

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

Числов Артём Сергеевич

СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ
УПРОЧНЯЮЩЕГО ЛЕГИРОВАНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Табачкова Наталия Юрьевна

Москва, 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее разработанности

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 твердых растворов. Поиск новых составов, обладающих высокими механическими свойствами и устойчивых к воздействию повышенных температур, является весьма актуальным.

На основании вышеизложенного **целью данной работы** являлось 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 .

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие поставленные задачи:

1. Установить минимальную концентрацию стабилизирующего оксида, необходимую для получения тетрагональных твердых растворов кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$.
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.

Основные 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 увлечению 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 $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$, обеспечивающие получение кристаллов с высокими значениями вязкости разрушения и микротвердости.

2. Показано, что механические характеристики кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ превышают по величине вязкости разрушения значения широко используемых в настоящее время твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$.

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

4. Определены составы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$, 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 $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ синтезированы методом направленной кристаллизации из расплава в холодном контейнере при непосредственном участии автора работы.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования и аттестованных методик исследования структуры и свойств материалов. Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых российских и зарубежных изданиях.

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.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка цитированной литературы из 103 наименований. Диссертация содержит 135 страниц, включая 60 рисунков и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, показана практическая значимость диссертационной работы и ее научная новизна.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены фазовые превращения, особенности микроструктуры и механизмы упрочнения в частично стабилизированных твердых растворах на основе диоксида циркония (ЧСЦ).

В главе 2 изложено описание получения кристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 методом кристаллизации расплава в холодном контейнере, а также методов исследования структуры кристаллов и измерения механических свойств.

В главе 3 приведены результаты исследования фазового состава, структуры и прочностных характеристик твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,02; 0,028; 0,03; 0,037; 0,04$) синтезированных методом направленной кристаллизации в холодном контейнере. Далее по тексту использовано сокращенное обозначение состава твердых растворов $xGdSZ$, где x концентрация стабилизирующего оксида Gd_2O_3 в мол. %.

Исследование фазового состава твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$. В таблице 1 приведены данные о фазовом составе и параметрах кристаллической структуры монокристаллов.

Таблица 1 – Фазовый состав и параметры решетки для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$

Состав	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 t'	90(5) 10(5)	$a = 3,6066(1), c = 5,1832(1)$ $a = 3,6336(1), c = 5,1709(2)$	1,0162 1,0063
3,2GdSZ	t t'	84(5) 16(5)	$a = 3,6070(1), c = 5,1825(1)$ $a = 3,6351(1), c = 5,1703(2)$	1,0159 1,0057
3,7GdSZ	t t'	77(5) 23(5)	$a = 3,6075(1), c = 5,1806(1)$ $a = 3,6370(1), c = 5,1696(2)$	1,0154 1,0050
4,0GdSZ	t t'	72(5) 28(5)	$a = 3,6078(1), c = 5,1794(1)$ $a = 3,6380(1), c = 5,1692(2)$	1,0151 1,0047

* m, t – моноклинная и тетрагональная модификации ZrO_2

В кристаллах 2,0GdSZ была обнаружена моноклинная модификация диоксида циркония. Остальные исследуемые кристаллы содержали две тетрагональные фазы t и t' с разной степенью тетрагональности. Тетрагональная фаза t , степень тетрагональности которой равна 1,015–1,017, может испытывать тетрагонально-моноклинный переход, реализуя тем самым трансформационный механизм упрочнения. Тетрагональная фаза t' со степенью тетрагональности 1,005–1,006 является «нетрансформируемой» и не переходит в моноклинную фазу даже при интенсивном истирании образца.

Из приведенных в таблице 1 данных следует, что при увеличении концентрации стабилизирующего оксида гадолиния количество трансформируемой тетрагональной t -фазы снижается, 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, уменьшается от 90 до 72%.

Детальное исследование микроструктуры кристаллов, проведенное методом просвечивающей электронной микроскопии, показало наличие развитой двойниковой структуры в образцах всех составов. Областей свободных от двойникования обнаружено не было. Показано, что 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. Но по данным энергодисперсионного анализа в областях с мелкодисперсными двойниками концентрация Gd_2O_3 была больше, чем в областях с крупными двойниками. 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 процессе исследования влияния фазовых превращений на механические свойства кристаллов ЧСЦ рассмотрены такие характеристики, как микротвердость и трещиностойкость. Для учета анизотропии механических свойств измерения проводили на образцах, вырезанных из кристаллов, перпендикулярно направлениям $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. В таблице 2 представлены данные измерения микротвердости кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$.

Таблица 2 – Значения микротвердости в зависимости от кристаллографической ориентации

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, что вероятно связано с наличием менее прочной моноклинной фазы. В работе приведены исследования вязкости разрушения в зависимости от положения индентора в плоскости образца. Анизотропия значений вязкости разрушения представлена на рисунке 1.

