ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ / PHYSICAL CHARACTERISTICS AND THEIR STUDY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2023. Т. 26, № 4. С. 320—331.
DOI: 10.17073/1609-3577j.met202310.562

УДК 621.315.592:548.73

Влияние термообработки на структуру и механические свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированных оксидом самария

© *2023 г.* М. А. Борик[1], ✉, А. В. Кулебякин[1], Е. Е. Ломонова[1], Ф. О. Милович[1], В. А. Мызина[1], П. А. Рябочкина[2], Н. В. Сидорова[2], Н. Ю. Табачкова[1], А. С. Числов[1]

[1] ***Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,*** *ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация*

[2] ***Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,*** *ул. Большевистская, д. 68, Саранск, 430005, Российская Федерация*

✉ *Автор для переписки: boric@lst.gpi.ru*

Аннотация. Проведено исследование влияния высокотемпературной термообработки в разных средах на фазовый состав, микротвердость и вязкость разрушения кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при x = 0,02÷0,06. Кристаллы выращены методом кристаллизации из расплава в холодном контейнере. Термообработку кристаллов проводили при температуре 1600 °С в течение 2 ч на воздухе и в вакууме. Исследования фазового состава выполнены методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Показано, что катионы самария входят в решетку ZrO_2 преимущественно в трехвалентном зарядовом состоянии и не меняют своего зарядового состояния после отжига на воздухе и в вакууме. Изменение фазового состава после отжига наблюдали во всех кристаллах, кроме состава $(ZrO_2)_{0,94}(Sm_2O_3)_{0,06}$. После отжига на воздухе и в вакууме кристаллы $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при $0{,}002 \le x \le 0{,}05$ содержали моноклинную фазу. В кристаллах $(ZrO_2)_{0,94}(Sm_2O_3)_{0,06}$ присутствовали две тетрагональные фазы t и t' с разной степенью тетрагональности. После отжига кристаллов $(ZrO_2)_{0,94}(Sm_2O_3)_{0,06}$ на воздухе и в вакууме изменение параметров решетки фаз t и t' имеет разнонаправленный характер, что приводит к увеличению степени терагональности t–фазы и уменьшению степени тетрагональности t'–фазы. 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 $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при $0{,}037 \le x \le 0{,}05$ обуславливает существенное уменьшение значений микротвердости и вязкости разрушения кристаллов. Для кристаллов $(ZrO_2)_{0,94}(Sm_2O_3)_{0,06}$ отжиг приводит к более эффективному действию механизмов упрочнения и, таким образом, к увеличению вязкости разрушения. Показано, что для кристаллов $(ZrO_2)_{0,94}(Sm_2O_3)_{0,06}$ отжиг на воздухе и в вакууме приводит к увеличению значений вязкости разрушения кристаллов в 1,5 раза по сравнению с ростовыми кристаллами.

Ключевые слова: Диоксид циркония, ZrO_2—Sm_2O_3, рост кристаллов, микротвердость, вязкость разрушения, оптическая спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22–29–01220.

© 2023 National University of Science and Technology “MISIS”.
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Для цитирования: Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Рябочкина П.А., Сидорова Н.В., Табачкова Н.Ю., Числов А.С. Влияние термообработки на структуру и механические свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированных оксидом самария. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2023; 26(4): 320—331. https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202310.562

Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties of zirconium dioxide crystals partially stabilized by samarium oxide

M. A. Borik[1,✉], A. V. Kulebyakin[1], E. E. Lomonova[1], F. O. Milovich[1], V. A. Myzina[1], P. A. Ryabochkina[2], N. V. Sidorova[2], N. Yu. Tabachkova[1], A. S. Chislov[1]

[1] ***Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences,***
38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation

[2] ***National Research Ogarev Mordovia State University,***
68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Russian Federation

✉ *Corresponding author: boric@lst.gpi.ru*

Abstract. The effect of high–temperature treatment in different media on the phase composition, microhardness and fracture toughness of $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ crystals with $x = 0.02 \div 0.06$ has been studied. The crystals have been grown using direction melt crystallization in a cold skull. The crystals have been heat treated at 1600 °C for 2 h in air and in vacuum. The phase composition of the crystals has been studied using X–ray diffraction and Raman scattering. We show that samarium cations enter the ZrO_2 lattice mainly in a trivalent charge state and do not change their charge after air or vacuum annealing. The as–annealed phase composition has changed in all the test crystals except for the $(ZrO_2)_{0.94}(Sm_2O_3)_{0.06}$ composition. After air or vacuum annealing the $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ crystals with $0.002 \le x \le 0.05$ contain a monoclinic phase. The $(ZrO_2)_{0.94}(Sm_2O_3)_{0.06}$ crystals contain two tetragonal phases (*t* and *t′*) with different tetragonality degrees. After air or vacuum annealing of the $(ZrO_2)_{0.94}(Sm_2O_3)_{0.06}$ crystals the lattice parameters of the *t* and *t′* phases change in opposite manners, suggesting that the tetragonality degree of the *t* phase increases whereas the tetragonality degree of the *t′* phase decreases. The microhardness and fracture toughness of the as–annealed crystals depend on the Sm_2O_3 concentration in the solid solutions. The formation of the monoclinic phase in the $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ crystals with $0.037 \le x \le 0.05$ significantly reduces the microhardness and fracture toughness of the crystals. Annealing of the $(ZrO_2)_{0.94}(Sm_2O_3)_{0.06}$ crystals triggers more efficient hardening mechanisms and thus increases the fracture toughness of the crystals. We show that air or vacuum annealing of the $(ZrO_2)_{0.94}(Sm_2O_3)_{0.06}$ crystals increases the fracture toughness of the crystals by 1.5 times as compared with that of the as–grown crystals.

Keyword: zirconia, ZrO_2–Sm_2O_3, crystal growth, microhardness, fracture toughness, optical spectroscopy, Raman scattering

Acknowledgments: The work was financially supported by Russian Science Foundation Grant No. 22–29–01220.

