

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ “ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ВАВРУХ ВАЛЕНТИНА ІВАНІВНА

УДК 666.3:539.4

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ НА СТАБІЛІЗАЦІЮ ФАЗОВОГО СТАНУ ТА
ВЛАСТИВОСТЕЙ ОКСИДНОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ZrO_2**

132 – Матеріалознавство

13 – Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ /В. І. Ваврух/

Науковий керівник: Кулик Володимир Володимирович, д.т.н., доцент

Львів-2024

АНОТАЦІЯ

Ваврух В.І. Вплив легування на стабілізацію фазового стану та властивостей оксидної кераміки на основі ZrO_2 .

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство, галузь знань 13 – Механічна інженерія, Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2024.

Дисертація присвячена вирішенню актуального науково-технічного завдання з експериментального дослідження впливу легування на фазовий склад, мікроструктуру та морфологію поверхні руйнування цирконієвої кераміки, спеченої за різних температур, для досягнення необхідних механічних властивостей, зокрема мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування. Дисертація також охоплює прогнозування механічних властивостей такої кераміки шляхом використання алгоритмів машинного навчання, що дозволить значно зекономити матеріальні, часові та фінансові ресурси при виготовленні керамічних виробів.

У вступі розглянуто актуальність теми дисертації, визначено мету дослідження та сформульовано науково-технічні завдання для її досягнення. Описано зв'язок проведеного дослідження з науковими програмами та темами, викладено наукову новизну отриманих результатів, їх практичне значення та особистий внесок автора. Крім того, надано інформацію про апробацію результатів дослідження.

Метою роботи є оцінювання впливу хімічного та фазового складу, температури спікання, мікроструктури та морфології поверхні руйнування на мікротвердість, міцність та в'язкість руйнування цирконієвої кераміки для забезпечення необхідних функціональних та експлуатаційних властивостей.

В роботі було виконано такі поставлені завдання:

- оцінено вплив хімічного та фазового складу, мікроструктури та температури спікання цирконієвої кераміки на механічні властивості (мікротвердість, границю міцності на згин та в'язкість руйнування);
- здійснено вибір адекватного використання існуючих емпіричних залежностей із визначення в'язкості руйнування методом ідентування пірамідою Вікерса;
- досліджено взаємозв'язок між тріщиностійкістю і морфологією поверхні руйнування для ідентифікації високоенергетичного мікромеханізму руйнування;
- оцінено можливість здешевлення цирконієвої кераміки шляхом легування Al_2O_3 , CoO , CeO_2 , Fe_2O_3 , MgO замість Y_2O_3 для стабілізації тетрагональної фази ZrO_2 та збереження чи підвищення рівня механічних властивостей;
- проведено прогнозування механічних властивостей (мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування) цирконієвої кераміки різних систем легування, використовуючи методи машинного навчання.

Об'єктом дослідження є цирконієва кераміка різних систем легування.

Предмет дослідження – вплив легування на фазовий склад, мікроструктуру та властивості цирконієвої кераміки, спеченої за різних температур.

У першому розділі наведено аналіз наукових літературних джерел та показано широке використання цирконієвої кераміки в різних галузях, зокрема в медицині, машинобудуванні, в аерокосмічній та в нафто-газовій галузях промисловості. Показано, що фазовий склад, мікроструктура та властивості формуються шляхом легування різними оксидами та режимом спікання кераміки, зокрема температурою спікання. Властивості цирконієвої кераміки широко досліджувались різними авторами, однак вплив таких чинників, як легування та температура спікання, є неоднозначним і потребує подальших досліджень. Показано використання методів машинного навчання для прогнозування властивостей різних матеріалів, проте не виявлено їх використання для керамік.

У другому розділі наведено температурні режими спікання цирконієвої кераміки, методи мікроструктурних та мікрофрактографічних досліджень, методи визначення фазового складу, густини, модуля Юнга, пористості та механічних властивостей. Зокрема в розділі наведено методи визначення мікротвердості, міцності на згин балкових зразків та в'язкості руйнування досліджуваної кераміки. Для визначення в'язкості руйнування такої кераміки представлено метод триточкового згину балки з боковим вирізом та метод індентування пірамідою Вікерса. Також в розділі описано процес підготовки вхідних баз даних для прогнозування механічних властивостей кераміки з використанням методів машинного навчання.

