

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2016. Т. 19, № 3. С. 170–178.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2016-3-170-178

УДК 620.178.152.341.3

АНИЗОТРОПИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МЕХАНИЗМЫ УПРОЧНЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2-Y_2O_3$

© 2016 г. М. А. Борик¹, В. Р. Боричевский^{1,2},
В. Т. Бублик², Т. В. Волкова³, А. В. Кулебякин¹,
Е. Е. Ломонова¹, Ф. О. Милович², В. А. Мызина¹,
П. А. Рябочкина³, С. В. Серяков², Н. Ю. Табачкова²

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

² Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

³ Национальный исследовательский
Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева,
ул. Большевикская, д. 68, Саранск, 430005, Россия

Введение

Кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония ZrO_2 обладают высокими механическими и трибологическими характеристиками [1–3]. Для изучения механических характеристик материала, таких как твердость, трещиностойкость, оценка прочностных и упругопластиче-

ских свойств, широко применяют метод индентирования. Индентор используют для введения очень высоких локальных напряжений. Вызванную деформацию изучают методом оптической микроскопии с интерференционным контрастом по Номарскому, рентгенодифракционного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Исследования дефор-

Исследована анизотропия механических характеристик кристаллов твердых растворов ZrO_2 — 2,8 % (мол.) Y_2O_3 . Кристаллы выращены методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого высокочастотного нагрева. Методом индентирования проведены измерения микротвердости и трещиностойкости на разных кристаллографических гранях и при разной ориентации диагоналей индентора. Установлено, что микротвердость слабо зависит от кристаллографической ориентации, в то время как значения трещиностойкости для разных плоскостей отличаются. Максимальные значения трещиностойкости отмечены на образце, вырезанном из кристалла перпендикулярно к направлению $\langle 100 \rangle$. Исследована анизотропия микротвердости в зависимости от ориентации диагоналей индентора. Максимальное значение трещиностойкости получено на плоскости $\{100\}$ при ориентации диагоналей индентора в направлении $\langle 100 \rangle$. Методом локальной спектроскопии комбинационного рассеяния света исследован фазовый состав внутри и вокруг отпечатков индентора на плоскостях $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ при нагрузках 20, 3 и 1 Н. Выполнена оценка степени интенсивности тетрагонально-моноклинного перехода на разных кристаллографических плоскостях и при разной ориентации диагоналей индентора. Показано, что наблюдается анизотропия тетрагонально-моноклинного перехода, влияющего на трансформационный механизм упрочнения. Максимальное количество моноклинной фазы обнаружено в области отпечатка индентора на плоскости $\{100\}$, при ориентации диагоналей индентора в направлении $\langle 100 \rangle$. Также максимальное значение трещиностойкости реализуется на плоскости $\{100\}$ при такой же ориентации диагоналей индентора. Возможно, что при данной ориентации диагоналей индентора максимальные действующие напряжения получаются вдоль когерентных плоскостей сопряжения тетрагональной и моноклинной фазы: при тетрагонально-моноклинном переходе — $(100)_{\parallel} \parallel (100)_{\perp} \parallel [001]_{\parallel} \parallel [010]_{\perp}$.

Ключевые слова: диоксид циркония, материалы высокой прочности, рост кристаллов, микротвердость, вязкость разрушения, анизотропия, локальный фазовый анализ, трансформационный механизм упрочнения

Борик Михаил Александрович¹ — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: boric@lst.gpi.ru; **Боричевский Василий Романович**^{1,2} — магистр, e-mail: borichevskij.vasilij@gmail.com; **Бублик Владимир Тимофеевич**² — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: bublik_vt@rambler.ru; **Волкова Татьяна Владимировна**³ — младший научный сотрудник, e-mail: sendboxvv@mail.ru; **Кулебякин Алексей Владимирович**¹ — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kulebyakin@lst.gpi.ru; **Ломонова Елена Евгеньевна**¹ — доктор техн. наук, зав. лабораторией, e-mail: lomonova@lst.gpi.ru; **Милович Филипп Олегович**² — инженер, e-mail: philippmilovich@gmail.com; **Мызина Валентина Алексеевна**¹ — научный сотрудник, e-mail: vamyzina@lst.gpi.ru; **Рябочкина Полина Анатольевна**³ — профессор, e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru; **Серяков Сергей Вадимович**² — аспирант, e-mail: Germes.seryakov@yandex.ru; **Табачкова Наталия Юрьевна**² — кандидат физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com

мационных механизмов важны, так как во многих практических применениях напряжения в объеме конструктивных элементов вызваны контактной нагрузкой, действующей с поверхности.

При индентировании материалов на основе диоксида циркония значимыми являются следующие механизмы упрочнения:

- «сегнетоэластичное» превращение (изменение ориентационного состояния при приложении механической нагрузки) [4—6];

- фазовая мартенситная трансформация [7—9];

- сдвиговая деформация за счет генерации и движения дислокаций [10—12].

Реализация того или иного механизма упрочнения зависит от исходной микроструктуры материала и фазового состава [13]. Структура поли- и монокристаллов определяется, в свою очередь, методами и условиями синтеза, видом и концентрацией стабилизирующего и легирующих оксидов и т. д.

В отличие от керамических материалов, для монокристаллов характерна анизотропия механических свойств [2, 13—16]. Это необходимо учитывать при практическом применении материала. Однако в научной литературе представлено недостаточно работ по исследованию анизотропии механических свойств кристаллов на основе диоксида циркония. В работах [15—17] изучали механические свойства в кубических и тетрагональных кристаллах при пластической деформации для диапазона температур от 500 до 1400 °С. Исследование механических свойств методом индентирования с использованием пирамиды Виккерса в кристаллах ZrO_2 , стабилизированных 3 % (мол.) Y_2O_3 , показало [17], что доминирующими процессами механизма деформации в области температур ниже температуры тетрагонально-моноклинного фазового перехода являются сегнетоэластичное превращение и мартенситная трансформация, хотя имеет место и сдвиговая деформация. Отмечено также, что при более высоких температурах доминируют сегнетоэластичное превращение и сдвиговая деформация. Было установлено, что сегнетоэластичное превращение предшествует мартенситной трансформации. В работе [17] изменение ориентационного состояния и фазовый переход тетрагональной фазы в моноклинную, вызванные напряжениями, определяли по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света и методом просвечивающей электронной микроскопии. Отметим, что результаты исследований, представленные различными авторами, относятся к кристаллам разного химического и фазового состава, а также разной ориентации.