For citation: Borik M.A., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Sidorova N.V., Tabachkova N.Yu., Chislov A.S. Influence of heat treatment on the structure and mechanical properties of zirconium dioxide crystals partially stabilized by samarium oxide. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering*. 2023; 26(4): 320—331. https://doi.org/10.17073/1609-3577j.met202310.562

Введение

Материалы на основе диоксида циркония отличаются хорошими механическими и теплоизолирующими свойствами в сочетании с высокой химической инертностью, что обеспечивает им широкое применение в высокотемпературной технике [1—3]. Высокие механические характеристики тетрагональных твердых растворов на основе диоксида циркония обусловлены, главным образом, трансформационным механизмом упрочнения. Этот механизм связан с возможностью перехода тетрагональной фазы в моноклинную. Вызванный напряжениями фазовый переход поглощает энергию напряжений и останавливает распространение возникающих микротрещин. Однако та же самая тетрагональная фаза ограничивает максимальную температуру эксплуатации материалов на основе диоксида циркония, так как во время высокотемпературного воздействия может произойти нежелательное превращение тетрагональной фазы в моноклинную в объеме материала. К материалам, испытывающим термоциклирование и работающим в условиях повышенных температур, предъявляются требования высокой стабильности теплофизических и механических характеристик, которая необходима для их долговечности. Прогресс современной высокотемпературной техники выдвигает требования к расширению рабочего температурного диапазона. Поэтому продолжается поиск новых термобарьерных материалов, главным образом, в двух направлениях. Во–первых, это использование материалов, альтернативных диоксиду циркония [4, 5], а во–вторых — стабилизация тетрагональных или кубических фаз диоксида циркония с помощью или одного оксида, альтернативного оксиду иттрия, или сочетания нескольких оксидов редкоземельных элементов [6—10]. Диоксид циркония обладает существенной изоморфной емкостью и позволяет введение в него широкого спектра примесей редкоземельных, щелочноземельных и переходных элементов [11—13]. Введение нескольких легирующих оксидов используют как для модификации физико–химических свойств твердых растворов на основе диоксида циркония, так и для повышения их фазовой устойчивости.

Большое число работ посвящено изучению зависимости фазового состава, структуры, механических и теплофизических характеристик от состава, условий получения и термообработки твердых растворов ZrO_2—Y_2O_3 [14—17]. Однако существуют также работы, посвященные влиянию отжига на структуру и свойства твердых растворов на основе циркония на базе ZrO_2, стабилизированных другими оксидами [18—20].

При увеличении радиуса катиона стабилизирующего оксида повышается температура фазового перехода из высокотемпературной кубической фазы в двухфазную область, согласно фазовым диаграммам «ZrO_2 — стабилизирующий оксид». С этой точки зрения получение кристаллов с преобладанием тетрагональной фазы, которая не испытывает превращение в моноклинную фазу, возможно при использовании стабилизирующих оксидов с бóльшими ионными радиусами катиона, чем у Y^{3+}. Трехвалентный катион самария имеет ионный радиус, бóльший, чем у катионов гадолиния и иттрия. В работе [21] показано, что тетрагональные твердые растворы на основе ZrO_2, стабилизированные Sm_2O_3, обладают более высокой вязкостью разрушения, чем твердые растворы ZrO_2, стабилизированные Y_2O_3. Исследование влияния термического отжига на высокотемпературную стабильность структуры и механических характеристик твердых растворов имеет первостепенное значение для практического применения материала, поскольку температура отжига близка к рабочей температуре эксплуатации материала.

Цель работы — изучение влияния высокотемпературного отжига на воздухе и в вакууме на фазовый состав и механические свойства твердых растворов на основе ZrO_2, частично стабилизированных Sm_2O_3.

Образцы и методы исследования

Кристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при $x = 0{,}02 \div 0{,}06$ выращивали методом направленной кристаллизации расплава в водоохлаждаемом тигле диаметром 100 мм с использованием прямого индукционного нагрева. В качестве источника питания применяли высокочастотный генератор мощностью 63 кВт и частотой 5,28 МГц. Исходные порошки (содержание основного вещества не менее 99,99 %) предварительно механически перемешивали и загружали в тигель. Масса загрузки составляла 4,5—5 кг. Для инициирования процесса плавления использовали металлический цирконий. Кристаллизацию расплава проводили путем выведения тигля из зоны нагрева со скоростью 10 мм/ч. Поперечное сечение и длина выращенных кристаллов составляли от 5 до 20 мм и от 30 до 40 мм соответственно.

Термообработку кристаллов проводили при температуре 1600 °С на воздухе и в вакууме. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Погрешность измерения составляла 0,1 %.

Исследование фазового состава выполняли методом рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии с использованием дифрактометра Bruker D8 и микроскоп–спектрометра Renishaw in Via соответственно. Для проведения исследований из центральной части кристаллов

Рис. 1. Изображение кристаллов 3,7SmSZ до (*а*) и после термообработки кристаллов на воздухе (*б*) и в вакууме (*в*)
Fig. 1. Appearance of 3.7SmSZ crystals (*а*) before and after (*б*) air and (*в*) vacuum annealing

вырезали пластины. Кристаллы, выращенные из расплава методом направленной кристаллизации в холодном тигле, не имеют предпочтительного направления роста. Поэтому ориентировку кристаллов уточняли с помощью метода рентгеновской дифрактометрии и затем вырезали пластины перпендикулярно к направлению <100>.

Сравнительный анализ микротвердости и трещиностойкости кристаллов проводили методом индентирования на плоскости {001} при разных поворотах образца в своей плоскости. Для исследования использовали микротвердомеры DM 8 B AUTO с индентором Виккерса (максимальная нагрузка 20 Н) и Wolpert Hardness Tester 930 с минимальной нагрузкой 50 Н. После резки образцов осуществляли химико–механическую полировку поверхности для удаления нарушенного поверхностного слоя. Обработку проводили композициями нанометровых аморфных частиц кремнезема. После обработки шероховатость рельефа составляла 0,3—0,5 нм. Поверхность после обработки не имела микро– и наноцарапин, была ровной и гладкой.

Значение трещиностойкости K_{1c} рассчитывали по формуле [22]

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

где K_{1c} — коэффициент интенсивности напряжений, МПа/м^2; L — длина радиальной трещины, м; a — полуширина отпечатка, м; C — *constraint factor* (=3); E — модуль Юнга, Па; H — микротвердость, Па.

Для расчета значений K_{1c} использовали радиальные трещины вокруг отпечатка, длина которых соответствовала критерию ($0{,}25 \le l/a \le 2{,}5$).