У третьому розділі показано особливості зміни фазового складу та мікроструктури, мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування цирконієвої кераміки залежно від вмісту оксиду ітрію та температури спікання. Досліджено вплив температури спікання для різних складів кераміки на співвідношення фаз та її мікроструктуру, що забезпечило широкий діапазон зміни механічних властивостей. Для кераміки, спеченої за однакової температури (1550 °C), встановлено, що зі збільшенням вмісту оксиду ітрію зменшився середній розмір зерен, збільшилась частка дрібніших зерен і зменшилась частка більших зерен, структура зерен стала одноріднішою, а середній розмір пор зменшився у понад 2 рази. Для усіх варіантів досліджуваних керамік виявлено поступове зниження пористості з підвищенням температури спікання. На підставі порівняння міцності, співвідношення фаз, розмірів пор та зерен, а також розподілу порожнин на поверхні руйнування за розмірами і фасеток відколу для кожного з матеріалів, спечених за температури 1550 °C, показано залежність їх міцності від вмісту ітрію і часток моноклінної та кубічної фаз. Запропоновано застосування відповідних емпіричних залежностей для визначення в'язкості руйнування кераміки на основі ZrO_2 з додаванням 3...8 мол.% Y_2O_3 методом індентування пірамідою Вікерса.

У четвертому розділі показано вплив легування оксидом магнію, а також комплексного легування різними оксидами, на фазовий склад, мікроструктурні

особливості та механічні властивості цирконієвої кераміки. Показано тенденції зміни мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування, а також мікрофрактографічні особливості зламів кераміки. Показано, що кераміці на основі оксиду цирконію, легованій оксидом магнію, властиві суттєво нижчі значеннями міцності та в'язкості руйнування порівняно з традиційною цирконієвою керамікою леговою 3...8 мол.% Y_2O_3 . Встановлено, що легування цирконієвої кераміки дешевшими добавками, зокрема оксидами алюмінію, кобальту, церію і заліза, при збереженні залишкової кількості Y_2O_3 1 мол.% призводить до стабілізації тетрагональної фази та сприяє формуванню дрібнозеренної мікроструктури. За оптимального режиму спікання (1580 °C упродовж 2 год.) досягнута в'язкість руйнування 5,61 МПа·м^{1/2}, що є типовою для цього класу матеріалів. Запропоновано використання ансамблевих методів машинного навчання для прогнозування механічних властивостей цирконієвої кераміки, а для суттєвого підвищення точності розв'язання задачі прогнозування мікротвердості цирконієвої кераміки удосконалено ансамблевий метод машинного навчання.

Ключові слова: кераміка, діоксид цирконію, оксид ітрію, оксид алюмінію, комплексне легування, оксиди, температура спікання, фазовий склад, формування фаз, фазова стабілізація, кристалічна ґратка, мікроструктура, міцність, мікротвердість, в'язкість руйнування, тріщиностійкість, пори, порожнини, фрактографія, моделювання, прогнозування.

ABSTRACT

Vavrukh V.I. The effect of alloying on the stabilization of the phase state and properties of ZrO₂ based oxide ceramics.

Thesis for the Doctor of Philosophy degree in specialty 132 – Materials Science, field of knowledge 13 – Mechanical Engineering, Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2024.

PhD thesis is dedicated to solving the relevant scientific and technical tasks of experimental research of the influence of alloying on the phase composition, microstructure, and fracture surface morphology of zirconia ceramics sintered at different temperatures to achieve the required mechanical properties, in particular microhardness, strength, and fracture toughness. PhD thesis also covers predicting the mechanical properties of these ceramics using machine learning algorithms, which will significantly save material, time, and financial resources in manufacturing ceramic products.

In the introduction, the PhD thesis theme relevance is considered, the research aim is defined and scientific and technical tasks for its achievement are formulated. The relationship between the conducted research and scientific programs and topics is described, and the scientific novelty of the obtained results, their practical significance, and the author's contribution are outlined. In addition, information on the approbation of the research results is provided.