В работах [18—20] показано, что кристаллы твердых растворов на основе ZrO_2 при содержании стабилизирующего оксида иттрия от 2,5 до 5 % (мол.) Y_2O_3 представляют смесь тетрагональных фаз: трансформируемой (t) и нетрансформируемой (t'). В зависимости от концентрации стабилизирующего

оксида в этих кристаллах изменялось соотношение t и t' фаз, параметры двойниковой структуры и механические свойства. Анализ результатов показал, что значение трещиностойкости уменьшается с ростом концентрации легирующей примеси. Это связано с уменьшением количества трансформируемой тетрагональной фазы. Наиболее высокими механическими характеристиками обладают кристаллы, содержащие 2,8 % (мол.) Y_2O_3 .

Цель работы — исследование анизотропии механических свойств кристаллов ZrO_2 — 2,8 % (мол.) Y_2O_3 методом индентирования, установление корреляции между химическим составом, структурой, кристаллографической ориентацией тетрагональных кристаллов на основе диоксида циркония и их механическими свойствами, а также определение действующего механизма упрочнения.

Образцы и методы исследования

Кристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония с содержанием 2,8 % (мол.) Y_2O_3 выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере диаметром 130 мм со скоростью роста 10 мм/ч [21]. Рост кристаллов осуществляли на установке «Кристалл-407» (частота 5,28 МГц, максимальная выходная мощность 60 кВт). Масса загрузки составляла 6 кг. Для приготовления шихты использовали порошки ZrO_2 и Y_2O_3 чистотой не менее 99,99 %. Из выращенных кристаллов были вырезаны плоскопараллельные пластины перпендикулярно к направлениям $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ размером $10 \times 10 \times 4$ мм³. Поверхность образцов подвергали химико-механической обработке для удаления поверхностно нарушенного слоя после предварительной механической обработки и следов моноклинной фазы, возникающей при интенсивном воздействии на поверхность [22, 23]. Шероховатость поверхности образца после обработки составляла 0,005 мкм. Контроль фазового состава обработанной поверхности осуществляли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). На плоскостях $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ были определены кристаллографические направления, по которым при исследовании были ориентированы диагонали индентора.

Исследования анизотропии микротвердости проводили с помощью моторизованного микротвердомера DM 8 В AUTO с использованием алмазной четырехгранной пирамиды Виккерса и автоматической системы анализа микротвердости. Прибор позволяет проводить исследование микротвердости при нагрузках на индентор от 1Н до 20Н. Определение значений микротвердости H и их анализ осуществляли в автоматическом режиме по формуле

$$H = 1,8544 \left(\frac{P}{d^2} \right),$$

где P — нагрузка; d — диагональ отпечатка.

Время выдержки при вдавливании пирамиды при измерении составляло 5 с. Изучение микротвердости и трещиностойкости проводили на разных кристаллографических гранях кристалла и при разной ориентации диагоналей индентора.

Анизотропию трещиностойкости исследовали на приборе Wolpert Hardness Tester 930 с минимальной нагрузкой 50 Н. В качестве нагрузки для исследования анизотропии микротвердости в плоскости (100) была выбрана нагрузка 3 Н, для исследования трещиностойкости нагрузка составляла 50 Н.

Определение фазового состава кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8. Локальный фазовый состав в области отпечатка индентора изучали методом КРС. Спектры КРС кристаллов ZrO_2 — 2,8 % (мол.) Y_2O_3 в области отпечатков были получены с помощью рамановского микроскопа–спектрографа Renishaw inVia.

Изучение морфологии поверхности выполняли на атомно–силовом микроскопе SPM 9600 Shimadzu. Исследования отпечатков индентора проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM–5910LV (JEOL, Япония)

Результаты и их обсуждение

По данным рентгеновской дифрактометрии, кристаллы ZrO_2 — 2,8 % (мол.) Y_2O_3 содержали две тетрагональные фазы t и t' с разной степенью тетрагональности ($c/(\sqrt{2}a)$): 1,016 и 1,006 соответственно. Из них одна является трансформируемой (t) и может испытывать тетрагонально–моноклинный переход при воздействии механических напряжений. А вторая тетрагональная фаза (t') с соотношением $c/(\sqrt{2}a) = 1,006$ «нетрансформируемая», даже при интенсивном размоле образца она не будет превращается в моноклинную фазу. Наличие достаточно большого содержания (порядка 85 % (об.)) трансформируемой фазы в исследуемых кристаллах может

способствовать реализации трансформационного механизма упрочнения, связанного с тетрагонально–моноклинным фазовым переходом.

В таблице приведены значения микротвердости и трещиностойкости, полученные на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно к направлениям $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. С учетом среднеквадратичной ошибки измерения не было обнаружено анизотропии микротвердости на разных кристаллографических плоскостях кристалла. Из таблицы видно, что значения микротвердости слабо зависят от кристаллографической ориентации плоскости, в то время как значения трещиностойкости, полученные на разных плоскостях кристалла, отличаются. Максимальные значения трещиностойкости отмечены на образце с ориентацией плоскости $\{100\}$. На рис. 1 приведен характерный вид отпечатков индентора при нагрузке 20 Н, полученных на разных кристаллографических плоскостях кристалла. На образце, вырезанном из кристалла перпендикулярно к направлению $\langle 100 \rangle$ (см. рис. 1, а) при данной нагрузке отсутствовали разрушения и трещины, в отличие от пластины, вырезанной перпендикулярно к направлению $\langle 110 \rangle$, на которой видны различные виды трещин и сильные разрушения (см. рис. 1, б). На образце, вырезанном перпендикулярно к направлению $\langle 111 \rangle$, при нагрузке 20 Н наблюдали небольшие радиальные трещины (см. рис. 1, в).

Для выявления анизотропии исследование микротвердости и трещиностойкости также проводили при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям в плоскости измерения. На рис. 2 приведены диаграммы анизотропии значений трещиностойкости на образцах, ориентированных по плоскостям $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ при ориентации диагоналей индентора в разных кристаллографических направлениях. Анизотропия микротвердости в зависимости от разных направлений диагоналей отпечатка индентора не обнаружена. Максимальное значение трещиностойкости

