
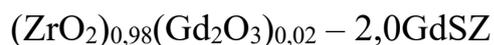
ξ – среднее значение размера зерна (нм),

h ($0 < h < 1$) – параметр.

ГЛАВА 3. Структура, фазовый состав и механические свойства



Исследование кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ проводили в диапазоне концентраций $x = 0,02-0,04$. Полученные результаты были опубликованы в [69]. Составы выращенных кристаллов и их обозначения, которые будут использованы при дальнейшем изложении материала, приведены ниже:



На рисунке 3.1 представлен внешний вид выращенных кристаллов.



Рисунок 3.1 – Внешний вид кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$

Полученные кристаллы были белыми и непрозрачными, трещины в объеме отсутствовали. Кристаллы имели столбчатую форму характерную для данного метода. Размеры выращенных кристаллов составляли от 10 до 20 мм в поперечном сечении и от 30 до 40 мм в длину.

Многие физико-химические свойства материалов зависят от однородности химического состава. Поэтому важным показателем качества полученного

кристаллического материала является распределение основного и стабилизирующего оксидов. Для оценки фактического состава выращенных кристаллов использовали метод энергодисперсионного анализа. Как видно из данных, приведённых на рисунке 3.2, распределение Gd_2O_3 по длине кристаллов носит равномерный характер, а концентрация Gd_2O_3 в кристаллах соответствует концентрации Gd_2O_3 в исходной шихте для твердых растворов всех исследуемых составов [69].

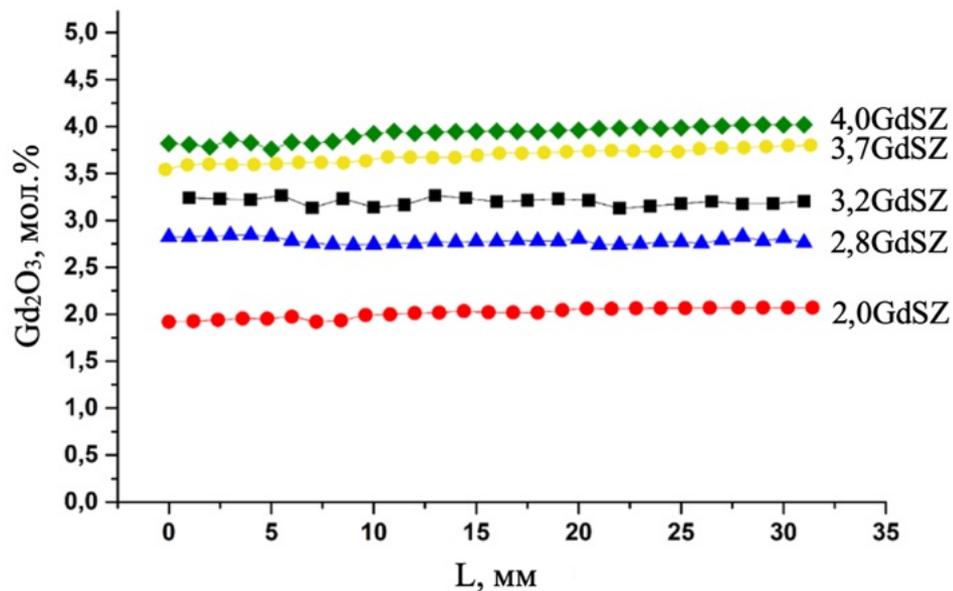


Рисунок 3.2 – Распределение оксида гадолиния в кристаллах $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$

При данных концентрациях оксида гадолиния и скорости роста 10 мм/час эффективный коэффициент распределения стабилизирующего оксида близок к единице. Не происходит заметного отеснения оксида гадолиния по мере роста кристалла в отличие от кристаллов, стабилизированных оксидами церия или неодима [61]. Разница между ионными радиусами Gd^{3+} (1,053 Å) и Zr^{4+} (0,84 Å) меньше, чем аналогичная величина в случае легирования ионами Ce^{3+} (1,143 Å) или Nd^{3+} (1,109 Å). Это облегчает вхождение ионов Gd^{3+} в твердый раствор на основе диоксида циркония.

Данные о фазовой диаграмме системы твердых растворов $ZrO_2-Gd_2O_3$ весьма ограничены. Результаты полученные разными исследователями [6, 70–74]

указывают на то, что вид диаграммы состояния систем $ZrO_2-Gd_2O_3$ в области малых концентраций подобен системе $ZrO_2-Y_2O_3$, однако температурные области существования фаз и фазовых переходов отличаются. В соответствии с равновесной фазовой диаграммой системы $ZrO_2-Gd_2O_3$, представленной на рисунке 3.3, при охлаждении кристаллов в субсолидусной области происходит фазовый переход из кубической (с) в двухфазную (с+t) область. Если охлаждение кристаллов в этой двухфазной области осуществлялось бы в условиях, близких к равновесным, то происходил бы распад кубического твердого раствора на две равновесные фазы – тетрагональную (t) и кубическую (с) [75]. В условиях эксперимента по выращиванию кристаллов охлаждение происходит довольно быстро (~ 200 °C/мин), в результате чего процесс распада кубического твердого раствора протекает не до конца и замораживается на промежуточном этапе. При температуре $\sim 1200-1400$ °C диффузия катионов практически прекращается [7, 76]. В результате кристаллы содержат две метастабильные тетрагональные фазы, составы которых лежат внутри двухфазной области вблизи равновесных границ.

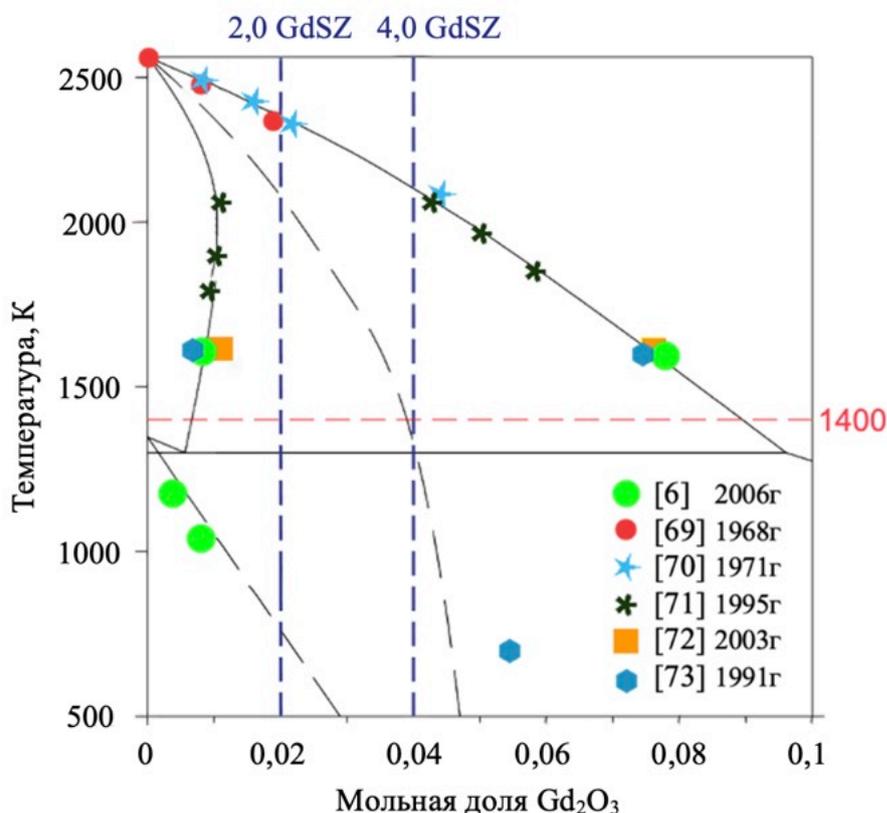


Рисунок 3.3 – Участок диаграммы состояния $ZrO_2-Gd_2O_3$ в области малых концентраций стабилизирующего оксида

Исследование фазового состава кристаллов проводили на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$. Так как интенсивность отражений от монокристаллов гораздо больше, чем от поликристаллов, на плоскости (100) при наличии нескольких фаз в кристалле мы могли на одном срезе наблюдать одновременно отражения от разных фаз, которые разделялись на больших углах $2\theta \sim 130^\circ$ [69]. В качестве примера на рисунке 3.4 приведена дифрактограмма от образца 4,0GdSZ. На вставке приведен участок дифрактограммы соответствующий области отражений (006) и (330) для $\text{CuK}\beta$ излучения.

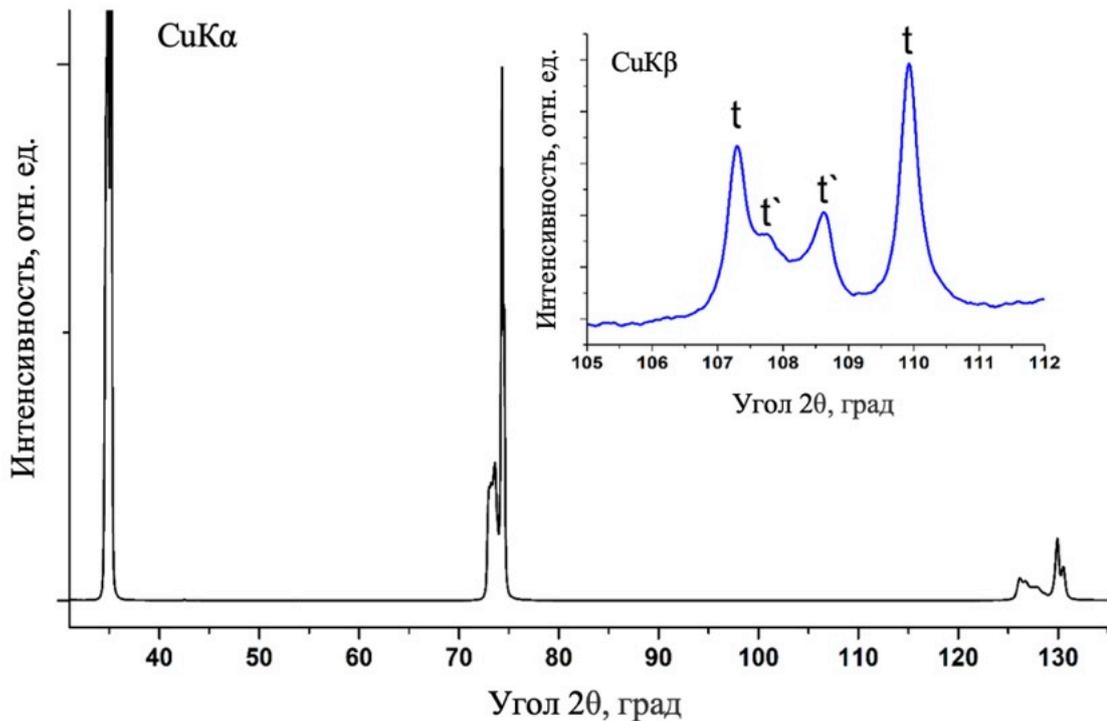


Рисунок 3.4 – Дифрактограмма от поверхности образца 4,0GdSZ

Степень отклонения от изначальной кубической структуры может быть описана так называемым "псевдокубическим фактором" f [77] или степенью тетрагональности (рисунок 3.5).

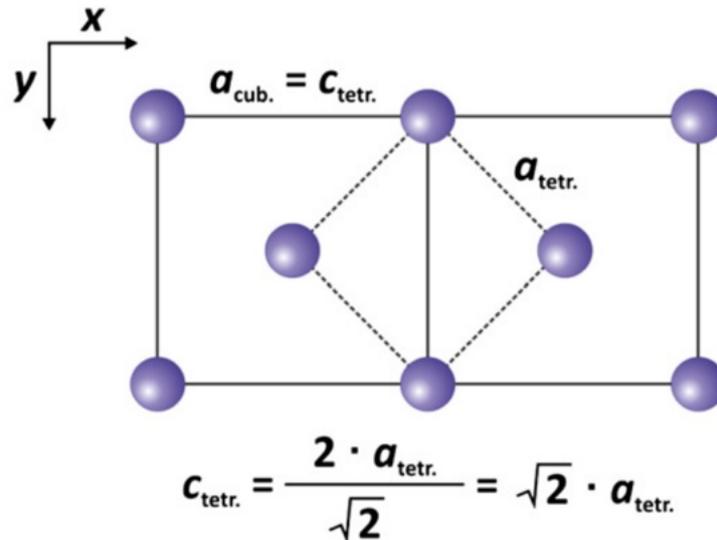


Рисунок 3.5 – Схематическое представление взаимосвязей между обычно используемыми параметрами кубических и тетрагональных элементарных ячеек для материалов на основе циркония [75]

$$f = \frac{\sqrt{2} \cdot a_{tetr.}}{c_{tetr.}}, \quad (3.1)$$

Для кубической элементарной ячейки, представленной в тетрагональных координатах, параметр решетки c_{tetr} равен a_{cub} и $\sqrt{2} \cdot a_{tetr}$, в результате чего "псевдокубический фактор" $f = 1$ (см. уравнение (3.1)). Отклонение f от 1 называется "тетрагональным искажением". Имея в виду, что конкретная кристаллическая структура диоксида циркония в основном задается концентрацией легирующего оксида, степень тетрагональности позволяет контролировать стабилизирующий эффект в диоксиде циркония.

В таблице 3.1 приведены данные о фазовом составе и параметрах кристаллической структуры монокристаллов [69].

Таблица 3.1 – Фазовый состав и параметры решетки для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$

Образец	Фазовый состав	Весовая доля фаз, %	Параметры решетки, Å	$c/\sqrt{2}a$
2,0GdSZ	t m	65(5) 35(5)	$a = 3,6044(1), c = 5,1840(1)$ $a = 5,188(1), b = 5,225(2),$ $c = 5,344(1), \beta = 99,4(3)$	1,0170
2,8GdSZ	t	90(5)	$a = 3,6066(1), c = 5,1832(1)$	1,0162
	t'	10(5)	$a = 3,6336(1), c = 5,1709(2)$	1,0063
3,2GdSZ	t	84(5)	$a = 3,6070(1), c = 5,1825(1)$	1,0159
	t'	16(5)	$a = 3,6351(1), c = 5,1703(2)$	1,0057
3,7GdSZ	t	77(5)	$a = 3,6075(1), c = 5,1806(1)$	1,0154
	t'	23(5)	$a = 3,6370(1), c = 5,1696(2)$	1,0050
4,0GdSZ	t	72(5)	$a = 3,6078(1), c = 5,1794(1)$	1,0151
	t'	28(5)	$a = 3,6380(1), c = 5,1692(2)$	1,0047

Сопоставление данных фазового анализа кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ при $x = 0,02-0,04$ с диаграммами состояния показывает, что на фазовых диаграммах все составы находятся в поле двухфазной области (t+t'), что не соответствует полученным экспериментальным результатам.

В кристаллах 2,0GdSZ была обнаружена моноклинная модификация диоксида циркония. Остальные исследуемые кристаллы содержали две тетрагональные фазы t и t' отличающиеся степенью тетрагональности. При этом тетрагональная фаза (t) под действием внешних воздействий может испытывать переход в моноклинную фазу, а фаза t' нет [69].

Как следует из результатов, приведённых в таблице 3.1 при увеличении концентрации Gd_2O_3 в твердых растворах на основе ZrO_2 количество трансформируемой тетрагональной t-фазы, уменьшается, а количество нетрансформируемой t'-фазы увеличивается. При увеличении концентрации Gd_2O_3

от 2,8 мол.% до 4,0 мол.% количество t-фазы, способной испытывать переход в моноклинную фазу при воздействии механических напряжений, уменьшается от 90 до 72%.

Увеличение концентрации Gd_2O_3 в кристаллах приводит к изменению параметров кристаллической решетки тетрагональных твердых растворов, а именно, параметр c уменьшается, а параметр a незначительно увеличивается. То есть, с увеличением концентрации Gd_2O_3 в тетрагональных твердых растворах степень тетрагональности t и t' фаз уменьшается. Уменьшение степени тетрагональности t-фазы может приводить к ослаблению трансформационной способности этой фазы [7].

Различие в степенях тетрагональности t и t' фаз свидетельствует о том, что в них растворено разное количество Gd_2O_3 . В литературе приводятся несколько формул, которые используются для расчета концентрации стабилизирующего оксида по параметрам решетки твердого раствора на основе диоксида циркония [77–82]. Как показано в [83] при исследовании плавленых образцов $ZrO_2 - RO_{1,5}$ (где R – редкоземельный металл), в диапазоне концентраций (4–10) мол.% $RO_{1,5}$, степень тетрагональности ($c/\sqrt{2}a$) не зависит от вида стабилизирующего оксида, а зависит только от его концентрации.

Исходя из этого, расчет концентрации Gd_2O_3 в тетрагональных фазах проводили по формуле, приведенной в работе [83] для керамических образцов частично стабилизированного диоксида циркония.

$$RO_{1,5} \text{ мол. \%} = \frac{1,0223 - \frac{c}{a}}{0,001319} \quad (3.2)$$

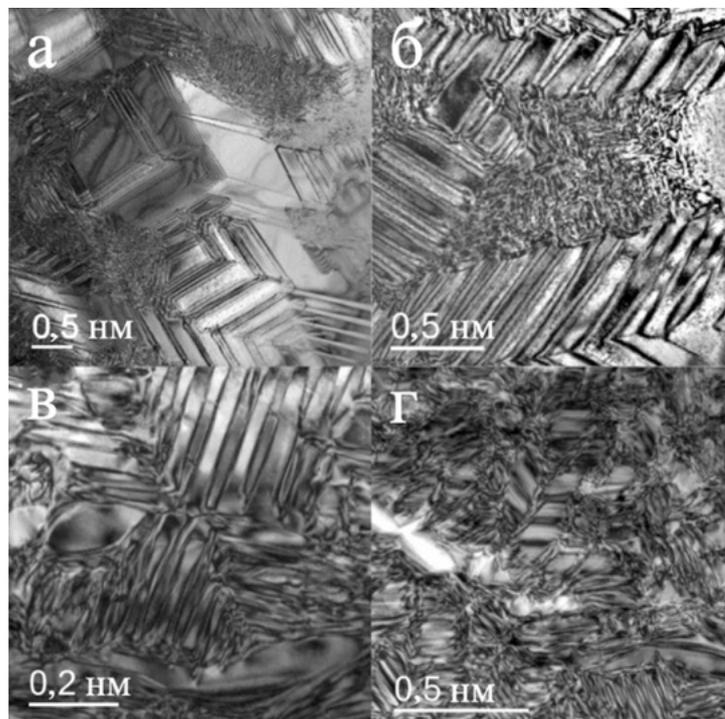
где c и a – параметры решетки тетрагональных фаз.

В таблице 3.2 приведен фазовый состав твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$, весовая доля фаз и содержание Gd_2O_3 в тетрагональных фазах [69].

Таблица 3.2 – Фазовый состав твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$, весовая доля фаз, содержание Gd_2O_3 в тетрагональных фазах

Образец	Фаза	Весовая доля, %	Концентрация Gd_2O_3 , мол.%
2,8GdSZ	t	90(5)	2,35
	t'	10(5)	6,48
3,2GdSZ	t	84(5)	2,49
	t'	16(5)	6,72
3,7GdSZ	t	77(5)	2,69
	t'	23(5)	7,02
4,0GdSZ	t	72(5)	2,81
	t'	28(5)	7,15

На рисунке 3.6 приведены ПЭМ изображения двойниковой структуры исследуемых кристаллов. Областей свободных от двойникования в исследуемых кристаллах обнаружено не было.



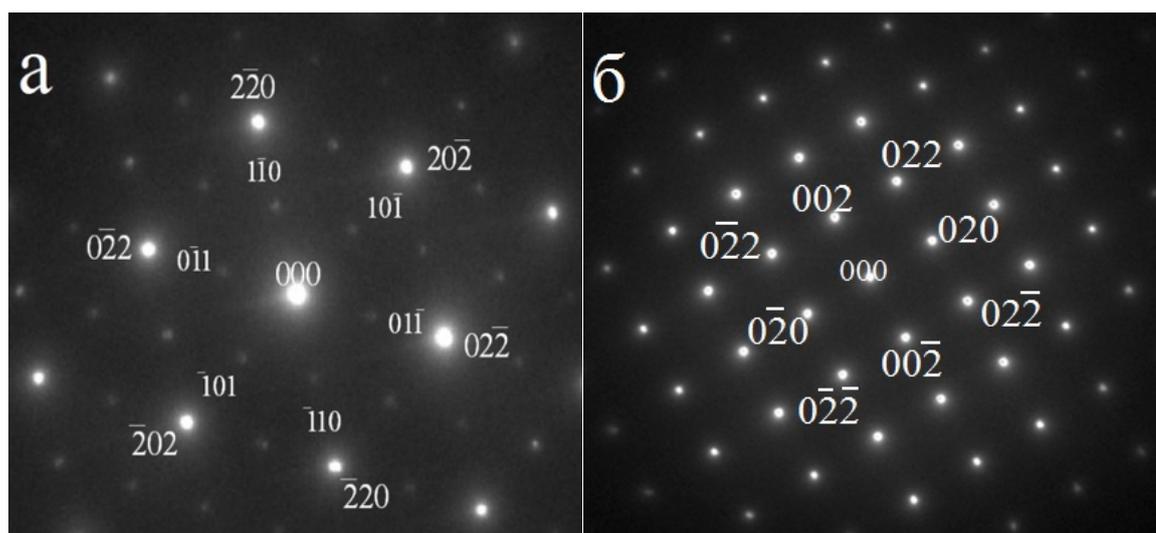
(а) – 2,8GdSZ; (б) – 3,2GdSZ; (в) – 3,7GdSZ и (г) – 4,0GdSZ

Рисунок 3.6 – Изображения двойников в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$

В кристаллах всех составов встречались только малоугловые границы, углы разориентировки субзерен не превышали 2° .

Образование двойников происходит при охлаждении кристаллов при переходе из однофазной кубической в двухфазную область в соответствии с равновесной фазовой диаграммой $ZrO_2-Gd_2O_3$ [84]. Заканчивается формирование двойниковой структуры при температуре $\sim 1400^\circ C$, когда прекращается диффузионная подвижность катионов. С увеличением концентрации Gd_2O_3 от 2,8 до 3,7 мол% не наблюдается заметного изменения размеров двойников. Вероятно, для кристаллов исследуемых составов, температурные интервалы в которых формируется двойниковая структура достаточно широкие, что приводит к формированию крупных двойников. Уменьшение размеров двойников наблюдается только при концентрации 4,0 мол.% Gd_2O_3 .

Вид электронограмм от разных участков кристаллов всегда соответствовал монокристаллической дифракционной картинке. Для ПЭМ исследований образцы готовили из пластин, вырезанных из кристаллов перпендикулярно оси $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. На рисунке 3.7 представлены электронограммы для тетрагональных кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$.



(а) – $\langle 111 \rangle$; (б) – $\langle 100 \rangle$

Рисунок 3.7 – Электронограммы для тетрагональных кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$

Несмотря на явно выраженную двойниковую структуры кристаллов, на электронограммах не появляются характерные дополнительные рефлексы. При двойниковании кристаллов по плоскости $\{110\}$ рефлексы от двойников совпадают с рефлексами матрицы и не различимы на электронограмме при небольшой степени тетрагональности. На рисунке 3.8 приведена совмещенная гномостереографическая проекция тетрагональной решетки матрицы и двойника со степенью тетрагональности $c/\sqrt{2}a \sim 1,015$.

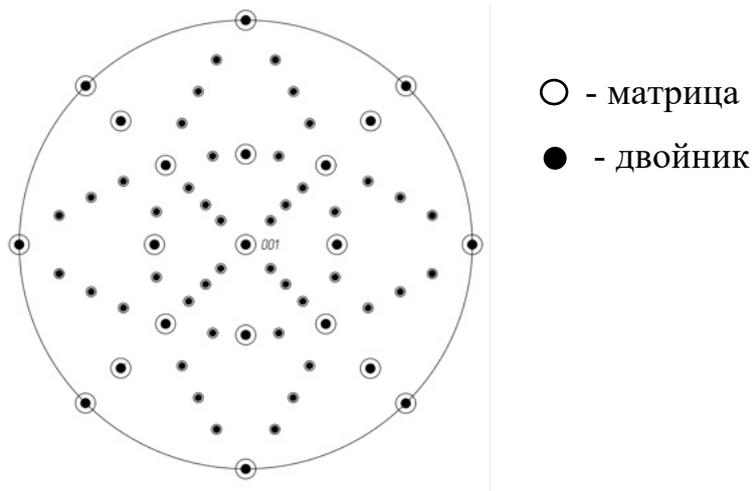


Рисунок 3.8 – Совмещенная гномостереографическая проекция тетрагональной решетки матрицы и двойника со степенью тетрагональности $c/\sqrt{2}a \sim 1,015$

Практическое использование кристаллов ЧСЦ обусловлено главным образом их высокими механическими характеристиками. В отличие от керамических материалов, кристаллы имеют анизотропию механических свойств [36, 85], это необходимо учитывать при практическом применении материала. Поэтому образцы для исследования были ориентированы по трем кристаллографическим направлениям. В таблице 3.3 приведены значения микротвердости, полученные на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно направлениям $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ [69].

Таблица 3.3 – Значения микротвердости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ в зависимости от кристаллографической ориентации [69]

Образец	Микротвердость HV, ГПа		
	{100}	{110}	{111}
2,0GdSZ	$9,0 \pm 0,4$	$9,2 \pm 0,4$	$9,1 \pm 0,4$
2,8GdSZ	$12,6 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,4$	$12,5 \pm 0,4$
3,2GdSZ	$12,5 \pm 0,4$	$12,6 \pm 0,4$	$12,7 \pm 0,4$
3,7GdSZ	$12,8 \pm 0,4$	$13,3 \pm 0,4$	$12,7 \pm 0,4$
4,0GdSZ	$13,4 \pm 0,4$	$13,7 \pm 0,4$	$13,5 \pm 0,4$

С увеличением концентрации стабилизирующего оксида Gd_2O_3 в кристаллах, значения микротвердости незначительно увеличиваются и практически не зависят от кристаллографической ориентации образца. В кристаллах с концентрацией 2,0 мол.% Gd_2O_3 значение микротвердости заметно ниже, чем в кристаллах других составов, что вероятно связано с наличием менее прочной моноклинной фазы.

Наличие анизотропии значений вязкости разрушения исследовали также в зависимости от направления диагоналей индентора относительно кристаллографической ориентации в плоскости образца.

На рисунке 3.9 приведены диаграммы значений вязкости разрушения образцов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$, в зависимости от направления диагоналей индентора относительно кристаллографической ориентации в плоскости образца [69].