The aim of the PhD thesis is to evaluate the influence of the chemical and phase compositions, sintering temperature, microstructure, and fracture surface morphology on the microhardness, strength, and fracture toughness of zirconia ceramics to ensure the required functional and operational properties.

The following tasks were completed in the work:

- the effect of the chemical and phase composition, microstructure, and sintering temperature of zirconia ceramics on mechanical properties (microhardness, flexural strength, and fracture toughness) was evaluated;

- the choice of effectively using the existing empirical dependences of fracture toughness determination by the Vickers indentation method was made;
- the relationship between fracture toughness and fracture surface morphology was investigated to identify a high-energy micromechanism of fracture;
- the possibility of reducing the cost of zirconia ceramics by alloying Al_2O_3 , CoO , CeO_2 , Fe_2O_3 , and MgO instead of Y_2O_3 to stabilize the tetragonal phase of ZrO_2 and maintain or increase the level of mechanical properties was evaluated;
- prediction of mechanical properties (microhardness, strength, and fracture toughness) of zirconia ceramics of different alloying systems was carried out using machine learning methods.

The research object is zirconia ceramics of different alloying systems.

The research subject is the influence of alloying on the phase composition, microstructure, and properties of zirconia ceramics sintered at different temperatures.

In the first chapter, an analysis of scientific literature is provided. The widespread use of zirconia ceramics in different industries, including medicine, mechanical engineering, aerospace, and the oil and gas industry is shown. It is presented that the phase composition and microstructure are formed, and required properties are attained due to alloying with different oxides and selecting the sintering mode of ceramics, in particular the sintering temperature. The properties of zirconia ceramics have been widely studied by different authors. However, the influence of factors such as alloying and sintering temperature is ambiguous and requires further research. The use of machine learning methods for predicting the properties of different materials has been shown, but their use for ceramics has not been found.

The second chapter presents the sintering modes of zirconia ceramics, methods of microstructural and microfractographic research, and methods for determining the phase composition, density, Young's modulus, porosity, and mechanical properties. In particular, the chapter presents methods for determining the microhardness, bending strength of beam specimens, and fracture toughness of the studied ceramics. To determine the fracture toughness of these ceramics, the single edge notched beam method and the Vickers indentation method are presented. The chapter also describes

the process of preparing input databases to predict the mechanical properties of ceramics using machine learning methods.

In the third chapter, the features of the changes in the phase composition, microstructure, microhardness, strength, and fracture toughness of zirconia ceramics depending on the yttria content and sintering temperature are shown. The influence of the sintering temperature for different ceramic compositions on the phase ratio and their microstructure is investigated, which provided a wide range of changes in mechanical properties. It is found that with an increase in the yttria content, the average grain size decreased, the fraction of smaller grains increased, and the fraction of larger grains decreased, the grain structure became more homogeneous, and the average pore size decreased by more than 2 times for ceramics sintered at the temperature 1550 °C. For all variants of the studied ceramics, a gradual decrease in the porosity with increasing sintering temperature is found. Based on a comparison of the strength, the phase ratio, the pore size, and the grain size, as well as the distribution of voids on the fracture surface by size and the cleavage facet size for each of the materials sintered at a temperature of 1550 °C, the dependence of their strength on the yttria content and fractions of the monoclinic and cubic phases is shown. It is proposed that the appropriate empirical dependences be used to determine the fracture toughness of zirconia ceramics alloyed with 3...8 mol.% Y_2O_3 by the Vickers indentation method.

In the fourth chapter, the effect of alloying with magnesium oxide, as well as complex alloying with different oxides, on the phase composition, microstructural features, and mechanical properties of zirconia ceramics are shown. The trends in changes of microhardness, strength, and fracture toughness, as well as microfractographic features of the ceramics, are shown. It is shown that zirconia ceramics alloyed with magnesium oxide are characterized by significantly lower values of strength and fracture toughness compared to traditional zirconia ceramics alloyed with 3...8 mol.% Y_2O_3 . It has been established that alloying zirconia ceramics with cheaper additives, in particular aluminum, cobalt, cerium, and iron oxides, while maintaining a residual amount of Y_2O_3 of 1 mol.% leads to the stabilization of the tetragonal phase and promotes the formation of a fine-grained microstructure. Under

the optimal sintering mode (1580 °C for 2 h), a fracture toughness of 5.61 MPa m^{1/2} is achieved, which is typical for this class of materials. The use of ensemble machine learning methods for predicting the mechanical properties of zirconia ceramics is proposed. To significantly increase the accuracy of solving the task of predicting the microhardness of zirconia ceramics, the ensemble machine learning method is improved.