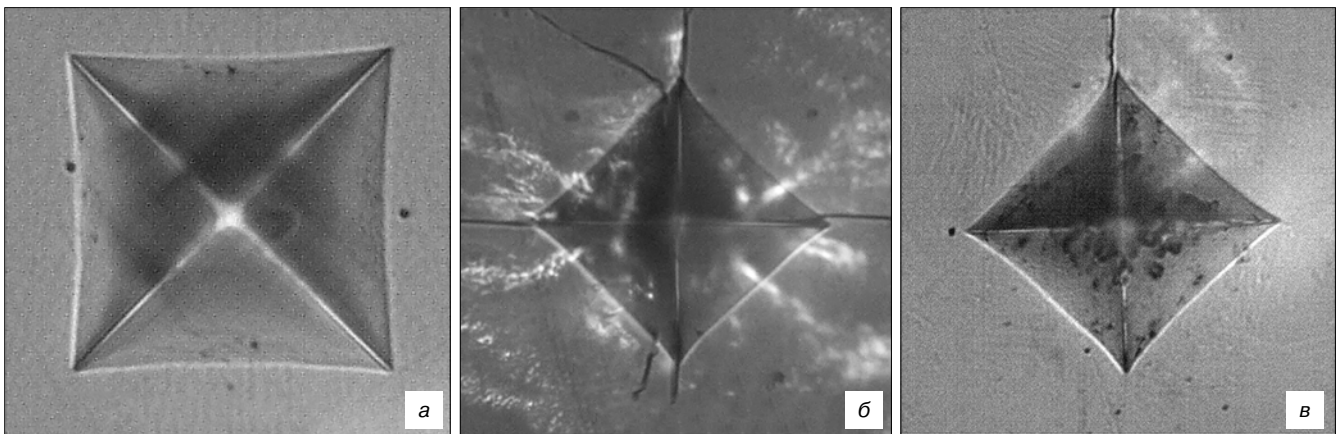
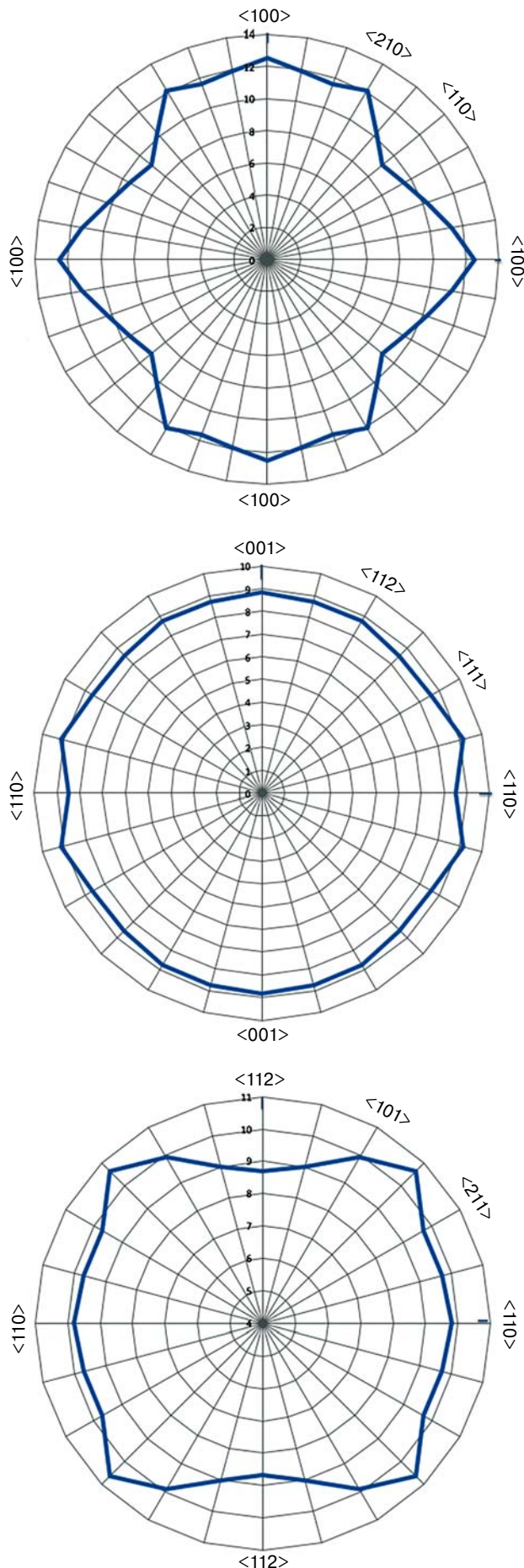


Рис. 1. Вид отпечатков индентора при нагрузке 20 Н, полученных на разных кристаллографических плоскостях кристалла ZrO_2 — 2,8 (мол.) % Y_2O_3 : а — $\{100\}$; б — $\{110\}$; в — $\{111\}$

Fig. 1. Indent images for 20 N load in different crystallographic planes of ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3 : (a) $\{100\}$; (б) $\{110\}$; (в) $\{111\}$



Значения микротвердости и трещиностойкости, полученные на пластинах, вырезанных из кристаллов ZrO_2 — 2,8 (мол.) % Y_2O_3 перпендикулярно к разным кристаллографическим направлениям
 [Microhardness and fracture toughness of plates cut from ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3 crystals laterally to different crystallographic orientations]

Плоскость пластины	Микротвердость HV, ГПа	Трещиностойкость, МПа · м ^{1/2}
{100}	12,9 ± 0,2	10,5 ± 0,3
{110}	13,0 ± 0,2	8,5 ± 0,3
{111}	13,3 ± 0,2	9,5 ± 0,3

(13,5 ± 0,3) получено на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100>, а минимальное значение (9,3 ± 0,3) — при направлении диагоналей индентора в направлении <110>. Анизотропии значений трещиностойкости при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям на плоскостях {110} и {111} обнаружено не было. Значения трещиностойкости при ориентации диагоналей индентора в разных кристаллографических направлениях в плоскости измерения {110} и {111} были близки к средним значениям трещиностойкости, приведенным в таблице.

Характер деформационных процессов при индентировании в зависимости от ориентации диагоналей индентора был более подробно исследован на образце, ориентированном по плоскости {100}. При исследовании отпечатков на поверхности образцов методом оптической микроскопии в отраженном свете был отмечен различный характер подъема поверхности вокруг отпечатков с разной ориентацией диагоналей индентора. Так, на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении <100> наблюдали характерное изменение рельефа поверхности (подъем материала) преимущественно вдоль одной из диагоналей индентора. А при ориентации диагонали индентора в направлении <110> подъем поверхности наблюдали вдоль направлений, перпендикулярных к сторонам отпечатка. Но фактически при разных ориентациях диагоналей индентора изменение рельефа поверхности происходило в одном кристаллографическом направлении <100>.