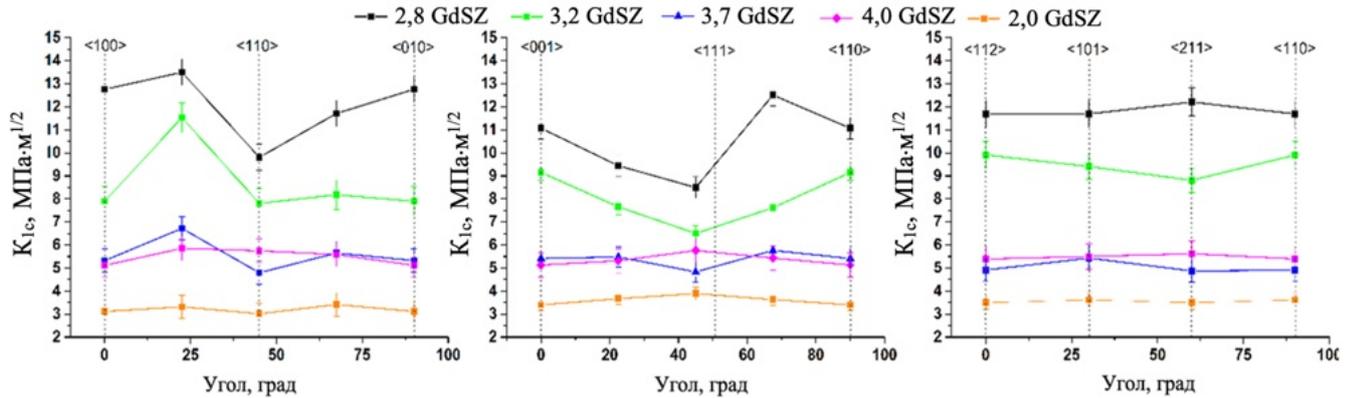
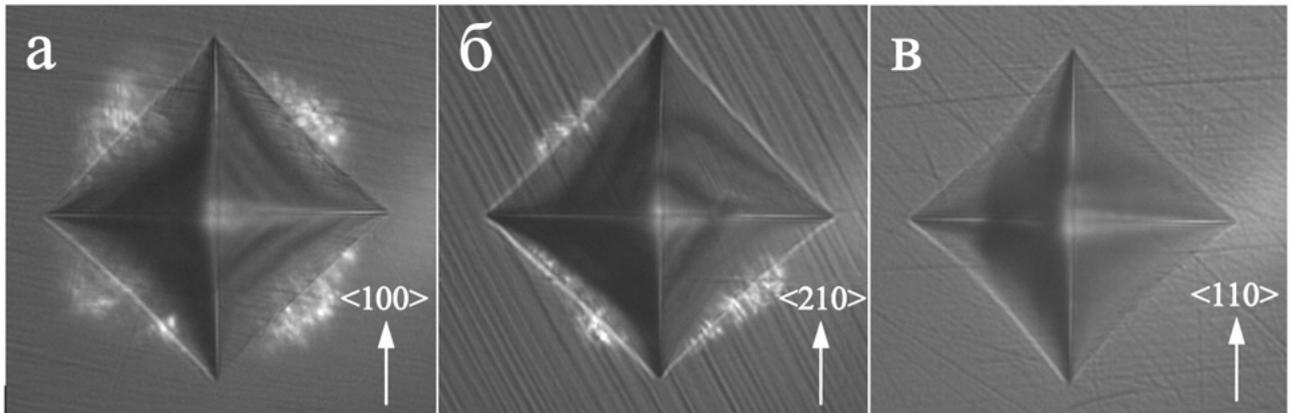


Рисунок 3.9 – Диаграммы анизотропии вязкости разрушения образцов кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$, ориентированных по плоскостям $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ в зависимости от направления диагоналей индентора относительно кристаллографической ориентации в плоскости образца (в верхней части указаны направления диагонали индентора)

Кристаллы 2,0GdSZ имели минимальные значения вязкости разрушения ($\sim 3,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) из всех исследуемых составов и характеризовались отсутствием анизотропии. Такая низкая вязкость разрушения, вероятно, обусловлена наличием моноклинной фазы в этих кристаллах. Максимальной вязкостью разрушения обладали кристаллы 2,8GdSZ вне зависимости от кристаллографической ориентации образцов. При увеличении концентрации Gd_2O_3 от 2,8 до 4,0 мол% наблюдается явно выраженная тенденция уменьшения вязкости разрушения. Такой характер изменения вязкости разрушения связан с изменением фазового состава кристаллов. Как уже отмечалось, увеличение концентрации Gd_2O_3 в данном диапазоне концентраций приводит к уменьшению содержания трансформируемой тетрагональной t -фазы в кристаллах, что, в свою очередь, уменьшает вклад трансформационного упрочнения [69].

Как видно из рисунка 3.9, для кристаллов 2,8GdSZ и 3,2GdSZ значения вязкости разрушения заметно отличаются в зависимости от кристаллографической ориентации образцов, а для кристаллов 3,7GdSZ и 4,0GdSZ они близки. Таким образом, чем выше значения вязкости разрушения кристаллов, тем более явно проявляется зависимость вязкости разрушения от кристаллографической ориентации образцов [69].

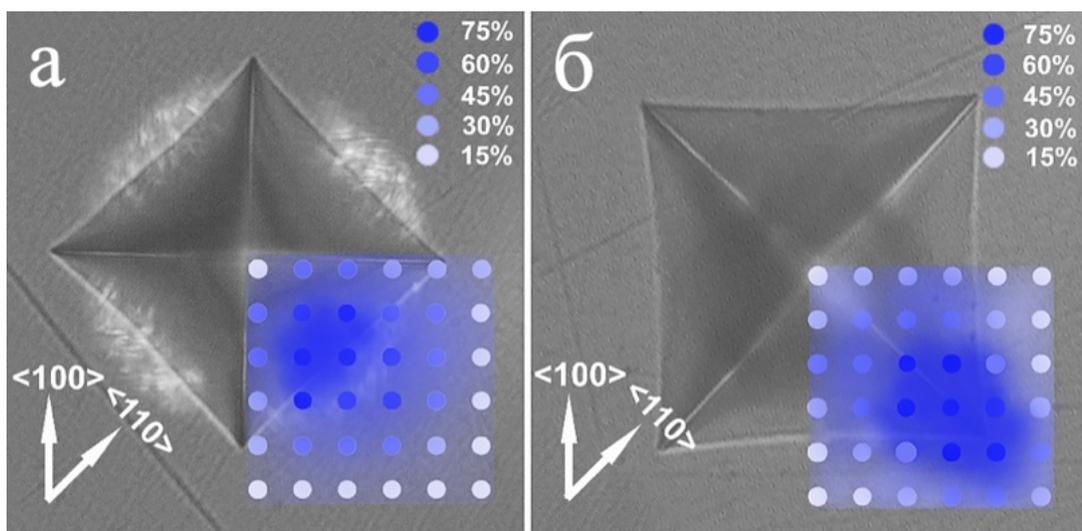
На рисунке 3.10 приведены изображения отпечатков при нагрузке 20Н на плоскости $\{100\}$ с различной ориентацией диагонали индентора.



(а) – $\langle 100 \rangle$; (б) – $\langle 210 \rangle$ и (в) – $\langle 110 \rangle$

Рисунок 3.10 – Изображение отпечатков индентора

Появление светлых участков в локальных областях на изображениях отпечатков индентора предположительно связывали с появлением моноклинной фазы, имеющей отличные от тетрагональной фазы показатели преломления. Для проверки данного предположения был проведен локальный фазовый анализ в области двух отпечатков индентора методом КРС (рисунок 3.11).



(а) – $\langle 100 \rangle$ и (б) – $\langle 110 \rangle$

Рисунок 3.11 – Вид отпечатков индентора, совмещенный с картой образования моноклинной фазы. Интенсивность образования моноклинной фазы приведена в виде цветовой градации.

Локальный фазовый анализ показал, что образование моноклинной фазы происходит преимущественно вдоль направления $\langle 110 \rangle$ и совпадает с областью светлого контраста.

Изображение тонких пластин образца 2,8GdSZ, полученное методом поляризационной оптической микроскопии, приведено на рисунке 3.12.

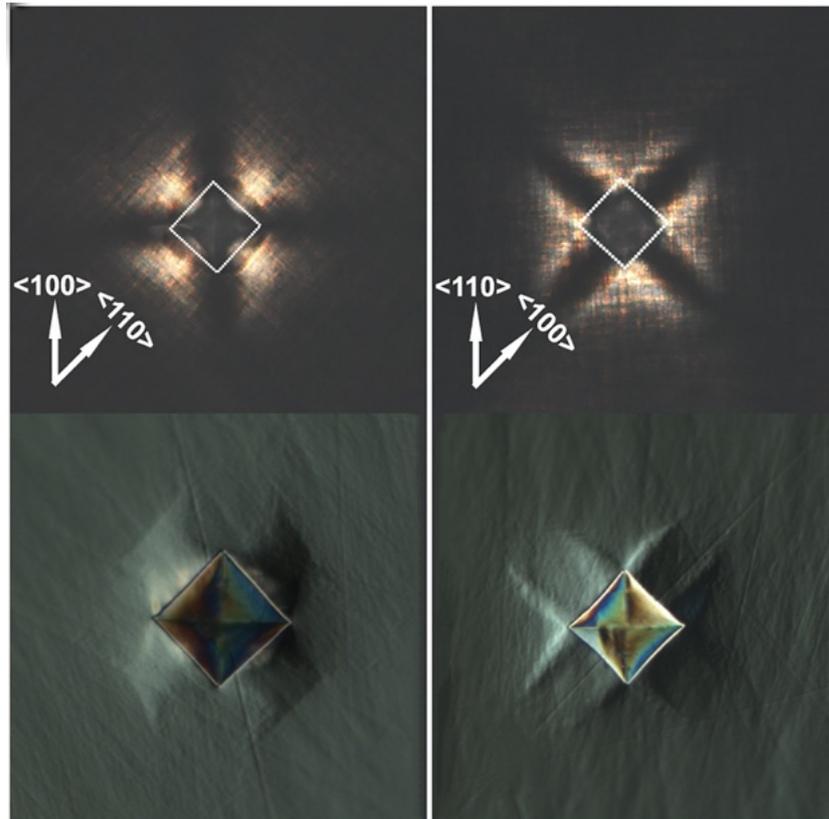


Рисунок 3.12 – Изображения тонких пластин образца 2,8GdSZ, полученные методом поляризационной оптической микроскопии

При вдавливании индентора в материал возникают сдвиговые напряжения по сторонам отпечатка, которые способствуют возникновению напряжений сжатия в этом направлении. В углах отпечатка, соответственно, создаются напряжения растяжения, которые способствуют образованию радиальных трещин, длина которых и характеризует вязкость разрушения материала при приложенном усилии.

На рисунке 3.12 хорошо видно, что области напряжений совпадают с областями выделения моноклинной фазы.

Геометрия индентора обуславливает то, что при его вдавливании в материал возникают сдвиговые напряжения по сторонам отпечатка, которые приводят к смещению материала в направлении перпендикулярно сторонам отпечатка и способствуют возникновению напряжений сжатия. В качестве примера можно привести распределение напряжений при индентации кубического диоксида циркония (рисунок 3.13), на котором видно, что область напряжения, вызванная сжатием расположена по сторонам отпечатка. Коэффициент интенсивности напряжения (вязкости разрушения) кубического диоксида циркония, в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида гадолиния, имеет значения $K_{IC} \sim 1,5-2,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Поскольку материал хрупкий то в результате сдвиговых деформаций не происходит подъема поверхности, а образуются радиальные трещины, возникающие от углов отпечатка, которые и снимают возникшие напряжения.

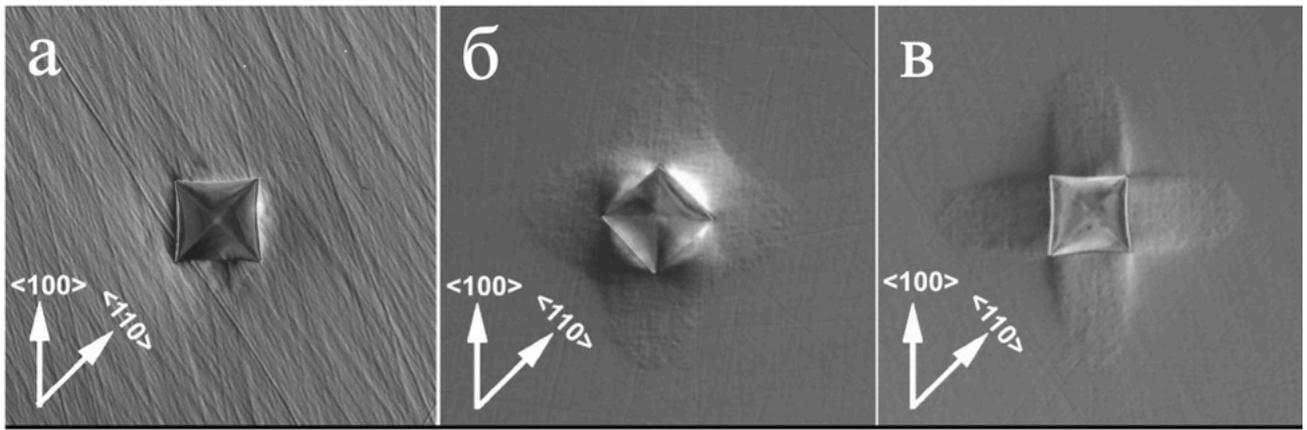


Рисунок 3.13 – Изображения поверхности образца кристалла 15GdSZ с отпечатками индентора

Такая ситуация характерна для изотропного материала в отсутствие каких-либо дополнительных процессов, протекающих в материале под действием нагрузки. В исследуемых кристаллах при приложении нагрузки дополнительными процессами при индентации могут являться фазовые переходы и процессы двойникования. Влияние этих процессов проявляется в изменение поля напряжений вокруг отпечатка индентора, а также во влиянии на процессы сдвиговой деформации, связанной с дислокационной структурой, которая может взаимодействовать с двойниковой структурой и отдельными дефектами решетки.

Образование моноклинной фазы в области отпечатка индентора может приводить к изменению распределения напряжений вокруг отпечатка. При ориентации диагоналей отпечатка индентора вдоль направлений типа $\langle 100 \rangle$, области растяжений перемещаются из углов индентора в направлении перпендикулярном стороне, т. е. вдоль направления $\langle 110 \rangle$. Область же сжатия располагается в этом случае в углах индентора вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Это обстоятельство способствует увеличению вязкости разрушения и оказывает влияние на направление сдвиговых деформаций материала вокруг отпечатка. При ориентации диагоналей отпечатка в направлении $\langle 100 \rangle$ подъем поверхности происходит в направлении $\langle 100 \rangle$ от углов отпечатка. В случае ориентации диагоналей отпечатка в направлении $\langle 110 \rangle$ подъем поверхности происходит от стороны отпечатка, также в направлении $\langle 100 \rangle$. При этом вид подъема поверхности будет зависеть от соотношения нагрузки при индентировании и интенсивности процесса фазового превращения. В случае ориентации диагоналей отпечатка в направлении $\langle 110 \rangle$, направление подъема поверхности выражено наиболее отчетливо и имеет большую протяженность, поскольку в этом случае совпадают поля напряжений, обусловленные геометрией индентора и поля напряжений, вызванные появлением моноклинной фазы. Это предположение подтверждается результатами исследования анизотропии на плоскости $\{100\}$ при разных направлениях диагоналей индентора.

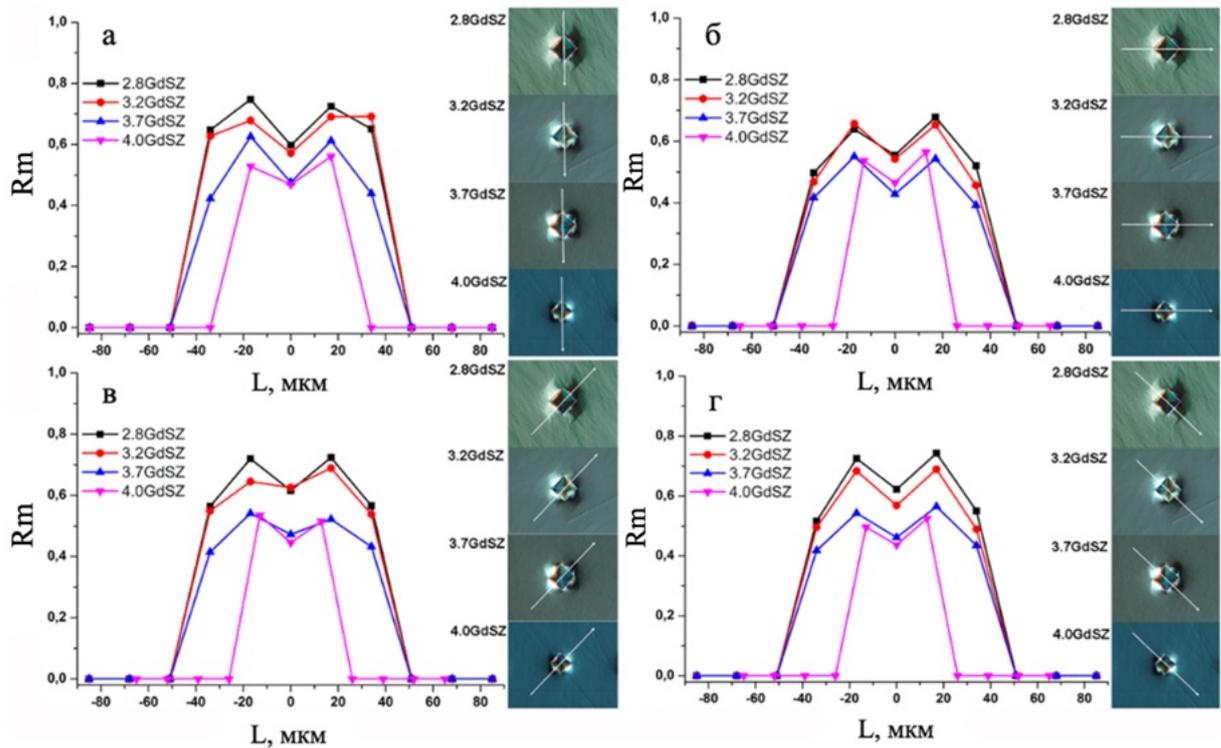
На рисунке 3.14 приведен характерный вид отпечатков индентора для образцов 2,0GdSZ, 2,8GdSZ и 4,0GdSZ. В отличие от образцов 2,8GdSZ и 4,0GdSZ на образце 2,0GdSZ, независимо от ориентации диагонали индентора, подъема поверхности вокруг отпечатков не наблюдали. Содержание в объеме кристалла 2,0GdSZ моноклинной фазы после роста не приводит к большим объемным изменениям по сравнению с исходным состоянием, а низкие значения вязкости разрушения моноклинной фазы способствуют образованию трещин, которые снимают напряжения вокруг отпечатка и подъема поверхности в области отпечатка индентора не наблюдается.



(а) – 2,0GdSZ; (б) – 2,8GdSZ; (в) – 4,0GdSZ

Рисунок 3.14 – Вид отпечатков индентора для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ с разной концентрацией стабилизирующего оксида

На рисунке 3.15 приведена зависимость интенсивности образования моноклинной фазы вокруг отпечатков для кристаллов с разной концентрацией Gd_2O_3 . Индентацию проводили при нагрузке 20Н на образцах, ориентированных по плоскости (100), и при направлении диагоналей индентора вдоль $\langle 100 \rangle$. Спектры КРС снимали в локальных областях по направлениям вдоль диагоналей отпечатка (рисунок 3.15 а, б) и перпендикулярно его сторонам (рисунок 3.15 в, г.) с шагом ~ 15 мкм [69].



(а, б) – вдоль диагонали отпечатка; (в, г) – перпендикулярно стороне отпечатка
 Рисунок 3.15 – Интенсивность тетрагонально-моноклинного фазового перехода для кристаллов 2,8GdSZ, 3,2GdSZ 3,7GdSZ и 4,0GdSZ в локальных областях отпечатка индентора. Справа приведены изображения отпечатков индентора с указанием направления сканирования [69]

Из рисунка 3.15 следует, что относительное содержание моноклинной фазы в области отпечатка уменьшается с увеличением концентрации Gd_2O_3 , причём интенсивность тетрагонально - моноклинного фазового перехода в образцах 3,7GdSZ и 4,0GdSZ мало отличается друг от друга. Это же это справедливо и для образцов 2,8GdSZ и 3,2GdSZ. Сравнение полученных данных концентрационной зависимости интенсивность тетрагонально - моноклинного фазового перехода с данными вязкости разрушения кристаллов показывает общую тенденцию уменьшения значений вязкости разрушения с уменьшением интенсивности тетрагонально - моноклинного фазового перехода. Данные по пространственному распределению моноклинной фазы в области отпечатка показывают, что в образцах 4,0GdSZ тетрагонально - моноклинный фазовый переход локализован, в отличие от других составов, на меньшей площади и практически ограничен размером отпечатка.

Выводы по главе 3

1. Увеличение концентрации Gd_2O_3 в кристаллах приводит к уменьшению количества трансформируемой тетрагональной t -фазы и, соответственно, к увеличению количества нетрансформируемой t' -фазы. Это также сопровождается уменьшением степени тетрагональности обеих фаз.

2. С увеличением концентрации Gd_2O_3 в кристаллах, значения микротвердости незначительно увеличиваются и практически не зависят от кристаллографической ориентации образца.

3. При увеличении концентрации Gd_2O_3 от 2,8 до 4,0 мол% наблюдается явно выраженная тенденция уменьшения вязкости разрушения.

4. Обнаружена анизотропия величины вязкости разрушения кристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ в зависимости от кристаллографической ориентации, причем эта анизотропия более выражена для составов с высокими значениями вязкости разрушения.

5. Увеличение концентрации Gd_2O_3 в кристаллах от 2,8 до 4,0 мол% приводит к уменьшению содержания трансформируемой тетрагональной t -фазы, уменьшению ее степени тетрагональности и уменьшению интенсивности тетрагонально - моноклинного фазового перехода при индентировании. Все эти факторы в итоге приводят к уменьшению вязкости разрушения кристаллов с увеличением концентрации Gd_2O_3 .

ГЛАВА 4. Влияние отжига на структуру и механические свойства кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$

Для проверки фазовых и структурных изменений, а также изменений механических характеристик кристаллов после термообработки в условиях необходимых для высокотемпературных применений был произведен отжиг кристаллов на воздух и в вакууме при температуре 1600 °С в течение 2 часов. Полученные результаты были опубликованы [86]. На рисунке 4.1 представлены изображения кристаллов 4,0GdSZ до и после термообработки. Кристаллы других составов имели аналогичный внешний вид.



Рисунок 4.1 – Изображение кристаллов 4,0GdSZ до и после термообработки

Отжиг в вакууме приводит к потемнению кристаллов, вызванному интенсивной широкой полосой поглощения с максимумом около 0,5 мкм, связанной с образованием нестехиометрических вакансий [87]. После отжига на воздухе цвет кристаллов не изменился.

Наличие моноклинной фазы способствует быстрой деградации материала при термообработке. Так кристалл, содержащий 2,0 мол.% Gd_2O_3 претерпел серьезные изменения во время отжига вплоть до разрушения образца, что делает данный состав функционально непригодным и в дальнейшем не рассматривается.

В таблице 4.1 приведены составы, условные обозначения и плотность кристаллов до и после термообработки [86].

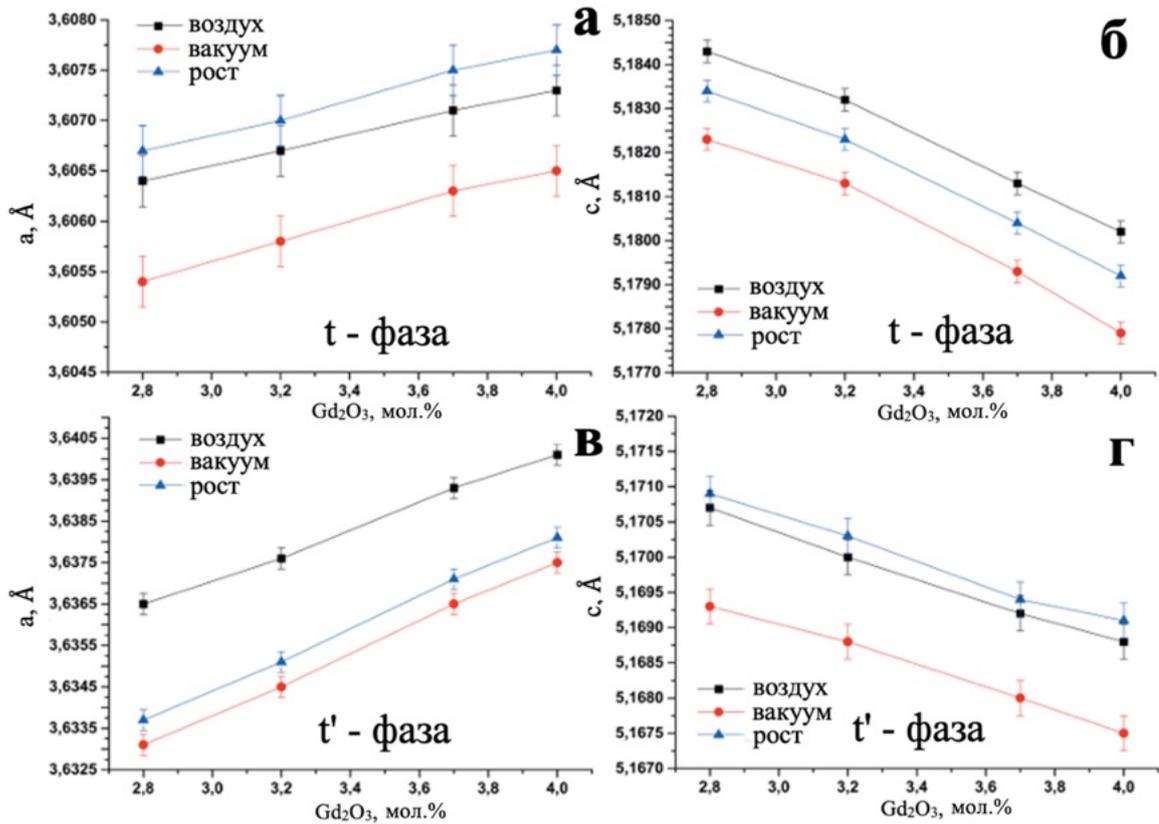
Таблица 4.1 – Плотность кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ до и после термообработки

Обозначения	Плотность ρ , г/см ³		
	после рост	отжиг на воздухе	отжиг в вакууме
2,8GdSZ	$6,235 \pm 0,002$	$6,234 \pm 0,002$	$6,231 \pm 0,001$
3,2GdSZ	$6,261 \pm 0,003$	$6,259 \pm 0,001$	$6,249 \pm 0,002$
3,7GdSZ	$6,269 \pm 0,001$	$6,269 \pm 0,003$	$6,262 \pm 0,002$
4,0GdSZ	$6,277 \pm 0,002$	$6,276 \pm 0,002$	$6,273 \pm 0,001$

С увеличением концентрации Gd_2O_3 в твердых растворах плотность кристаллов увеличивается. Плотность кристаллов после отжига на воздухе, в пределах погрешности измерений, не изменяется. Наблюдается незначительное уменьшение плотности кристаллов после отжига в вакууме, что вероятно связано с образованием нестехиометрических вакансий.

Исследование фазового состава кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ после отжига на воздухе и в вакууме показало, что качественно фазовый состав кристаллов не изменился. После отжигов изменились только параметры решетки тетрагональных фаз.

На рисунке 4.2 приведено изменение параметров решетки a и c для t и t' -фазы кристаллов до и после отжигов в зависимости от концентрации Gd_2O_3 .



(а, б) – t фаза; (в, г) – t' фаза

Рисунок 4.2 – Зависимость параметров решетки кристаллов для t и t' фазы до и после отжига на воздухе и в вакууме от концентрации Gd_2O_3

Можно выделить общую тенденцию изменения параметров решетки тетрагональных t и t' фаз в зависимости от концентрации Gd_2O_3 . Увеличение концентрации Gd_2O_3 приводит к увеличению параметра решетки a , и уменьшению параметра решетки c обеих фаз.

Отжиг кристаллов в вакууме приводит к уменьшению параметров решетки a и c по сравнению с ростовыми кристаллами. Такое изменение также может быть связано с образованием нестехиометрических вакансий при отжиге в вакууме, наличие которых приводит к уменьшению объема кристаллической решетки [88].

При отжиге кристаллов на воздухе наблюдается уменьшение параметра решетки a и увеличение параметра решетки c для t -фазы. При этом, для t' -фазы характерно заметное увеличение параметра a и незначительное уменьшение параметра c . Таким образом, при отжиге кристаллов на воздухе изменение параметров решетки t и t' фаз имеет разнонаправленный характер.

В таблице 4.2 приведен фазовый состав твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$, весовая доля фаз, степень тетрагональности и содержание Gd_2O_3 в тетрагональных фазах до и после отжига [86].

Таблица 4.2 – Фазовый состав, параметры структуры и содержание Gd_2O_3 в разных тетрагональных фазах до и после отжига

Образец	Фаза	После роста			Отжиг в вакууме			Отжиг на воздухе		
		вес.%	$c/\sqrt{2}a$	Gd_2O_3 (мол.%)	вес.%	$c/\sqrt{2}a$	Gd_2O_3 (мол.%)	вес.%	$c/\sqrt{2}a$	Gd_2O_3 (мол.%)
2,8GdSZ	t	90(5)	1,0162	2,35	88(5)	1,0164	2,29	88(5)	1,0165	2,25
	t'	10(5)	1,0063	6,48	12(5)	1,0061	6,54	12(5)	1,0054	6,84
3,2GdSZ	t	84(5)	1,0159	2,49	82(5)	1,0161	2,41	82(5)	1,0162	2,37
	t'	16(5)	1,0057	6,72	18(5)	1,0056	6,76	18(5)	1,0050	7,02
3,7GdSZ	t	77(5)	1,0154	2,69	76(5)	1,0155	2,65	76(5)	1,0157	2,57
	t'	23(5)	1,0050	7,02	24(5)	1,0049	7,06	24(5)	1,0044	7,28
4,0GdSZ	t	72(5)	1,0151	2,81	72(5)	1,0152	2,77	71(5)	1,0154	2,69
	t'	28(5)	1,0047	7,15	28(5)	1,0046	7,19	29(5)	1,0045	7,24

Как видно из данных, представленных в таблице 4.2, соотношение двух тетрагональных фаз зависит от концентрации Gd_2O_3 в исходной шихте. С увеличением концентрации Gd_2O_3 от 2,8 до 4,0 мол% количество тетрагональной t-фазы в кристаллах после роста уменьшается. Отжиг кристаллов на воздухе или в вакууме не приводит к существенному изменению соотношения этих фаз.