Keywords: ceramics, zirconium oxide, yttrium oxide, aluminum oxide, complex alloying, oxides, sintering temperature, phase composition, phase formation, phase stabilization, crystal lattice, microstructure, strength, microhardness, fracture toughness, crack growth resistance, pores, voids, fractography, modeling, prediction.

СПИСОК ПРАЦЬ ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації, у яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

Статті у наукових періодичних виданнях іноземних держав та у виданнях України, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних (Scopus та/або Web of Science)

1. Kulyk, V., Duriagina, Z., Kostryzhev, A., Vasyliv, B., Vavruk, V., & Marenych, O. (2022). The effect of yttria content on microstructure, strength, and fracture behavior of yttria-stabilized zirconia. *Materials*, 15(15), 5212. <https://doi.org/10.3390/ma15155212> (індексуються у Scopus та Web of Science, квартиль Q2)

Особистий внесок здобувача: проведення фазового аналізу, проведення мікроструктурних та мікрофрактографічних досліджень, оцінювання пористості, встановлення міцності, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи.

2. Kulyk, V., Duriagina, Z., Vasyliv, B., Vavruk, V., Kovbasiuk, T., Lyutyu, P., & Vira, V. (2022). The effect of sintering temperature on the phase composition, microstructure, and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia. *Materials*, 15(8), 2707. <https://doi.org/10.3390/ma15082707> (індексуються у Scopus та Web of Science, квартиль Q2)

Особистий внесок здобувача: проведення фазового аналізу, проведення мікроструктурних та мікрофрактографічних досліджень, встановлення мікротвердості та в'язкості руйнування, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи.

3. Kulyk, V. V., Duriagina, Z. A., Vasyliv, B. D., Vavruk, V. I., Lyutyu, P. Y., Kovbasyuk, T. M., & Holovchuk, M. Y. (2021). Effects of yttria content and sintering temperature on the microstructure and tendency to brittle fracture of yttria-stabilized zirconia. *Archives of Materials Science and Engineering*, 109(2), 65–79. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.2625> (індексуються у Scopus, квартиль Q3)

Особистий внесок здобувача: проведення фазового аналізу, проведення мікроструктурних та мікрофрактографічних досліджень, встановлення мікротвердості та в'язкості руйнування, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи.

4. Kulyk, V., Izonin, I., Vavrukh, V., Tkachenko, R., Duriagina, Z., Vasyliv, B., & Kováčová, M. (2023). Prediction of hardness, flexural strength, and fracture toughness of ZrO₂ based ceramics using ensemble learning algorithms. *Acta Metallurgica Slovaca*, 29(2), 93-103. <https://doi.org/10.36547/ams.29.2.1819> (індексуються у Scopus та Web of Science, кuartиль Q3)

Особистий внесок здобувача: збір вибірок даних для прогнозування механічних властивостей, використання ансамблевих методів машинного навчання для прогнозування механічних властивостей, удосконалення ансамблевого методу машинного навчання, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи.

5. Kulyk, V., Vasyliv, B., Duriagina, Z., Lyutyu, P., Vavrukh, V., & Kostryzhev, A. (2024). The effect of sintering temperature on phase-related peculiarities of the microstructure, flexural strength, and fracture toughness of fine-grained ZrO₂–Y₂O₃–Al₂O₃–CoO–CeO₂–Fe₂O₃ ceramics. *Crystals*, 14(2), 175. <https://doi.org/10.3390/cryst14020175> (індексуються у Scopus та Web of Science, кuartиль Q2)

Особистий внесок здобувача: проведення фазового аналізу, проведення мікроструктурних та мікрофрактографічних досліджень, встановлення міцності та в'язкості руйнування, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи.