Результаты и их обсуждение

Исследование устойчивости структуры и механических характеристик к высокотемпературной термообработке проводили в разных средах для кристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при x = 0,02, 0,028, 0,032, 0,037, 0,04, 0,05 и 0,06. Ниже составы кристаллов обозначены как xSmSZ, где x — концентрация стабилизирующего оксида Sm_2O_3 в % (мол.). На рис. 1 представлены изображения кристаллов 3,7SmSZ до и после термообработки на воздухе и в вакууме. Кристаллы других составов имели аналогичный внешний вид.

После отжига на воздухе цвет кристаллов не изменился, а отжиг в вакууме приводил к почернению кристаллов. Темная окраска кристаллов связана с нестехиометрическими вакансиями, образование которых при отжиге кристаллов в вакууме приводит к появлению полосы поглощения в видимой области спектра. Отжиг кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ всех составов, кроме 6SmSZ, как на воздухе, так и в вакууме обусловил заметные изменения их поверхности.

Изменение морфологии поверхности кристаллов наблюдали в оптическом микроскопе. На рис. 2 приведено изображение поверхности кристаллов 3,7SmSZ и 6SmSZ 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 более заметен и состоит из более крупных элементов структуры. Подобные изменения морфологии поверхности наблюдали также для кристаллов 4SmSZ и 5SmSZ. Поверхность кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при $x < 0{,}037$ и до отжига выглядела неоднородной. Отжиг таких кристаллов привел к увеличению шероховатости поверхности и количества микротрещин. Только для кристаллов 6SmSZ изменений морфологии поверхности после отжига не наблюдали. До и после отжига поверхность кристаллов 6SmSZ выглядела гладкой и однородной.

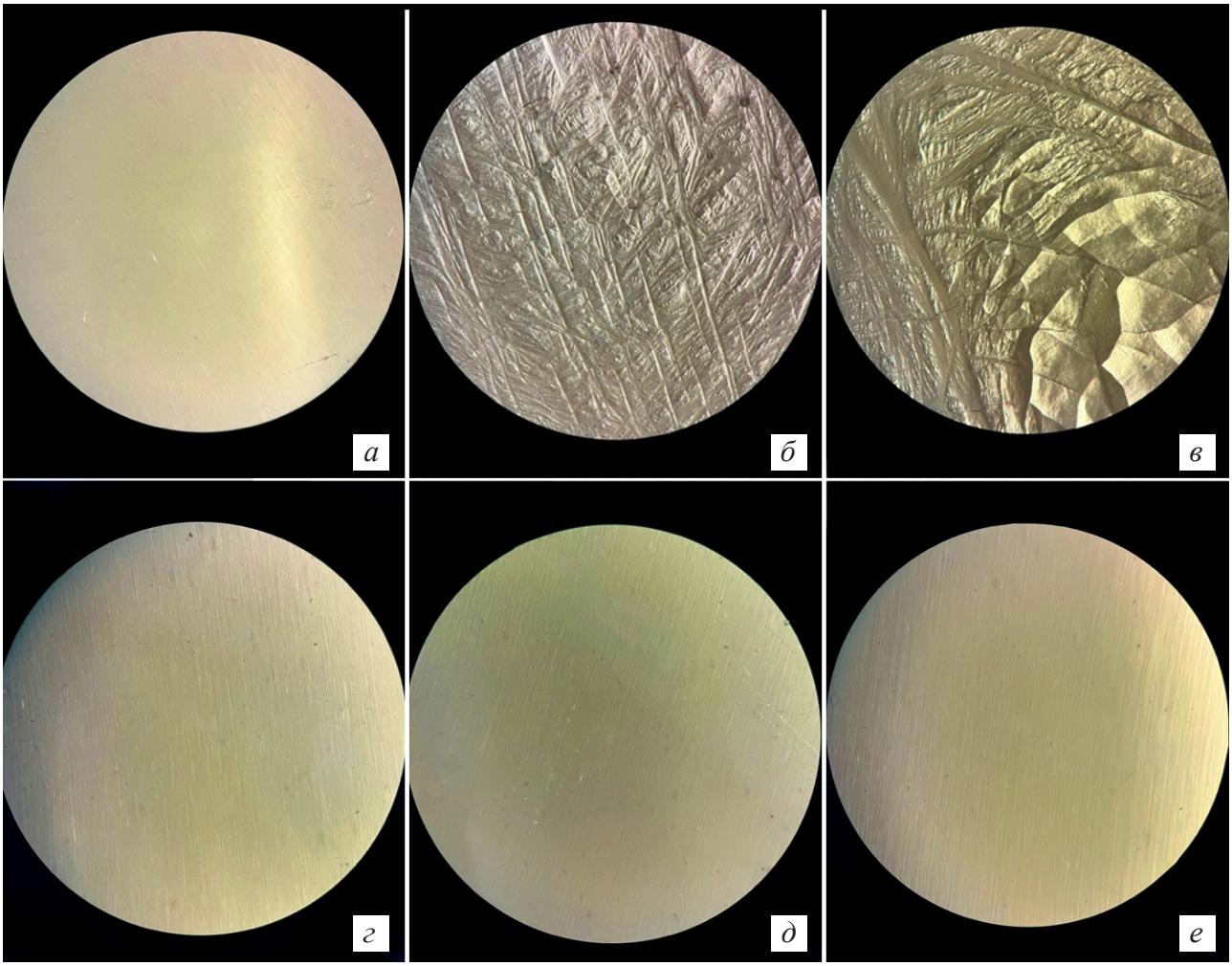

Рис. 2. Изображение поверхности кристаллов 3,7SmSZ (*а*—*в*) и 6SmSZ (*г*—*е*) до (*а*, *г*) и после отжига на воздухе (*б*, *д*) и в вакууме (*в*, *е*)

Fig. 2. Surface images of (*а*–*в*) 3.7SmSZ and (*г*–*е*) 6SmSZ crystals (*а*, *г*) before and after (*б*, *д*) air and (*в*, *е*) vacuum annealing

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

Тетрагональная структура кристаллов 6SmSZ после отжига на воздухе и в вакууме сохранилась. Но отжиг привел к изменению параметров решетки и, следовательно, к изменению степени тетрагональности фаз. Количественное содержание фаз практически не изменилось. В табл. 1 приведены данные о фазовом составе, параметрах решетки и степени тетрагональности для кристаллов 6SmSZ до и после термообработки.