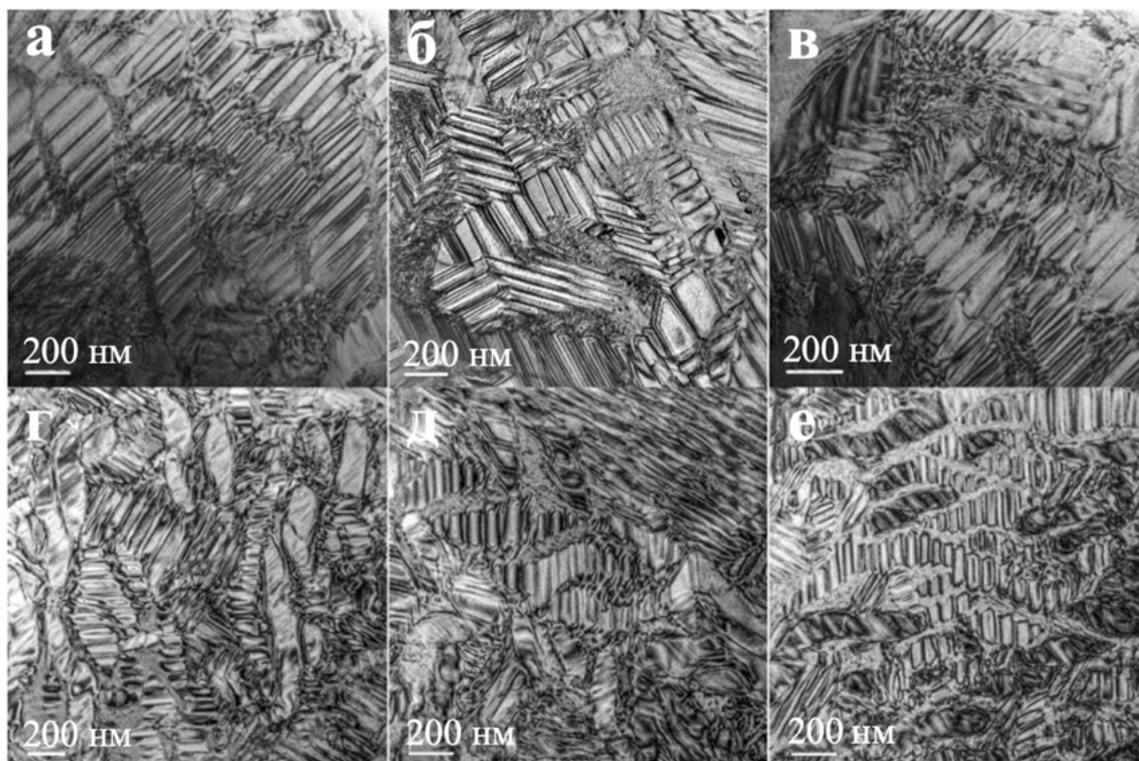
Характерные значения степени тетрагональности t и t' фаз лежат в пределах 1,015–1,016 и 1,004–1,006 соответственно. С увеличением концентрации Gd_2O_3 в кристаллах наблюдается уменьшение степени тетрагональности этих фаз, т. е. увеличение содержания стабилизирующего оксида Gd_2O_3 приводит к меньшим тетрагональным искажениям кристаллической структуры кристаллов.

Для всех исследуемых составов отжиг в вакууме или на воздухе приводит к увеличению степени тетрагональности t-фазы и уменьшению степени тетрагональности t'-фазы по сравнению с ростовыми кристаллами. Однако отжиг на воздухе приводит к более заметным изменениям степени тетрагональности этих фаз. Меньшая степень изменений при отжиге в вакууме, вероятно, связана с

увеличением числа кислородных вакансий, которые оказывают дополнительно стабилизирующее действие на трансформируемую тетрагональную фазу [89].

Полученные расчетным путем данные по содержанию растворенного Gd_2O_3 в t и t' фазах показывают, что концентрация Gd_2O_3 в t' фазе почти в 3 раза больше, чем в t фазе. При отжиге кристаллов в вакууме или на воздухе наблюдается увеличение содержания Gd_2O_3 в t' фазе, сопровождающееся уменьшением его содержания в t фазе. Таким образом, отжиг при температуре $1600\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме или на воздухе приводит к небольшому перераспределению стабилизирующего оксида между тетрагональными фазами, а именно t фаза обедняется оксидом гадолиния, а t' фаза обогащается оксидом гадолиния [86]. Очевидно, это связано с тем, что дополнительный отжиг приводит к большему фазовому расслоению и приближает систему к более равновесному состоянию. Незначительные изменения параметров решетки и степени тетрагональности фаз от атмосферы отжига, вероятно, свидетельствует о том, что температурный фактор является определяющим.

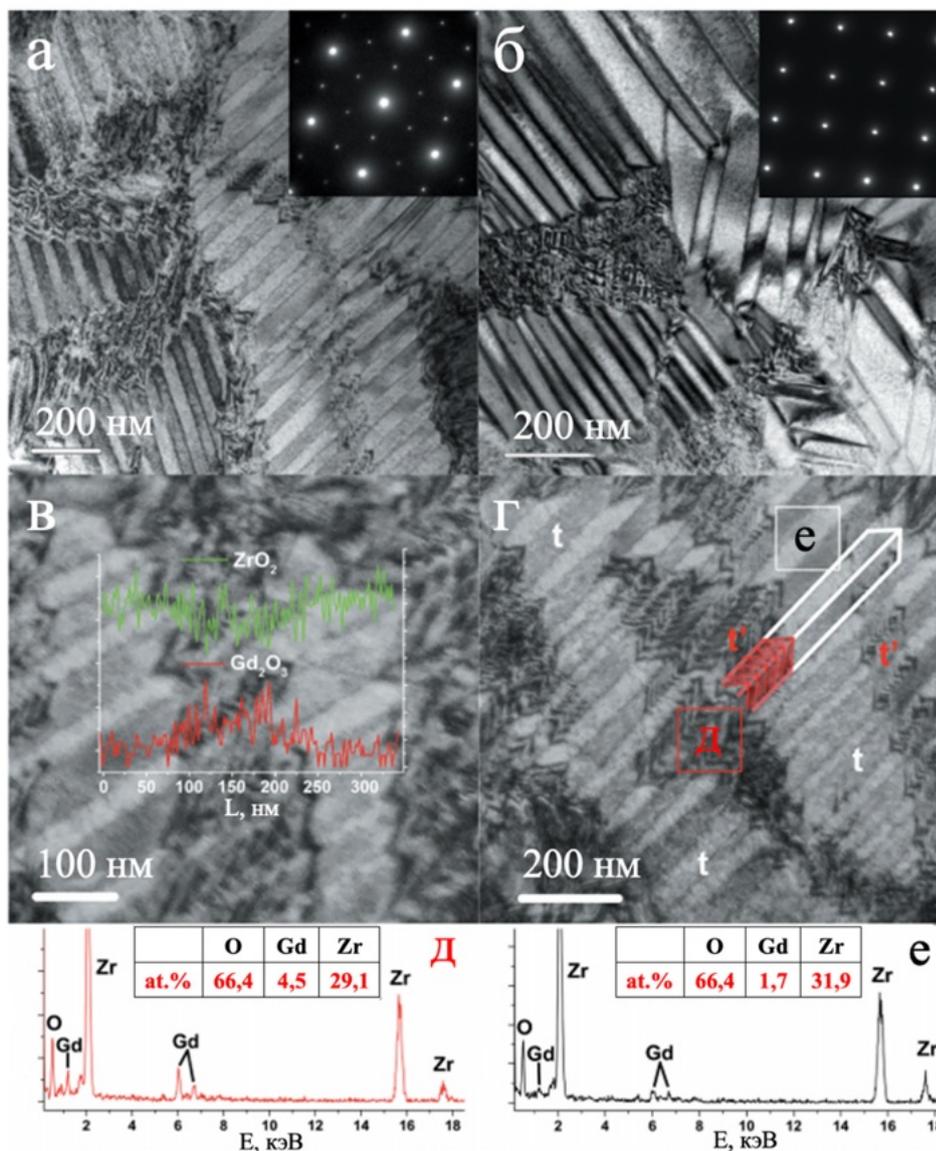
Детальное исследование структуры кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. Во всех исследуемых кристаллах до и после отжига были обнаружены многочисленные двойники. Областей без двойников в данных кристаллах не наблюдали. Вид и размеры двойников отличались в зависимости от концентрации Gd_2O_3 в кристаллах. Так в кристаллах $2,8GdSZ$ и $3,2GdSZ$ наблюдали области с крупными вытянутыми двойниками, размеры которых в одном из направлений составляли $\sim 200\text{--}400$ нм. Области с крупными двойниками в данных кристаллах обычно граничили с областями с мелкодисперсными двойниками, размеры которых не превышали 50 нм. В кристаллах $3,7GdSZ$ и $4,0GdSZ$ сохраняется неоднородная по размеру двойниковая структура. Но размеры крупных двойников в основном не превышают 200 нм и увеличивается количество областей с мелкодисперсными двойниками. Отжиг кристаллов на воздухе и в вакууме не привел к видимым изменениям размеров двойников. На рисунке 4.3 приведены ПЭМ-изображения двойников в структуре кристаллов $2,8GdSZ$ и $4,0GdSZ$ до и после отжигов на воздухе и в вакууме.



(а) – 2,8GdSZ после роста; (б) – 2,8GdSZ после отжига на воздухе; (в) – 2,8GdSZ после отжига в вакууме; (г) – 4,0GdSZ после роста; (д) – 4,0GdSZ после отжига на воздухе; (е) – 4,0GdSZ после отжига в вакууме
 Рисунок 4.3 – ПЭМ изображения двойников в кристаллах 2,8GdSZ и 4,0GdSZ до и после отжига на воздухе и в вакууме

Вид электронограмм от разных участков кристаллов по-прежнему соответствовал монокристаллической дифракционной картинке. Расположение рефлексов на электронограммах после отжига также соответствовало тетрагональной модификации диоксида циркония. На рисунке 4.4 (а, б) приведен вид двойников для разных сечений кристалла 2,8GdSZ. Для ПЭМ исследований образцы готовили из пластин, вырезанных из кристалла перпендикулярно оси $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. На электронограмме, соответствующей оси зоны $\langle 111 \rangle$ (рисунок 4.4а) видны слабые рефлексы 110 и 112 разрешенные для тетрагональной модификации ZrO_2 . Из-за близости межплоскостных расстояний с помощью электронографии не удалось разделить t и t' -фазы в образце. Но по данным энергодисперсионного анализа (EDX) в областях с мелкодисперсными двойниками концентрация Gd_2O_3 была больше, чем в областях с крупными двойниками (рисунок 4.4г). На рисунке 4.4в приведен увеличенный фрагмент изображения

структуры двойников и выделены области, в которых получены спектры EDX (рисунок 4.4 д, е). Концентрация Gd_2O_3 определенная в областях с мелкодисперсной двойниковой структурой хорошо совпадает с концентрацией Gd_2O_3 в t' -фазе, рассчитанной по параметрам решетки твердого раствора. В областях с крупными двойниками концентрация Gd_2O_3 меньше и соответствует концентрации Gd_2O_3 рассчитанной для t -фазы.



(а, в) – ось зоны $\langle 111 \rangle$; (б, г) – ось зоны $\langle 100 \rangle$; (д, е) – спектры EDX
Рисунок 4.4 – ПЭМ изображения двойников в кристалле 2,8GdSZ

Таким образом, области t' -фазы располагаются в основном по границам t -фазы. Релаксация упругих напряжений в t' -фазе может проходить путем

многоступенчатого двойникования и таким образом двойники в t' -фазе выглядят более мелкодисперсными, чем в t -фазе.

Учитывая результаты исследования механических характеристик твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ на разных кристаллографических гранях кристаллов в таблице 4.3, изучение влияния отжига на микротвердость и трещиностойкость проводили на образцах, вырезанных из кристаллов только перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$ при разной ориентации диагоналей индентора в плоскости образца. В таблице 4.3 приведены значения микротвердости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ до и после отжига [86].

Таблица 4.3 – Значения микротвердости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ до и после отжига на воздухе и в вакууме

Образец	HV, ГПа		
	После роста	Отжиг в вакууме	Отжиг на воздухе
2,8GdSZ	$12,6 \pm 0,4$	$11,7 \pm 0,4$	$11,7 \pm 0,4$
3,2GdSZ	$12,5 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,4$
3,7GdSZ	$12,8 \pm 0,4$	$12,3 \pm 0,4$	$12,6 \pm 0,4$
4,0GdSZ	$13,4 \pm 0,4$	$12,5 \pm 0,4$	$12,6 \pm 0,4$

С увеличением концентрации Gd_2O_3 от 2,8 до 4,0 мол.% значения микротвердости кристаллов изменяются незначительно. Наблюдается небольшое увеличение значений микротвердости при увеличении концентрации Gd_2O_3 в кристаллах. Анизотропии значений микротвердости в плоскости образца обнаружено не было. Отжиг кристаллов приводит к незначительному уменьшению значений микротвердости по сравнению с ростовыми кристаллами при сопоставимых концентрациях. При этом атмосфера отжига практически не оказывает влияние на изменение микротвердости. Термообработка при температуре 1600 °C не снимает остаточных термических напряжений в

кристаллах, но уменьшает микронапряжения, что, возможно, приводит к небольшому снижению микротвердости.

На рисунке 4.5 приведены диаграммы анизотропии вязкости разрушения кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ до и после отжига. Вязкость разрушения кристаллов измеряли на плоскости $\{100\}$, поворачивая образец в своей плоскости от 0 до 360°. Так как образцы были вырезаны перпендикулярно оси четвертого порядка, диаграммы анизотропии приведены для участка от 0 до 90°. Ориентация диагонали индентора вдоль направления $\langle 100 \rangle$ соответствует 0° [86].

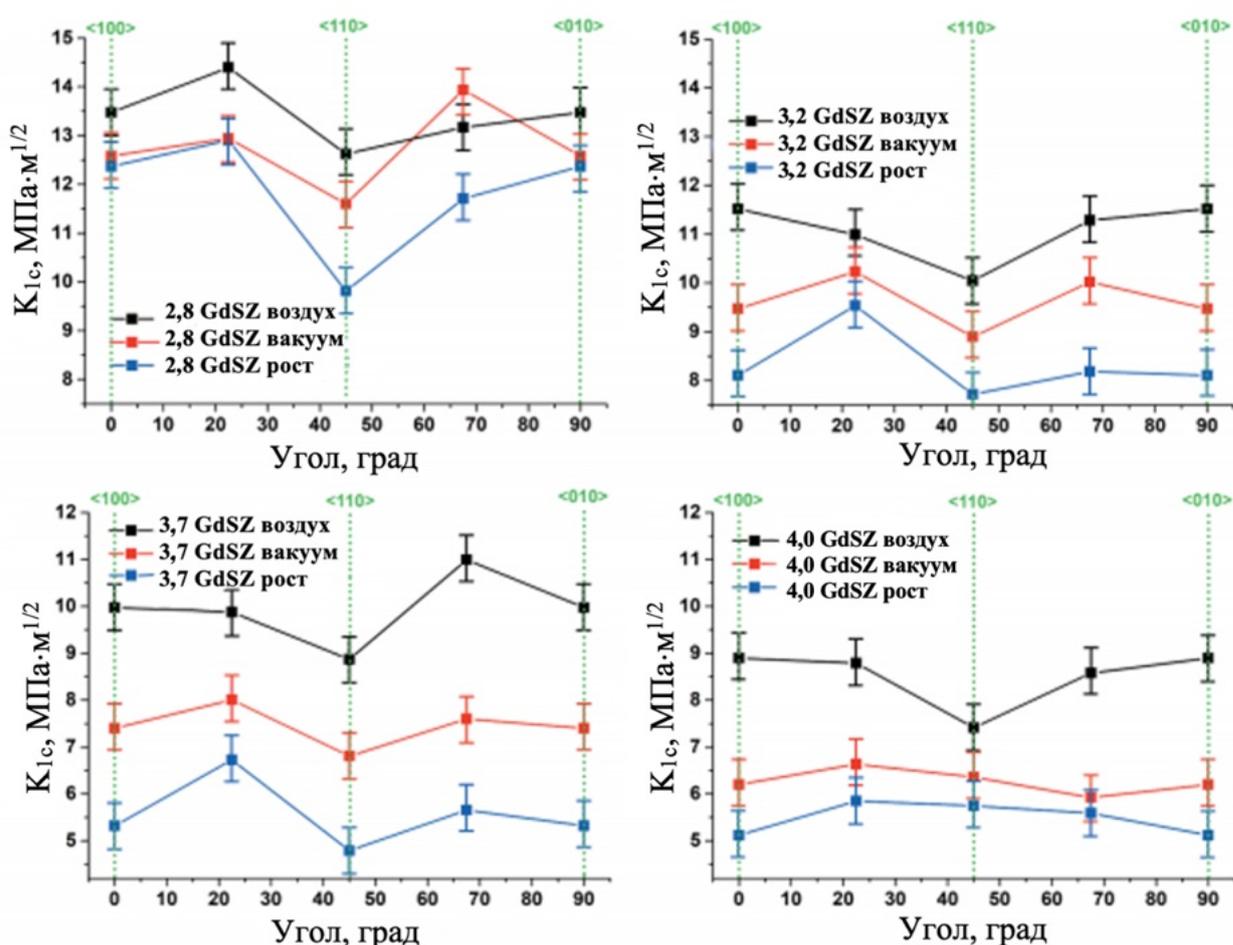


Рисунок 4.5 – Анизотропия значений вязкости разрушения на плоскости $\{100\}$ при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца для кристаллов 2,8GdSZ, 3,2GdSZ, 3,7GdSZ и 4,0GdSZ до и после отжига

Как видно из данных, приведенных на рисунке 4.5 для ростовых кристаллов и для кристаллов после отжига, вязкость разрушения уменьшается с увеличением концентрации Gd_2O_3 . При исследовании анизотропии вязкости разрушения в

плоскости образца минимальные значения вязкости разрушения наблюдали при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 110 \rangle$. Следует отметить, что чем больше были значения вязкости разрушения кристаллов, тем более заметно проявлялась анизотропия K_{Ic} в плоскости образца. Отжиг кристаллов приводит к увеличению значений вязкости разрушения, при этом значения вязкости разрушения для всех кристаллов после отжига на воздухе выше, чем после отжига в вакууме. Чем больше концентрация Gd_2O_3 в кристаллах, тем более заметное воздействие оказывает отжиг на значения вязкости разрушения [86]. Так в кристалле 2,8GdSZ после отжига на воздухе значения вязкости разрушения увеличились 15–25%, для образца 3,2GdSZ приблизительно на 40%, а для образцов 3,7GdSZ и 4,0GdSZ после отжига на воздухе значения вязкости разрушения увеличились почти в 2 раза. Значения K_{Ic} кристаллов после отжига в вакууме имеют промежуточные значения между значениями вязкости разрушения ростовых кристаллов и кристаллов, отожжённых на воздухе.

Увеличение значений вязкости разрушения после термообработки при температуре 1600 °C может быть связано с перераспределением содержания Gd_2O_3 в тетрагональных фазах t и t' . Тетрагональная t -фаза, обедненная оксидом гадолиния, может испытывать фазовый переход под воздействием внешних нагрузок в стабильную моноклинную фазу [7]. Возможность реализации тетрагонально-моноклинного перехода ($t \rightarrow m$) значительно влияет на увеличение прочности материала. Тетрагонально-моноклинная трансформация на острие трещины приводит к поглощению энергии и препятствует дальнейшему распространению трещины. Тетрагональная фаза t' -фаза, обогащенная оксидом гадолиния, не может испытывать тетрагонально-моноклинный переход под воздействием внешних нагрузок. Вклад механизма трансформационного упрочнения в прочностные характеристики кристаллов зависит от количества трансформируемой фазы и ее способности к фазовому переходу в моноклинную фазу. Поэтому, уменьшение содержания Gd_2O_3 в трансформируемой t -фазе после отжига, возможно приводит к более эффективному действию механизма

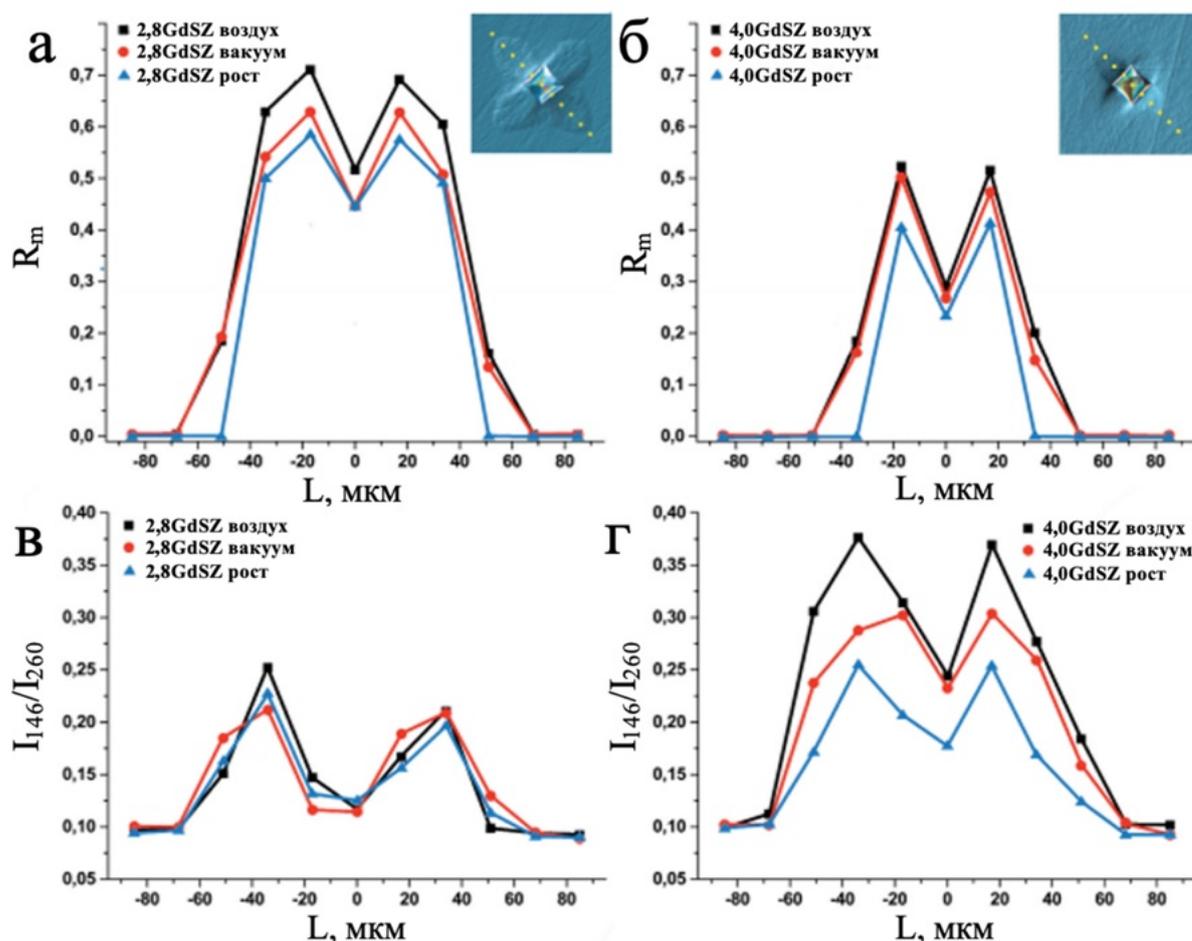
трансформационного упрочнения и таким образом к увеличению величины вязкости разрушения.

Образование нестехиометрических вакансий после отжига кристаллов в вакууме может оказывать дополнительное стабилизирующее действие на тетрагональные фазы [88], поэтому значения вязкости разрушения кристаллов после отжига в вакууме меньше, чем после отжига на воздухе.

Другим возможным механизмом, влияющим на прочностные характеристики твердых растворов на основе диоксида циркония, является механизм сегнетоэластичного упрочнения [24, 90–91]. Предполагается, что действие сегнетоэластичного упрочнения связано с наличием двойников в кристаллах и возможностью релаксации упругих напряжений с помощью многоступенчатого двойникования: образования двойников первого, второго, третьего порядков и т.д. Как показано в работе [42] в случае индентирования или других деформаций тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония некоторые ячейки с осями c , параллельными главным компонентам поля напряженности, около области индентирования могут переориентироваться таким образом, что ось c переходит в ось a и наоборот. Так как двойникование в тетрагональных кристаллах на основе диоксида циркония происходит по плоскостям $\{110\}$, оси a и c в двойниках первого и второго порядков будет ориентированы по-разному.

Для анализа вкладов механизмов трансформационного и сегнетоэластичного упрочнения в прочностные характеристики кристаллов были получены спектры КРС в области отпечатка индентора. Спектры КРС снимали в локальных областях вдоль диагоналей отпечатка и перпендикулярно его сторонам с шагом ~ 15 мкм.

На рисунке 4.6 приведено распределение моноклинной фазы и изменение отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы вдоль линии перпендикулярной стороне отпечатка индентора для кристаллов 2,8GdSZ и 4,0GdSZ до и после отжига [86].



(а, б) – R_m ; (в, г) – $I(146 \text{ см}^{-1}) / I(260 \text{ см}^{-1})$

Рисунок 4.6 – Интенсивность тетрагонально-моноклинного фазового перехода и изменение отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы для кристаллов 2,8GdSZ и 4,0GdSZ в локальных областях отпечатка индентора. На вставке приведены изображения отпечатков индентора с указанием точек, в которых получены спектры КРС

Как следует из рисунка 4.6 для кристалла 2,8GdSZ область распространения моноклинной фазы вокруг отпечатки индентора значительно больше, чем для кристалла 4,0GdSZ. Также образование моноклинной фазы в кристалле 2,8GdSZ происходит интенсивнее, чем в кристалле 4,0GdSZ. Область распространения моноклинной фазы и интенсивность тетрагонально-моноклинного перехода после отжигов на воздухе и в вакууме увеличивается для обоих кристаллов, но для кристалла 2,8GdSZ изменения более значительные.

Оценка сегнетоэластичного механизма по отношению интенсивностей линий тетрагональной фазы в спектрах КРС показала, что для кристалла 2,8GdSZ практически нет изменений в отношении интенсивности линий тетрагональной

фазы до и после отжига. Для кристалла 4,0GdSZ отношение интенсивности линий, зависящих от кристаллографической ориентации, меняется после отжига в вакууме и еще более заметно меняется после отжига на воздухе.

Таким образом, анализ проведенных исследований позволяет предположить, что увеличение значений вязкости разрушения кристаллов после отжига связано и с трансформационным, и с сегнетоэластичным механизмами упрочнения. Но вклад каждого из механизмов упрочнения в прочностные характеристики кристаллов зависит от концентрации оксида гадолиния в твердом растворе. В кристаллах 2,8GdSZ основную роль при пластической деформации играет трансформационный механизм упрочнения, определяющий высокие значения вязкости разрушения кристаллов. Отжиг кристаллов приводит к уменьшению содержания Gd_2O_3 в трансформируемой фазе, что упрощает реализацию тетрагонально-моноклинного перехода под действием внешних напряжений. При повышении концентрации стабилизирующего оксида увеличивается содержание нетрансформируемой тетрагональной фазы в кристаллах, снижается роль трансформационного механизма упрочнения и возрастает роль сегнетоэластичного механизма упрочнения.

Выводы по главе 4

1. Отжиг кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ приводит к перераспределению стабилизирующего оксида между тетрагональными фазами, а именно t фаза обедняется, а t' фаза обогащается оксидом гадолиния.