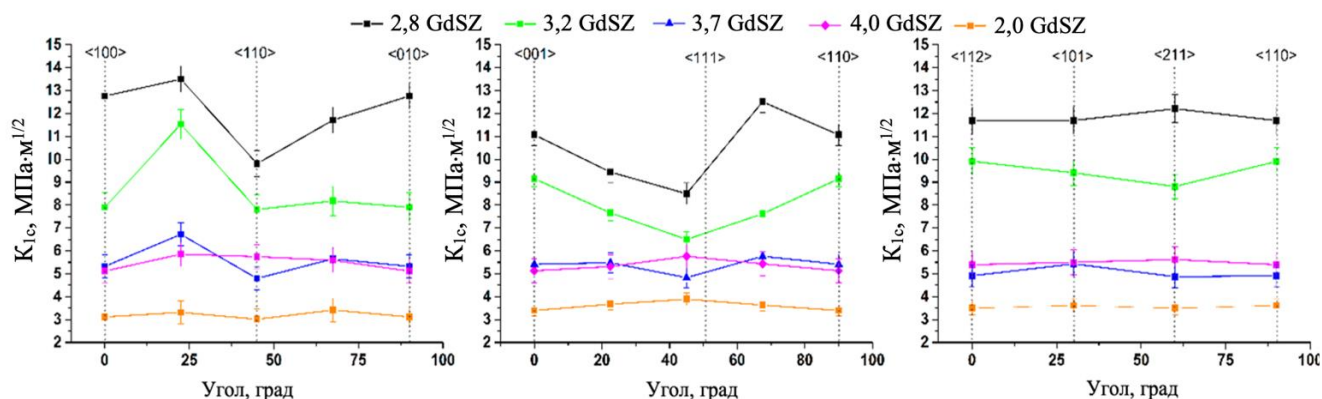


Рисунок 1 – Диаграммы анизотропии вязкости разрушения образцов кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$, ориентированных по плоскостям $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ в зависимости от направления диагоналей индентора относительно кристаллографической ориентации в плоскости образца (в верхней части указаны направления диагонали индентора)

Кристаллы 2,0GdSZ имели минимальные значения вязкости разрушения ($\sim 3,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) из всех исследуемых составов и характеризовались отсутствием анизотропии. 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 к уменьшению K_{1c} . Такой характер изменения вязкости разрушения связан с изменением фазового состава кристаллов. Как ранее было показано, увеличение концентрации Gd_2O_3 в данном диапазоне концентраций приводит к уменьшению содержания трансформируемой тетрагональной t-фазы в кристаллах, что, в свою очередь, снижает возможность трансформационного упрочнения.

Как видно из рисунка 1, 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.

В главе 4 приведены данные об изменении фазового состава, структурных и механических характеристик кристаллов после отжига на воздух и в вакууме при температуре 1600 °С в течение 2 часов.

Анализ фазового состава показал, что все исследуемые кристаллы до и после отжига содержали две тетрагональные фазы t и t' . В таблице 3 приведены данные исследования фазового состава 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.

Таблица 3 – 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

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.

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 происходит небольшое перераспределение оксида гадолиния между t и t' фазами, а именно t фаза обедняется, а t' фаза обогащается оксидом гадолиния. Очевидно, это связано с тем, что дополнительный отжиг приводит к большему фазовому расслоению и приближает систему к более равновесному состоянию. Наблюдаемая незначительная зависимость изменений параметров решетки и степени тетрагональности фаз от атмосферы отжига, вероятно, свидетельствует о том, что температурный фактор является определяющим.

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.

На рисунке 2 приведены диаграммы анизотропии вязкости разрушения кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ до и после отжига. Трещиностойкость кристаллов измеряли на плоскости $\{100\}$, поворачивая образец в своей плоскости вокруг оси четвертого порядка от 0 до 90 град.