Таблица 1 / Table 1

Фазовый состав, параметры решетки и степень тетрагональности кристаллов 6SmSZ до и после отжига

Phase compositions, lattice parameters and tetragonality degrees of the 6SmSZ crystals before and after annealing

Образец	Фаза	Количество, % (вес.)	a, нм	c, нм	$c/\sqrt{2}a$
До отжига	t	60 ± 5	0,36073	0,51767	1,0147
	t'	40 ± 5	0,36438	0,51672	1,0028
Отжиг на воздухе	t	64 ± 5	0,36070	0,51769	1,0149
	t'	36 ± 5	0,36443	0,51670	1,0026
Отжиг в вакууме	t	62 ± 5	0,36068	0,51764	1,0148
	t'	38 ± 5	0,36436	0,51659	1,0025

Как следует из данных, представленных в табл. 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 обуславливает уменьшение степени тетрагональности 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 исходными выращенными кристаллами до отжига.

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, т. е. отжиг кристаллов, находящихся в двухфазной области составов, приближает 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.

Зарядовое состояние катионов самария в кристаллах после отжига проверяли методом оптической спектроскопии. На рис. 4 приведены спектры люминесценции кристаллов 6SmSZ 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 эти линии могут присутствовать в спектральной области 675—775 нм. Таким образом, можно заключить, что катионы самария входят в решетку ZrO_2 преимущественно в трехвалентном зарядовом состоянии и не меняют своего зарядового состояния после отжига на воздухе и в вакууме.

Сравнение плотности кристаллов до и после отжига показало, что плотность кристаллов после отжига изменяется по–разному и зависит от содержания стабилизирующего Sm_2O_3 (табл. 2).

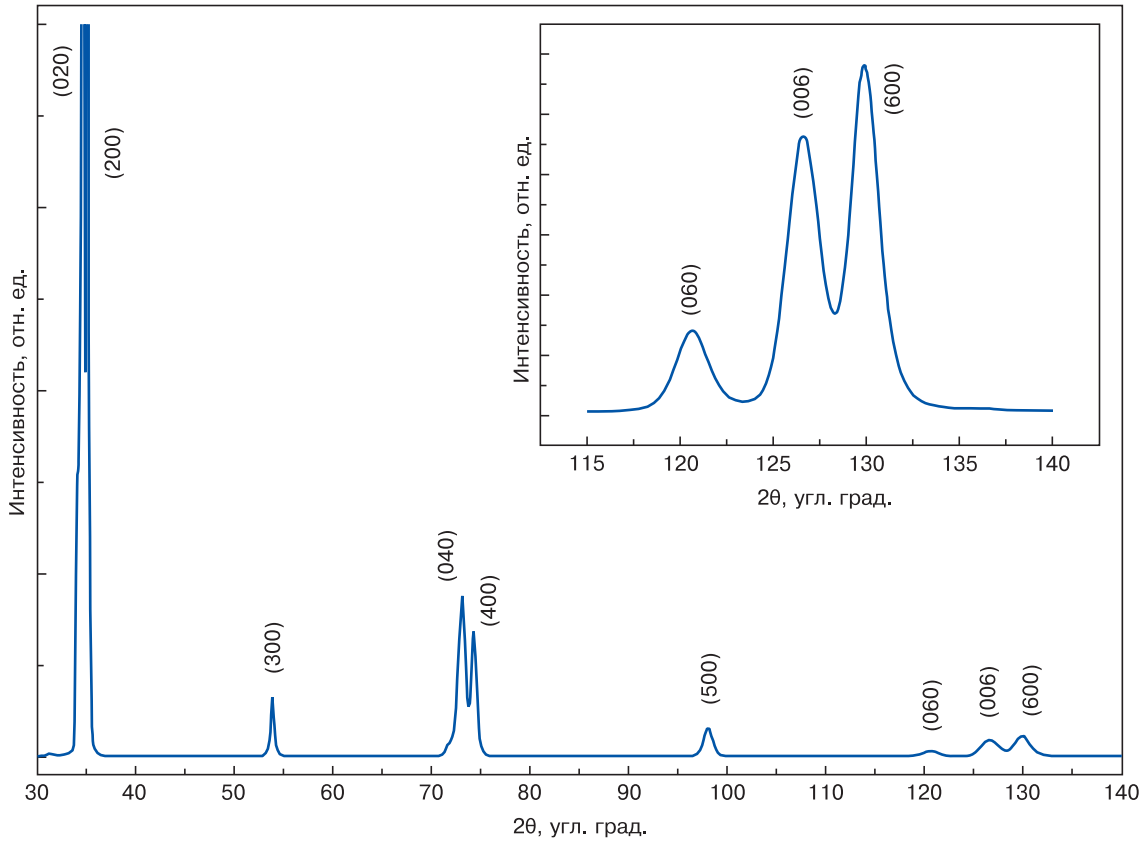

Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма от поверхности образца 3,7SmSZ после отжига на воздухе
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of 3.7SmSZ specimen surface after air annealing