2. Методами просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии изучена двойниковая структура кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$. Показано, что t фаза образует области, состоящие из крупных двойников с характерными размерами 200–500 нм, вокруг которых расположены области с двойниками t' фазы, размеры которых составляют порядка 10 нм. Экспериментально установлено неоднородное распределение Gd_2O_3 между этими

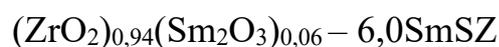
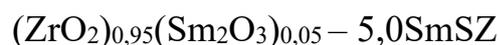
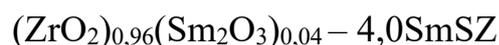
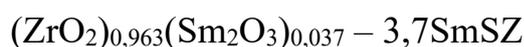
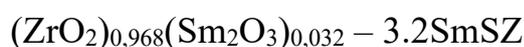
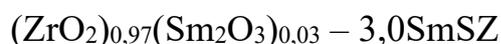
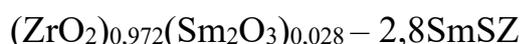
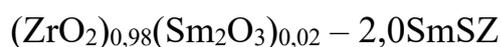
фазами: содержание Gd_2O_3 в t' фазе почти в 3 раза превышает его концентрацию в t фазе.

3. Показано, что относительное содержание моноклинной фазы в области отпечатка индентора увеличивается после отжига кристаллов. Также после отжига изменяется отношение интенсивностей линий тетрагональной фазы в спектрах КРС.

4. Отжиг кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ приводит к уменьшению концентрации оксида гадолиния в трансформируемой t -фазе, что способствует увеличению интенсивности тетрагонально - моноклинного фазового перехода при индентировании и соответственно усилению действия трансформационного механизма упрочнения. Дополнительный вклад в увеличение значений вязкости разрушения кристаллов вносит сегнетоэластичный механизм упрочнения, действие которого усиливается с увеличением количества t' -фазы в кристаллах и более заметно в кристаллах с концентрацией 3,7 и 4,0 мол.% Gd_2O_3 .

ГЛАВА 5. Структура, фазовый состав и механические свойства
 $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$

В данной главе проведено исследование кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $x = 0,02-0,06$. Полученные результаты были опубликованы в [92]. Составы выращенных кристаллов и их обозначения, которые будут использованы при дальнейшем изложении материала, приведены ниже:



На рисунке 5.1 приведены фотографии кристаллов полученных составов. Кристаллы имели желтую окраску, интенсивность которой увеличивалась с увеличением концентрации Sm_2O_3 . Кроме того, наблюдались различия в поверхностной морфологии кристаллов. Так, кристаллы, содержащие 2,0 мол.% Sm_2O_3 имеют матовую шероховатую поверхность, а поверхность кристаллов, содержащих 4,0 мол.% Sm_2O_3 является гладкой и полупрозрачной. Поверхностная морфология кристаллов, содержащих 3,0 мол.% Sm_2O_3 изменялась по длине одного кристалла от матовой нижней части до полупрозрачной верхней части. Проведенное ранее исследование кристаллов ZrO_2 , частично стабилизированных Y_2O_3 показало, что изменение внешнего вида и морфологии поверхности кристаллов может быть связано с различным содержанием стабилизирующего оксида, которое определяет кристаллическую структуру [93].

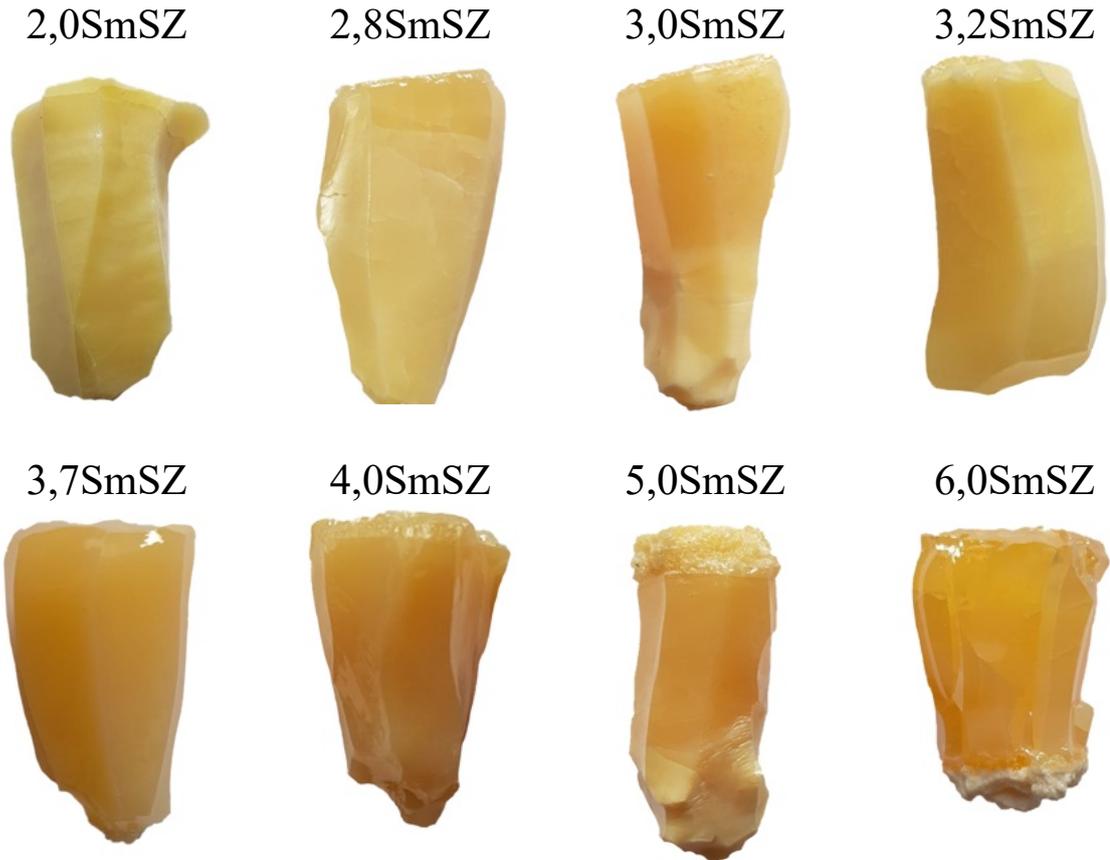
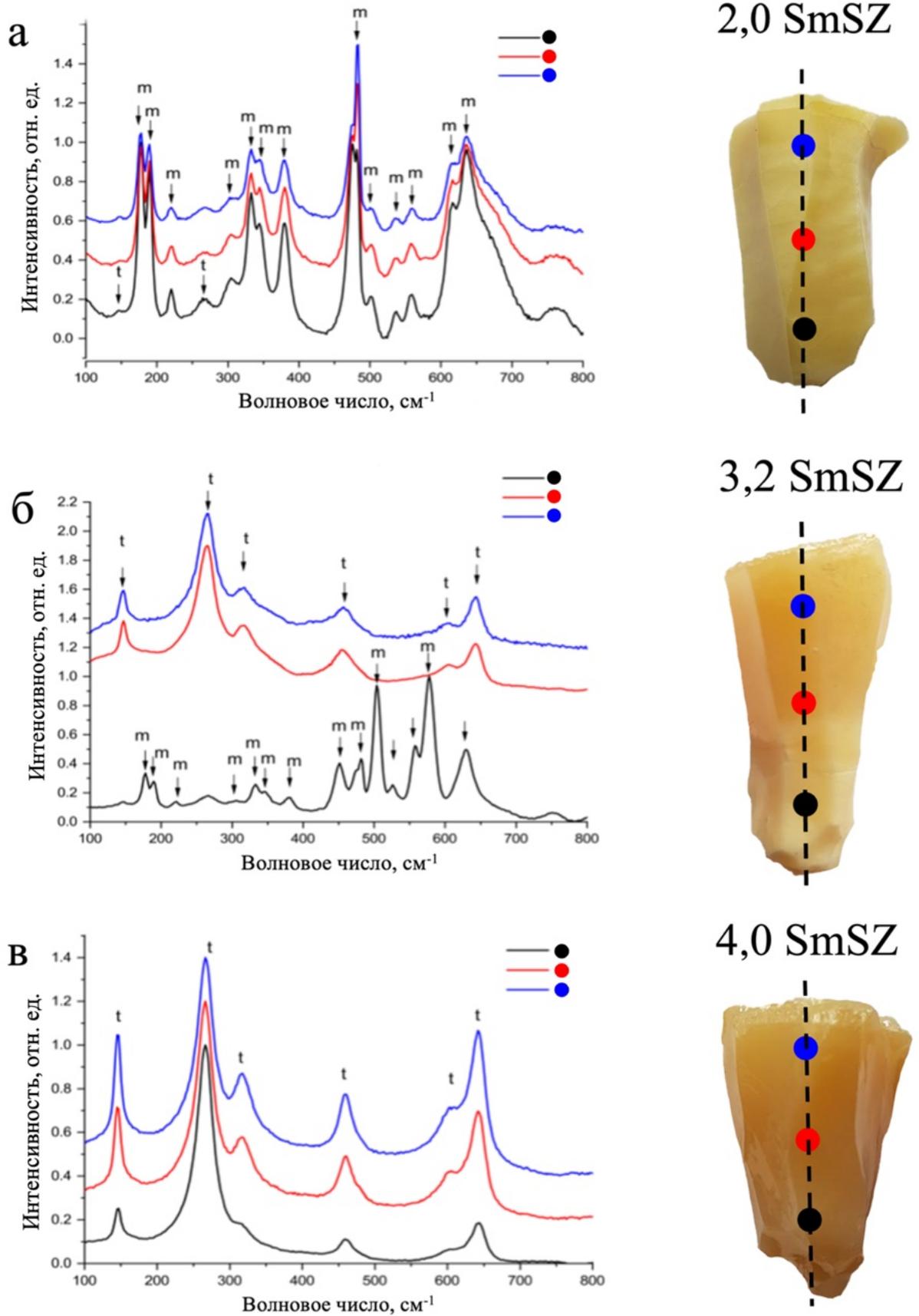


Рисунок 5.1 – Внешний вид кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$

Можно предположить, что это же справедливо и для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$. Для проверки этого предположения методом КРС было проведено локальное исследование фазового состава в различных точках кристаллов, содержащих 2,0; 3,2; и 4,0 мол.% Sm_2O_3 (рисунок 5.2) [92].



(а) – 2,0SmSZ; (б) – 3,2SmSZ; (в) – 4,0SmSZ

Рисунок 5.2 – Спектры КРС кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ полученные в верхней, средней и нижней частях кристаллов

В кристаллах 2,0SmSZ по всей длине наблюдаются линии моноклинной фазы и слабые линии тетрагональной фазы (146 и 266 см^{-1}) (рисунок 5.2а). В спектре кристаллов 4,0SmSZ (рисунок 5.2в) присутствуют только линии тетрагональной фазы. При концентрации Sm_2O_3 равной 3,0 мол.% Sm_2O_3 (рисунок 5.2б) в нижней части кристалла присутствует, главным образом, моноклинная фаза, в то время как в остальной части кристалла спектр КРС имеет вид, типичный для тетрагональной фазы [94].

Полученные результаты свидетельствуют о возможных вариациях состава по длине кристаллов, что подтверждается анализом распределения оксида самария, полученного методом энергодисперсионного анализа. В качестве примера на рисунок 5.3 приведено распределение оксида самария по длине кристалла 3,2SmSZ. Наблюдается отеснение оксида самария к верхней части кристалла, что может вносить погрешности в результаты дальнейших исследований. Поэтому для исключения фактора неопределенности состава все дальнейшие измерения проводили на образцах, изготовленных из средней части кристаллов, состав которой соответствовал составу исходной шихты [92].

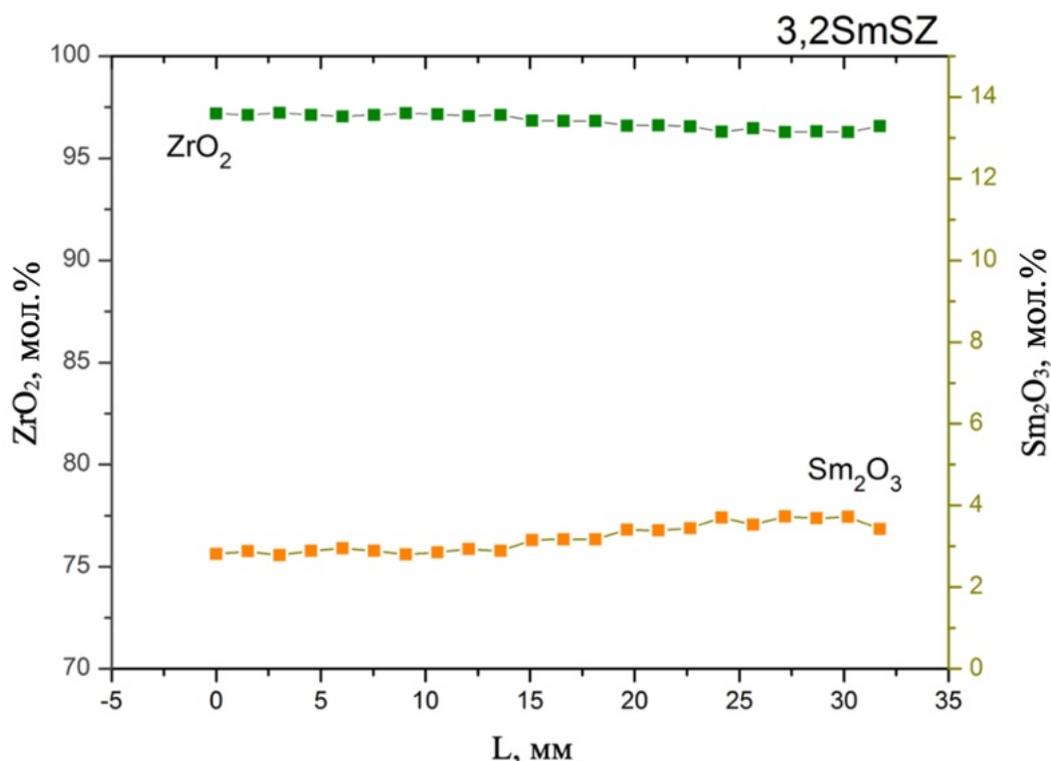


Рисунок 5.3 – Распределения оксида самария по длине кристалла 3,2SmSZ

Известно, что катион самария может присутствовать в кристаллах и стеклах в виде Sm^{3+} и Sm^{2+} [95–97]. Для определения зарядового состояния катионов самария в частично стабилизированном ZrO_2 методом оптической спектроскопии изучали люминесценцию кристаллов $4,0\text{SmSZ}$, спектр которой представлен на рисунке 5.4.

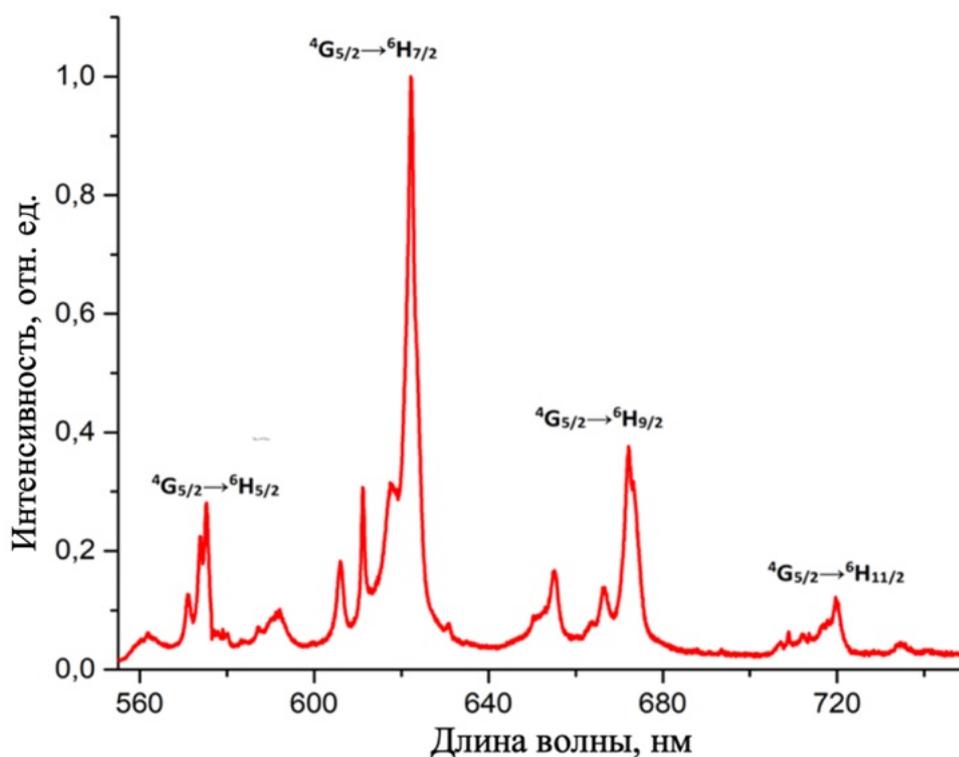


Рисунок 5.4 – Спектр люминесценции кристаллов $4,0\text{SmSZ}$ при возбуждении на уровень ${}^4G_{5/2}$ ионов Sm^{3+} , $\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ нм}$

В спектрах люминесценции наблюдались пики в зеленой, желтой и красной областях спектра, соответствующие переходам ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ионов Sm^{3+} . В то же время линий, характерных для ионов Sm^{2+} , соответствующих спектральной области 675–775 нм в спектрах люминесценции не наблюдалось. Это подтверждает, что катионы самария входят в решетку ZrO_2 преимущественно в трёхвалентном зарядовом состоянии.

Немногочисленные данные о системах твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о том, что вид фазовой диаграммы состояния в области малых концентраций подобен виду диаграмм состояния $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, однако

температурные области существования фаз и границы фазовых переходов отличаются. Как отмечается в работе [6] увеличение радиуса катиона стабилизирующего оксида в твердых растворах на основе ZrO_2 должно способствовать расширению границ тетрагонально-кубической области. В соответствии с равновесной фазовой диаграммой, представленной на рисунке 5.5, охлаждение кристаллов сопровождается переходом из высокотемпературной однофазной кубической области (с) в двухфазную (с+t) область, где устанавливается метастабильное состояние. Вследствие быстрого охлаждения в условиях эксперимента не успевают завершиться распада кубического раствора и кристаллы содержат две метастабильные тетрагональные фазы в (с+t) области.

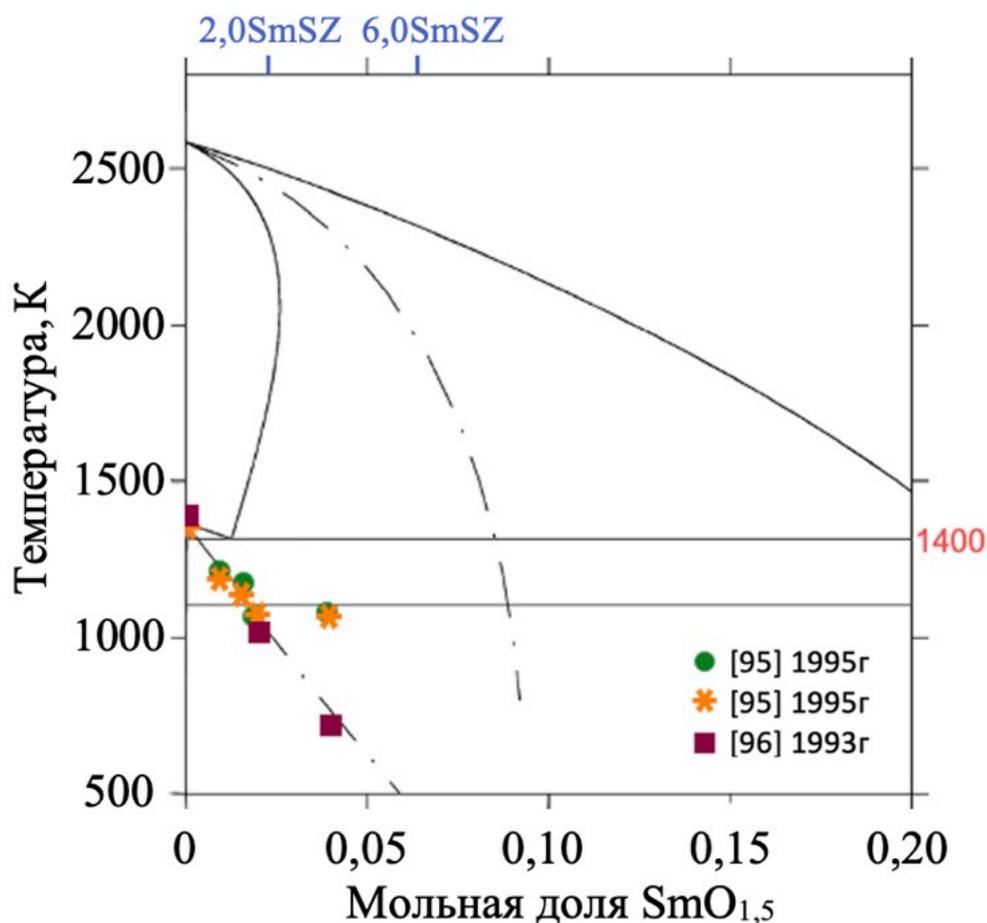
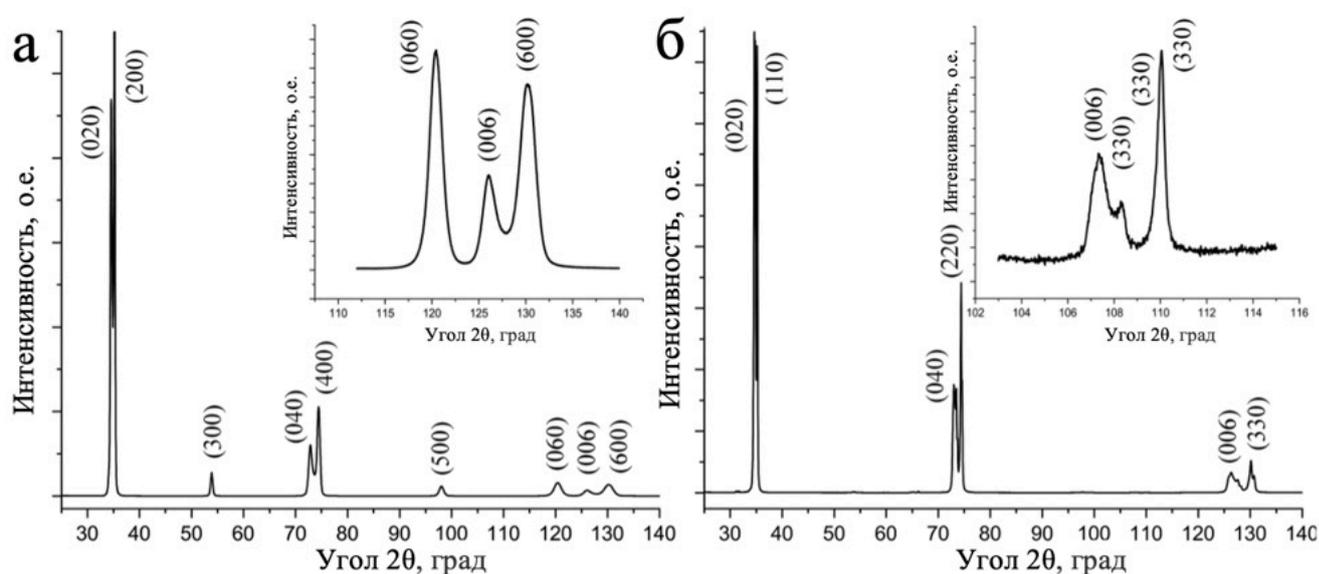


Рисунок 5.5 – Участок диаграммы состояния $ZrO_2-SmO_{1,5}$ в области малых концентраций стабилизирующего оксида

По данным рентгеновской дифрактометрии кристаллы, содержащие 2,0 мол.% Sm_2O_3 обладали моноклинной модификацией ZrO_2 (рисунок 5.6а). При

концентрации $2,8 \leq \text{Sm}_2\text{O}_3 \leq 3,2$ мол.% в кристаллах наблюдали смесь моноклинной и тетрагональной модификаций ZrO_2 , причем количество моноклинной фазы в данных кристаллах уменьшалось с увеличением концентрации Sm_2O_3 . В кристаллах с концентрацией $\text{Sm}_2\text{O}_3 \geq 3,7$ мол.% моноклинную фазу не наблюдали. В интервале концентраций $3,7 \leq \text{Sm}_2\text{O}_3 \leq 6,0$ мол.% наблюдали только две тетрагональные фазы, отличающихся степенью тетрагональности. Получение данные не соответствуют виду диаграммы состояния и говорят не о расширении, а скорее о смещении (с+t) области в сторону больших концентрация оксида самария.

На рисунке 5.6 (б) приведены дифрактограммы для кристалла 4,0SmSZ.



(а) – 2,0SmSZ; (б) – 4,0SmSZ

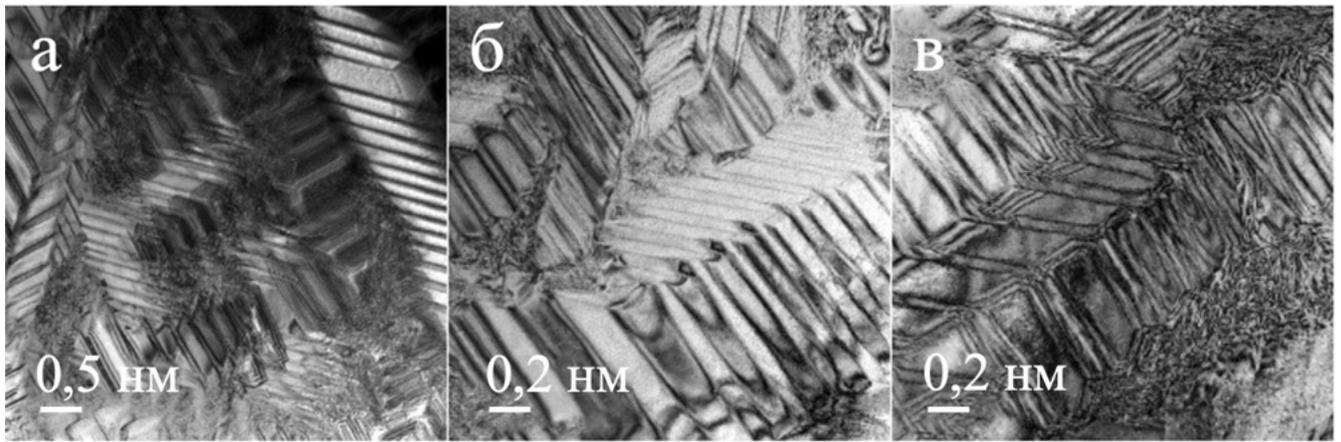
Рисунок 5.6 – Дифрактограммы кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$

Параметры кристаллической решетки и степень тетрагональности кристаллов, содержащих только две тетрагональные фазы ZrO_2 , приведены в таблице 5.1. Тетрагональная t фаза имеет степень тетрагональности 1,017–1,015, а степень тетрагональности t' фазы составляет 1,0028–1,0035. Видно, что увеличение содержания Sm_2O_3 приводит к уменьшению содержания трансформируемой t фазы и, соответственно, к увеличению содержания нетрансформируемой t' фазы. Отметим, что увеличение содержания Sm_2O_3 сопровождается также незначительным уменьшением степени тетрагональности обеих фаз [93].

Таблица 5.1 – Фазовый состав, весовая доля фаз, параметры решеток и степень тетрагональности $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ кристаллов

Образец	Фаза	Вес.%	a, Å	c, Å	c/ $\sqrt{2}a$
3,7SmSZ	t	85 ± 5	3,6062(1)	5,1866(1)	1,0170
	t'	15 ± 5	3,6426(2)	5,1695(2)	1,0035
4,0SmSZ	t	76 ± 5	3,6063(1)	5,1854(1)	1,0167
	t'	24 ± 5	3,6429(2)	5,1692(2)	1,0133
5,0SmSZ	t	68 ± 5	3,6068(1)	5,1815(1)	1,0158
	t'	32 ± 5	3,6434(2)	5,1683(2)	1,0031
6,0SmSZ	t	60 ± 5	3,6073(1)	5,1767(1)	1,0147
	t'	40 ± 5	3,6438(2)	5,1672(2)	1,0028

Исследование структуры кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. В кристаллах всех исследуемых составов наблюдали двойники. В кристаллах 2,0SmSZ присутствовали крупные двойники, характерные для моноклинной модификации ZrO_2 . При увеличении концентрации Sm_2O_3 в кристаллах наблюдали смесь двойников тетрагональной и моноклинной модификации. Часто на границах сопряжения двух фаз присутствовали трещины. При концентрации $\text{Sm}_2\text{O}_3 \geq 3,7$ мол.% в структуре кристаллов присутствовали только двойники тетрагональной фазы. На рисунке 5.7 приведены изображения двойников в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$.



(а) – 2,0SmSZ; (б) – 3,2SmSZ; (в) – 4,0SmSZ

Рисунок 5.7 – Изображения двойниковой структуры кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$

В таблице 5.2 приведены значения микротвердости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$.