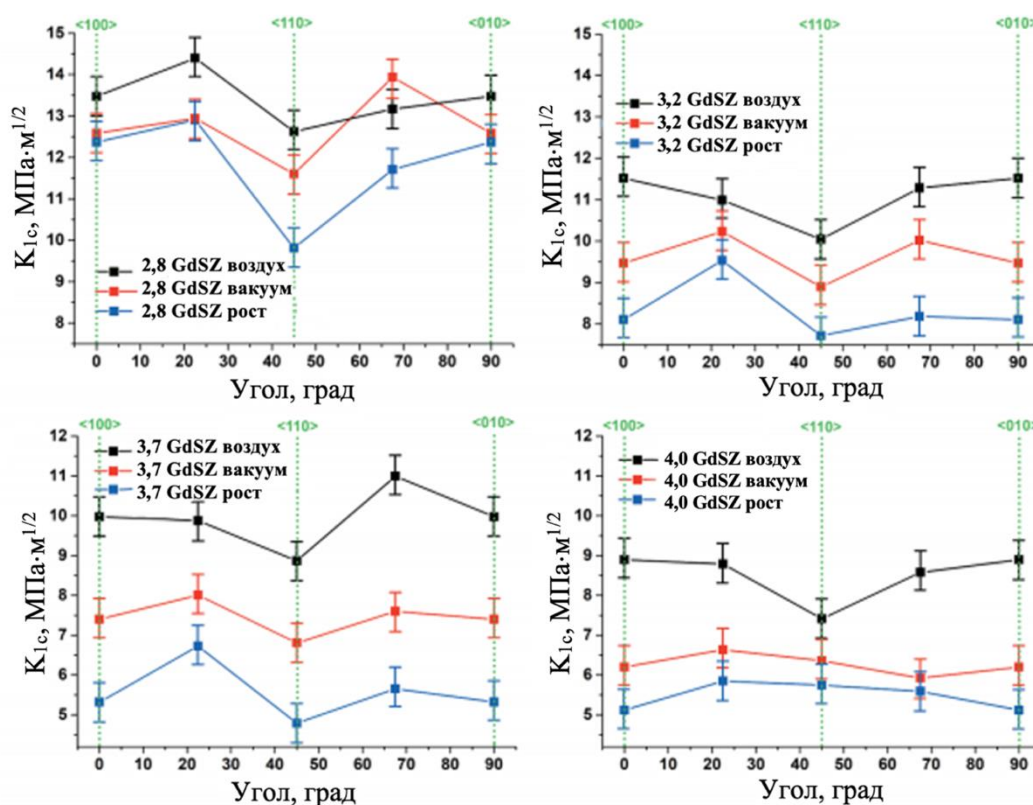


Рисунок 2 – Анизотропия значений вязкости разрушения на плоскости $\{100\}$ при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца для кристаллов 2,8GdSZ, 3,2GdSZ, 3,7GdSZ и 4,0GdSZ до и после отжига

Увеличение концентрации Gd_2O_3 приводит к уменьшению значений вязкости разрушения для кристаллов после роста и термообработки независимо от атмосферы отжига. Минимальное значение вязкости разрушения наблюдалось при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 110 \rangle$. Отжиг кристаллов приводит к увеличению значений вязкости разрушения, при этом значения K_{1c} 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.

Увеличение значений K_{1c} после высокотемпературного отжига при температуре 1600°C может быть связано с перераспределением содержания Gd_2O_3 в тетрагональных фазах t и t' . Вклад механизма трансформационного упрочнения в прочностные характеристики кристаллов

зависит от количества трансформируемой фазы, а также степени ее тетрагональности, определяющей возможность фазового перехода. 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 трещиностойкости.

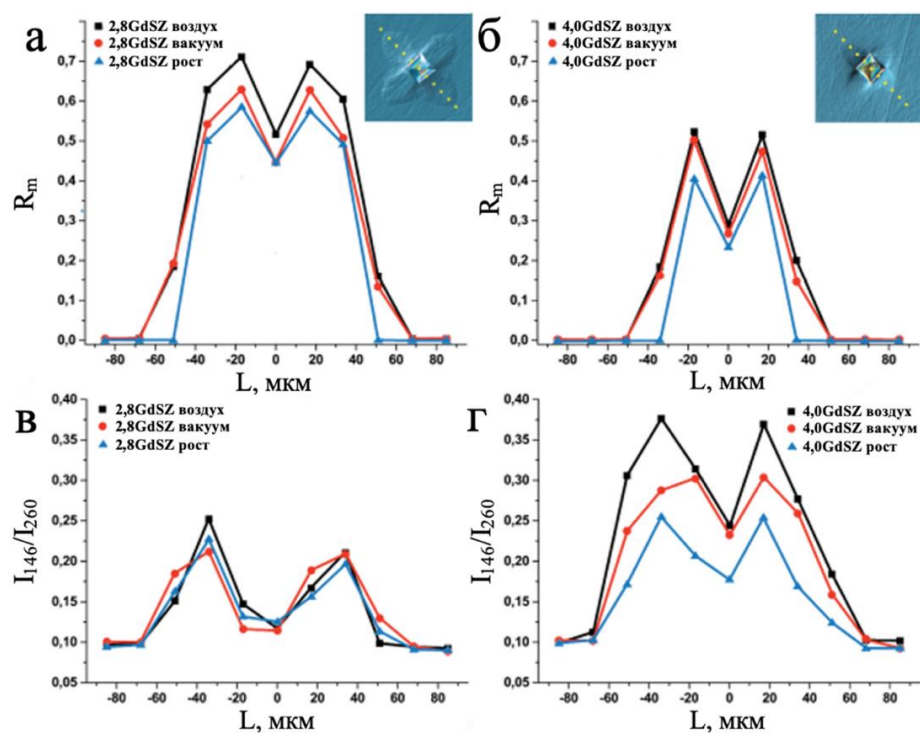
Образование нестехиометрических вакансий после отжига кристаллов в вакууме может оказывать дополнительное стабилизирующее действие на тетрагональные фазы, поэтому значения трещиностойкости кристаллов после отжига в вакууме меньше, чем после отжига на воздухе.