Методом сканирующей электронной микроскопии было обнаружено, что в материале после отпечатка индентора присутствуют микротрещины. Причем в случае ориентации диагонали индентора

Рис. 2. Диаграммы анизотропии значений трещиностойкости на образцах ZrO_2 — 2,8 (мол.) % Y_2O_3 , ориентированных по плоскостям {100} (а), {110} (б) и {111} (в), при ориентации диагоналей индентора в разных кристаллографических направлениях

Fig. 2. Fracture toughness anisotropy diagrams for (a) {100}, (б) {110} and (в) {111} planes of ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3 specimens and different indenter diagonal orientations

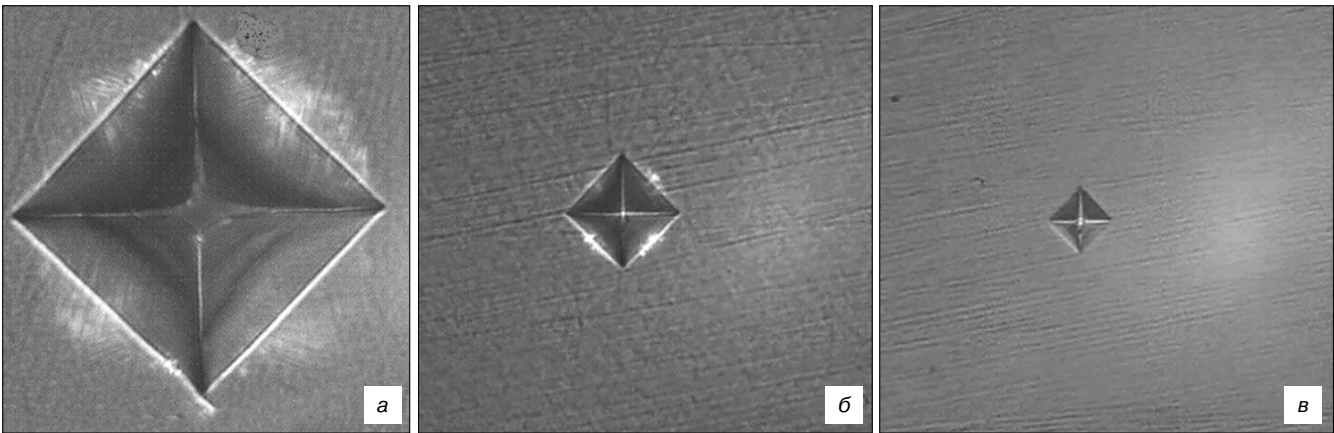


Рис. 3. Изображения отпечатков индентора на плоскости $\{100\}$ кристалла $ZrO_2 - 2,8$ (мол.) $\% Y_2O_3$ при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$ при нагрузке 20 (а), 3 (б) и 1 Н (в)

Fig. 3. Indent images for $\{100\}$ plane of $ZrO_2 - 2.8$ mol.% Y_2O_3 crystal and $\langle 100 \rangle$ indenter diagonal orientation for (a) 20, (б) 3 and (в) 1 N loads

в направлении $\langle 100 \rangle$ микротрещины расположены только по контуру отпечатка. В работе [24] сделано предположение, что линии, окружающие контур отпечатка, являются линиями максимального сдвигового напряжения. В случае ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 110 \rangle$ имеются множественные микротрещины, параллельные сторонам отпечатка. В этом случае направление распространения трещины совпадает с направлением $\langle 100 \rangle$, что соответствует плоскости спайности для тетрагональных кристаллов на основе диоксида циркония [25].

На рис. 3 приведены изображения отпечатков индентора при разной нагрузке на плоскости $\{100\}$ при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$. При такой ориентации индентора наблюдали характерное локальное изменение контраста по сторонам отпечатка. При нагрузке 20 Н (см. рис. 3, а) изменение контраста хорошо заметно, структурировано, видны полосы определенной симметрии, пересекающиеся под углом $\sim 55^\circ$. С уменьшением нагрузки от 20 до 3 Н этот эффект уменьшается (см. рис. 3, б), а при нагрузке 1 Н он отсутствует (см. рис. 3, в).

При изменении ориентации диагонали индентора на 45° на отпечатках, полученных на плоскости $\{100\}$ в направлении $\langle 110 \rangle$, подобного изменения контраста не наблюдали. В работе [23], посвященной исследованию механических свойств кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония методом индентирования, была отмечена различная картина вокруг отпечатка при разной ориентации диагоналей индентора относительно кристаллографических направлений в кристалле. Наблюдаемый эффект был приписан образованию латеральных трещин вокруг отпечатка при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$ при нагрузках, начиная с 2 Н. Сравнение изображений, приведенных в работе [23], с изображением отпечатка, полученного на плоскости $\{100\}$ при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$, показало, что этот контраст (см. рис. 3, а) не связан с образованием латеральных трещин.

Для выяснения, есть ли связь возникновения контраста вокруг отпечатка с наличием латеральных трещин, проводили послойное удаление поверхностного слоя образца. Каждый раз при удалении 3 мкм материала поверхность образца подвергали химико-механической полировке. После снятия слоя толщиной 6 мкм размер отпечатка уменьшился, микротрещины, расположенные по контуру исходного отпечатка, исчезли. После снятия слоя 9 мкм не было обнаружено следов латеральных трещин под исходными отпечатками. Таким образом, эффект локального изменения контраста по сторонам отпечатков, полученных на плоскости $\{100\}$ при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$, не связан с образованием латеральных трещин вокруг отпечатков.

Изменение контраста, возникающее на плоскости $\{100\}$ при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$, наблюдаемое в оптическом микроскопе с использованием отраженного света, может быть связано или с оптическим интерференционным эффектом, или с изменениями условий отражения оптического излучения на поверхности образца. Последнее обусловлено появлением моноклинной фазы, имеющей отличные от тетрагональной фазы показатели преломления. Зависимость изменения контраста от нагрузки (при снижении нагрузки до 1 Н этот эффект практически не проявляется) и наличие структурированных полос, пересекающихся под углом $\sim 55^\circ$, позволяют предположить, что эффект локального изменения контраста по сторонам отпечатка связан с формированием моноклинной фазы в областях, где наиболее интенсивно происходит фазовое превращение. Изменение контраста вокруг отпечатка индентора наблюдали по сторонам отпечатка, т. е. в области максимальных напряжений. Это подтверждается образованием микротрещин по контуру отпечатка. В работе [25] было высказано предположение, что изменение контраста вокруг отпечатка обусловлено структурой моноклинной фазы, появляющейся при индентировании.