Таблица 5.2 – Микротвердость кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ [89]

Образец	Микротвердость HV, ГПа
2,0SmSZ	$8,65 \pm 0,30$
2,8SmSZ	$8,75 \pm 0,30$
3,2SmSZ	$10,75 \pm 0,30$
3,7SmSZ	$11,30 \pm 0,30$
4,0SmSZ	$12,15 \pm 0,30$
5,0SmSZ	$12,30 \pm 0,30$
6,0SmSZ	$12,45 \pm 0,30$

Минимальные значения микротвердости наблюдались для составов с содержанием Sm_2O_3 2,0 и 2,8 мол.%. С увеличением содержания Sm_2O_3 от 3,2 до 6,0 мол.% наблюдается монотонное увеличение значения микротвердости. Изменение вязкости разрушения в этом концентрационном диапазоне носит более сложный характер: сначала вязкость разрушения увеличивается и достигает максимума при 3,7 мол.% Sm_2O_3 , после чего наблюдается ее постепенное

уменьшение. На рисунке 5.8 приведена диаграмма анизотропии вязкости разрушения кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$. Характер изменения вязкости разрушения при различной ориентации диагонали индентора сохраняется, однако вязкость разрушения при ориентации диагонали в направлении $\langle 100 \rangle$ имеет более высокие значения, чем в направлении $\langle 110 \rangle$.

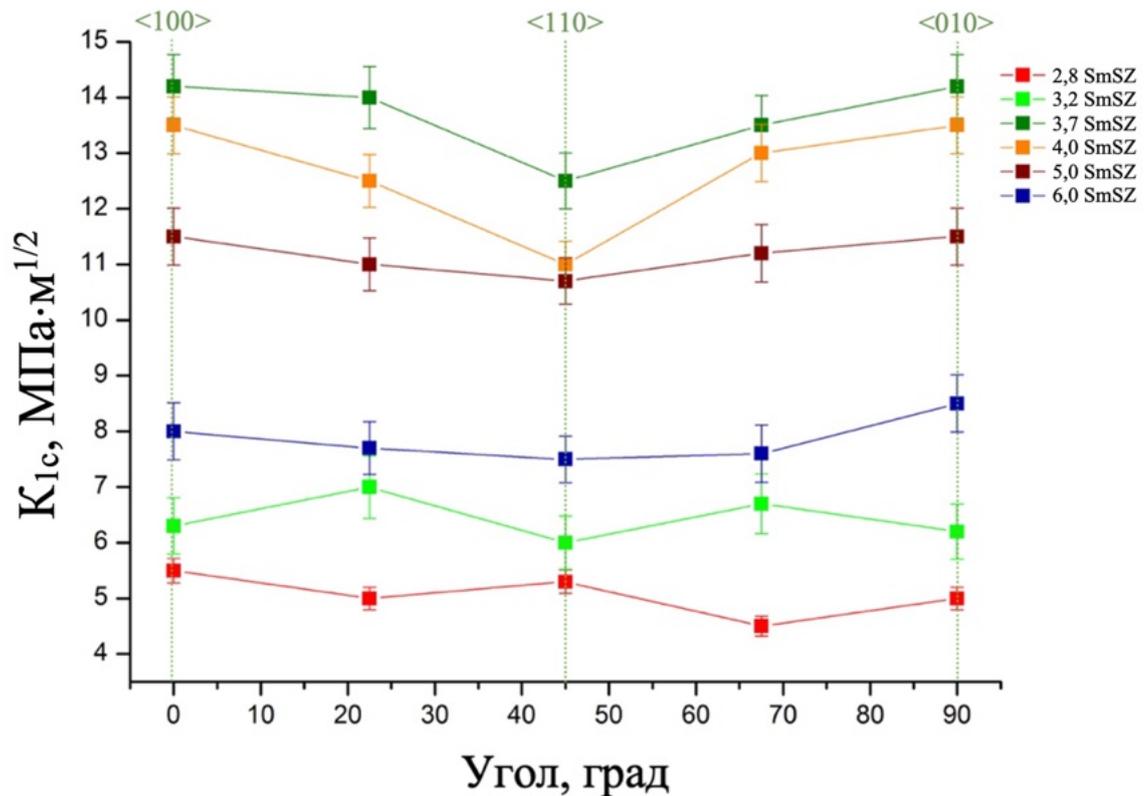
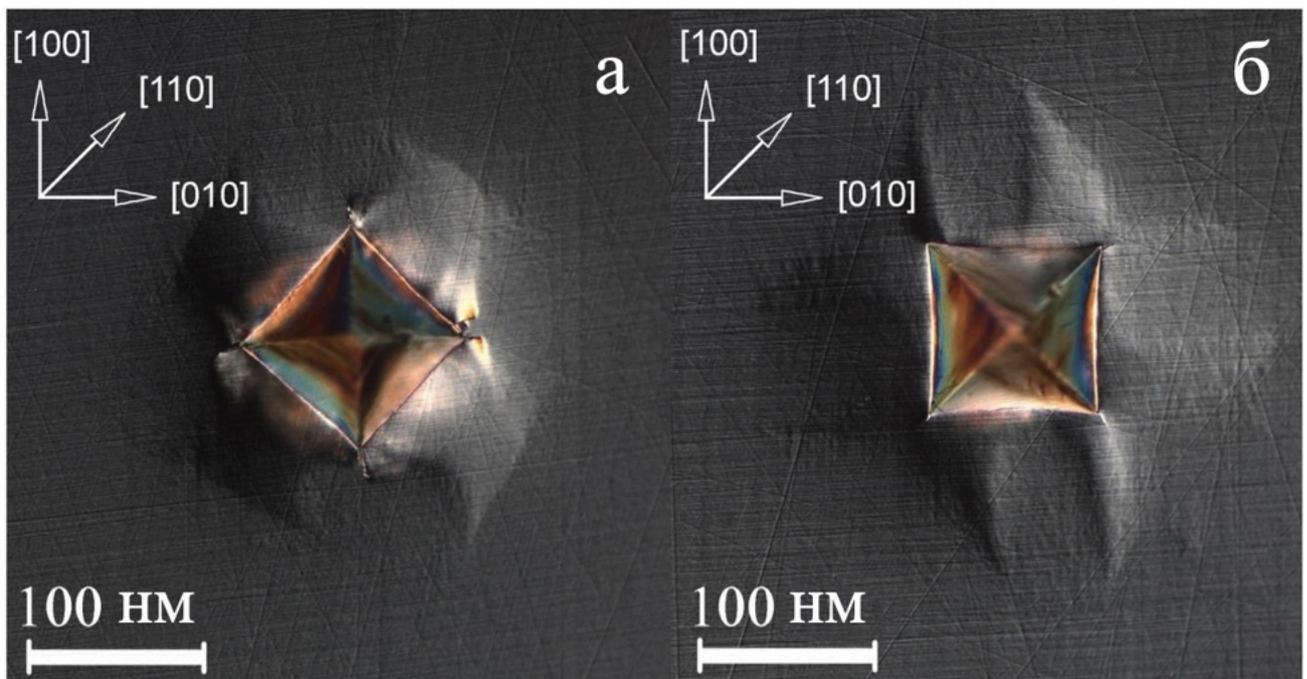


Рисунок 5.8 – Диаграммы анизотропии вязкости разрушения образцов кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, ориентированных по плоскостям $\{100\}$ в зависимости от направления диагоналей индентора относительно кристаллографической ориентации в плоскости образца (в верхней части указаны направления диагонали индентора)

Полученные данные коррелируют с результатами фазового анализа образцов различного состава. Кристаллы, содержащие 2,0 и 2,8 мол.% Sm_2O_3 представляют собой моноклинную модификацию ZrO_2 с небольшим количеством тетрагональной фазы. Моноклинная фаза не обладает высокими механическими характеристиками $[100]$, поэтому эти кристаллы имеют относительно невысокую вязкость разрушения. В кристаллах, содержащих 3,2 мол.% Sm_2O_3 сохраняется небольшое количество моноклинной фазы, которая полностью исчезает при концентрации

3,7 мол.% Sm_2O_3 . Отсутствие моноклинной фазы в сочетании с максимальной концентрацией трансформируемой t фазы вероятно и определяет максимальную вязкость разрушения этих кристаллов. Уменьшение вязкости разрушения кристаллов с увеличением содержания Sm_2O_3 в диапазоне 3,7–6,0 мол.% обусловлено уменьшением содержания трансформируемой t фазы.

На рисунке 5.9 приведены изображения поверхности образца 4,0SmSZ в области отпечатка индентора при ориентациях диагоналей индентора в направлениях $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ в одной плоскости образца.



(а) – $\langle 100 \rangle$, (б) – $\langle 110 \rangle$

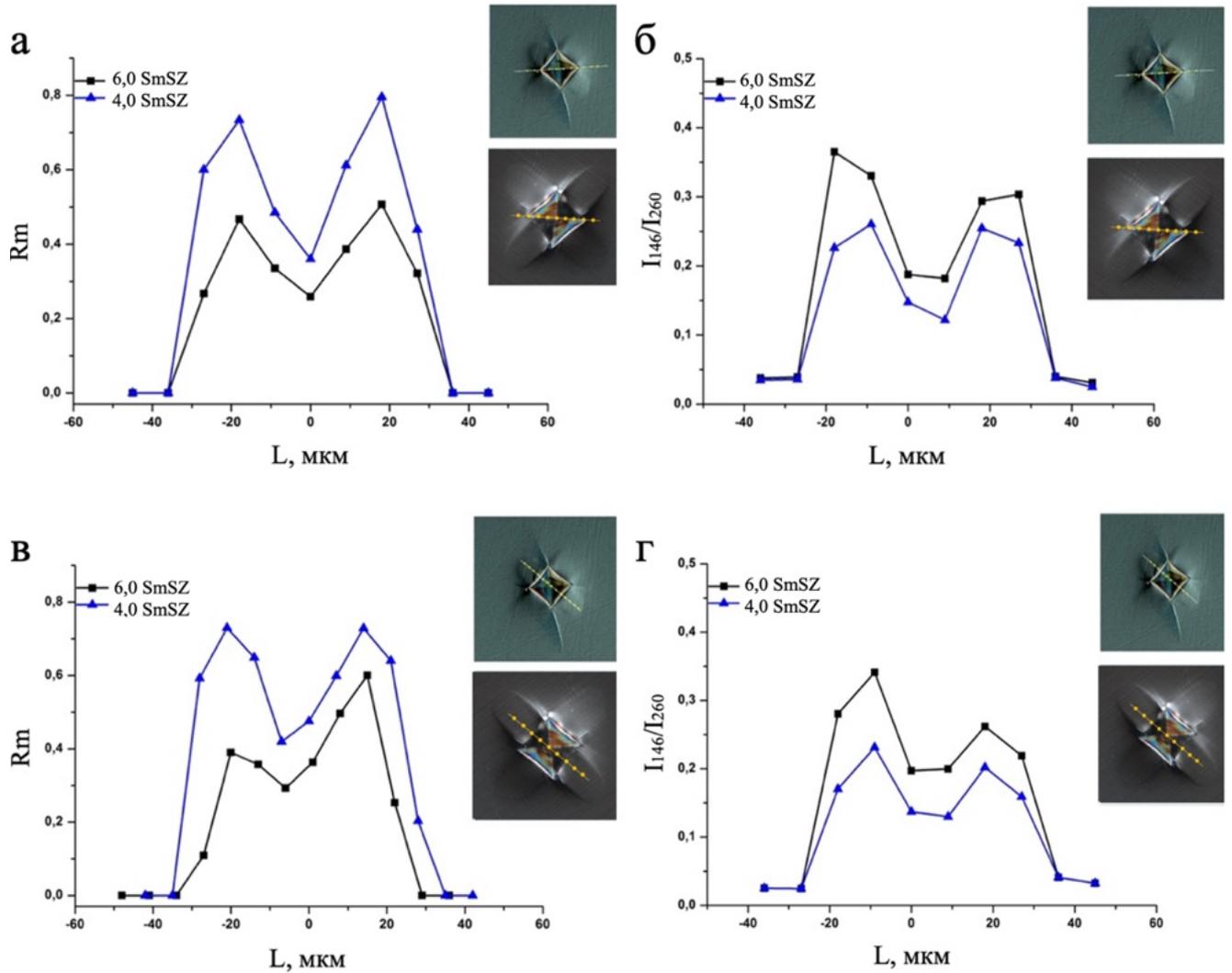
Рисунок 5.9 – Изменение морфологии поверхности образца 4,0SmSZ в области отпечатков при разном повороте образца относительно диагоналей индентора

На рисунке 5.9, видно изменение морфологии поверхности образца в области отпечатка индентора для образца 4,0SmSZ. Данная закономерность наблюдалась и на других образцах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, в которых не наблюдали присутствие моноклинной фазы. На изображениях наблюдается подъем поверхности материала, в одном случае в области угла отпечатка индентора, в другом случае в области стороны отпечатка индентора. При этом подъем поверхности образца совпадает с кристаллографическим направлением $\langle 100 \rangle$.

Таким образом, подъем поверхности образца происходит в области отпечатка индентора в определенном кристаллографическом направлении, а именно на плоскости $\{001\}$ в направлении $\langle 100 \rangle$, и связан не только с выдавливанием материала при индентировании. Так как при тетрагонально-моноклинном фазовом переходе сохраняются определенные ориентационные соотношения и моноклинная фаза имеет больший объем, чем тетрагональная модификация диоксида циркония, подъем поверхности в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ может быть связан с образованием моноклинной фазы в области отпечатка индентора, так же как и в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$. Образование моноклинной фазы будет приводить к релаксации напряжений и препятствовать распространению трещин, тем самым внося вклад в увеличение значений вязкости разрушения материала за счет трансформационного механизма упрочнения.

Для тетрагональных кристаллов 4,0SmSZ и 6,0SmSZ, отличающихся количественным фазовым составом и параметрами структуры, были получены спектры комбинационного рассеяния света в локальных участках в области отпечатка индентора.

На рисунке 5.10 приведено изменение относительной интенсивности тетрагонально-моноклинного перехода в разных областях вокруг отпечатка индентора и изменение отношения интенсивности линий тетрагональной фазы в спектрах КРС.



(а, в) – R_m ; (б, г) – $I(146 \text{ см}^{-1}) / I(260 \text{ см}^{-1})$

Рисунок 5.10 – Относительная интенсивность тетрагонально - моноклинного фазового перехода и отношение полос тетрагональной фазы в спектрах КРС в кристаллах 4,0SmSZ и 6,0SmSZ. На вставках приведены изображения отпечатков индентора с указанием областей, в которых получены спектры КРС

Область распространения моноклинной фазы вокруг отпечатка индентора присутствует в кристаллах 4,0SmSZ и 6,0SmSZ и распространяется за пределы отпечатки индентора (длина диагонали индентора ~ 40 мкм). Но в кристаллах 4,0SmSZ область распространения моноклинной фазы вокруг отпечатка индентора больше и тетрагонально-моноклинный переход происходит интенсивнее, чем в кристаллах 6,0SmSZ.

Оценка сегнетоэластичного механизма по отношению интенсивностей линий тетрагональной фазы в спектрах КРС показала, что данный механизм тоже может вносить вклад в увеличение значений вязкости разрушения кристаллов. Как

следует из данных, представленных на рисунках 5.10 (б, г), перераспределение интенсивности линий тетрагональной фазы, присутствует и внутри и вокруг отпечатка индентора. Но более заметное изменение соотношения интенсивности полос I (146 см^{-1}) / I (260 см^{-1}) наблюдается для кристаллов 6,0SmSZ.

Таким образом, в прочностные характеристики кристаллов вносит вклад и трансформационный и сегнетоэластичный механизм упрочнения. При увеличении концентрации Sm_2O_3 вклад трансформационного механизма упрочнения в прочностные характеристики кристалла уменьшается, а вклад сегнетоэластичного механизма упрочнения увеличивается. Такая закономерность коррелирует с изменением количественного фазового состава кристаллов. При увеличении концентрации Sm_2O_3 количество тетрагональной фазы, способной под действием внешних напряжений переходить в моноклинную фазу, уменьшается. А количество второй тетрагональной фазы, в которой релаксация внешних напряжений происходит в основном за счет двойникования, увеличивается.

Величина критического коэффициента интенсивности напряжений (вязкости разрушения) характеризуется суммарными вкладами вязкости матрицы и различных механизмов торможения распространения трещины. Анализ концентрационной зависимости вязкости разрушения тетрагональных кристаллов и сопоставление с данными о фазовом составе и с оценкой вкладов различных механизмов упрочнения позволяет предположить, что величина вклада механизма трансформационного упрочнения в прочностные характеристики кристаллов больше, чем величина вклада сегнетоэластичного механизма.

Выводы по главе 5

1. Методом оптической спектроскопии установлено, что ионы Sm входят в кристаллическую решетку ZrO_2 преимущественно в виде Sm^{3+} .

2. Исследование кристаллов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света показало, что в некоторых случаях наблюдается изменение фазового состава по длине кристалла, что вероятно обусловлено неравномерным

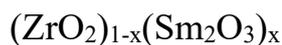
вхождением в кристаллическую решетку катионов Sm^{3+} , имеющих большой ионный радиус.

3. Методом рентгеновской дифрактометрии изучена эволюция фазового состава в зависимости от концентрации Sm_2O_3 . Фазовый состав по мере увеличения содержания Sm_2O_3 изменяется в следующей последовательности $m \rightarrow m+t \rightarrow m+t+t' \rightarrow t+t'$. При этом моноклинная фаза полностью исчезает при концентрации $\text{Sm}_2\text{O}_3 \geq 3,7$ мол. %.

4. Микротвердость кристаллов монотонно увеличивается с увеличением концентрации Sm_2O_3 и достигает значения 12,45 ГПа для кристаллов 6,0SmSZ. Максимальное значение вязкости разрушения $14,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ имели кристаллы, содержащие 3,7 мол. % Sm_2O_3 .

5. Высокая вязкость разрушения кристаллов 3,7SmSZ обусловлена сочетанием ряда факторов: максимальной концентрацией трансформируемой t фазы, высокой трансформационной способностью и отсутствием моноклинной фазы.

ГЛАВА 6. Влияние отжига на структуру и механические свойства кристаллов



Для оценки устойчивости структуры и механических характеристик кристаллов к высокотемпературной термообработке в разных средах и выбора составов кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, которые можно использовать для высокотемпературных применений, был проведен отжиг кристаллов на воздухе и в вакууме при температуре 1600 °С в течение 2 часов. На рисунке 6.1 представлены изображения кристаллов 3,7SmSZ до и после термообработки на воздухе и в вакууме. Кристаллы других составов имели аналогичный внешний вид.

После роста

Отжиг в вакууме

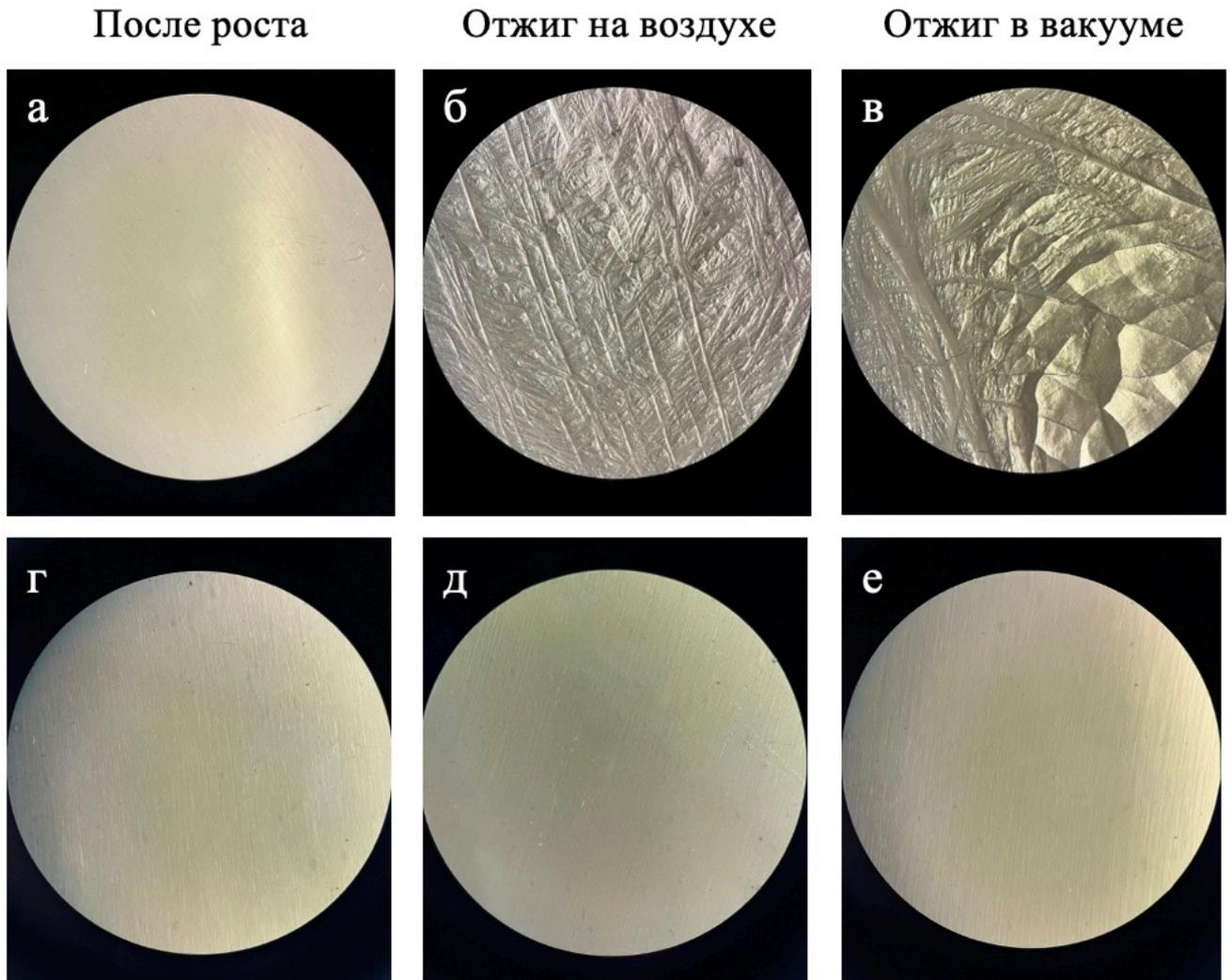
Отжиг на воздухе



Рисунок 6.1 – Изображение кристаллов 3,7SmSZ до и после термообработки

После отжига на воздухе цвет кристаллов не изменился, а отжиг в вакууме приводил к почернению, аналогично отжигу кристаллов, стабилизированных оксидом гадолиния. Темная окраска кристаллов связана с нестехиометрическими вакансиями, образование которых при отжиге кристаллов в вакууме приводит к появлению полосы поглощения в видимой области спектра [84]. Отжиг кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ всех составов, кроме 6,0SmSZ, как на воздухе, так и в вакууме привел к заметным изменениям их поверхности.

Изменение морфологии поверхности кристаллов наблюдали в оптическом микроскопе. На рисунке 6.2 приведено изображение поверхности кристаллов 3,7SmSZ и 6,0SmSZ до и после отжига на воздухе и в вакууме.



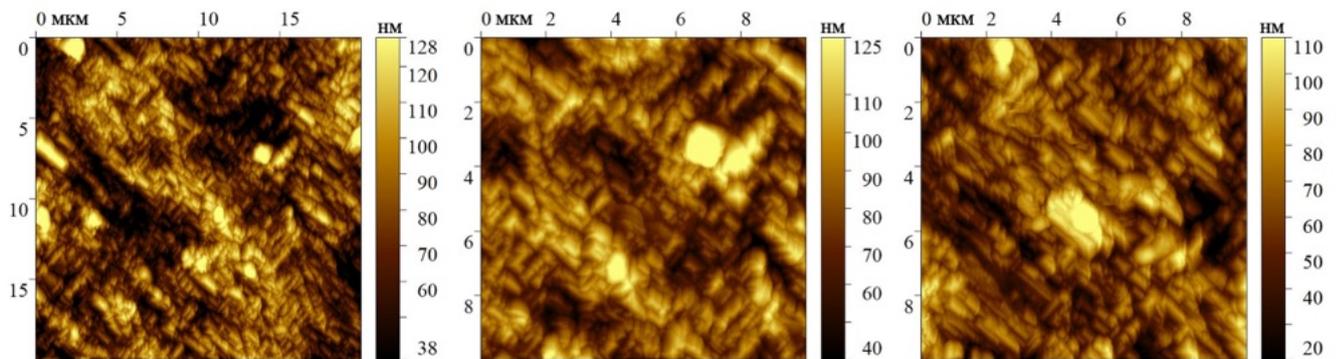
(а, б, в) – 3,7SmSZ; (г, д, е) – 6,0SmSZ

Рисунок 6.2 – Изображение поверхности кристаллов до и после отжига на воздухе и в вакууме

Поверхность ростовых кристаллов 3,7SmSZ гладкая и однородная. Отжиг кристаллов 3,7SmSZ на воздухе и в вакууме приводит к появлению рельефа на поверхности кристаллов. При этом рельеф на поверхности кристаллов после отжига в вакууме был более заметен и состоял из более крупных элементов структуры. Подобные изменения морфологии поверхности наблюдали также для кристаллов 4,0SmSZ и 5,0SmSZ. Поверхность кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при

$x < 0,037$ и до отжига выглядела неоднородной. Отжиг таких кристаллов привел к увеличению шероховатости поверхности и увеличению количества микротрещин. Только для кристаллов 6,0SmSZ изменения поверхности после отжига не наблюдали. До и после отжига поверхность кристаллов 6,0SmSZ выглядела гладкой и однородной.

Морфологию поверхности образцов после отжига исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследование проводили на полированных пластинах, вырезанных из кристаллов и отожжённых при 1600 °С на воздухе и в вакууме. На рисунке 6.3 представлены изображения отдельных участков поверхности пластин 3,7SmSZ, 4,0SmSZ и 5,0SmSZ после отжига.



(а) – 3,7SmSZ; (б) – 4,0SmSZ; (в) – 5,0SmSZ

Рисунок 6.3 – Изображение рельефа поверхности кристаллов после отжига на воздухе, полученное методом АСМ

Исследование поверхности пластин методом АСМ показало, что отжиг приводит к образованию выступов на поверхности пластин. При этом среднеквадратичная шероховатость поверхности (R_{ms}) уменьшалась с увеличением концентрации Sm_2O_3 в тетрагональных кристаллах и составляла $\sim 30, 24$ и 22 нм для кристаллов 3,7SmSZ, 4,0SmSZ и 5,0SmSZ соответственно. Средний размер элементов структуры на поверхности пластин после отжига также уменьшался с увеличением концентрации Sm_2O_3 и составлял $\sim 620, 570$ и 330 нм для кристаллов 3,7SmSZ, 4,0SmSZ и 5,0SmSZ соответственно.

Исследование фазового состава кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ показало, что отжиг на воздухе и в вакууме привел к образованию моноклинной фазы в

кристаллах 3,7SmSZ, 4,0SmSZ и 5,0SmSZ и увеличению содержания моноклинной фазы в кристаллах 3,2SmSZ. На рисунке 6.4, в качестве примера, приведена дифрактограмма от кристалла 3,7SmSZ после отжига на воздухе.