Другим возможным упрочняющим механизмом является механизм сегнетоэластичного упрочнения, действие которого, вероятно, связано с наличием двойников в кристаллах и возможностью релаксации упругих напряжений с помощью многоступенчатого двойникования. В случае индентирования или других деформаций некоторые ячейки тетрагональных кристаллов на основе ZrO_2 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 ZrO_2 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 комбинационного рассеяния света в области отпечатка индентор, для определения положения областей с моноклинной фазой возникшей в следствие фазового превращения. Оценку относительной интенсивности тетрагонально - моноклинного фазового перехода проводили по соотношению интенсивностей пиков тетрагональной и моноклинной фазы в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) по формуле:

$$R_m = \frac{I_{178}^m + I_{190}^m}{I_{146}^t + I_{178}^m + I_{190}^m} \quad (1)$$

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 ~ 15 мкм. На рисунок 3 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.



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

Рисунок 3 – Интенсивность тетрагонально-моноклинного фазового перехода и изменения интенсивности линий тетрагональной фазы для кристаллов 2,8GdSZ и 4,0GdSZ в локальных областях отпечатка индентора

Как следует из рисунка 3 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 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.

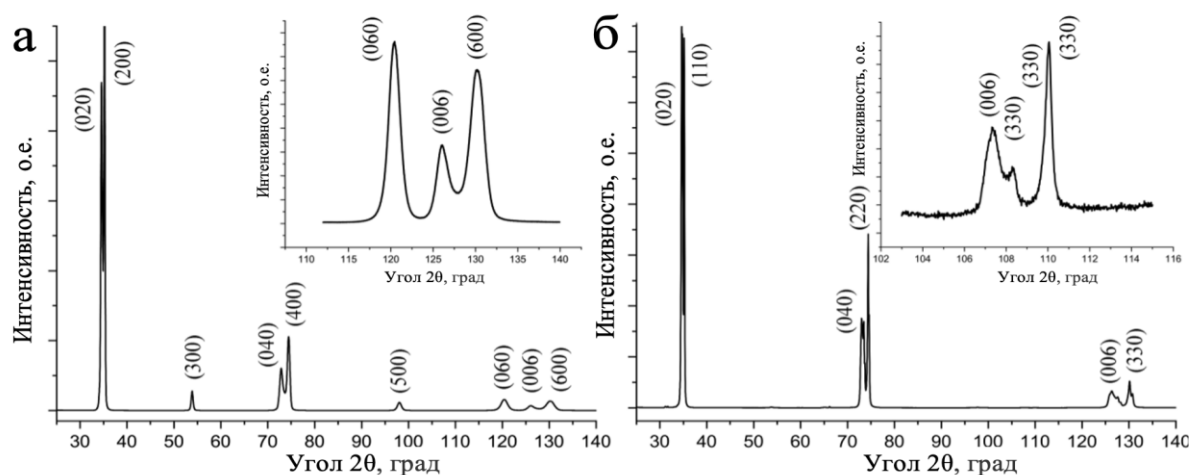
Для кристалла 4,0GdSZ отношение интенсивности линий, зависящих от кристаллографической ориентации, меняется после отжига в вакууме и еще более заметно меняется после отжига на воздухе.

Таким образом, анализ проведенных исследований позволяет предположить, что увеличение значений трещиностойкости 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 облегчает 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.

В главе 5 приведены результаты исследования структуры и механических характеристик кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,02; 0,028; 0,03; 0,032; 0,037; 0,04; 0,05; 0,06$).

Данные рентгеновской дифрактометрии показали, что содержащие 2,0 мол.% Sm_2O_3 кристаллы обладали моноклинной модификацией ZrO_2 (Рисунок 4а). 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 дифракционные максимумы только от двух тетрагональных фаз, отличающихся степенью тетрагональности. На рисунке 4б приведена дифрактограмма кристалла 4,0SmSZ, типичная и для других кристаллов, содержащих только две тетрагональные фазы.



(а) – 2,0SmSZ; (б) – 4,0SmSZ

Рисунок 4 – 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 модификации ZrO_2 , приведены в таблице 4. Тетрагональная t фаза имеет степень тетрагональности 1,017–1,015, а степень тетрагональности t' фазы 1,0028–1,0035. Отметим, что увеличение содержания Sm_2O_3 сопровождается также незначительным уменьшением степени тетрагональности обеих фаз.

Таблица 4 – Фазовый состав и параметры решетки в разных тетрагональных фазах кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$

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 кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ методом просвечивающей электронной микроскопии показало наличие двойниковой структуры. 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.

Минимальные значения микротвердости и трещиностойкости наблюдаются для кристаллов, содержащих 2,0 и 2,8 мол.% Sm_2O_3 . С увеличением содержания Sm_2O_3 от 3,0 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. Характер изменения K_{Ic} при различной ориентации диагонали индентора сохраняется, однако вязкость разрушения при ориентации диагонали в направлении $\langle 100 \rangle$ имеет более высокие значения, чем в направлении $\langle 110 \rangle$.