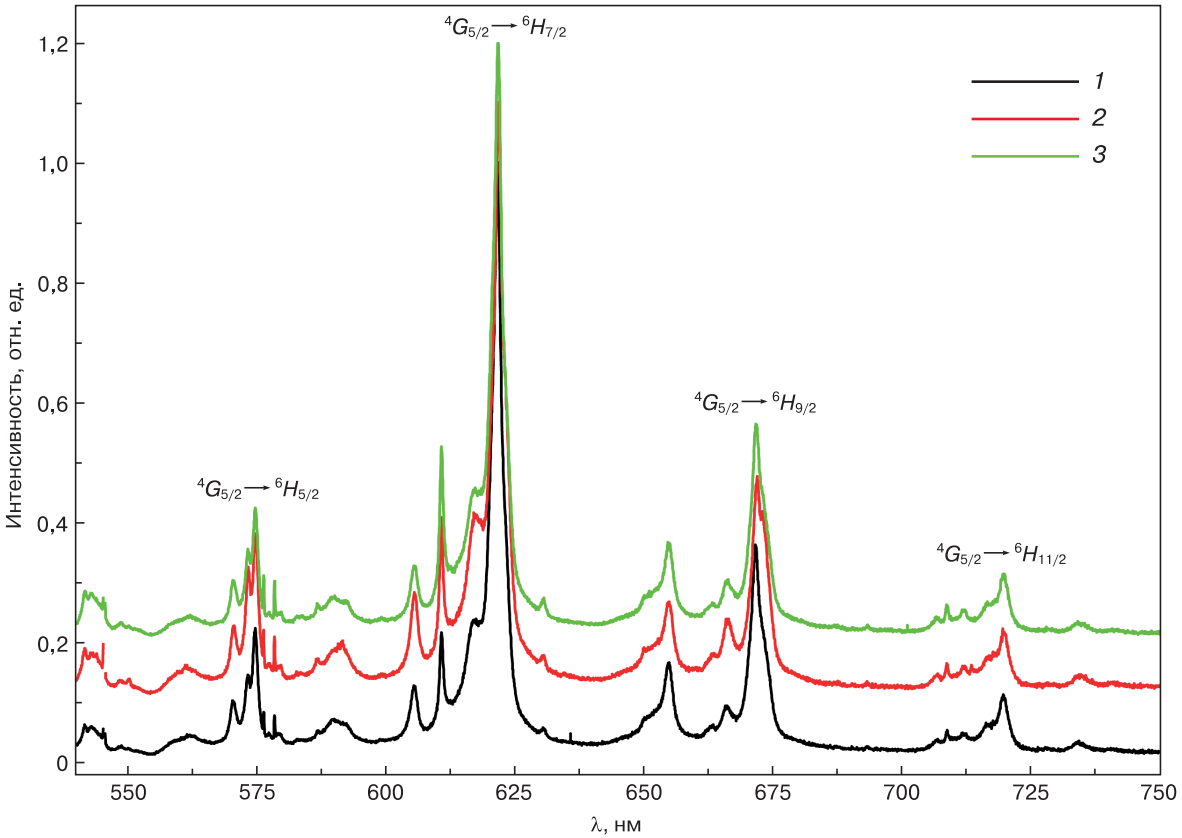

Рис. 4. Спектры люминесценции кристаллов 6SmSZ до (*1*) и после отжига на воздухе (*2*) и в вакууме (*3*)
Fig. 4. Luminescence spectra of 6SmSZ crystals (*1*) before and after (*2*) air and (*3*) vacuum annealing

Таблица 2 / Table 2

Плотность кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ до и после отжига
Density of as–grown and as–annealed $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ crystals

Образец	Плотность, г/см^3		
	После роста	Отжиг на воздухе	Отжиг в вакууме
2SmSZ	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
4SmSZ	6,197 ± 0,005	6,041 ± 0,021	6,031 ± 0,008
5SmSZ	6,206 ± 0,011	6,017 ± 0,010	6,093 ± 0,019
6SmSZ	6,264 ± 0,017	6,260 ± 0,012	6,253 ± 0,006

Однако стоит отметить, что при сопоставимых концентрациях 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 2SmSZ, 2,8SmSZ и 6SmSZ практически не изменяется. Плотность остальных кристаллов после отжига уменьшается. Такое изменение плотности кристаллов может быть связано с изменением их фазового состава после отжига. Так, кристаллы 2SmSZ и 2,8SmSZ до и после отжига представляли собой в основном моноклинную модификацию ZrO_2, и 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, следовательно, к уменьшению значений плотности после отжига.

Таблица 3 / Table 3

Значения микротвердости кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ до и после отжига на воздухе и в вакууме
Microhardness of the $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ crystals before and after air and vacuum annealing

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

В кристаллах 3,7SmSZ, 4SmSZ и 5SmSZ заметное уменьшение плотности кристаллов также связано с образованием менее плотной моноклинной фазы после термообработки на воздухе и в вакууме. Значения плотности тетрагональных кристаллов 6SmSZ после отжига на воздухе практически не изменяются, а незначительное снижение плотности кристаллов после отжига в вакууме, вероятно, связано только с образованием нестехиометрических вакансий.

Микротвердость кристаллов 2SmSZ, 2,8SmSZ и 6SmSZ после отжига существенно не изменяется (табл. 3). В остальных кристаллах после термообработки наблюдали уменьшение значений микротвердости (см. табл. 3). Сопоставление значений микротвердости с данными о фазовом составе кри-