Было показано, что в зоне фазового превращения вокруг отпечатка индентора мартенситная моноклинная фаза состоит из длинных тонких пластинок с габитусной плоскостью $\{301\}$, которая близка к плоскости $\{310\}$ тетрагональной фазы. Угол пересечения следов плоскостей по сторонам отпечатка составлял $\sim 54^\circ$. Структура полос в области с локальным изменением контраста по сторонам отпечатка (см. рис. 3, а) подобна структуре моноклинной фазы, которую наблюдали в работе [25] после травления. Авторы работы [25] отмечают, что появление следов плоскостей $\{310\}$ вблизи отпечатка на протравленной

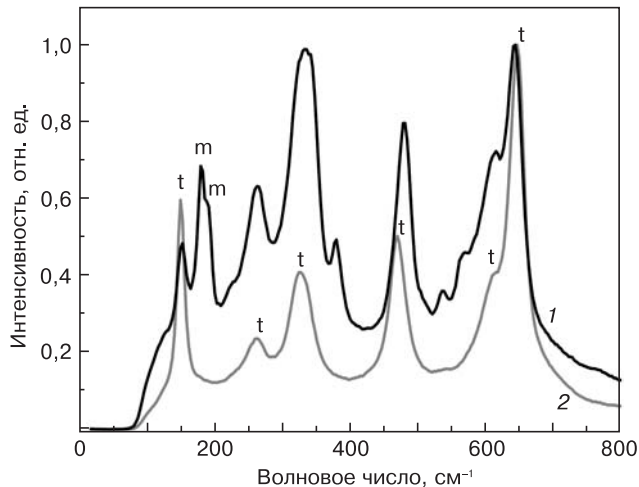


Рис. 4. Спектры КРС от тетрагональной и моноклинной фазы (1), а также только от тетрагональной фазы (2)

Fig. 4. Raman spectra of (1) tetragonal and monoclinic phases and (2) only tetragonal phase

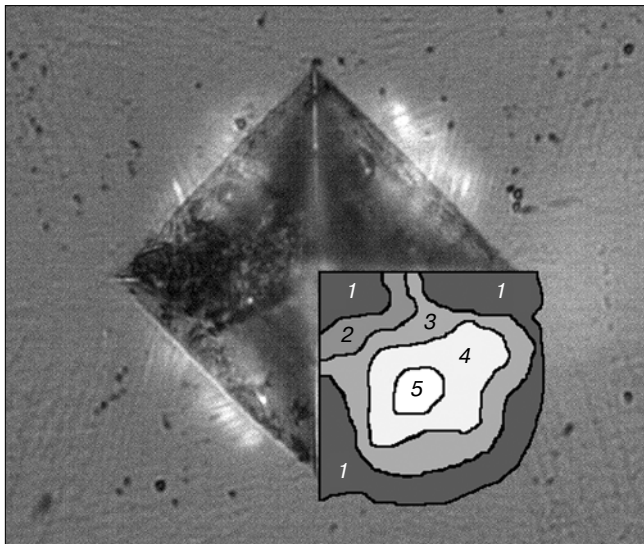


Рис. 5. Распределение моноклинной фазы в области отпечатка индентора на плоскости $\{100\}$ кристалла $ZrO_2 - 2,8$ (мол.) $\% Y_2O_3$ при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$. Соотношение интенсивности линий моноклинной и тетрагональной фаз, %:
1 — 75; 2 — 60; 3 — 45; 4 — 30; 5 — 15

Fig. 5. Monoclinic phase distribution in the vicinity of indenter for $\{100\}$ plane of $ZrO_2 - 2.8$ mol.% Y_2O_3 crystal and $\langle 100 \rangle$ indenter diagonal orientation. Monoclinic-to-tetragonal phase line intensity ratios:
(1) 75%, (2) 60%, (3) 45%, (4) 30% and (5) 15%

поверхности является хорошим подтверждением фазового тетрагонально–моноклинного перехода, так как в кубическом или тетрагональном твердом растворе на основе ZrO_2 отсутствует система скольжения, которая могла бы оставить следы плоскостей, пересекающихся под углом 54° .

Для подтверждения предположения, что эффект локального изменения контраста по сторонам отпечатка связан с формированием моноклинной фазы были проведены исследования фазового состава методом локальной спектроскопии КРС внутри и вокруг отпечатков индентора. Исследования выполняли на образцах, вырезанных перпендикулярно к направлению $\langle 100 \rangle$ кристалла, при нагрузках 1, 3 и 20 Н. Появление моноклинной фазы оценивали по ее характерным линиям в области $180 - 200$ cm^{-1} спектра КРС. На рис. 4 приведены спектры КРС полученные от области, содержащей тетрагональную и моноклинную фазы (кривая 1), а также от области, в которой есть только тетрагональная фаза (кривая 2).

Оценку степени интенсивности тетрагонально–моноклинного перехода проводили по соотношению интенсивностей линий тетрагональной и моноклинной фаз в спектрах КРС по формуле, приведенной в работе [8]. На рис. 5 представлено распределение моноклинной фазы в области отпечатка индентора на плоскости $\{100\}$ при нагрузке 20 Н. Из рис. 5 видно, что на плоскости $\{100\}$ при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$ область с максимальной интенсивностью фазового превращения соответствует середине стороны по контуру отпечатка и близкой к ней области снаружи и внутри отпечатка. Это хорошо коррелирует с областью, в которой наблюдается локальное изменение контраста. На углах отпечатка и в близких к ним областях интенсивность фазового превращения снижается. Характер распределения фазовых превращений внутри и снаружи отпечатков при нагрузках 3 и 20 Н аналогичен. При снижении нагрузки до 1 Н степень интенсивности фазового превращения снижается, область максимальной интенсивности фазового превращения находится внутри отпечатка, изменение контраста при данной нагрузке не наблюдали. При ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 110 \rangle$ на плоскости $\{100\}$ интенсивность фазового превращения вокруг и внутри отпечатка была близка для разных его частей.

На плоскости $\{100\}$ при ориентации диагоналей индентора в направлении $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ наблюдается несовпадение интенсивности тетрагонально–моноклинного перехода с изменением рельефа поверхности. Методом атомно–силовой микроскопии были исследованы области вокруг отпечатков при нагрузке 3 Н и сопоставлены с данными, полученными методом спектроскопии КРС, о степени интенсивности тетрагонально–моноклинного перехода. При нагрузке 20 Н из-за больших размеров отпечатка и большой разницы уровней поверхности выполнить

исследование вокруг отпечатка методом атомно-силовой микроскопии было трудно. Поэтому исследование изменения рельефа поверхности вокруг отпечатков было проведено при меньшей нагрузке. На рис. 6 приведены изображения отпечатков при нагрузке 3 Н, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии на плоскости {100} при ориентации диагоналей индентора в направлении $\langle 100 \rangle$ (рис. 6, а) и $\langle 110 \rangle$ (рис. 6, б). Наблюдается подъем поверхности вдоль одной из диагоналей отпечатка. При ориентации диагоналей индентора в разных кристаллографических направлениях подъем поверхности более выражен в направлении $\langle 100 \rangle$.

При ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 110 \rangle$ наблюдали подъем поверхности по сторонам отпечатка, различимый по изменению интенсивности окраски по обе стороны от контура отпечатка. Кроме того, при нагрузке 3 Н наблюдали локальный подъем поверхности внутри отпечатка и на гранях вблизи стороны отпечатка, что, по данным спектроскопии КРС, соответствует моноклинной фазе. По контуру и вне отпечатка такой локальный подъем поверхности был гораздо менее интенсивен. При нагрузке 3 Н виден характер локального подъема поверхности, связанный с появлением моноклинной фазы, в виде цепочек треугольных выступов, вытянутых в направлении диагоналей индентора.

При ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$ характерен локальный подъем поверхности по контуру отпечатка и вблизи отпечатка с наружной стороны. Кроме того, по сторонам отпечатка поверхность носит структурированный характер в виде полос, пересекающихся под углами, близкими к 55° . При большом увеличении видна разница в форме локального подъема поверхности на отпечатках с разной ориентацией диагоналей. При ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$ — это треугольные сдвоенные призмы. При ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 110 \rangle$ форма подъема поверхности имеет вид прямоугольных призм. Аналогичные формы подъема поверхности в работе [25] связывали с тетрагонально-моноклинным мартенситным фазовым переходом, который наблюдали при исследовании керамических материалов на основе диоксида циркония методом атомно-силовой микроскопии. Таким образом, следы скольжения плоскостей при сдвиговой деформации вокруг отпечатков маскируются следами появившейся моноклинной фазы в результате мартенситного фазового перехода, вызывающей подъем поверхности вокруг отпечатков.

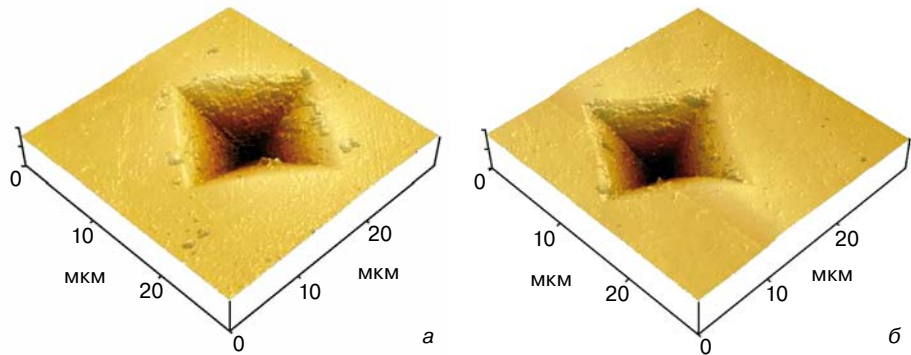


Рис. 6. Изображения отпечатков при нагрузке 3 Н, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии на плоскости {100} кристалла $ZrO_2 - 2,8$ (мол.) $\% Y_2O_3$ при ориентации диагоналей индентора в направлении $\langle 100 \rangle$ (а) и $\langle 110 \rangle$ (б)

Fig. 6. Atomic force microscopy indent images for 3 N load in {100} plane of $ZrO_2 - 2.8$ mol.% Y_2O_3 crystal for (a) $\langle 100 \rangle$ and (б) $\langle 110 \rangle$ indenter diagonal orientation

Заключение

Исследование анизотропии механических характеристик кристаллов твердых растворов $ZrO_2 - 2,8$ % (мол.) Y_2O_3 показало, что микротвердость слабо зависит от кристаллографической ориентации, в то время как значения трещиностойкости для разных плоскостей отличаются. Максимальные значения трещиностойкости получены на образце, вырезанном из кристалла перпендикулярно к направлению $\langle 100 \rangle$. Исследована анизотропия микротвердости и трещиностойкости при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям в плоскости измерения. Показано, что максимальное значения трещиностойкости получено на плоскости {100} при ориентации диагонали индентора в направлении $\langle 100 \rangle$, а минимальное значение — при направлении диагоналей индентора в направлении $\langle 110 \rangle$. Анизотропии значений трещиностойкости при разной ориентации диагонали индентора по отношению к кристаллографическим направлениям на плоскостях {110} и {111} обнаружено не было.

Показано, что трансформационный механизм упрочнения вызывает фазовое превращение тетрагональной фазы в моноклинную в области максимальных напряжений вокруг отпечатка. При уменьшении нагрузки происходит существенное снижение интенсивности появления моноклинной фазы. Максимальное содержание моноклинной фазы обнаружено в области отпечатка индентора на плоскости {100} при ориентации диагоналей индентора в направлении $\langle 100 \rangle$. Максимальное значение трещиностойкости также реализуется на плоскости {100} при такой же ориентации диагоналей индентора. Возможно, что при данной ориентации диагоналей индентора максимальные действующие напряжения наблюдаются вдоль когерентных плоскостей сопряжения тетрагональной и моноклинной фаз.

Библиографический список

1. Zebajadi, M. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications / M. Zebajadi, K. Esfarjani,

M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // Energy and Environmental Science. – 2012. – V. 5. – P. 5147—5162. DOI: 10.1039/C1EE02497C

2. **Гогоци, Г. А.** Изучение механических характеристик монокристаллов диоксида циркония, предназначенных для конструктивных применений / Г. А. Гогоци, Е. Е. Ломонова, В. В. Осико // Огнеупоры. – 1991. – № 8. – С. 14—17.

3. **Ingel, R. P.** Elastic Anisotropy in zirconia single crystals / R. P. Ingel, D. Lewis III // J. Amer. Ceram. Soc. – 1988. – V. 71, N 4. – P. 265—271. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05858.x

4. **Bolon, A. M.** Raman spectroscopic observations of ferroelastic switching in ceria-stabilized zirconia / A. M. Bolon, M. M. Gentleman // J. Amer. Ceram. Soc. – 2011. – V. 94, N 12. – P. 4478—4482. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2011.04737.x

5. **Mercer, C.** On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia / C. Mercer, J. R. Williams, D. R. Clarke, A. G. Evans // Proc. Royal Soc. A. – 2007. – V. 463. – P. 1393—1408. DOI: 10.1098/rspa.2007.1829

6. **Virkar, A. V.** Pole of ferroelasticity in toughening of zirconia ceramics / A. V. Virkar // Key Engineering Materials Vols. – 1998. – V. 153-154. – P. 183—210. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.153-154.183

7. **Gaillard, Y.** Nanoindentation of yttria-doped zirconia: Effect of crystallographic structure on deformation mechanisms / Y. Gaillard, M. Anglada, E. Jimenez-Piquea // J. Mater. Res. – 2009. – V. 24, iss. 3. – P. 719—727. DOI: 10.1557/jmr.2009.0091