На рисунке 5 приведена диаграмма анизотропии вязкости разрушения кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$. Полученные данные коррелируют с результатами фазового анализа кристаллов различного состава. Кристаллы, содержащих 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, поэтому эти кристаллы имеют относительно невысокую вязкость разрушения.

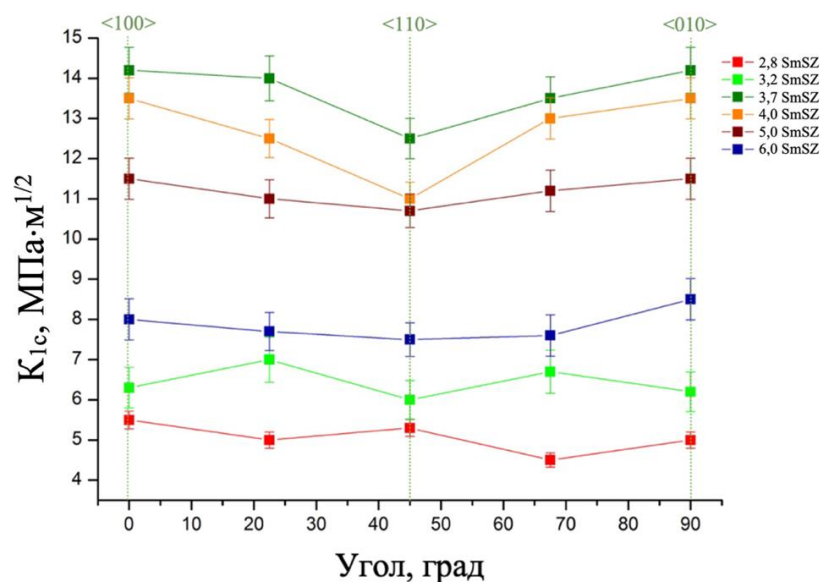
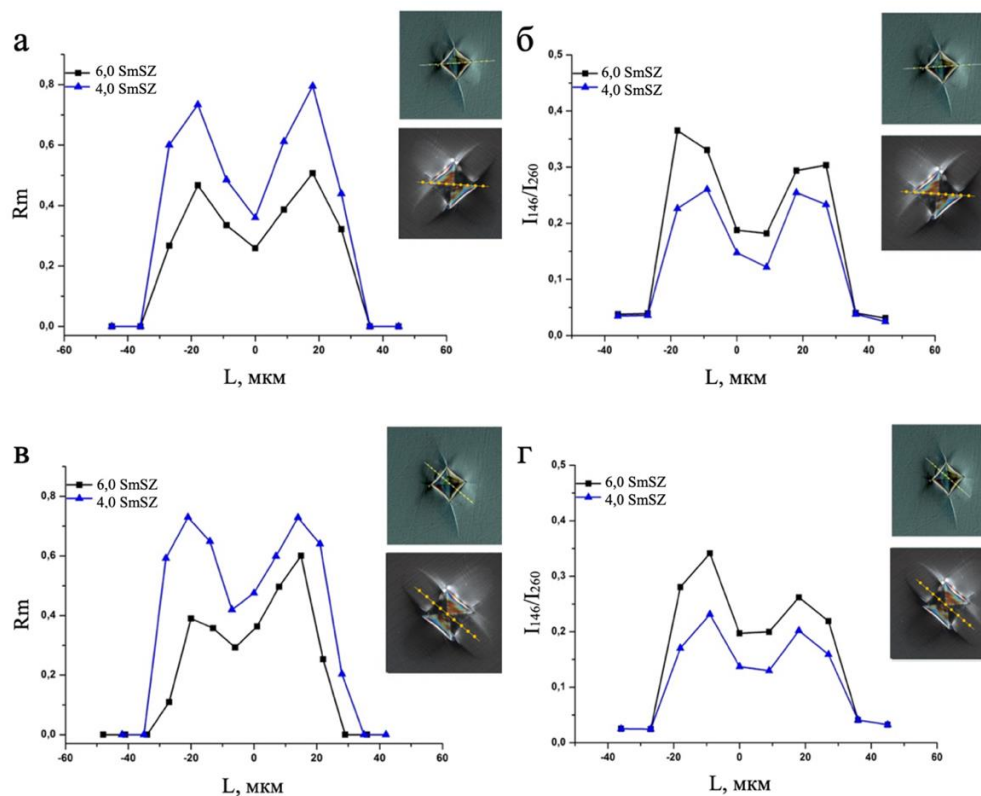


Рисунок 5 – Диаграммы анизотропии вязкости разрушения образцов кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, ориентированных по плоскостям $\{100\}$ в зависимости от направления диагоналей индентора относительно кристаллографической ориентации в плоскости образца (в верхней части указаны направления диагонали индентора)

В кристаллах, содержащих 3,0 и 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.