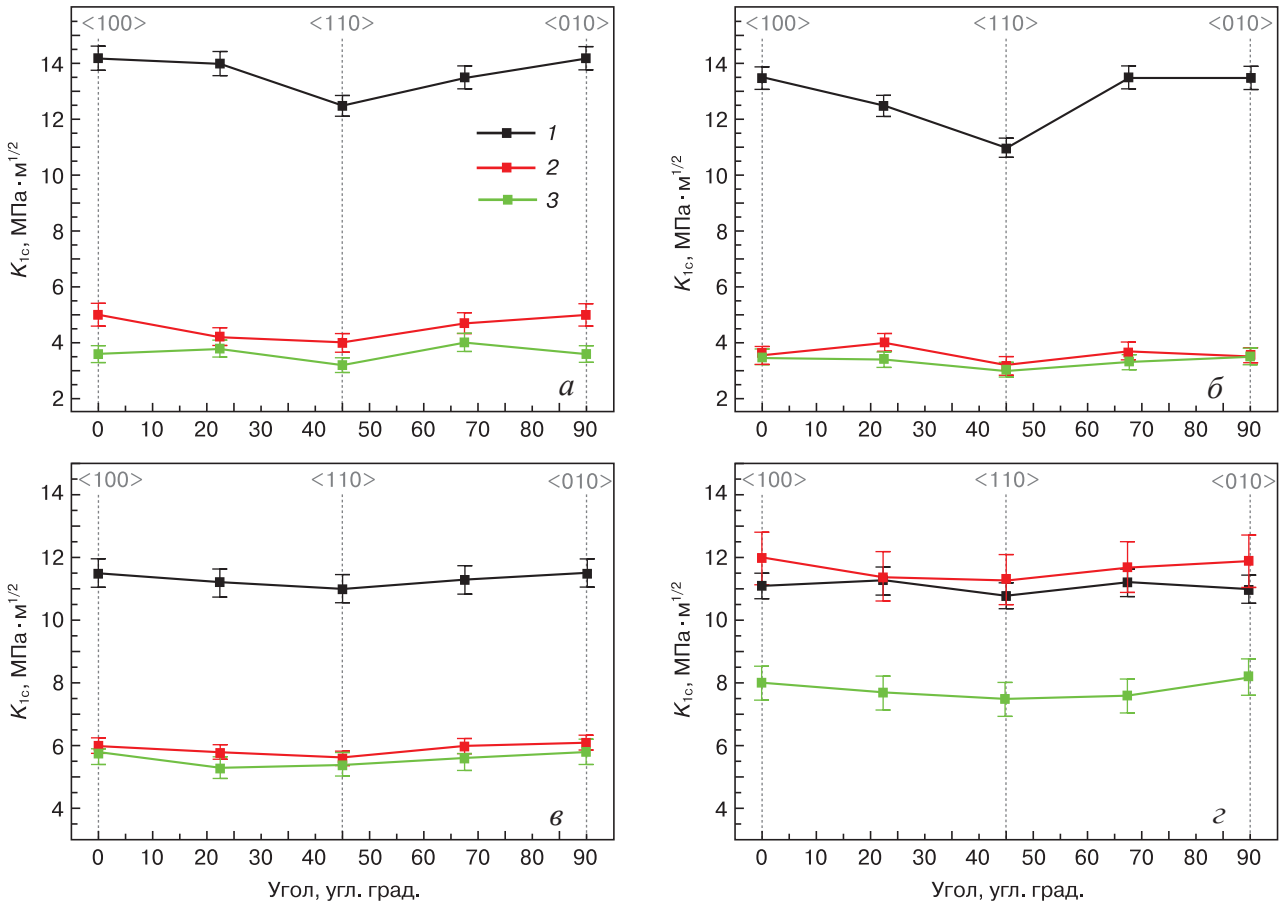

Рис. 5. Анизотропия значений трещиностойкости на плоскости {100} при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца для кристаллов 3,7SmSZ (*а*), 4SmSZ (*б*), 5SmSZ (*в*) и 6SmSZ (*г*) до (*1*) и после отжига на воздухе (*2*) и в вакууме (*3*)
Fig. 5. Anisotropy of crack resistance in {100} plane for different indenter diagonal orientation in specimen plane for (*a*) 3.7SmSZ, (*б*) 4SmSZ, (*в*) 5SmSZ and (*г*) 6SmSZ crystals before and after annealing

сталлов после отжигов позволяет предположить, что уменьшение микротвердости кристаллов с концентрацией Sm_2O_3 от 3,2 до 5 % (мол.) включительно связано с увеличением или образованием моноклинной фазы в объеме кристаллов после отжига.

На рис. 5 приведены диаграммы анизотропии значений трещиностойкости на плоскости {100} при разной ориентации диагонали индентора в плоскости образца для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при $0{,}037 \le x \le 0{,}06$ до и после отжига. На образцах с концентрацией оксида самария 2,0 и 2,8 % (мол.) после термообработки не удалось измерить значение трещиностойкости из–за разрушения материала вокруг отпечатков индентора.

Отжиг кристаллов 3,7SmSZ, 4SmSZ и 5SmSZ приводит к существенному, более чем в 2 раза, уменьшению значений вязкости разрушения по сравнению с кристаллами до отжига. Причем значения вязкости разрушения после отжига на воздухе и в вакууме близки. В отличие от этих кристаллов, отжиг твердых растворов 6SmSZ 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, 4SmSZ и 5SmSZ и, следовательно, к резкому уменьшению значений вязкости разрушения. В кристаллах 6SmSZ 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 этих кристаллах после отжига.

Для анализа вкладов механизмов трансформационного и сегнетоэластичного упрочнения в механические характеристики кристаллов были получены спектры комбинационного рассеяния света **(КРС)** 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. Интенсивность тетрагонально–моноклинного фазового перехода R_m