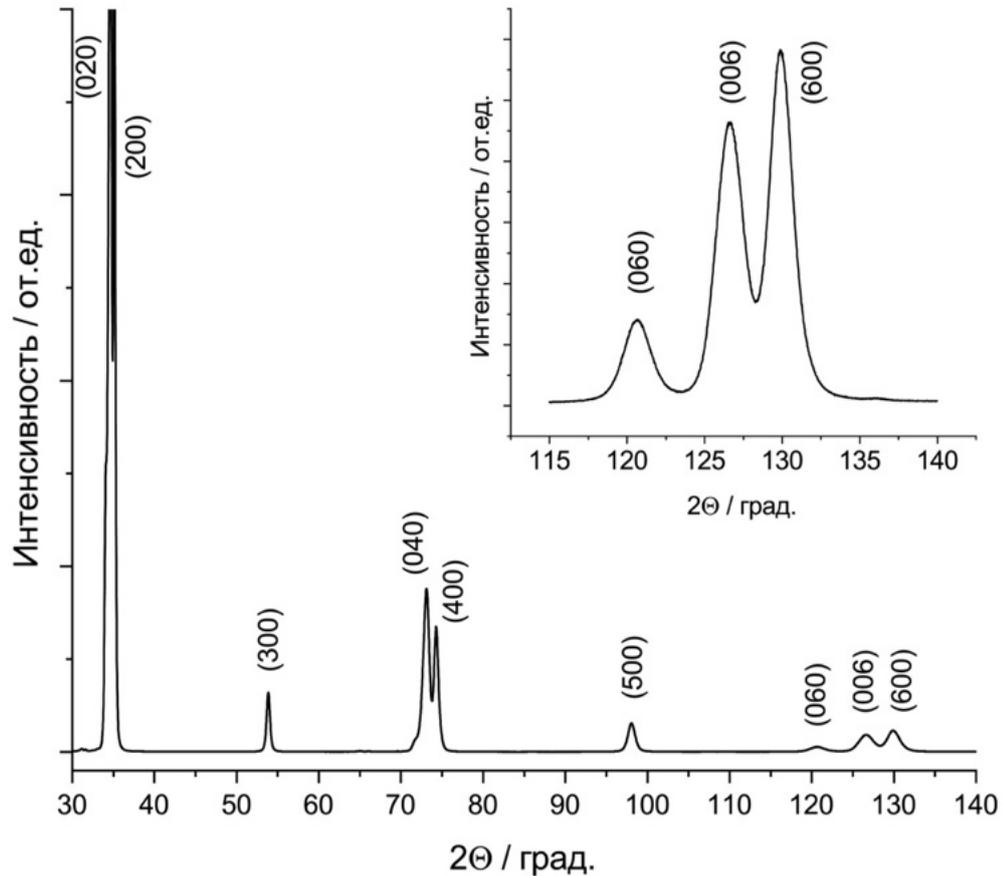


Рисунок 6.4 – Дифрактограмма от поверхности образца 3,7SmSZ после отжига на воздухе

Тетрагональная структура кристаллов 6,0SmSZ после отжига на воздухе и вакууме сохранилась. Но отжиг привел к изменению параметров решетки и соответственно изменению степени тетрагональности фаз. Количественное содержание фаз практически не изменилось. В таблице 6.1 приведены данные о фазовом составе, параметрах решетки и степени тетрагональности для кристалла 6,0SmSZ до и после термообработки.

Таблица 6.1 – Фазовый состав, параметры решетки и степень тетрагональности кристаллов $6,0\text{SmSZ}$ до и после отжига

Образец	Фаза	Кол-во, вес. %	a, Å	c, Å	c/ $\sqrt{2}a$
После роста	t	60 ± 5	3,6073	5,1767	1,0147
	t'	40 ± 5	3,6438	5,1672	1,0028
Отжиг на воздухе	t	64 ± 5	3,6070	5,1769	1,0149
	t'	36 ± 5	3,6443	5,1670	1,0026
Отжиг в вакууме	t	62 ± 5	3,6068	5,1764	1,0148
	t'	38 ± 5	3,6436	5,1659	1,0025

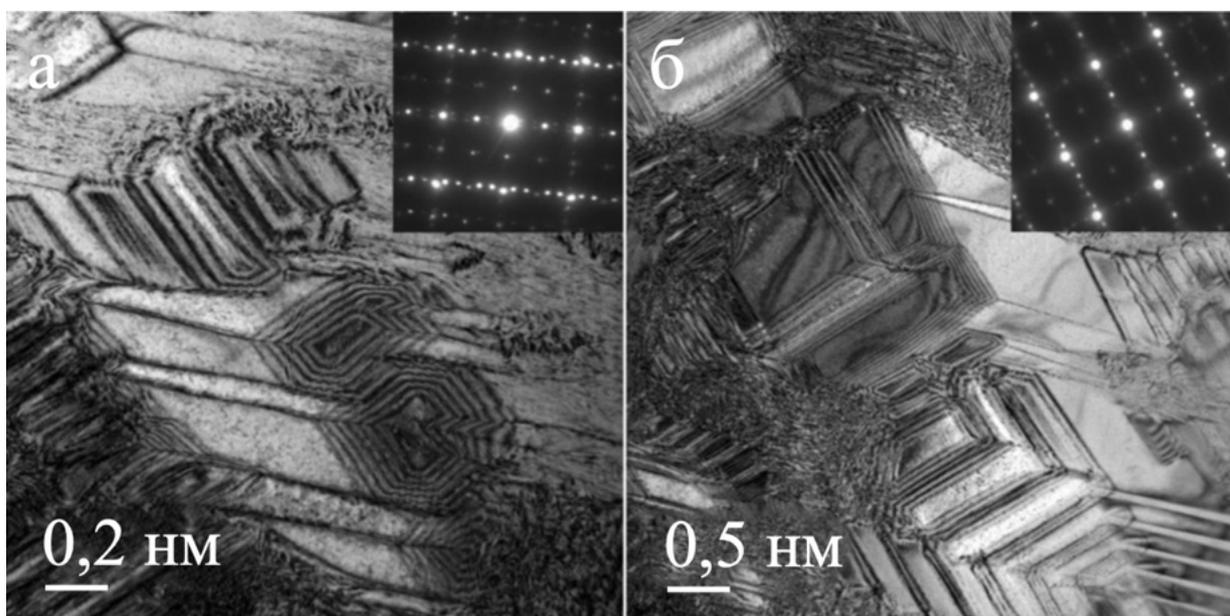
Как следует из данных, представленных в таблице 6.1 для t-фазы, способной испытывать тетрагонально-моноклинный переход под действием внешних напряжений, после отжига на воздухе параметр решетки «a» уменьшается, а параметр решетки «c» увеличивается. Это приводит к увеличению степени тетрагональности t-фазы. Тенденция изменения параметров решетки t'-фазы имеет противоположный характер. После отжига на воздухе увеличивается параметр решетки «a» и уменьшается параметр решетки «c», что приводит к уменьшению степени тетрагональности для t'-фазы после отжига на воздухе. Таким образом, при отжиге кристаллов на воздухе изменение параметров решетки t и t' фаз имеет разнонаправленный характер.

Отжиг кристаллов в вакууме приводит к уменьшению параметров решетки кристаллов, что может быть связано с образованием нестехиометрических вакансий. Но степень тетрагональности t-фазы после отжига в вакууме увеличивается, а степень тетрагональности t'-фазы уменьшается по сравнению с ростовыми кристаллами.

Наблюдаемые изменения степени тетрагональности кристаллов после отжига на воздухе и в вакууме свидетельствуют о том, что содержание Sm_2O_3 в t-фазе уменьшается, а в t'-фазе увеличивается, то есть отжиг кристаллов, находящихся в двухфазной области составов, приближается систему к более равновесному

состоянию. При отжиге в вакууме степень тетрагональности кристаллов меньше, чем при отжиге на воздухе, что может быть связано с дополнительным стабилизирующим действием нестехиометрических вакансий, которые образуются при отжиге в вакууме.

Анализ фазового состава кристаллов после отжига проводили также методом ПЭМ. На рисунке 6.5 приведено изображение структуры кристаллов 4,0SmSZ после отжига на воздухе и в вакууме. В объеме кристаллов наблюдали крупные двойники. Расположение рефлексов на электронограммах соответствовало моноклинной модификации ZrO_2 . После термообработки такая структура была характерна для всех кристаллов кроме 6,0SmSZ.



(а) – после отжига на воздухе; (б) – после отжига в вакууме
Рисунок 6.5 – Изображение структуры кристаллов 4,0SmSZ

Зарядовое состояние катионов самария в кристаллах после отжига проверяли методом оптической спектроскопии. На рисунке 6.6 приведены спектры люминесценции кристаллов 6,0SmSZ до и после отжига на воздухе и в вакууме.

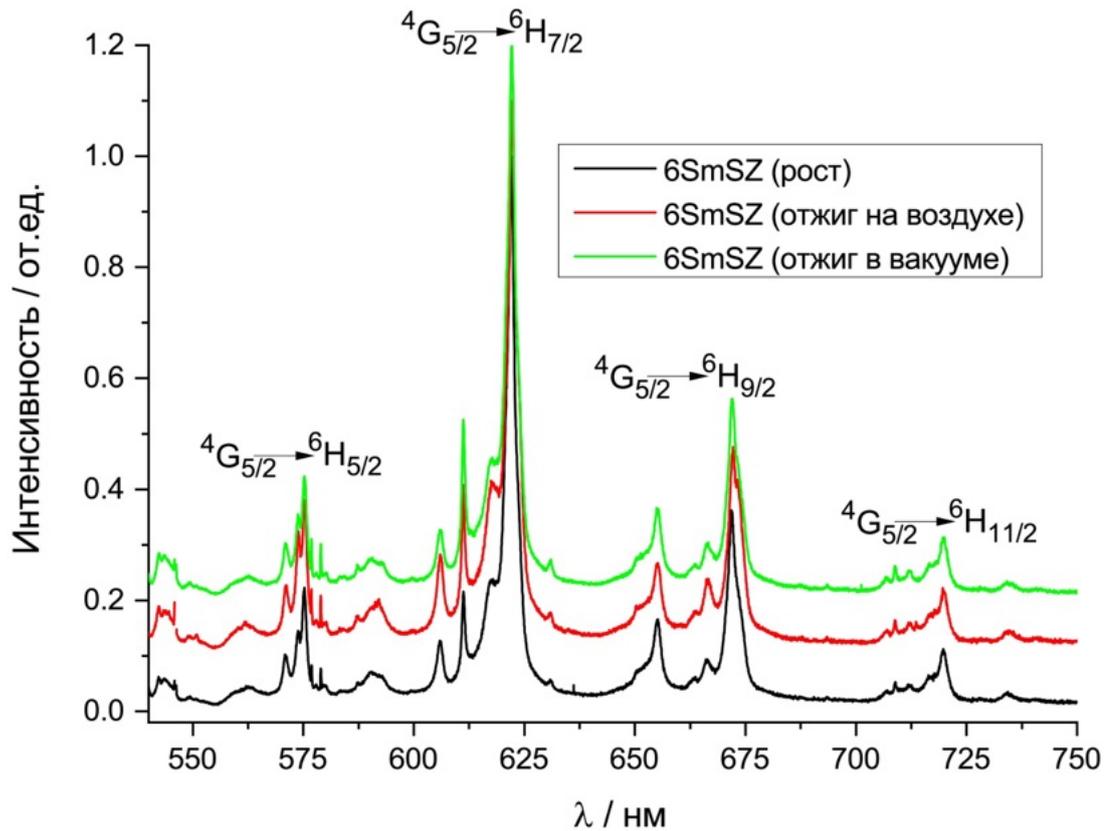


Рисунок 6.6 – Спектры люминесценции кристаллов 6,0SmSZ до и после отжига на воздухе и в вакууме

В спектрах люминесценции до и после отжига присутствуют линии в зеленой, желтой и красной областях спектра, соответствующие оптическим переходам ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ионов Sm^{3+} . Линий, характерных для ионов Sm^{2+} в спектрах люминесценции не наблюдали. Для оксидных кристаллов данные линии могут присутствовать в спектральной области 675–775 нм. Таким образом, можно заключить, что катионы самария входят в решетку ZrO_2 преимущественно в трёхвалентном зарядовом состоянии и не меняют своего зарядового состояния после отжига на воздухе и в вакууме.

В таблице 6.2 приведены результаты измерения плотности кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ до и после отжига.

Таблица 6.2 – Плотность кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ до и после отжига

Образец	Плотность, г/см ³		
	После роста	Отжиг на воздухе	Отжиг в вакууме
2,0SmSZ	5,890 ± 0,034	5,890 ± 0,034	5,863 ± 0,004
2,8SmSZ	5,951 ± 0,011	5,951 ± 0,015	5,917 ± 0,013
3,2SmSZ	6,010 ± 0,012	6,005 ± 0,012	5,997 ± 0,008
3,7SmSZ	6,181 ± 0,008	6,012 ± 0,021	5,995 ± 0,011
4,0SmSZ	6,197 ± 0,005	6,041 ± 0,021	6,031 ± 0,008
5,0SmSZ	6,206 ± 0,011	6,017 ± 0,010	6,093 ± 0,019
6,0SmSZ	6,264 ± 0,017	6,260 ± 0,012	6,253 ± 0,006

Сравнение плотности кристаллов до и после отжига показало, что плотность кристаллов после отжига изменяется по-разному и зависит от содержания, стабилизирующего оксида Sm_2O_3 . Однако, стоит отметить, что при сопоставимых концентрация Sm_2O_3 плотность кристаллов после отжига в вакууме всегда меньше плотности кристаллов после роста или отжига на воздухе. Это свидетельствует о заметном образовании нестехиометрических вакансий в кристаллах после отжига в вакууме. После отжига на воздухе плотность кристаллов 2,0SmSZ, 2,8SmSZ и 6,0SmSZ практически не изменяется. Плотность остальных кристаллов после отжига заметно уменьшается. Такое изменение плотности кристаллов может быть связано с изменением их фазового состава после отжига. Кристаллы 2,0SmSZ и 2,8SmSZ до и после отжига представляли собой в основном моноклинную модификацию ZrO_2 , поэтому их значения плотности после отжига на воздухе практически не изменились, а после отжига в вакууме уменьшились из-за образования нестехиометрических вакансий. В кристаллах 3,2SmSZ отжиг на воздухе и в вакууме привел к увеличению моноклинной фазы в объеме кристаллов и соответственно уменьшению значений плотности после отжига. В кристаллах 3,7SmSZ, 4,0SmSZ и 5,0SmSZ, заметное уменьшение плотности кристаллов также связано с образованием менее плотной моноклинной фазы после термообработки на воздухе и в вакууме. Значения плотности тетрагональных кристаллов 6,0SmSZ

после отжига на воздухе практически не изменяются, а незначительное снижение плотности кристаллов после отжига в вакууме вероятно связано только с образованием нестехиометрических вакансий.

В таблице 6.3 приведены результаты измерения микротвердости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ до и после отжига.

Таблица 6.3 - Значения микротвердости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ до и после отжига на воздухе и в вакууме

Образец	HV, ГПа		
	После роста	Отжиг в вакууме	Отжиг на воздухе
2,0SmSZ	8,65 ± 0,30	8,55 ± 0,30	8,50 ± 0,30
2,8SmSZ	8,75 ± 0,30	8,65 ± 0,30	8,60 ± 0,30
3,2SmSZ	10,75 ± 0,30	8,75 ± 0,30	8,65 ± 0,30
3,7SmSZ	11,30 ± 0,30	9,25 ± 0,30	8,70 ± 0,30
4,0SmSZ	12,15 ± 0,30	9,60 ± 0,30	8,75 ± 0,30
5,0SmSZ	12,30 ± 0,30	10,50 ± 0,30	8,90 ± 0,30
6,0SmSZ	12,45 ± 0,30	12,40 ± 0,30	12,50 ± 0,30

Микротвердость кристаллов 2,0SmSZ, 2,8SmSZ и 6,0SmSZ после отжига существенно не изменяется. В остальных кристаллах после термообработки наблюдали уменьшение значений микротвердости. Сопоставление значений микротвердости с данными о фазовом составе кристаллов после отжигов позволяет предположить, что уменьшение микротвердости кристаллов с концентрацией Sm_2O_3 от 3,2 до 5,0 мол.% включительно связано с увеличением или образованием моноклинной фазы в объеме кристаллов после отжига.

На рисунке 6.7 приведены диаграммы анизотропии значений вязкости разрушения на плоскости $\{100\}$ при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $0,037 \leq x \leq 0,06$ до и после

отжига. На образцах с концентрацией оксида самария 2,0 и 2,8 мол.% после термообработки не удалось измерить значение вязкости разрушения из-за разрушения материала вокруг отпечатков индентора.

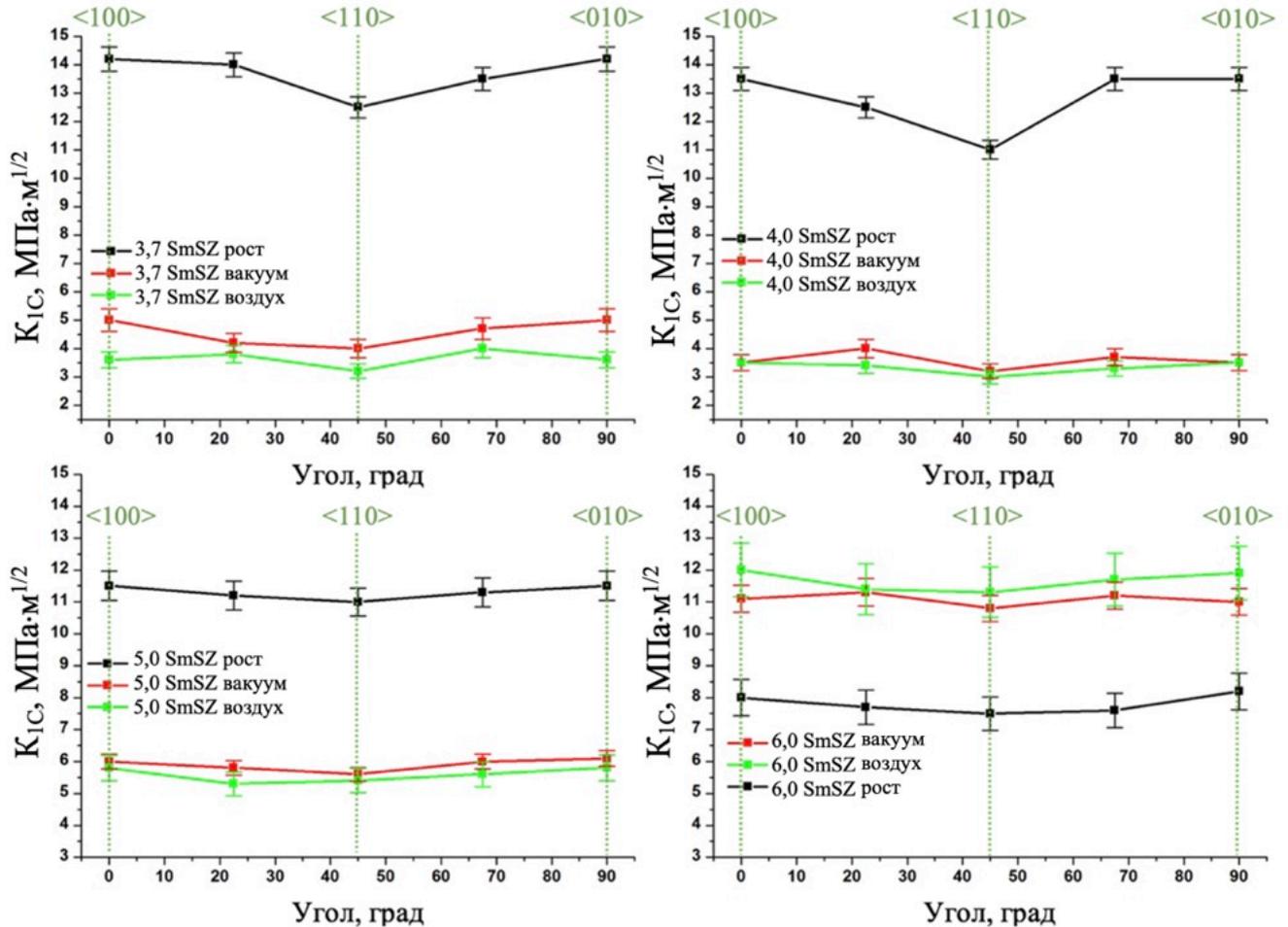


Рисунок 6.7 – Анизотропия значений вязкости разрушения на плоскости $\{100\}$ при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца для кристаллов 3,7SmSZ, 4,0SmSZ, 5,0SmSZ и 6,0SmSZ до и после отжига

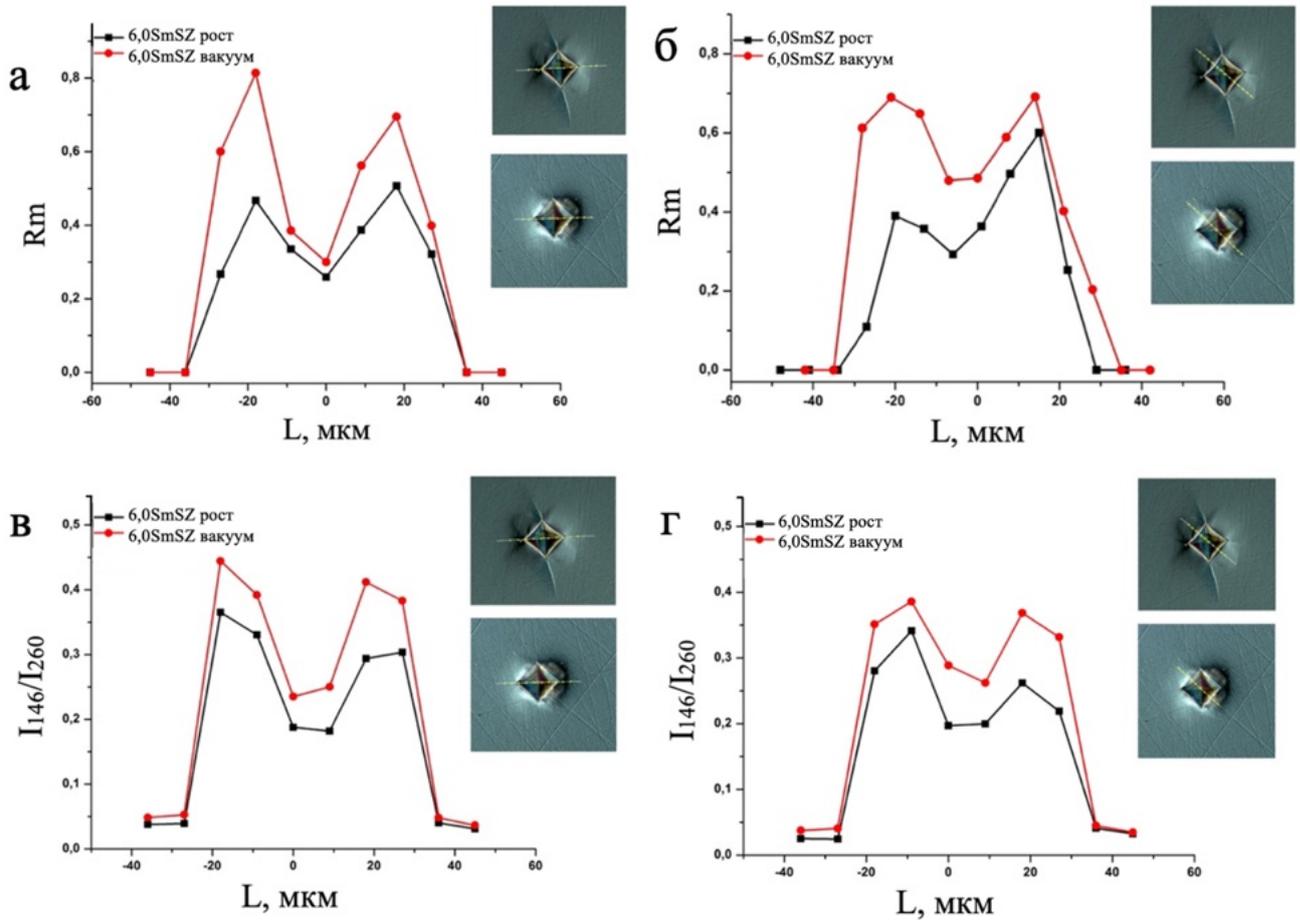
Отжиг кристаллов 3,7SmSZ, 4,0SmSZ и 5,0SmSZ приводит к существенному, более чем в 2 раза, уменьшению значений вязкости разрушения по сравнению с ростовыми кристаллами. При этом значения вязкости разрушения после отжига на воздухе и вакууме близки. В отличие от данных кристаллов, отжиг 6,0SmSZ приводит к увеличению значений K_{1c} ~ в 1,5 раза.

Возможность реализации тетрагонально-моноклинного перехода ($t \rightarrow m$) значительно влияет на увеличение прочности материала. Образование моноклинной фазы после отжига в объеме кристаллов приводит к невозможности

реализации трансформационного механизма упрочнения в кристаллах 3,7SmSZ, 4,0SmSZ и 5,0SmSZ и соответственно к резкому уменьшению значений вязкости разрушения. В кристаллах 6,0SmSZ фазовый состав кристаллов после отжига не изменяется. Но отжиг при температуре 1600 °C влияет на перераспределение содержания Sm_2O_3 в тетрагональных фазах t и t' . При этом уменьшение содержания Sm_2O_3 в трансформируемой t -фазе после отжига, возможно, приводит к более эффективному действию механизма трансформационного упрочнения и таким образом к увеличению значения вязкости разрушения. Нельзя также исключать действие сегнетоэластичного механизма упрочнения в данных кристаллах после отжига.

Для анализа вкладов механизмов трансформационного и сегнетоэластичного упрочнения в механические характеристики кристаллов были получены спектры комбинационного рассеяния света в области отпечатка индентора. Проведено исследование локального фазового состава внутри и вокруг отпечатков индентора для определения расположения областей с моноклинной фазой, возникающих в результате трансформационного механизма упрочнения. Спектры КРС снимали в локальных областях вдоль диагоналей отпечатка и перпендикулярно его сторонам с шагом ~ 10 мкм.

На рисунке 6.8 приведено распределение моноклинной фазы и изменение отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы вдоль диагонали и вдоль линии перпендикулярной стороне отпечатка индентора для кристаллов 6,0SmSZ до и после отжига в вакууме. Данные для кристаллов 6,0SmSZ после отжига на воздухе и вакууме заметно не отличались.



(а, б) – R_m ; (в, г) – $I(146 \text{ см}^{-1}) / I(260 \text{ см}^{-1})$

Рисунок 6.8 – Интенсивность тетрагонально-моноклинного фазового перехода и изменение отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы для кристаллов 6,0SmSZ в локальных областях отпечатка индентора. На вставке приведены изображения отпечатков индентора с указанием точек, в которых получены спектры КРС

Как следует из рисунка 6.8 область распространения моноклинной фазы вокруг отпечатки индентора значительно больше после отжига в вакууме, чем для ростовых кристаллов 6,0SmSZ. Также образование моноклинной фазы после отжига происходит интенсивнее, чем в ростовых кристаллах. Таким образом, область распространения моноклинной фазы и интенсивность тетрагонально-моноклинного перехода для кристаллов 6,0SmSZ после отжига в вакууме увеличивается, что соответствует изменению степени тетрагональности и объясняет увеличение вязкости разрушения данных кристаллов после термообработки.

Оценка сегнетоэластичного механизма по отношению интенсивностей линий тетрагональной фазы в спектрах КРС показала, что отношение интенсивности

линий, зависящих от кристаллографической ориентации, также увеличивается после отжига в вакууме.

Таким образом, анализ проведенных исследований позволяет предположить, что увеличение значений вязкости разрушения кристаллов $6,0\text{SmSZ}$ после отжига связано и с трансформационным, и с сегнетоэластичным механизмами упрочнения.

Выводы по главе 6

1. Исследование фазового состава кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ показало, что отжиг на воздухе и в вакууме привел к образованию моноклинной фазы во всех кристаллах, кроме состава $6,0\text{SmSZ}$. Для кристаллов $6,0\text{SmSZ}$ отжиг привел к изменению параметров решетки и соответственно изменению степени тетрагональности фаз.

2. После отжига на воздухе и в вакууме содержание Sm_2O_3 в t-фазе уменьшается, а в t'-фазе увеличивается, то есть отжиг кристаллов, находящихся в двухфазной области составов, приближается систему к более равновесному состоянию. При отжиге в вакууме степень тетрагональности кристаллов меньше, чем при отжиге на воздухе, что может быть связано с дополнительным стабилизирующим действием нестехиометрических вакансий, которые образуются при отжиге в вакууме.

3. Показано, что катионы самария входят в решетку ZrO_2 преимущественно в трёхвалентном зарядовом состоянии и не меняют своего зарядового состояния после отжига на воздухе и в вакууме.

4. Изменение микротвердости и вязкости разрушения кристаллов связано с изменениями фазового состава кристаллов после отжига и зависит от концентрации Sm_2O_3 в твердых растворах. Образование моноклинной фазы в кристаллах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $0,037 \leq x \leq 0,05$ приводит к существенному уменьшению значений микротвердости и вязкости разрушения кристаллов. Для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ отжиг приводит к более эффективному действию механизмов упрочнения и таким образом к увеличению величины вязкости

разрушения. Дополнительный вклад в увеличение значений вязкости разрушения кристаллов вносит сегнетоэластичный механизм упрочнения.

5. Показано, что для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ отжиг на воздухе и вакууме приводит к увеличению значений вязкости разрушения кристаллов в 1,5 раза по сравнению с ростовыми кристаллами.