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. Спектры КРС снимали по линии вдоль диагонали отпечатка и перпендикулярно его стороне с шагом ~ 10 мкм. Оценку относительной интенсивности тетрагонально - моноклинного фазового перехода R_m проводили по соотношению интенсивностей пиков тетрагональной и моноклинной фазы в спектрах КРС по формуле (1). Оценку влияния сегнетоэластичного механизма упрочнения проводили по отношению интенсивностей линий тетрагональной фазы в спектрах КРС, зависящих от кристаллографической ориентации: $I(146 \text{ см}^{-1}) / I(260 \text{ см}^{-1})$.

На рисунке 6 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 6 – 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

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.

В главе 6 приведены данные о механических свойствах и фазовых изменениях в кристаллах, стабилизированных Sm_2O_3 в условиях высокотемпературного отжига.

Данные, полученные методом рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о фазовых превращениях в кристаллах с концентрацией оксида самария от 3,7 до 5,0 мол.% после термообработки. Во всех тетрагональных кристаллах, за исключением кристаллов с 6,0 мол.% Sm_2O_3 , отжиг способствует образованию моноклинной фазы. Для кристаллов 6,0SmSZ отжиг на

воздухе и вакууме приводит к увеличению степени тетрагональности t фазы, что повышает вероятность тетрагонально-моноклинного перехода.

Микротвердость кристаллов с содержанием Sm_2O_3 от 3,7 до 5,0 мол.% при отжиге закономерно падает с появлением более мягкой моноклинной фазы и несущественно изменяется в кристалле с 6,0 мол.% Sm_2O_3 .

Анизотропия значений вязкости разрушения исследуемых кристаллов до и после отжига представлена на рисунке 7. Наблюдается заметное снижение K_{Ic} после отжига в тетрагональных кристаллах, связанное с появлением менее прочной моноклинной фазы и невозможностью реализации трансформационного механизма упрочнения. Вязкость разрушения кристаллов с 6,0 мол.% Sm_2O_3 напротив растет. На образцах 2,0SmSZ и 2,8SmSZ не удалось измерить значения трещиностойкости в связи с разрушением материала вокруг отпечатков индентора.

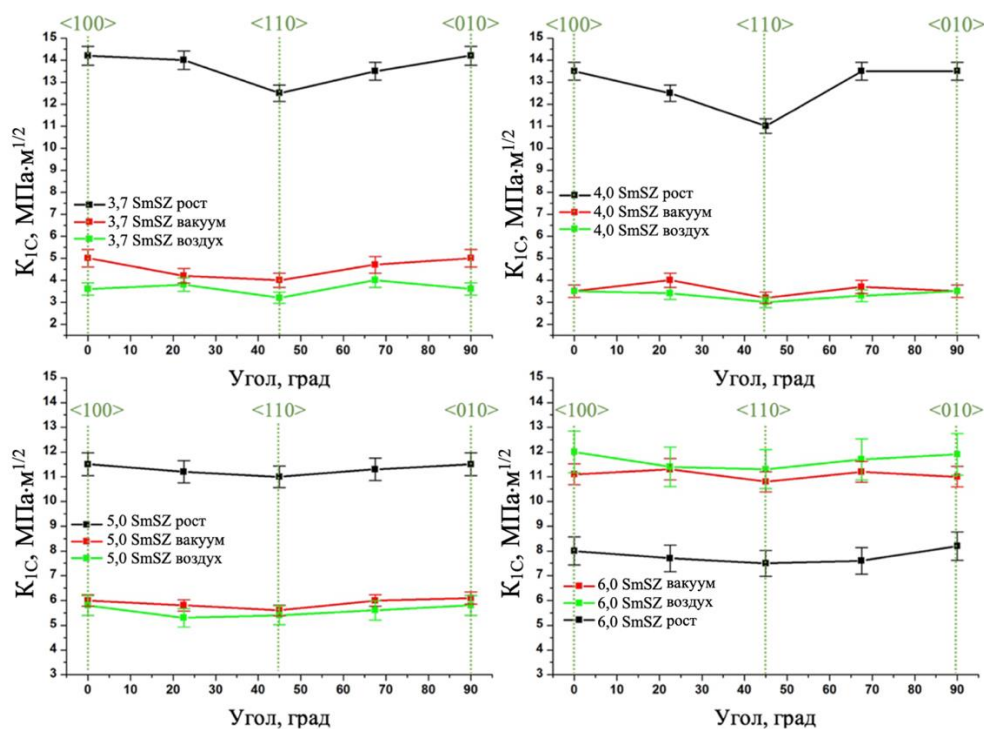


Рисунок 7 – Анизотропия значений вязкости разрушения на плоскости $\{100\}$ при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца для кристаллов 3,7SmSZ, 4,0SmSZ, 5,0SmSZ и 6,0SmSZ до и после отжига

В главе 7 приведено сравнительное исследование твердых растворов на основе диоксида циркония частично стабилизированных оксидами иттрия, гадолиния и самария. 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.