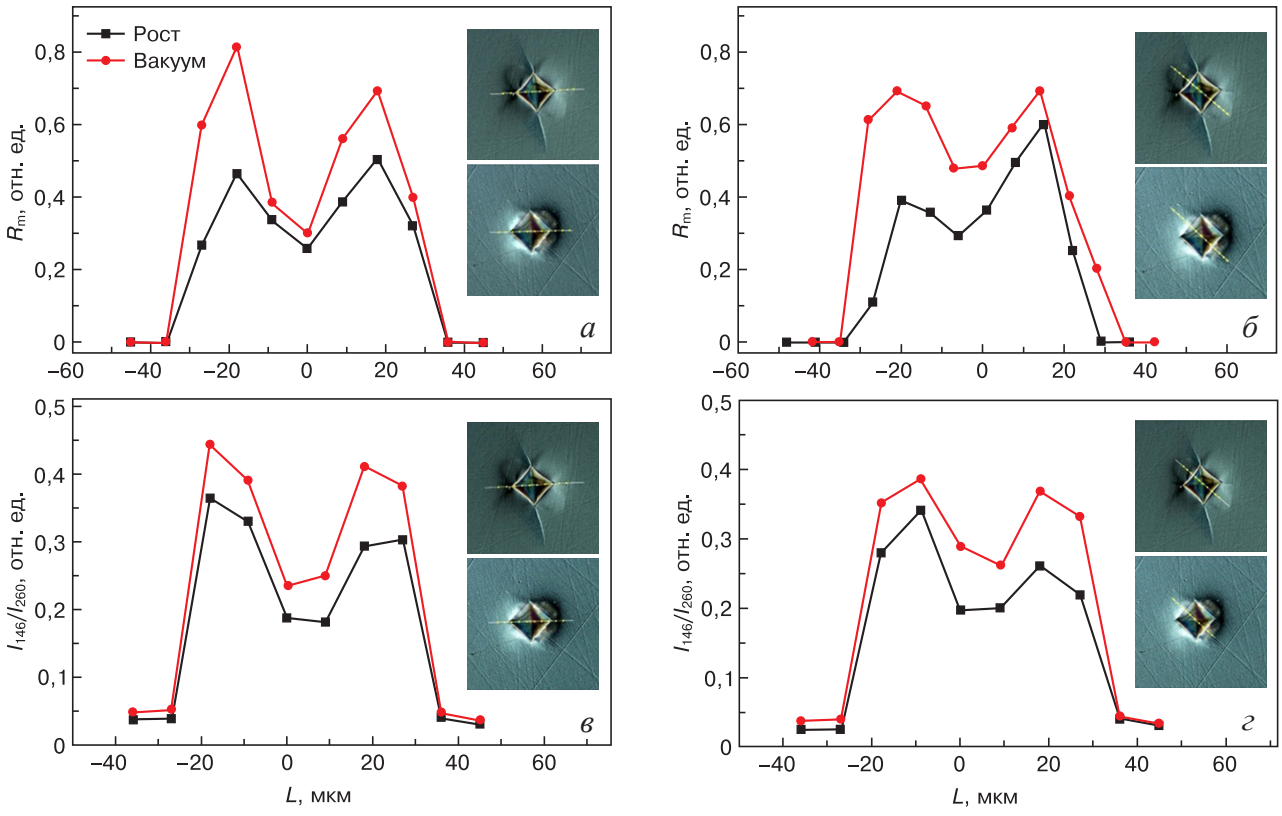

Рис. 6. Интенсивность тетрагонально–моноклинного фазового перехода (*а*, *б*) и изменение отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы (*в*, *г*) для кристаллов 6SmSZ в локальных областях отпечатка индентора. Вставка — изображения отпечатков индентора с указанием точек, в которых получены спектры КРС

Fig. 6. (*а*, *б*) tetragonal-to-monoclinic phase transition rate and (*в*, *г*) tetragonal phase band intensity ratios for 6SmSZ crystals in local areas of indentations. Inset shows indentation images with Raman spectra recording points marked

рассчитывали по соотношению интенсивностей линий моноклинной и тетрагональной фаз в КРС–спектрах по формуле [23]

$$R_m = \frac{I^m_{178} + I^m_{190}}{I^t_{146} + I^t_{178} + I^t_{190}}. \quad (2)$$

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

На рис. 6 приведено распределение моноклинной фазы и изменение отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы вдоль диагонали и вдоль линии, перпендикулярной к стороне отпечатка индентора, для кристаллов 6SmSZ до и после отжига в вакууме. Характер изменений распределения моноклинной фазы и отношения интенсивностей линий тетрагональной фазы в области отпечатка индентора для образцов 6SmSZ после отжига на воздухе был схожим с аналогичными зависимостями для кристаллов после отжига в вакууме.

Как следует из рис. 6, область распространения моноклинной фазы вокруг отпечатка индентора значительно больше для кристаллов после отжига в вакууме, чем для кристаллов 6SmSZ до отжига. Также образование моноклинной фазы после отжига происходит интенсивнее, чем в кристаллах до отжига. Таким образом, область распространения моноклинной фазы и интенсивность тетрагонально–моноклинного перехода для кристаллов 6SmSZ после отжига в вакууме увеличивается, что соответствует изменению степени тетрагональности и объясняет увеличение вязкости разрушения этих кристаллов после термообработки.

Оценка сегнетоэластичного механизма по отношению интенсивностей линий тетрагональной фазы в спектрах КРС показала, что отношение интенсивностей линий, зависящих от кристаллографической ориентации, также увеличивается после отжига в вакууме.

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований позволяет предположить, что увеличение значений вязкости разрушения кристаллов 6SmSZ после отжига связано и с трансформационным, и с сегнетоэластичным механизмами упрочнения.

Заключение

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 во всех кристаллах, кроме состава 6SmSZ. Для кристаллов 6SmSZ отжиг обусловил изменение параметров решетки и, следовательно, изменение степени тетрагональности фаз.

Установлено, что после отжига на воздухе и в вакууме содержание Sm_2O_3 в t–фазе уменьшается, а в t'–фазе увеличивается, т.е. отжиг кристаллов, находящихся в двухфазной области составов, приближает 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.

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

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 $(ZrO_2)_{1-x}(Sm_2O_3)_x$ при $0{,}037 \le x \le 0{,}05$ приводит к существенному уменьшению значений микротвердости и вязкости разрушения кристаллов. Для кристаллов $(ZrO_2)_{0,94}(Sm_2O_3)_{0,06}$ отжиг приводит к более эффективному действию механизмов упрочнения и таким образом к увеличению значения вязкости разрушения. Дополнительный вклад в увеличение значений трещиностойкости кристаллов вносит сегнетоэластичный механизм упрочнения. Показано, что для кристаллов $(ZrO_2)_{0,94}(Sm_2O_3)_{0,06}$ отжиг на воздухе и в вакууме приводит к увеличению значений вязкости разрушения кристаллов в 1,5 раза по сравнению с ростовыми кристаллами.

Библиографический список / References

1. Basu R.N. Materials for solid oxide fuel cells. In: *Basu S. (Eds). Recent trends in fuel cell science and technology*. New York, NY: Springer; 2007. P. 286—331. https://doi.org/10.1007/978-0-387-68815-2_12

2. Clarke D.R., Oechsner M., Padture N.P. Thermal–barrier coatings for more efficient gas–turbine engines. *MRS Bulletin*. 2012; 37(10): 891—898. https://doi.org/10.1557/mrs.2012.232

3. Yildirim H., Pachter R. Extrinsic dopant effects on oxygen vacancy formation energies in ZrO_2 with implication for memristive device performance. *ACS Applied Electronic Materials*. 2019; 1(4): 467—477. https://doi.org/10.1021/acsaelm.8b00090

4. Hongsong Z., Jianguo L., Gang L., Zheng Z., Xinli W. Investigation about thermophysical properties of $Ln_2Ce_2O_7$ (Ln = Sm, Er and Yb) oxides for thermal barrier coatings. *Materials Research Bulletin*. 2012; 47(12): 4181—4186. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.08.074

5. Guo L., Guo H., Ma G., Gong S., Xu H. Phase stability, microstructural and thermo–physical properties of

$BaLn_2Ti_3O_{10}$ (Ln = Nd and Sm) ceramics. *Ceramics International*. 2013; 39(6): 6743—6749. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.003

6. Wei X., Hou G., An Y., Yang P., Zhao X., Zhou H., Chen J. Effect of doping CeO_2 and Sc_2O_3 on structure, thermal properties and sintering resistance of YSZ. *Ceramics International*. 2021; 47(5): 6875—6883. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.032

7. Liu X.Y., Wang X.Z., Javed A., Zhu C., Liang G.Y. The effect of sintering temperature on the microstructure and phase transformation in tetragonal YSZ and LZ/YSZ composites. *Ceramics International*. 2016; 42(2): 2456—2465. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.046