ГЛАВА 7. Сравнительный анализ структуры и физико-химических свойств кристаллов на основе ZrO_2 частично стабилизированных Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Sm_2O_3

Структура и свойства тетрагональных твердых растворов на основе ZrO_2 определяются как концентрацией, так и видом стабилизирующего оксида. В качестве стабилизирующих оксидов могут использоваться оксиды щелочноземельных и редкоземельных элементов. Наиболее широкое применение в настоящее время находят хорошо изученные материалы на основе диоксида циркония частично стабилизированные оксидом иттрия. Поэтому особый интерес представляет проведение сравнительного анализа структурных особенностей и механических свойств твердых растворов на основе ZrO_2 , стабилизированных Y_2O_3 и твердых растворов ZrO_2 стабилизированных оксидами Gd и Sm, ионные радиусы которых отличаются от ионного радиуса Y ($R_{Y^{3+}} = 1,019 \text{ \AA} < R_{Gd^{3+}} = 1,053 \text{ \AA} < R_{Sm^{3+}} = 1,074 \text{ \AA}$). Результаты были опубликованы в [101].

Исследования проведены на кристаллах, полученных методом направленной кристаллизации расплава при одинаковых температурно-временных условиях синтеза, что дает возможность проведения сравнительного анализа характеристик кристаллов сопоставимых концентраций стабилизирующих оксидов и позволит установить влияние ионного радиуса стабилизирующего катиона на свойства и особенности формирования структуры кристаллов.

Далее в тексте для кристаллов ЧСЦ с добавлением 2,0; 2,8; 3,2; 3,7; 4,0 мол.% стабилизирующего оксида иттрия используются их следующие краткие обозначения: 2,0YSZ, 2,8YSZ, 3,2YSZ, 3,7YSZ, 4,0YSZ.

Были проведены измерения плотности кристаллов, частично стабилизированных Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Sm_2O_3 . Для оценки долей катионных позиций с различным окружением по кислороду, характерных для выбранных нами твердых растворов, рассматривались случаи равновероятного и неравновероятного распределения кислородных вакансий. Полученные экспериментальные значения плотности сравнивались с теоретическими.

Расчет теоретической плотности кристаллов проводили по формуле, приведенной в работе [102], которую использовали для кубических кристаллов YSZ и которая давала хорошее совпадение с экспериментальными результатами. Данная формула была выведена из представлений о плотнейшей шаровой упаковке ионов для кубических твердых растворов. Однако было показано, что она применима и к тетрагональным твердым растворам.

$$\rho = \left\{ A_{Zr} + 2A_O + \frac{\sum_{k=1}^n P_k m_k [\Delta A_k + \left(\frac{P_{Ok}}{P_k} - 2 \right) A_O]}{100 + \sum_{k=1}^n m_k (P_k - 1)} \right\} \frac{6.64}{d^3} \quad (7.1)$$

где, A_{Zr} , A_O , A_k – атомные веса циркония, кислорода и k -го стабилизирующего элемента,

d -период решетки, n -количество стабилизирующих добавок,

P_k -количество ионов каждого из элементов в молекуле оксида;

P_{Ok} -количество ионов кислорода в молекуле стабилизирующего оксида;

m_k -количество k -го стабилизирующего оксида, выраженное в мол%.

Для случая одного стабилизирующего оксида формула приобретает следующий вид:

$$\rho = \left\{ A_{Zr} + 2A_O + \frac{2m(\Delta A - 0,5A_O)}{100 + m} \right\} \frac{6,64}{d^3} \quad (7.2)$$

Период решетки d твердых растворов на основе диоксида циркония рассчитывали по формуле [100]:

$$d = A \left[R_{Zr} + R_O + \frac{\sum P_k m_k \Delta R_k}{100 + \sum_{k=1}^n m_k (P_k - 1)} \right], \quad (7.3)$$

где $A = 2,31$,

R_{Zr} и R_O – радиусы ионов циркония и кислорода,

P_k – количество ионов каждого из стабилизирующих элементов в молекуле оксида,

m_k – количество k -го стабилизирующего оксида, выраженное в мол.%,

ΔR_k – разность радиусов k -го стабилизирующего элемента и циркония,

n – количество стабилизирующих добавок.

Для кристаллов, стабилизированных только одним стабилизирующим оксидом $n = 1$, $P_1 = 2$ формула (7.3) принимает вид:

$$d = 2,31 \left[R_{Zr} + R_O + \frac{2m\Delta R}{100+m} \right], \quad (7.4)$$

При статистическом распределении кислородных вакансий, катион в решетке исследуемых твердых растворах, может находиться в различном кислородном окружении, что влияет на размер его ионного радиуса. Наличие соответствующих кристаллических позиций, обусловлено образованием компенсирующих гетеровалентное замещение кислородных вакансий, а изменение концентрации стабилизирующего оксида может приводить к изменению типа преобладающего окружения [100].

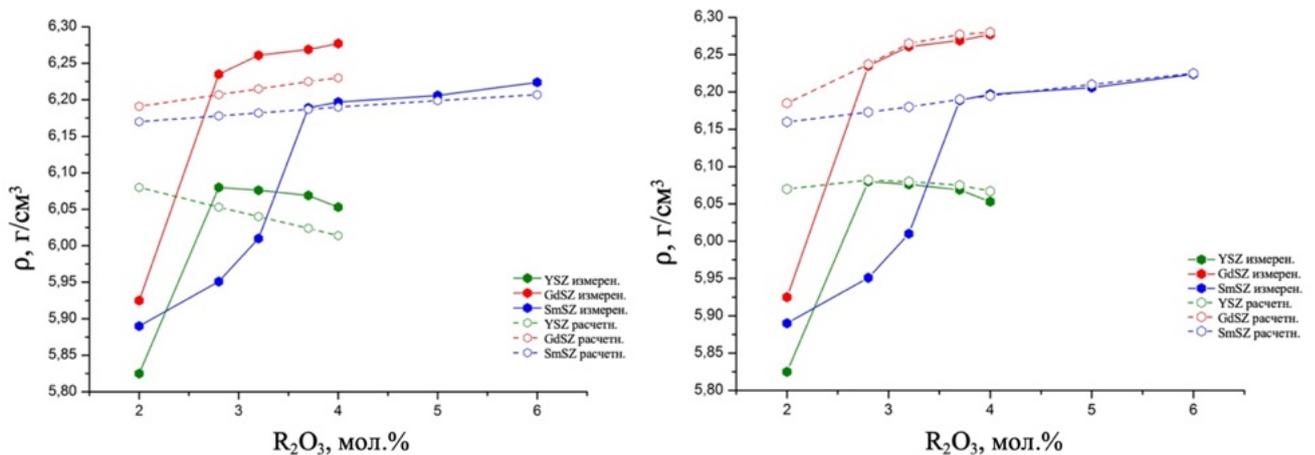
По формуле (7.3) были рассчитаны значения периода кристаллической решетки твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R - Y, Gd, Sm$) для случаев восьми-, семи- и шестикоординированного кислородного окружения. Из работы [103] известно, что для кристаллов на основе диоксида циркония в области малых концентрации стабилизирующего оксида характерно восьми- и семикоординированное положение катиона, шестикоординированного положения напротив не наблюдается. Исходя из этого, результирующее значение параметра решетки находили в соответствии с выражением:

$$d = \alpha_8 d_8 + \alpha_7 d_7, \quad (7.5)$$

где α_8 и α_7 – относительная доля 8-ми и 7-ми координированных катионов.

При использовании формулы (7.5) значения периода решеток для исследуемых твердых растворов были получены с учетом значений α_8 , α_7 соответствующих случаям равновероятного и неравновероятного распределения стехиометрических кислородных вакансий.

Расчетные и экспериментальные значения плотности кристаллов в зависимости от вида и концентрации стабилизирующего оксида в случаях равновероятного и неравновероятного распределения кислородных вакансий приведены на рисунке 7.1.



(а) – случай равновероятного и (б) – неравновероятного распределение кислородных вакансий

Рисунок 7.1 – Сравнение плотностей кристаллов YSZ, GdSZ и SmSZ

При увеличении концентрации стабилизирующего оксида от 2,0 до 2,8 мол.% в случае YSZ и GdSZ, и от 2,0 до 3,7 мол.% в случае SmSZ, наблюдается увеличение экспериментальных значений плотности кристаллов, что связано, главным образом, с уменьшением содержания моноклинной фазы в составе кристаллов, плотность которой меньше плотности тетрагональной фазы [44–47]. При дальнейшем увеличении концентрации стабилизирующего оксида плотность кристаллов GdSZ и SmSZ увеличивается, а кристаллов YSZ – уменьшается. Это обусловлено тем, что в отличие от атома Y, который легче атома Zr, атомы Sm и Gd тяжелее атома Zr. Плотность тетрагональных кристаллов (при концентрации стабилизирующего оксида от 3,7 мол.%) при сопоставимых концентрациях

увеличивается в ряду $Y \rightarrow Sm \rightarrow Gd$, что коррелирует с атомными весами соответствующих элементов.

Сопоставление экспериментальных данных по плотности кристаллов с расчетными результатами (рисунок 7.1) позволяют сделать следующие выводы. Используемая расчетная модель плохо согласуется с экспериментальными данными для кристаллов, в которых наблюдается моноклинная фаза. Использование модели неравновероятного распределения кислородных вакансий наилучшим образом согласуется с экспериментальными данными.

Наилучшее совпадения экспериментальных и расчетных значений плотности кристаллов соответствуют случаю неравновероятного распределения кислородных вакансий, в сторону увеличения доли семикоординированных катионов. Нарушение монотонного характера концентрационной зависимости плотности может служить диагностическим признаком изменения фазового состава кристаллов и использоваться для определения нижней границы стабилизации тетрагональной структуры кристаллов.

В таблице 7.1 приведен фазовый состав, весовая доля фаз и степень тетрагональности твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при x от 0,02 до 0,04.

Таблица 7.1 – Фазовый состав, весовая доля фаз и степень тетрагональности кристаллов $xRSZ$ (где $R = Y, Sm, Gd$) при $x = 2,0; 2,8; 3,2; 3,7$ и $4,0$

x , мол.%	YSZ			GdSZ			SmSZ		
	Фаза	Вес.%	$c/\sqrt{2}a$	Фаза	Вес.%	$c/\sqrt{2}a$	Фаза	Вес.%	$c/\sqrt{2}a$
2,0	t	75(5)	1,0164	t	65(5)	1,0170	m	100(5)	-
	m	25(5)	-	m	35(5)	-			
2,8	t	87(5)	1,0152	t	90(5)	1,0162	t m	40(5) 60(5)	1,072 -
	t'	13(5)	1,0054	t'	10(5)	1,0063			
3,2	t	78(5)	1,0147	t	84(5)	1,0159	t t' m	65(5) 10(5) 25(5)	1,071 1,036 -
	t'	22(5)	1,0052	t'	16(5)	1,0057			
3,7	t	70(5)	1,0145	t	77(5)	1,0154	t t'	85(5) 15(5)	1,0170 1,0035
	t'	30(5)	1,0050	t'	23(5)	1,0050			
4,0	t	62(5)	1,0143	t	72(5)	1,0151	t t'	76(5) 24(5)	1,0167 1,0033
	t'	38(5)	1,0049	t'	28(5)	1,0047			

При минимальной концентрации стабилизирующего оксида равной 2,0 мол.% все кристаллы содержали моноклинную фазу, которая исчезала при увеличении концентрации стабилизирующего оксида. Граничные концентрации, при которых моноклинная фаза не наблюдалась, составляли 2,8; 2,8 и 3,7 мол.% в случае стабилизации Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Sm_2O_3 , соответственно.

При концентрациях стабилизирующих оксидов Y_2O_3 и $Gd_2O_3 \geq 2,8$ мол.%, $Sm_2O_3 \geq 3,7$ мол.% в кристаллах присутствуют две тетрагональные фазы с разной степенью тетрагональности. Таким образом, при использовании в качестве стабилизатора Sm_2O_3 стабилизация тетрагональной фазы во всем объеме кристалла наступает при большей концентрации оксида-стабилизатора.

Увеличение концентрации стабилизирующего оксида в тетрагональных кристаллах приводит к уменьшению количество трансформируемой (t) фазы и увеличению количество нетрансформируемой (t') фазы, причем степень

тетрагональности ($c/\sqrt{2}a$) этих фаз при увеличении концентрации стабилизирующего оксида уменьшается.

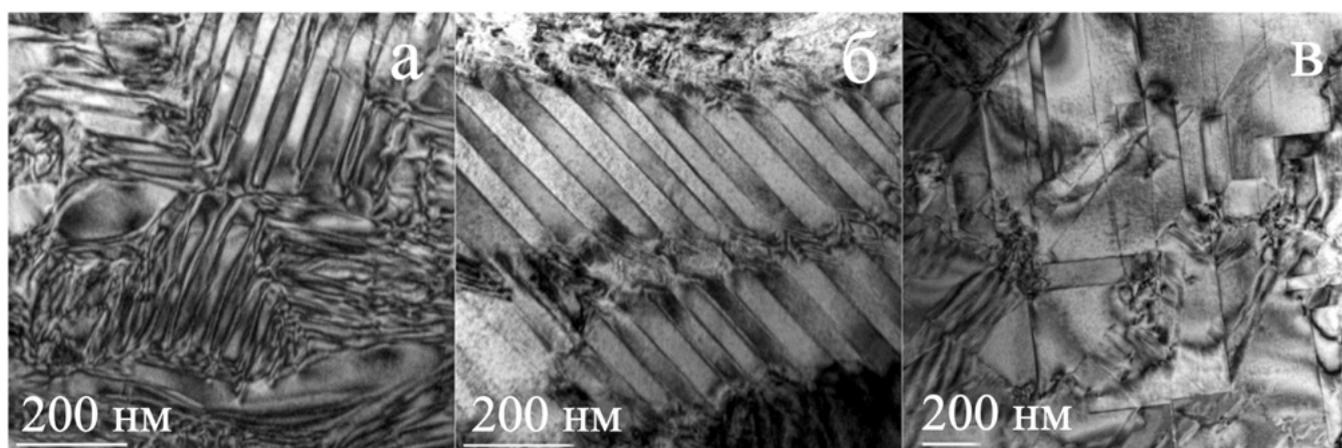
Так как реализация механизма трансформационного упрочнения зависит от количества трансформируемой тетрагональной фазы (t) и трансформационной способности данной фазы [7], важно отметить, что при сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида количество трансформируемой фазы (t) увеличивается в ряду $Y_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3 \rightarrow Sm_2O_3$. Степень тетрагональности трансформируемой фазы тоже зависит от вида стабилизирующего оксида и также увеличивается в ряду $Y_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3 \rightarrow Sm_2O_3$. Данная закономерность коррелирует с изменением ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида. Ионные радиусы Y^{3+} , Gd^{3+} и Sm^{3+} для координационного числа 8 равны 1,019Å, 1,053Å и 1,079Å, соответственно. Чем больше ионный радиус катиона стабилизирующего оксида, тем большее количество тетрагональной фазы с большей степенью тетрагональности ($c/\sqrt{2}a$) присутствует в кристаллах при сопоставимых концентрациях.

Разная степень тетрагональности фаз t и t' , свидетельствует о том, что в них растворено разное количество стабилизирующего оксида [83]. При этом уменьшение содержания стабилизирующего оксида в t -фазе приводит к увеличению степени тетрагональности трансформируемой фазы. Для нетрансформируемой фазы уменьшение степени тетрагональности будет связано с увеличением содержания стабилизирующего оксида в t' -фазе. При общем одинаковом содержании стабилизирующего оксида в кристаллах в ряду $Y_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3 \rightarrow Sm_2O_3$ происходит не только увеличение степени тетрагональности трансформируемой фазы, но и уменьшение степени тетрагональности нетрансформируемой t' -фазы. Это может быть связано с меньшим содержанием стабилизирующего оксида в трансформируемой фазе и большим содержанием стабилизирующего оксида в нетрансформируемой фазе.

Таким образом, при сопоставимых общих концентрациях стабилизирующих оксидов в кристаллах использование в качестве стабилизатора катиона с большим ионным радиусом приводит к большему фазовому расслоению и приближает

систему к более равновесному состоянию. Возможно, это связано с тем, что фазовые преобразования при переходе из кубической в двухфазную область в кристаллах SmSZ происходят при более высоких температурах, чем в кристаллах GdSZ, а в кристаллах GdSZ при более высоких температурах, чем в кристаллах YSZ аналогичного состава [12].

Сравнение ПЭМ изображений микроструктуры кристаллов YSZ, GdSZ и SmSZ с концентрацией стабилизирующего оксида 2,8 мол.% представлено на рисунке 7.2.



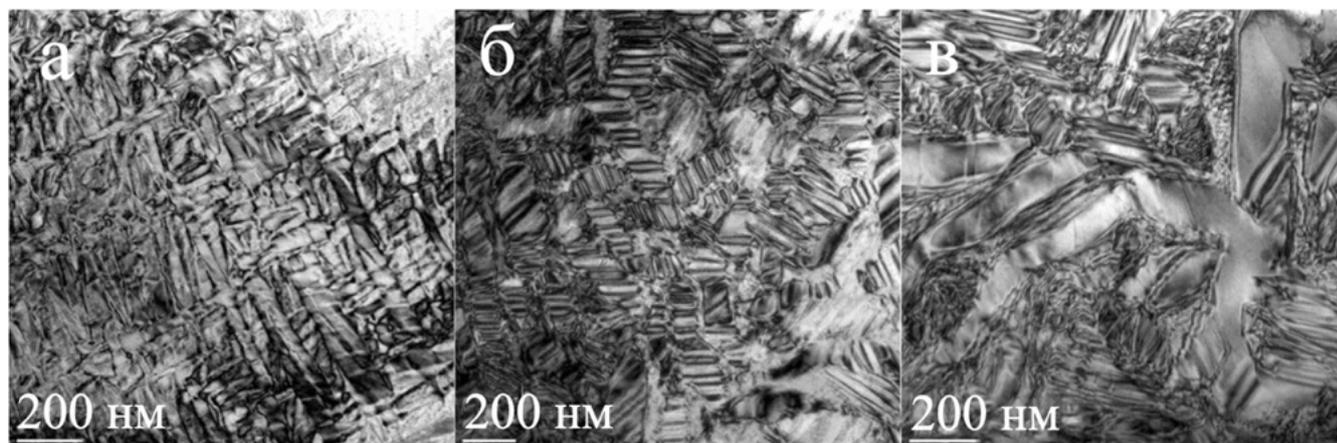
(а) – 2,8YSZ; (б) – 2,8GdSZ; (в) – 2,8SmSZ

Рисунок 7.2 – ПЭМ-изображения структуры кристаллов

Во всех кристаллах присутствуют двойники. При этом двойники занимают весь объем материала, областей свободных от двойников в исследуемых кристаллах не наблюдали. Морфология двойниковой структуры для кристаллов 2,8YSZ и 2,8GdSZ была схожа. В кристаллах присутствовали вытянутые двойниковые пластины размером ~ 200 нм в поперечном сечении. При переходе через когерентную двойниковую границу меняется ориентация решетки. Поэтому яркость изображения различна по разные стороны изображения границы двойника. Когерентные границы двойника имеют упругую энергию, значительно меньшую, чем у обычных некогерентных границ. Плоскостью двойникования является плоскость $\{110\}$. Вид двойников моноклинной фазы в кристаллах 2,8SmSZ (рисунок 7.2в) отличался от двойников тетрагональной фазы. Двойники

моноклинной фазы представляли собой достаточно крупные двойниковые пластины, пересекающиеся под углом 90° .

На рисунке 7.3 приведены изображения структуры кристаллов YSZ, GdSZ и SmSZ с концентрацией стабилизирующего оксида 4,0 мол. %.



(а) – 4,0YSZ; (б) – 4,0GdSZ; (в) – 4,0SmSZ

Рисунок 7.3 – ПЭМ - изображения структуры кристаллов

Изображения двойников в кристаллах 4,0YSZ и 4,0GdSZ заметно изменяется по сравнению с кристаллами 2,8YSZ и 2,8GdSZ. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида в кристаллах YSZ и GdSZ размеры двойников уменьшаются. При этом поля упругих напряжений присутствующие в кристаллах не позволяют отчетливо увидеть границы двойников. Присутствие большого количества мелкодисперсных двойников делает структуру более дефектной. В кристаллах 4,0SmSZ присутствуют крупные двойники, морфология которых похожа на морфологию двойников в кристаллах 2,8YSZ и 2,8GdSZ.

Таким образом, морфология двойников в кристаллах YSZ и GdSZ похожа. При увеличении концентрации стабилизирующих оксидов наблюдали уменьшение размеров двойников и образование более дефектной структуры. В кристаллах SmSZ при концентрации 4,0 мол. % сохраняются крупные двойники тетрагональной фазы.

В таблице 7.2 приведены значения микротвердости кристаллов YSZ, GdSZ и SmSZ.

Таблица 7.2 – Значения микротвердости кристаллов YSZ, GdSZ и SmSZ

Концентрация, мол. %	Микротвердость HV, ГПа		
	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
2,0	10,4 ± 0,4	9,0 ± 0,4	8,7 ± 0,3
2,8	12,9 ± 0,4	12,6 ± 0,4	8,8 ± 0,3
3,2	13,0 ± 0,4	12,5 ± 0,4	10,8 ± 0,3
3,7	13,6 ± 0,4	12,8 ± 0,4	11,3 ± 0,3
4,0	14,0 ± 0,4	13,4 ± 0,4	12,2 ± 0,3

Минимальные значения микротвердости наблюдаются для твердых растворов, содержащих моноклинную фазу. Независимо от вида стабилизирующего оксида, для всех исследуемых тетрагональных кристаллов микротвердость увеличивается при увеличении концентрации стабилизирующего оксида. При сопоставимых концентрациях стабилизирующих оксидов значения микротвердости тетрагональных кристаллов уменьшаются в ряду Y₂O₃→Gd₂O₃→Sm₂O₃, что коррелирует с изменением межионных расстояний при изменении радиуса катиона стабилизирующего оксида, входящего в твердый раствор [75].

На рисунке 7.4 представлены результаты измерений трещиностойкости кристаллов YSZ, GdSZ и SmSZ различных составов при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца. Измерения проводили на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно направлению <100>.

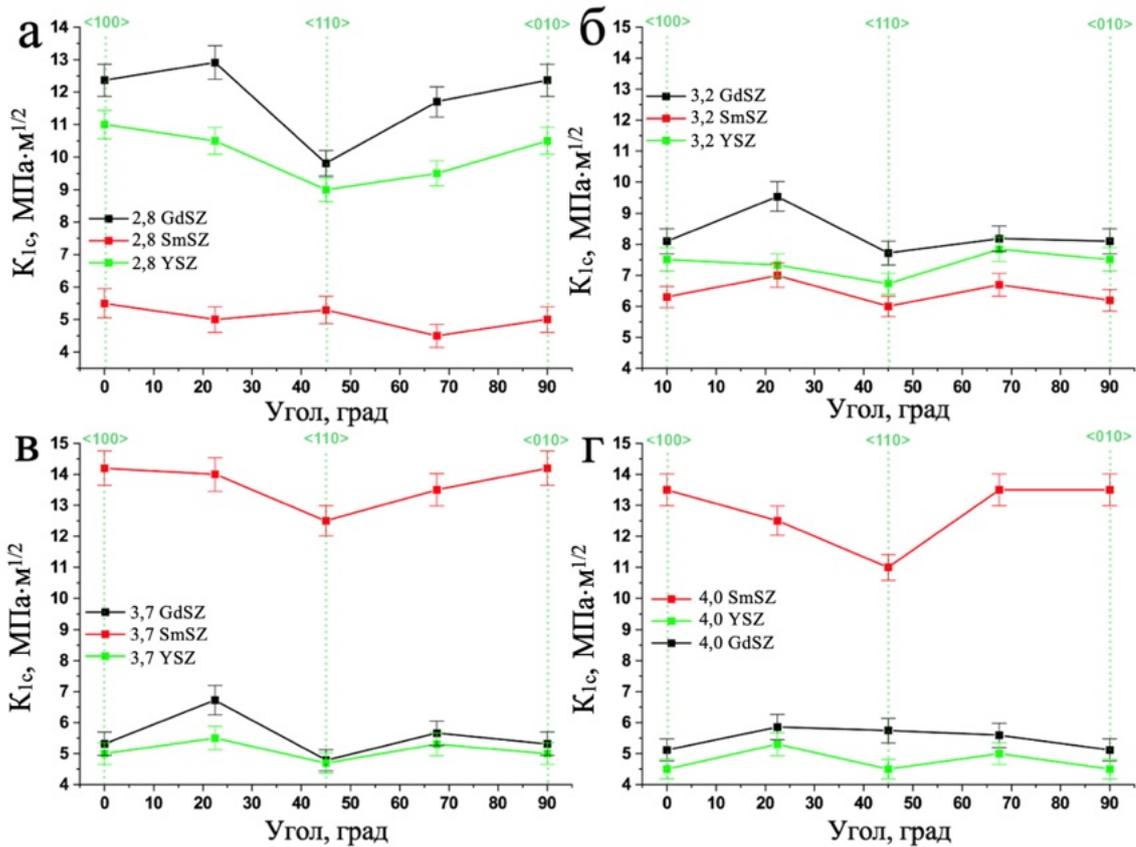


Рисунок 7.4 – Значения трещиностойкости, измеренные на плоскости $\{100\}$ при разных углах между диагональю индентора и направлению $\langle 100 \rangle$ в плоскости образца для кристаллов YSZ, GdSZ и SmSZ

При концентрации стабилизирующего оксида 2,8 и 3,2 мол.% значения вязкости разрушения кристаллов, стабилизированных Sm_2O_3 меньше, чем вязкость разрушения кристаллов, стабилизированных Y_2O_3 или Gd_2O_3 . Это вероятно обусловлено присутствием в кристаллах 2,8SmSZ и 3,2SmSZ моноклинной фазы, что уменьшает содержание трансформируемой тетрагональной фазы и, следовательно, уменьшает вклад трансформационного упрочнения в вязкость разрушения самого материала. В то же время значения вязкости разрушения кристаллов 3,7SmSZ и 4,0SmSZ более чем в 2 раза превышают аналогичные значения кристаллов YSZ и GdSZ при сопоставимых концентрациях во всем интервале углов поворота образца относительно диагонали индентора. Следует отметить, что при концентрациях 3,7 и 4,0 мол.% все исследуемые кристаллы содержат только тетрагональные фазы (t и t') поэтому увеличение вязкости разрушения таких кристаллов в ряду $\text{Y}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Sm}_2\text{O}_3$ можно связать как с

увеличением содержания трансформируемой тетрагональной фазы, так и увеличением ее трансформационной способности, связанной с увеличением степени тетрагональности (1,0143, 1,0151 и 1,0167 для кристаллов с 4,0 мол.% Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Sm_2O_3 , соответственно). Максимальными значениями вязкости разрушения в кристаллах, стабилизированных Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Sm_2O_3 , обладают твердые растворы 2,8YSZ, 2,8GdSZ и 3,7SmSZ, соответственно. При этом кристаллы, содержащие 3,7 мол.% Sm_2O_3 , имеют наибольшие значения K_{IC} ($14,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) среди всех исследуемых кристаллов.

Косвенным свидетельством повышенной трансформационной способности кристаллов, содержащих 4,0 мол.% Sm_2O_3 являются результаты изучения пространственного распределения моноклинной фазы в области отпечатка индентора (рисунок 7.5).