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. 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 5 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 5 – 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 m	75(5) 25(5)	1,0164 -	t m	65(5) 35(5)	1,0170 -	m	100(5)	-
2,8	t t`	87(5) 13(5)	1,0152 1,0054	t t`	90(5) 10(5)	1,0162 1,0063	t m	40(5) 60(5)	1,072 -
3,2	t t`	78(5) 22(5)	1,0147 1,0052	t t`	84(5) 16(5)	1,0159 1,0057	t t` m	65(5) 10(5) 25(5)	1,071 1,036 -
3,7	t t`	70(5) 30(5)	1,0145 1,0050	t t`	77(5) 23(5)	1,0154 1,0050	t t`	85(5) 15(5)	1,0167 1,0035
4,0	t t`	62(5) 38(5)	1,0143 1,0049	t t`	72(5) 28(5)	1,0151 1,0047	t t`	76(5) 24(5)	1,0165 1,0034

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, 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. 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.

Исследование структуры методом ПЭМ показало, что 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.

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 $Y_2O_3 \rightarrow Gd_2O_3 \rightarrow Sm_2O_3$, что коррелирует с изменением межионных расстояний при изменении радиуса катиона стабилизирующего оксида, входящего в твердый раствор.

На рисунке 8 представлены результаты измерений вязкости разрушения кристаллов YSZ, GdSZ и SmSZ различных составов при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца. Измерения проводили на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$.

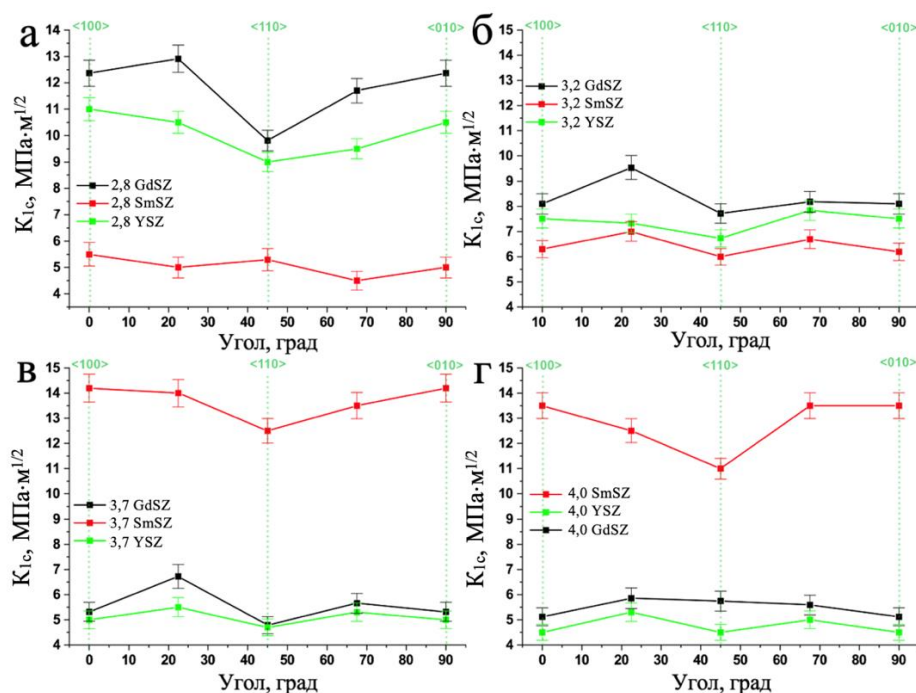


Рисунок 8 – Значения трещиностойкости, измеренные на плоскости $\{100\}$ при разных углах между диагональю индентора и направлению $\langle 100 \rangle$ в плоскости образца для кристаллов YSZ, GdSZ и SmSZ

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 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 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_{1c} (14,3 МПа·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 9).

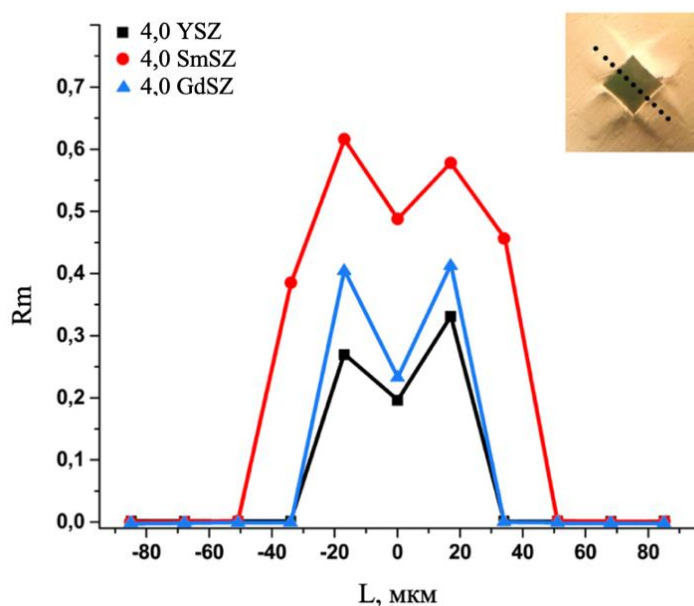


Рисунок 9 – Интенсивность тетрагонально-моноклинного фазового перехода для кристаллов 4,0YSZ, 4,0GdSZ и 4,0SmSZ в локальных областях отпечатка индентора

Как следует из рисунка 9, 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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методом направленной кристаллизации расплава синтезированы две серии кристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ 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 $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$. 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.