8. **Hannink, R. H. J.** Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83, N 3. – P. 461—487. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x

9. **Chevalier, J.** The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends / J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D. R. Clarke // J. Amer. Ceram. Soc. – 2009. – V. 92, N 9. – P. 1901—1920. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2009.03278.x

10. **Martinez-Fernandez, J.** Microindentation-Induced Transformation in 3.5-mol%-yttria-partially-stabilized zirconia single crystals / J. Martinez-Fernandez, M. Jimenez-Melendo, A. Dominguez-Rodriguez, A. H. Heuer // J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – V. 75, N 5. – P. 1071—1081. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04345.x

11. **Morscher, G. N.** Temperature Dependence of Hardness in yttria-stabilized zirconia single crystals / G. N. Morscher, P. Pirouz, A. H. Heuer // J. Amer. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74, N 3. – P. 491—500. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04049.x

12. **Otsuka, K.** Effects of dislocations on the oxygen ionic conduction in yttria stabilized zirconia / K. Otsuka, K. Matsunaga, A. Nakamura, S. Ii, A. Kuwabara, T. Yamamoto, Y. Ikuhara // Materials Transactions. – 2004. – V. 45, N 7. – P. 2042—2047. DOI: 10.2320/matertrans.45.2042

13. **Фролов, К. В.** Исследование механических и трибологических свойств нанокристаллического материала нового поколения на основе диоксида циркония / К. В. Фролов, В. В. Осико, В. В. Алисин, М. А. Вишнякова, З. В. Игнатъева, Е. Е. Ломонова, А. Ф. Мельшанов, Г. В. Москвитин, В. Г. Павлов, М. С. Пугачев // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2006. – № 4. – С. 3—8.

14. **Saiki, A.** SEM observation of the stress-induced transformation by Vickers indentation in Y-PSZ crystals / A. Saiki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato // J. Ceram. Soc. Jpn. – 1989. – V. 97, N 1. – P. 43—48. DOI: 10.2109/jcersj.97.43

15. **Gogotsi, G.** Indentation fracture of Y_2O_3 -partially stabilized ZrO_2 crystals / G. Gogotsi, D. Ostrovoy // J. Mater. Sci. Lett. – 1995. – V. 14, iss. 20. – P. 1406—1409. DOI: 10.1007/BF00462198

16. **Muñoz, A.** High temperature plastic anisotropy of Y_2O_3 partially stabilized ZrO_2 single crystals / A. Muñoz, D. Gómez García, A. Domínguez-Rodríguez, F. Wakai // J. Europ. Ceram. Soc. – 2002. – V. 22, iss. 1. – P. 2609—2613. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00123-1

17. **Baither, D.** Ferroelastic and plastic deformation of t' -zirconia single crystals / D. Baither, M. Bartsch, B. Baufeld, A. Tikhonovsky, A. Foitzik, M. Ruhle, U. Messerschmidt // J. Amer. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84, N 8. – P. 1755—1762. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00911.x

18. **Borik, M. A.** Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, N. Yu. Tabachkova // J. Alloys and Compounds. – 2014. – V. 586. – P. 231—235. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.126

19. **Borik, M. A.** Change in the phase composition, structure and mechanical properties of directed melt crystallised partially stabilised zirconia crystals depending on the concentration of Y_2O_3 / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, S. V. Seryakov, N. Y. Tabachkova // J. Europ. Ceram. Soc. – 2015. – V. 35, N 6. – P. 1889—1894. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.012

20. **Osiko, V. V.** Synthesis of refractory materials by skull melting technique / V. V. Osiko, M. A. Borik, E. E. Lomonova // Springer Handbook of Crystal Growth. – Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. – Pt. B. – P. 433—477. DOI: 10.1007/978-3-540-74761-1_14

21. **Alisin, V. V.** Zirconia-based nanocrystalline synthesized by directional crystallization from the melt / V. V. Alisin, M. A. Borik, E. E. Lomonova, A. F. Melshanov, G. V. Moskvitin, V. V. Osiko, V. A. Panov, V. G. Pavlov, M. A. Vishnjakova // Mater. Sci. Eng.: C. – 2005. – V. 25. – P. 577—583. DOI: 10.1016/j.msec.2005.07.003

22. **Борик, М. А.** Особенности методики исследования кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония / М. А. Борик, В. Т. Бублик, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова, В. А. Мызина, Ф. О. Милович, Н. Ю. Табачкова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78, № 7. – С. 26—30.

23. **Oliver, W. C.** An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7, N 6. – P. 1564—1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564

24. **Jang, B.-K.** Influence of low indentation load on Young's modulus and hardness of 4 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 by nanoindentation / B.-K. Jang // J. Alloys and Compounds. – 2006. – V. 426, iss. 1-2. – P. 312—315. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.01.086

25. **Deville, S.** Atomic force microscopy study and qualitative analysis of martensite relief in zirconia / S. Deville, J. Chevalier, H. Attaoui // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88, N 5. – P. 1261—1267. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2005.00174.x

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 16-02-00742 а.

ISSN 1609-3577 Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics. 2016, vol. 19, no. 3, pp. 170—178.

Anisotropic mechanical properties and hardening mechanisms in ZrO_2 - Y_2O_3 solid solution crystals

M. A. Borik¹, V. R. Borichevskij^{1,2}, V. T. Bublik², T. V. Volkova³, A. V. Kulebyakin¹, E. E. Lomonova¹, F. O. Milovich², V. A. Myzina¹, P. A. Ryabochkina³, S. V. Seryakov², N. Yu. Tabachkova²

¹Prokhorov General Physics Institute RAS, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia,

²National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia,

³Ogarev Mordovia State University, 68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Republic of Mordovia, Russia

Abstract. The anisotropy of the mechanical properties of single crystal ZrO_2 — 2.8 mol.% Y_2O_3 solid solutions has been studied. The crystals have been grown by skull melting technique. The microhardness and fracture toughness have been tested for different crystallographic planes by indentation with different indenter diagonal orientations. The study shows that the microhardness of the material

depends on the crystallographic orientation but slightly whereas the fracture toughness varies for different planes. The maximum fracture toughness has been observed in the crystal specimen cut laterally to the $\langle 100 \rangle$ orientation. We have studied the anisotropy of the microhardness in the material for different indenter diagonal orientations. The maximum fracture toughness has been obtained for the $\{100\}$

plane and the <100> indenter diagonal orientation. The phase composition inside and outside the indents on the {100}, {110} and {111} surfaces for 20, 3 and 1 N loads has been studied in local areas using Raman spectroscopy. The degree of the tetragonal–monoclinic transition has been evaluated for different crystallographic planes and different indenter diagonal orientations. The tetragonal–monoclinic transition proves to be anisotropic, and this affects the transformation hardening mechanism. The maximum amount of the monoclinic phase is present in the vicinity of the indent in the {100} plane for the <100> indenter diagonal orientation. The highest fraction toughness has also been observed in the {100} plane for the <100> indenter diagonal orientation. Probably, the abovementioned indenter diagonal orientation provides for the maximum stress concentration along the coherent conjugation planes between the tetragonal and the monoclinic phases during the tetragonal–monoclinic transition, i.e. (100)t || (100)m and [001]t || [010]m.