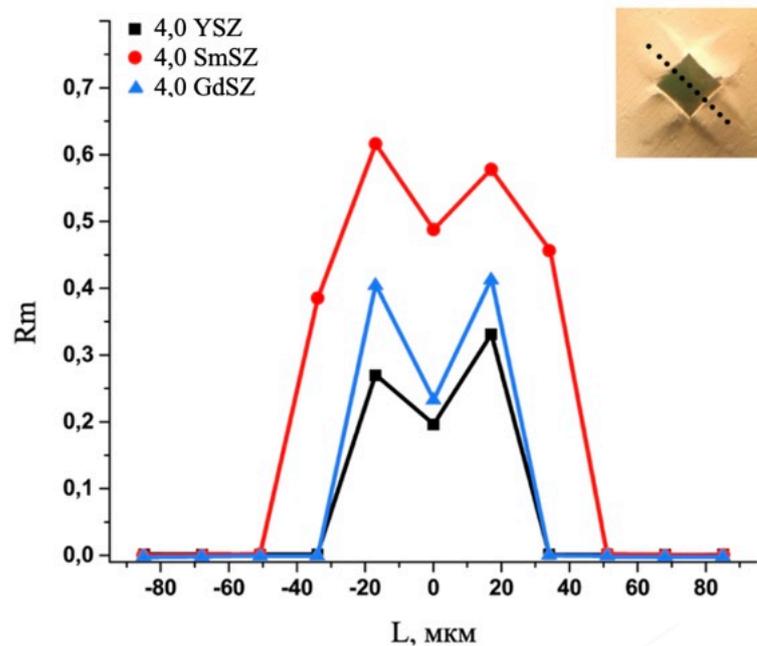


Рисунок 7.5 – Интенсивность тетрагонально-моноклинного фазового перехода для кристаллов 4,0YSZ, 4,0GdSZ и 4,0SmSZ в локальных областях отпечатка индентора. На вставке приведены изображения отпечатков индентора с указанием точек, в которых получены спектры КРС

Как следует из рис. 7.5, для кристаллов 4,0YSZ и 4,0GdSZ область $t \rightarrow m$ фазового перехода практически не выходит за границы отпечатка, в то время как случае 4,0SmSZ заметно шире. Кроме того, величина R_m в последнем случае также

превосходит аналогичное значение для кристаллов 4,0YSZ и 4,0GdSZ. Это означает, что при индентировании, индуцированный напряжениями $t \rightarrow m$ фазовый переход в кристаллах 4,0SmSZ происходит более интенсивно и в большем объеме. Оба эти фактора определяют чрезвычайно высокие значения трещиностойкости кристаллов 4,0SmSZ.

Таким образом, проанализировав полученные экспериментальные данные, можно заключить, что ионный радиус стабилизирующего оксида оказывает влияние на механические характеристики кристаллов опосредованным образом, а именно, через особенности фазообразования и изменения фазовых соотношений в исследуемых твердых растворах.

Выводы по главе 7

1. Плотность тетрагональных кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(R_2O_3)_x$ (где $R = Y, Sm, Gd$) при $x \geq 3,7$ увеличивается в ряду $Y \rightarrow Sm \rightarrow Gd$, что коррелирует с атомными весами соответствующих элементов. Появление излома на концентрационной зависимости плотности может служить диагностическим признаком изменения фазового состава кристаллов и использоваться для определения нижней границы стабилизации тетрагональной структуры кристаллов.

2. При сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида количество и степень тетрагональности трансформируемой (t) фазы увеличиваются в ряду $Y_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3 \rightarrow Sm_2O_3$. Данная закономерность коррелирует с изменением ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида.

3. Значения вязкости разрушения кристаллов $(ZrO_2)_{0,963}(Sm_2O_3)_{0,037}$ и $(ZrO_2)_{0,96}(Sm_2O_3)_{0,04}$ более чем в 2 раза превышали аналогичные значения кристаллов YSZ и GdSZ при тех же концентрациях.

4. Показано, что ионный радиус катиона стабилизирующего оксида оказывает влияние на механические характеристики кристаллов опосредованным образом, а именно, через особенности фазообразования и изменения фазовых соотношений в исследуемых твердых растворах.

ВЫВОДЫ

1. Методом направленной кристаллизации расплава синтезированы две серии кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ в диапазоне концентраций $x = 0,02-0,06$ и проведено систематическое исследование их фазового состава. Установлено, что подавление образования моноклинной фазы в кристаллах наблюдается при $x \geq 0,028$ и $0,037$ для Gd_2O_3 и Sm_2O_3 , соответственно. Показано, что при использовании более крупного катиона Sm^{3+} , по сравнению с Gd^{3+} , стабилизация тетрагональных модификаций диоксида циркония происходит при больших концентрациях Sm_2O_3 по сравнению с Gd_2O_3 .

2. Увеличение концентрации стабилизирующего оксида Gd_2O_3 или Sm_2O_3 приводит к уменьшению содержания трансформируемой t фазы в кристаллах, причем, ее количество при сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида тем больше, чем больше радиус трехвалентного катиона.

3. Методами просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии изучена двойниковая структура кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$. Показано, что t фаза образует области, состоящие из крупных двойников с характерными размерами 200–500 нм, вокруг которых расположены области с двойниками t' фазы, размеры которых составляют порядка 10 нм. Экспериментально установлено неоднородное распределение Gd_2O_3 между этими фазами: содержание Gd_2O_3 в t' фазе почти в 3 раза превышает его концентрацию в t фазе.

4. Показано, что увеличение содержания Gd_2O_3 или Sm_2O_3 в тетрагональных кристаллах приводит к уменьшению вязкости разрушения. Наблюдаемая зависимость обусловлена уменьшением содержания трансформируемой тетрагональной фазы, а также уменьшением ее трансформационной способности, вносящих основной вклад в механизм трансформационного упрочнения кристаллов.

5. Обнаружена анизотропия величины вязкости разрушения кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ в зависимости от

кристаллографической ориентации, причем эта анизотропия более выражена для составов с высокими значениями вязкости разрушения. Максимальные значения вязкости разрушения 13 и 14 МПа·м^{1/2} для $(\text{ZrO}_2)_{0,972}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_{0,028}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,963}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,037}$ соответственно, получены на плоскости (100).

6. Термообработка кристаллов при температуре 1600 °С в атмосфере с различным парциальным давлением кислорода приводит к существенному уменьшению значений микротвердости и вязкости разрушения кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ при $0,037 \leq x \leq 0,05$ вследствие образования моноклинной фазы. Такая же термообработка кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,94}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,06}$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ ($0,028 \leq x \leq 0,04$) приводила к увеличению вязкости разрушения кристаллов вследствие перераспределения содержания стабилизирующего оксида между двумя тетрагональными фазами, приводящего к увеличению трансформационной способности. Кроме того, увеличение вязкости разрушения кристаллов после отжига было обусловлено также механизмом сегнетоэластичного упрочнения вследствие переориентации двойников.

7. Проведен сравнительный анализ структурных и механических характеристик кристаллов в зависимости от ионного радиуса трехвалентного катиона в ряду $R_{\text{Y}^{3+}} = 1,019 \text{ \AA} < R_{\text{Gd}^{3+}} = 1,053 \text{ \AA} < R_{\text{Sm}^{3+}} = 1,074 \text{ \AA}$. Значения вязкости разрушения тетрагональных кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$ (где $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$) увеличивается с увеличением ионного радиуса трехвалентного катиона. Показано, что ионный радиус катиона стабилизирующего оксида оказывает влияние на механические характеристики кристаллов опосредованным образом, а именно, через особенности фазообразования и изменения фазовых соотношений в исследуемых твердых растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломонова Е. Е. Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония: дис. канд. техн. наук.: 05.27.06 / Ломонова Елена Евгеньевна. – М., 2001. 349 с.
2. Zhang K., Liu L., Ren C., Wang K., Dai GZ., Zheng XB., He YD. Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ Composite Coatings by a Modified Sol-Gel Technique for Thermal Barrier Application // *J. Oxidation Of Metals*. – 2013. – V 80. – P. 323–339.
3. Huang X., Zakurdaev A., Wang D. Microstructure and phase transformation of zirconia-based ternary oxides for thermal barrier coating applications // *J. Mater. Sci.* – 2008. – № 8. – P. 2631–2641.
4. Zhu W., Nakashima S., Marin E., Gu H., Pezzotti G. Annealing-Induced Off-Stoichiometric and Structural Alterations in Ca^{2+} -and Y^{3+} -Stabilized Zirconia Ceramics // *Materials*. – 2021. – T. 14. – №. 19. – C. 5555.
5. Götsch T., Wallisch W., Stöger-Pollach M. From zirconia to yttria: sampling the YSZ phase diagram using sputter-deposited thin films. *AIP Adv* 6: 025119. – 2016.
6. Chong W. Experimental and Computational Phase Studies of the ZrO_2 -based Systems for Thermal Barrier Coatings: Dr. rer. nat.: 19.09.06 / Chong Wang. — Stuttgart, – 2006. – 170 с.
7. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 92. – № 9. – P. 1901-1920.
8. Wang Y., Winhold M., Kong M., Khan M., Frank P., Schwalb C. H., Zeng Y. Investigation on the habit plane of martensitic transformation in zirconia coatings // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2020. – T. 56. – C. 257-264.
9. Guinebretière R., Ors T., Michel V., Thune E., Huger M., Arnaud S., Blanc N., Castelnau, O. Coupling between elastic strains and phase transition in dense pure zirconia polycrystals // *Physical Review Materials*. – 2022. – T. 6. – №. 1. – C. 013602.

10. Rondão A. I. B., Grilo J. P. F., Starykevich M., Marques F. M. B. Dilatometric inspection of phase changes in Mg-PSZ // *Thermochimica Acta*. – 2022. – T. 709. – C. 179147.
11. Qi B., Liang S., Li Y., Zhou C., Yu H., Li J. ZrO₂ Matrix Toughened Ceramic Material-Strength and Toughness // *Advanced Engineering Materials*. – 2022. – T. 24. – №. 6. – C. 2101278.
12. Chevalier J., Liens A., Reveron H., Zhang F., Reynaud P., Douillard T., Courtois N. Forty years after the promise of «ceramic steel?»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – T. 103. – №. 3. – C. 1482-1513.
13. Nastic A., Merati A., Bielawski M., Bolduc M., Fakolujo O., Nganbe M. Instrumented and Vickers indentation for the characterization of stiffness, hardness and toughness of zirconia toughened Al₂O₃ and SiC armor // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2015. – T. 31. – №. 8. – C. 773-783.
14. Albarghouti G., Darwish S. Processing of Zirconia. – 2023.
15. Gottwik L., Wippermann A., Kuntz M., Denkena B. Effect of strontium hexaaluminate addition on the damage-tolerance of yttria-stabilized zirconia // *Ceramics International*. – 2017. – T. 43. – №. 17. – C. 15891-15898.
16. Zhu W., Nakashima S., Marin E., Gu H., Pezzotti G. Microscopic mapping of dopant content and its link to the structural and thermal stability of yttria-stabilized zirconia polycrystals // *Journal of Materials Science*. – 2020. – T. 55. – C. 524-534.
17. Kumar, A., Jaiswal, A., Sanbui, M., & Omar, S. Oxygen-ion conduction in scandia-stabilized zirconia-ceria solid electrolyte ($x\text{Sc}_2\text{O}_3-1\text{CeO}_2-(99-x)\text{ZrO}_2$, $5 \leq x \leq 11$) // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – T. 100. – №. 2. – C. 659-668.
18. Berendts S., Eufinger J. P., Valov I., Janek J., Lerch M. Ionic conductivity of low yttria-doped cubic zirconium oxide nitride single crystals // *Solid state ionics*. – 2016. – T. 296. – C. 42-46.
19. Mikšová R., Malinský P., Cutroneo M., Holý V., Sofer Z., Cajzl J., Macková A. Microstructural modifications induced in Si⁺-implanted yttria-stabilised zirconia: a

combined RBS-C, XRD and Raman investigation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2022. – Т. 24. – №. 10. – С. 6290-6301.

20. Garvi R.C., Hannink R.H., Pascoe R.T., Ceramic Steel? *Nature*, – 1975, – V. 258. – P. 703.

21. Katamura J., Seki T., Sakuma T. The Cubic-Tetragonal Phase Equilibria in the ZrO_2 - R_2O_3 (R = Y, Gd, Sm, Nd) Systems // *Journal of Phase Equilibria* – 1995. – V. 16. – №. 4.

22. Aizu K. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals // *Phys. Rev. B*. – 1970. – V. 2. – № 3. – P. 754-772.

23. Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. – М.: Наука, 2004. – 369 с.

24. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C., Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *J. Am. Cer. Soc.* – 2000. – V 83. – № 3. – P. 461–487.

25. Baither D., Baufeld B., Messerschmid U., Foitzik F.H., Ruhle M. Ferroelasticity of t'-Zirconia: High Electron Microscopy Studies of the Microstructure in Polydomain Tetragonal Zirconia // *J. Am. Cer. Soc.* - 1997. V. 80. – P.1691- 1698.

26. Virkar A.V., Matsumoto R.L.K. Toughening mechanism in tetragonal zirconia polycrystalline (TZP) ceramics // *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III*. Edited by Somiya S., Yamamoto N, Yanagida H. – American Ceramic Society, Westerville, OH. – 1988. – V. 24. – P. 653-663.

27. Jue J.F., Virkar A.V. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties of polycrystalline t'-zirconia // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – V. 73. – P. 3650-3657.

28. Baither D., Baufeld B., Messerschmidt U. Morphology of tetragonal precipitates in Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 // *Crystals Phys. Stat. Sol.* – 1993. – V. 137. – №2.– P. 569-576.

29. Baither D., Baufeld B., Messerschmidt U. Ferroelasticity of t'-zirconia: I, high-voltage electron microscopy studies of the microstructure in polydomain tetragonal zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2005. – V. 80. – № 7. – P. 1691-1698.

30. Chaim R., Ruhle M. and Heuer A. H., Microstructural Evolution in a ZrO_2 - 12Wt % Y_2O_3 Ceramic // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1985. – V.68. – №.8. – P. 427-431.

31. Алисин В.В., Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е. Влияние химического состава и условий синтеза наноструктурированных кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ) на трибологические характеристики // *Керамика и композиционные материалы* доклады VI всероссийской научной конференции. Сыктывкар. – 2007. – С. 5–9.

32. Ломонова Е.Е. Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония. Диссертация доктора технических наук. – Москва. – 2001.

33. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Tabachkova N. Yu. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content // *J. Alloy. Compd.* – 2014. – V. 586. – P. 231–235.

34. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Seryakov S.V., Tabachkova N.Yu. Change in the phase composition, structure and mechanical properties of directed melt crystallized partially stabilized zirconia crystals depending on the concentration of Y_2O_3 // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 35(6). – P. 1889-1894.

35. Kulyk V. V., Duriagina Z. A., Vasyliv B. D., Vavrukh V. I., Lyutyty P. Y., Kovbasiuk T. M., Holovchuk M. Y. Effects of yttria content and sintering temperature on the microstructure and tendency to brittle fracture of yttria-stabilized zirconia // *Archives of Materials Science and Engineering.* – 2021. – T. 109. – №. 2.

36. Borik M.A., Borichevskij V.P., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich, F.O.; Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Tabachkova N.Yu. Anisotropy of the mechanical properties and features of the tetragonal to monoclinic transition in partially stabilized zirconia crystals // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 792. – P. 1255-1260.

37. Khajavi P., Hendriksen P. V., Chevalier J., Gremillard L., Frandsen H. L. Improving the fracture toughness of stabilized zirconia-based solid oxide cells fuel electrode supports: Effects of type and concentration of stabilizer (s) // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2020. – T. 40. – №. 15. – С. 5670-5682.

38. Matsuzawa M., Sato F., Horibe S. The effect of anelasticity and phase transformation on crack growth in Y-TZP ceramics // *J. Mater. Sci.* – 2001. – № 36. – P. 2491–2497.
39. Khajavi P. Improving the mechanical properties and stability of solid oxide fuel and electrolysis cells. – 2018.
40. Loganathan A., Gandhi A. S. Toughness evolution in Gd-and Y-stabilized zirconia thermal barrier materials upon high-temperature exposure // *Journal of Materials Science.* – 2017. – T. 52. – C. 7199-7206.
41. Foitzik A., Statwald-Klenke M., Ruhle M. Ferroelasticity of t'-ZrO₂. // *Z. Metallkd.* – 1993. – V.84. – № 6. – P. 397–404.
42. Chien F.R., Uvic F.J., Prakash V. Heuer A.H. Stress-induced transformation and ferroelastic deformation adjacent microhardness indents in tetragonal zirconia single crystals // *Acta Mater.* – 1998. – V. 46. – № 6. – P. 2151–2171.
43. Mercer By C., Williams J. R., Clarke D.R., Evans A.G. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia // *Proc. R. Soc. A.* – 2007. – V. 463. – P. 1393-1408.
44. Virkar A.V., Jue J.F., Smith P., Mehta K., Prettyman the role of ferroelasticity in toughening of brittle materials // *Phase Transitions* – 1991. – V. 35. – P. 21-46.
45. Cain M.G., Lewis M.H. Evidence of Ferroelasticity in Y-tetragonal Zirconia polycrystals // *Mat. Lett.* – 1990. –V. 9 (9). – P. 309-312.
46. Srinivasan, G. V.. J. F. Jue. S. Y. Kuo and A. V. Virkar. Ferroelastic Domain Switching in Polydomain Tetragonal Zirconia Single Crystals // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – V. 72. – P. 2098-2103.
47. Chan, C.J., F.F. Lange, M. Ruhle, J.F. Jue and A.V. Virkar. Domain Switching in Tetragonal Zirconia Single Crystal-Microstructure Aspects // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990.
48. Sourani, F., Raeissi, K., Enayati, M. H., Chu, P. K., & SalimiJazi, H. R. Mechanical, corrosion, and tribocorrosion behavior of biomedical ZrO₂ ceramic coatings prepared by thermal oxidation // *Journal of Materials Science.* – 2023. – T. 58. – №. 9. – C. 4115-4136.

49. Chevalier J., Gremillard L., Daville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2007. – V. 37. – P. 1-32.

50. Gvetadze R. S., Djakonenco E. E., Lebedenko I. Y. The study of aging, fatigue and degradation for the purpose of improving the reliability of dental Zirconia ceramics. A review of articles in worlds journals // *Stomatologiiia.* – 2016. – Т. 95. – №. 6. – С. 51-60.

51. Kern F. High toughness and strength in yttria–neodymia co stabilized zirconia ceramics // *Scripta Materialia.* – 2012. – № 67. – P. 301–304.

52. Lim, C. H., Vardhaman, S., Reddy, N., & Zhang, Y. Composition, processing, and properties of biphasic zirconia bioceramics: Relationship to competing strength and optical properties // *Ceramics International.* – 2022. – Т. 48. – №. 12. – С. 17095-17103.

53. He Q., Zhang W., Zhan X., Qin Y., & Ye J. Enhanced bioactivity and hydrothermal aging resistance of Y-TZP ceramics for dental implant // *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials.* – 2023.

54. Vagkopoulou T., Koutayas S. O., Koidis P., Strub J.R. Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. // *The Eur.J. of Esthetic Dentistry.* – 2009. – V. 4. – № 2. – P. 1–23.

55. Зиновенко О.Г., Шинкевич М.В., Садовская И.В. Эстетическое протезирование с применением диоксида циркония // *Современная стоматология.* – 2014. – № 2. – С.58-60.

56. Белов С.В., Борик М.А., Данилейко Ю.К., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Табачкова Н.Ю. Исследование структурных и физико-химических свойств наноструктурированных кристаллов диоксида циркония с целью создания инновационного электрохирургического инструмента. // *Доклады академии наук.* – 2013. – Т.450. – № 1. – С. 32-35.

57. Klemensø, T., Voccaccini, D., Brodersen, K., Frandsen, H. L., & Hendriksen, P. V. Development of a novel ceramic support layer for planar solid oxide cells // *Fuel Cells.* – 2014. – Т. 14. – №. 2. – С. 153-161.

58. Wan W., Feng Y., Yang J., Bu W., Qiu T. Microstructure, mechanical and high-temperature dielectric properties of zirconia-reinforced fused silica ceramics // *Ceram. Int.* – 2016. – V. 42. – № 5. – P. 6436-6443.
59. Khajavi, P., Hendriksen, P. V., Chevalier, J., Gremillard, L., & Frandsen, H. L. Improving the fracture toughness of stabilized zirconia-based solid oxide cells fuel electrode supports: Effects of type and concentration of stabilizer (s) // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2020. – Т. 40. – №. 15. – С. 5670-5682.
60. Петров Ю.Б., Канаев И.А. Индукционные печи для плавки оксидов. Л.: Политехника, 1992. 56. с.
61. Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. – М.: Наука, 2004. – 369с.
62. Бартон Дж., Прим Р., Сликтер В. // *Германия/ Пер. с англ. под ред. Д.А. Петрова.* М.: Изд-во иностр. лит., 1955. С.74-81.
63. Пфанн В.; Перевод с англ. В. А. Алексеева; Под ред. д-ра техн. наук Вигдоровича В. Н. М.: Мир, 1970. 368.
64. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Часть 1. Метод испытания: ГОСТ Р 8.748–2011 (ИСО 14577–1:2002). – М: Стандартиформ, 2013.
65. Niihara K.A., A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1983. – V.2. – P. 2221–2223.
66. Carter, David B. Williams C. Barry. *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science.* – Springer publication, 2009. 779 p.
67. Fultz B., Howe J. M. *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials.* – Springer Science & Business Media, 2012. 764 p.
68. Munoz R.C., Vidal G., Mulsow M., Lisoni J.G., Arenas C., Concha A., Esparza R. // *Physical Review* – 2000. – В 62, – №7, – P. 4686.
69. Kulebyakin A.V., Borik M.A., Chislov A.S., Lomonova E.E., Myzina V.A., Tabachkova N.Y., Milovich F.O., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V. Melt grown zro2 single crystals partially stabilized with Gd₂O₃: phase composition and indentation induced transformations // *Journal of Crystal Growth.* – 2020. – V. 535. – С. 125546.

70. Rouanet A., Foex M., Study at high temperature of systems formed by zirconia with samarium and gadolinium sesquioxides // Acad. Sc. Paris, Ser. – 1968. – V.267 (15) – P. 873-876.

71. Rouanet A., Contribution to study of zirconium-oxides systems of lanthanides close to melting point // Rev. Int. Hautes Temp. Refract. – 1971. – V.8. – №2. –P. 161-180.

72. Katamura J., Seri T., Sakuma T., The cubic-tetragonal phase equilibria in the ZrO_2 - R_2O_3 ($R=Y, Gd, Sm, Nd$) systems // J. Phase Equilib. – 1995. – V. 16. – P. 315-319.

73. Dutta S., Bhattacharya S., Agrawal D. C., Electrical properties of ZrO_2 - Gd_2O_3 ceramics // Mater. Sci. Eng. B – 2003. – V.100. – P. 191-198.

74. Leung D. K., Chan C. J., Rühle M., Lange F., Metastable crystallization, phase partitioning, and grain growth of ZrO_2 - Gd_2O_3 materials processed from liquid precursors // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74 (11). – P. 2786-2792.

75. Агаркова Е.А., Борик М.А., Бублик В.Т., Волкова Т.В., Кулебякин А.В., Курицина И.Е., Табачкова Н.Ю., Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники – 2019. – Т. 21. – № 3. – С. 156-165.

76. Kilo M., Taylor M.A., Argirusis C., Borchardt G., Lesage B., Weber S., Scherrer S., Scherrer H., Schroeder M., Martin M., Cation Self-Diffusion of ^{44}Ca , ^{88}Y and ^{96}Zr in Single Crystalline Calcia- and Ytria-Doped Zirconia // J. Appl. Phys. –2003. – V. 94. – P. 7547–52.

77. Berendts S., Lerch M.. Growth and characterization of low yttria-doped fully cubic stabilized zirconia-based single crystals // Journal of Crystal Growth – 2013. – V.371. – P. 28–33.

78. Rahaman M.N., Gross J.R., Dutton R.E., Wang H., Phase stability, sintering, and thermal conductivity of plasma-sprayed ZrO_2 - Gd_2O_3 compositions for potential thermal barrier coating applications // Acta Materialia – 2006. – V.54. – P. 1615–1621.

79. Cairney J.M., Rebollo N.R., Rühle M., Levi C.G., Phase stability of thermal barrier oxides: a comparative study of Y and Yb additions // *Int. J. Mater. Res.* – 2007. – V.98.
80. Ilavsky J., Stalick J.K., Wallace J., Thermal Spray Yttria-Stabilized Zirconia Phase Changes during Annealing // *J. Therm. Spray Techn.* – 2001. – V.10. – P. 497-501.
81. Gibson I.R., Irvine J.T.S., Qualitative X-ray Diffraction Analysis of Metastable Tetragonal (t') Zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2001. – V. 84. – P. 615-18.
82. Yoshimura M., Yashima M., Noma T., Somiya S., Formation of diffusionlessly transformed tetragonal phases by rapid quenching of melts in $ZrO_2-RO_{1.5}$ systems (R = rare earths) // *J. Mater. Sci.* – 1990. – V.25. – P. 2011-2016.
83. Yamashitaw I., Tsukuma K., Synchrotron X-Ray Study of the Crystal Structure and Hydrothermal Degradation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 91. – P. 1634-1639.
84. Борик М.А., Бредихин С.И., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Табачкова Н.Ю., Изменение механизма проводимости в кристаллах на основе ZrO_2 в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 // *Письма в Журнал технической физики* – 2017. – Т. 43. – № 6. – С. 23-30.
85. Muñoz A., García D. G., Domínguez-Rodríguez A., Wakai F. High temperature plastic anisotropy of Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 single crystals // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2002. – Т. 22. – №. 14-15. – С. 2609-2613.
86. Borik M.A., Chislov A.S., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Myzina V.A., Tabachkova N.Y., Milovich F.O., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of partially gadolinia-stabilized zirconia crystals // *Journal of Asian Ceramic Societies* – 2021. – V.9. – № 2. – P. 559-569.
87. Kuz'minov Yu.S., Lomonova E.E., Osiko V.V., Cubic zirconia and skull melting // Cambridge International Science Publishing Ltd., UK, 2009.
88. Fabris S., Paxton A.T., Finnis M.W., A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only // *Acta Materialia* – 2002, – V.50. – P. 5171-5178.

89. Raza F.M., Cornil D., Cornil J., Lucas S., Snyders R., Konstantinidis S., Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); a joint experimental and theoretical study // *Scripta Materialia* – 2016. – V. 124. – P. 26-29.
90. Zhang N., Zaeem M.A.. Competing Mechanisms between Dislocation and Phase Transformation in Plastic Deformation of Single Crystalline Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Nanopillars // *Acta Materialia* – 2016. – V.120. – P. 337-347.
91. Virkar A.V., Role of Ferroelasticity in Toughening of Zirconia Key Engineering Materials // –1998. – V. 153-154. –P. 83-210.
92. Borik M.A., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Y., Chislov A.S., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V. Phase Composition and Mechanical Properties of Sm₂O₃ Partially Stabilized Zirconia Crystals // *Crystals* – 2022. –V.12. – P. 1630.
93. Borik, M.A.; Lomonova, E.E.; Osiko, V.V.; Panov, V.A.; Porodinkov, O.E.; Vishnyakova, M.A.; Voron'ko, Yu.K.; Voronov, V.V. Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties // *J. Cryst. Growth* – 2005. – V.275. – P. 2173-2179.
94. Hemberger, Y.; Wichtner, N.; Berthold, Ch.; Nickel K.G. Quantification of yttria in stabilized zirconia by Raman spectroscopy // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* – 2016. – V. 13. – P. 116-124.
95. Shih H.R., Chang Y.S. Structure and photoluminescence properties of Sm³⁺ ion-doped YInGe₂O₇ phosphor // *Materials* – 2017. – V.10. – P. 779.
96. Hulliger, J. Crystal chemistry and crystal growth of optical materials // *Chimia* – 2001. –V. 55. – P. 1025-1028.
97. Liu Z. Stevens-Kalceff, M.; Riesen, H. Photoluminescence and cathodoluminescence properties of nanocrystalline BaFCl: Sm³⁺ X-ray storage phosphor // *J. Phys. Chem. C* – 2012. – V. 116. – P. 8322-8331.
98. Andrievsakaya E.R., Lopato L.M. Influence of composition on the T→M transformation in the systems ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln=La, Nd, Sm, Eu) // *J. Mater. Sci.* – 1995. – V.30. – P. 2591-2596.

99. Yashima M., Ishizawa N., Noma T., Yoshimura M., Tetragonal \leftrightarrow monoclinic phase transition temperature of rare-earth-doped zirconia prepared by Arc melting // J. Ceram. Soc. Japan – 1993. – V. 101. – № 8. – P. 871-876.

100. Chan, S. K.; Fang, Y.; Grimsditch, M.; Li, Z.; Nevitt, M.V.; Robertson, W.M.; Zouboulis, E.S. // Temperature dependence of the elastic moduli of monoclinic zirconia // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74. – P. 1742-1744.

101. Agarkov D.A., Borik M.A., Chislov A.S., Komarov B.E., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu.. Solid electrolytes based on zirconium dioxide partially stabilized with oxides of yttrium, gadolinium, and samarium // Journal of Solid State Electrochemistry Published online: 30 september 2023.

102. Александров В.И., Вальяно Г.Е., Лукин Б.В., Осико В.В., Раутборт А.Е., Татаринцев В.М., Филатова В.Н. Структура монокристаллов стабилизированной двуокиси циркония // НМ – 1976. – Т.12. – №2. – С. 273–277.

103. Волкова Т.В. Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 : дис. канд. физ.-мат. наук.: 01.04.07 / Волкова Татьяна Викторовна.– М., 2018. – 167 с.