8. Evans A.G., Mumm D.R., Hutchinson J.W., Meier G.H., Pettit F.S. Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science*. 2001; 46(5): 505—553. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(00)00020-7

9. Vaßen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D. Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2010; 205(4): 938—942. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151

10. Bahamirian M., Hadavi S.M.M., Farvizi M., Rahimipour M.R., Keyvani A. Phase stability of ZrO_2 $9.5Y_2O_3$ $5.6Yb_2O_3$ $5.2Gd_2O_3$ compound at 1100 °C and 1300 °C for advanced TBC applications. *Ceramics International*. 2019; 45(6): 7344—7350. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.018

11. Bobzin K., Zhao L., Öte M., Königstein T. A highly porous thermal barrier coating based on Gd_2O_3–Yb_2O_3 co–doped YSZ. *Surface and Coatings Technology*. 2019; 366: 349—354. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.064

12. Shi Q., Yuan W., Chao X., Zhu Z. Phase stability, thermal conductivity and crystal growth behavior of RE_2O_3 (RE = La, Yb, Ce, Gd) co–doped Y_2O_3 stabilized ZrO_2 powder. *Journal of Sol–Gel Science and Technology*. 2017; 84(1): 341—348. https://doi.org/10.1007/s10971-017-4483-z

13. Chen D., Wang Q., Liu Y., Ning X. Microstructure, thermal characteristics, and thermal cycling behavior of the ternary rare earth oxides (La_2O_3, Gd_2O_3, and Yb_2O_3) co–doped YSZ coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2020; 403:v126387. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126387

14. Sharma A., Witz G., Howell P.C., Hitchman N. Interplay of the phase and the chemical composition of the powder feedstock on the properties of porous 8YSZ thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021; 41(6): 3706—3716. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.062

15. Bisson J.F., Fournier D., Poulain M., Lavigne O., Mévrel R. Thermal conductivity of yttria–zirconia single crystals, determined with spatially resolved infrared thermography. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000; 83(8): 1993—1998. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01502.x

16. Fan W., Wang Z.Z., Bai Y., Che J.W., Wang R.J., Ma F., Tao W.Z., Liang G.Y. Improved properties of scandia and yttria co–doped zirconia as a potential thermal barrier material for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*. 2018; 38(13): 4502—4511. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.06.002

17. Raghavan S., Wang H., Porter W.D., Dinwiddie R.B, Mayo M.J. The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia. *Scripta Materialia*. 1998; 39(8): 1119—1125.

18. 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; 52: 7199—7206. https://doi.org/10.1007/s10853-017-0956-2

19. Ponnuchamy M.B., Gandhi A.S. Phase and fracture toughness evolution during isothermal annealing of spark plasma sintered zirconia co–doped with Yb, Gd and Nd oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015; 35(6): 1879—1887. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.027

20. Rebollo N.R., Gandhi A.S., Levi C.G. Phase stability issues in emerging TBC systems. *High Temperature Corrosion and Materials Chemistry IV*. 2003: 431—442.

21. Borik M.A., Chislov A., Kulebyakin A., Lomonova E., Milovich F., Myzina V., Ryabochkina P., Sidorova N., Tabachkova N. Phase composition and mechanical properties of Sm_2O_3 partially stabilized zirconia crystals. *Crystals*. 2022; 12(11): 1630. https://doi.org/10.3390/cryst12111630

22. Niihara K.A fracture mechanics analysis of indentation–induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*. 1983; 2: 221—223. https://doi.org/10.1007/BF00725625

23. Chien F.R., Ubic F.J., Prakash V., Heuer A.H. Stress–induced martensitic transformation and ferroelastic deformation adjacent microhardness indents in tetragonal zirconia single crystals. *Acta Materialia*. 1998; 46(6): 2151—2171. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00444-8

Информация об авторах / Information about the authors

Борик Михаил Александрович — старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9799-3720; e–mail: boric@lst.gpi.ru

Mikhail A. Borik — Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9799-3720; e–mail: boric@lst.gpi.ru

Кулебякин Алексей Владимирович — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9005-4795; e–mail: kulebyakin@lst.gpu.ru

Aleksej V. Kulebyakin — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9005-4795; e–mail: kulebyakin@lst.gpu.ru

Ломонова Елена Евгеньевна — доктор техн. наук, зав. лабораторией, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва,

Elena E. Lomonova — Dr. Sci. (Eng.), Head Laboratory, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federa-

119991, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6662-8808; e–mail: lomonova@lst.gpi.ru

Милович Филипп Олегович — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4327-1877; e–mail: philippmilovich@gmail.com

Мызина Валентина Алексеевна — научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5602-9126; e–mail: vamyzina@lst.gpi.ru

Рябочкина Полина Анатольевна — доктор физ.–мат. наук, профессор кафедры общей физики, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевистская, д. 68, Саранск, 430005, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8503-8486; e–mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Сидорова Наталья Валерьевна — канд. физ.–мат. наук, младший научный сотрудник, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, ул. Большевистская, д. 68, Саранск, 430005, Российская Федерация; e–mail: ya.natalka2112@yandex.ru

Табачкова Наталия Юрьевна — канд. физ.–мат. наук, старший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0169-5014; e–mail: ntabachkova@gmail.com

Числов Артем Сергеевич — канд. физ.–мат. наук, младший научный сотрудник, Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Российская Федерация; e–mail: chislov.artem@bk.ru

tion; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6662-8808; e–mail: lomonova@lst.gpi.ru

Filipp O. Milovich — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4327-1877; e–mail: philippmilovich@gmail.com

Valentina A. Myzina — Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5602-9126; e–mail: vamyzina@lst.gpi.ru

Polina A. Ryabochkina — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of the Department of General Physics, National Research Ogarev Mordovia State University, 68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8503-8486; e–mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Natalya V. Sidorova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Junior Researcher, National Research Ogarev Mordovia State University, 68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Russian Federation; e–mail: ya.natalka2112@yandex.ru

Nataliya Yu. Tabachkova — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Senior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0169-5014; e–mail: ntabachkova@gmail.com

Artem S. Chislov — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Junior Researcher, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russian Federation; e–mail: chislov.artem@bk.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023; поступила после доработки 02.10.2023; принята к публикации 27.10.2023
Received 18 September 2023; Revised 2 October 2023; Accepted 27 October 2023

* * *