Keywords: zirconia, high strength materials, crystal growth, microhardness, fracture toughness, anisotropy, local phase analysis, transformation hardening mechanism

References

1. Zebarjadi M., Esfarijani K., Dresselhaus M. S., Ren Z. F., Chen G. Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications. *Energy and Environmental Sci.*, 2012, vol. 5, pp. 5147–5162. DOI: 10.1039/C1EE02497C
2. Gogotsi G. A., Lomonova E. E., Osiko V. V. Study of the mechanical characteristics of single crystals of zirconia, intended for structural applications. *Ogneupory*, 1991, no. 8, pp. 14–17. (In Russ.)
3. Ingel R. P., Lewis (III) D. Elastic Anisotropy in zirconia single crystals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1988, vol. 71, no. 4, pp. 265–271. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1988.tb05858.x
4. Bolon A. M., Gentleman M. M. Raman spectroscopic observations of ferroelastic switching in ceria-stabilized zirconia. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, no. 12, pp. 4478–4482. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04737.x
5. Mercer C., Williams J. R., Clarke D. R., Evans A. G. On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal–prime (*t'*) yttria-stabilized zirconia. *Proc. Royal Soc. A*, 2007, vol. 463, pp. 1393–1408. DOI: 10.1098/rspa.2007.1829
6. Virkar A. V. Pole of ferroelasticity in toughening of zirconia ceramics. *Key Engineering Materials Vols.*, 1998, vol. 153–154, pp. 183–210. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.153-154.183
7. Gaillard Y., Anglada M., Jimenez-Piquea E. Nanoindentation of yttria-doped zirconia: Effect of crystallographic structure on deformation mechanisms. *J. Mater. Res.*, 2009, vol. 24, no. 3, pp. 719–727. DOI: 10.1557/jmr.2009.0091
8. Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, no. 3, pp. 461–487. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x
9. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal–monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 92, no. 9, pp. 1901–1920. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x
10. Martinez-Fernandez J., Jimenez-Melendo M., Dominguez-Rodriguez A., Heuer A. H. Microindentation-Induced Transformation in 3.5-mol%–yttria-partially-stabilized zirconia single crystals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 75, no. 5, pp. 1071–1081. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04345.x
11. Morscher G. N., Pirouz P., Heuer A. H. Temperature Dependence of Hardness in yttria-stabilized zirconia single crystals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, vol. 74, no. 3, pp. 491–500. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04049.x
12. Otsuka K., Matsunaga K., Nakamura A., Ii S., Kuwabara A., Yamamoto T., Ikuhara Y. effects of dislocations on the oxygen ionic conduction in yttria stabilized zirconia. *Materials Transactions*, 2004, vol. 45, no. 7, pp. 2042–2047. DOI: 10.2320/matertrans.45.2042
13. Frolov K. V., Osiko V. V., Alisin V. V., Vishnyakova M. A., Ignateva Z. V., Lomonova E. E., Melshanov A. F., Moskvitin G. V., Pavlov V. G., Pugachev M. S. Investigation of the mechanical and tribological properties of a new generation of nanocrystalline material based on zirconia. *Problemy Mashinostroeniya i Nadezhnosti Mashin = Journal of Machinery Manufacture and Reliability*, 2006, no. 4, pp. 3–8. (In Russ.)
14. Saiki A., Ishizawa N., Mizutani N., Kato M. SEM observation of the stress-induced transformation by Vickers indentation in Y-PSZ crystals. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1989, vol. 97, no. 1, pp. 43–48. DOI: 10.2109/jcersj.97.43
15. Gogotsi G., Ostrovoy D. Indentation fracture of Y₂O₃-partially stabilized ZrO₂ crystals. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1995, vol. 14, no. 20, pp. 1406–1409. DOI: 10.1007/BF00462198
16. Muñoz A., Gómez García D., Domínguez-Rodríguez A., Wakai F. High temperature plastic anisotropy of Y₂O₃ partially stabilized ZrO₂ single crystals. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2002, vol. 22, no. 1, pp. 2609–2613. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00123-1
17. Baither D., Bartsch M., Baufeld B., Tikhonovskiy A., Foitzik A., Ruhle M., Messerschmidt U. ferroelastic and plastic deformation of *t'*-zirconia single crystals. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2001, vol. 84, no. 8, pp. 1755–1762. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00911.x
18. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Tabachkova N. Yu. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. *J. Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586, pp. 231–235. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.126
19. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Seryakov S. V., Tabachkova N. Yu. Change in the phase composition, structure and mechanical properties of directed melt crystallised partially stabilised zirconia crystals depending on the concentration of Y₂O₃. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2015, vol. 35, no. 6, pp. 1889–1894. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2014.12.012
20. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting technique. *Handbook of Crystal Growth*. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. Pt. B, pp. 433–477. DOI: 10.1007/978-3-540-74761-1_14
21. Alisin V. V., Borik M. A., Lomonova E. E., Melshanov A. F., Moskvitin G. V., Osiko V. V., Panov V. A., Pavlov V. G., Vishnyakova M. A. Zirconia-based nanocrystalline synthesized by directional crystallization from the melt. *Mater. Sci. Eng.: C*, 2005, vol. 25, pp. 577–583. DOI: 10.1016/j.msec.2005.07.003
22. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Myzina V. A., Milovich F. O., Tabachkova N. Yu. Methodological features of studying partially stabilized zirconia crystals. *Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov = Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*, 2012, vol. 78, no. 7, pp. 26–30. (In Russ.)
23. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 1992, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583. DOI: 10.1557/JMR.1992.1564
24. Jang B.-K. Influence of low indentation load on Young's modulus and hardness of 4 mol% Y₂O₃-ZrO₂ by nanoindentation. *J. Alloys and Compounds*, 2006, vol. 426, no. 1–2, pp. 312–315. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.01.086
25. Deville S., Chevalier J., Attaoui H. Atomic force microscopy study and qualitative analysis of martensite relief in zirconia. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2005, vol. 88, no. 5, pp. 1261–1267. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00174.x

Acknowledgements. The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (agreement No. 14.579.21.0039 on granting a subsidy).