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 $R_{Y^{3+}} = 1,019 \text{ \AA} < R_{Gd^{3+}} = 1,053 \text{ \AA} < R_{Sm^{3+}} = 1,074 \text{ \AA}$. Значения вязкости разрушения тетрагональных кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{R}_2\text{O}_3)_x$ (где R = Y, Gd, 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 ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Single crystal solid state electrolytes based on yttria, ytterbia and gadolinia doped zirconia / Borik M.A., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Y., Chislov A.S., Zaharov D.M., Andreev N.V., Kuritsyna I.E., Larina N.A., Ryabochkina P.A. // *Materials Chemistry and Physics*. 2022. T. 277. C. 125499.
2. Structure and transport characteristics of single crystals of zirconia stabilized by scandia and co-doped with terbium oxide / Borik M.A., Chislov A.S., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Y., Korableva G.M., Kuritsyna I.E., Larina N.A., Ryabochkina P.A. // *Solid State Ionics*. 2022. T. 375. C. 115836.
3. Partially yttria-stabilized zirconia crystals co-doped with neodymium, cerium, terbium, erbium or ytterbium oxides / 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. // *Crystals*. 2021. T. 11. № 12.
4. Effect of heat treatment on the structure and mechanical properties of partially gadolinia-stabilized zirconia crystals / 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. // *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2021. T. 9. № 2. C. 559-569.
5. Melt grown ZrO_2 single crystals partially stabilized with Gd_2O_3 : phase composition and indentation induced transformations / 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. // *Journal of Crystal Growth*. 2020. T. 535. C. 125546.
6. $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ solid electrolytes doped with Yb_2O_3 or Y_2O_3 / Lomonova E.E., Borik M.A., Kulebyakin A.V., Myzina V.A., Osiko V.V., Chislov A.S., Tabachkova N.Y., Agarkov D.A., Eliseeva G.M., Kuritsyna I.E., Milovich F.O. // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2020. T. 56. № 2. C. 118-123.
7. Phase stability and transport characteristics of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ and $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Y}_2\text{O}_3)_z$ solid solution crystals / Agarkov D.A., Kuritsyna I.E., Kolotygin V.A., Borik M.A., Chislov A.S., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Myzina V.A., Osiko V.V., Tabachkova N.Y., Bublik V.T., Milovich F.O. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. T. 774. C. 445-451.
8. Data on physical and electrical properties of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$ and $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Y}_2\text{O}_3)_z$ solid solution crystals / Borik M.A., Chislov A.S., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Myzina V.A., Tabachkova N.Y., Milovich F.O., Kuritsyna I.E., Kolotygin V.A. // *Data in Brief*. 2019. T. 25. C. 104061.
9. Transport properties of single crystals of solid electrolytes based on $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ co-doped by scandia, yttria, ytterbia and ceria / Agarkov D.A., Borik M.A., Bredikhin S.I., Burmistrov I.N., Chislov A.S.,

- Eliseeva G.M., Kolotygin V.A., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu. // *Kimya Problemleri*. 2019. T. 17. № 2. С. 235-245.
10. Structure and transport properties of melt grown Sc_2O_3 and CeO_2 doped ZrO_2 crystals / Agarkov D.A., Bredikhin S.I., Kuritsyna I.E., Borik M.A., Chislov A.S., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Myzina V.A., Osiko V.V., Bublik V.T., Milovich F.O., Tabachkova N.Y. // *Solid State Ionics*. 2018. T. 322. С. 24-29.
11. Phase Composition and Mechanical Properties of Sm_2O_3 Partially Stabilized Zirconia Crystals / 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. // *Crystals* 2022. 12. 1630.
12. Effect of Yb_2O_3 stabilizing impurity on the structure and properties of $(\text{ZrO}_2)_{0.9-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ crystals / Kulebyakin A.V., Agarkov D.A., Borik M.A., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Myzina V.A., Osiko V.V., Chislov A.S., Tabachkova N.Yu., Eliseeva G.M., Kolotygin V.A., Milovich F.O. // В сборнике: *Journal of Physics: Conference Series. XV International Russian Chinese Symposium "New Materials and Technologies"*. 2019. С. 012039.
13. Comparison of mechanical properties of zirconia crystals partially stabilized with yttria and gadolinia / Chislov A.S., Borik M.A., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Myzina V.A., Tabachkova N.Y., Milovich F.O., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Parkhomenko Y.N. // В сборнике: *Journal of Physics: Conference Series. XV International Russian Chinese Symposium "New Materials and Technologies"*. 2019. С. 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