6. Kulyk, V. V., Duriagina, Z. A., Vasyliv, B. D., Lyutyu, P. Ya., Klimczyk, P., Vavrukh, V. I., Efremenko, V. G., Kostryzhev, A., Trostianchyn, A. M., & Kovbasiuk, T. M. (2024). The effect of sintering modes on the crystal lattice parameters and the morphology of the ZrO₂–nY₂O₃ (n = 3–8 mol%) ceramic microstructure components. *Archives of Materials Science and Engineering*, 128(1), 5–22. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0054.8015> (індексуються у Scopus, кuartиль Q3)

Особистий внесок здобувача: проведення фазового аналізу, проведення мікроструктурних та мікрофрактографічних досліджень, оцінювання пористості, встановлення механічних властивостей, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи.

Статті у наукових фахових виданнях України

7. Vavruk, V. (2022). Effects of the yttria content and sintering temperature on the phase evolution in yttria-stabilized zirconia. *Ukrainian Journal of Mechanical Engineering and Materials Science*, 8(1), 12–19. <https://doi.org/10.23939/ujmems2022.01.012>

8. Vavruk, V., Klimczyk, P., Priakhin, V., Petryk, V., & Momot, K. (2023). Applicability assessment of the Vickers indentation for determining the fracture toughness of yttria-stabilized zirconia. *Ukrainian Journal of Mechanical Engineering and Materials Science*, 9(3), 48–59. <https://doi.org/10.23939/ujmems2023.03.048>

Особистий внесок здобувача: визначення мікротвердості, модуля Юнга та в'язкості руйнування, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи.

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

Матеріали конференцій індексовані у Scopus:

9. Kulyk, V., Duriagina, Z., Vasylyv, B., Kovbasiuk, T., Lyutyu, P., Vira, V., & Vavruk, V. (2022). Effect of sintering temperature on crack growth resistance characteristics of yttria-stabilized zirconia. In Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE 2021), *Acta Physica Polonica A*, 141(4), 323–327. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.323>

Особистий внесок здобувача: проведення фазового аналізу, визначення мікротвердості та в'язкості руйнування, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи, апробація матеріалів на конференції.

10. Kulyk, V. V., Vasyliv, B., Duriagina, Z. A., Vavruk, V. I., Lyutyu, P. Ya., Kovbasiuk, T. M., Tepla, T. L., & Holovchuk, M. Ya. (2023). Estimation of the role of nanosized stabilizing powders in gaining high-level crack growth resistance of partially stabilized zirconia. In O. Fesenko & L. Yatsenko (Eds.), *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications (NANO2021)*, Springer Proceedings in Physics, Springer, Cham, vol. 279, pp. 311–330. https://doi.org/10.1007/978-3-031-18096-5_18

Особистий внесок здобувача: проведення фазового аналізу, проведення мікроструктурних та мікрофрактографічних досліджень, встановлення мікротвердості та в'язкості руйнування, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовлення до друку результатів роботи, апробація матеріалів на конференції.

11. Kulyk, V. V., Duriagina, Z. A., Vasyliv, B. D., Vavruk, V. I., Kovbasiuk, T. M., Lyutyu, P. Ya., & Vira, V. V. (2023). The effect of rare-earth metal oxide additives on crack growth resistance of fine-grained partially stabilized zirconia. In O. Fesenko & L. Yatsenko (Eds.), *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications (NANO 2022)*, Springer Proceedings in Physics, Springer, Cham, vol. 297, pp. 263–279. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_17

Особистий внесок здобувача: проведення фазового аналізу, проведення мікроструктурних та мікрофрактографічних досліджень, встановлення механічних властивостей, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовлення до друку результатів роботи, апробація матеріалів на конференції.

12. Kulyk, V. V., Duriagina, Z. A., Vasyliv, B. D., Vavruk, V. I., Lyutyu, P. Y., Kovbasiuk, T. M., Vira, V. V., & Vynar, V. A. (2023). Study of the effects of MgO additive and sintering temperature on mechanical behavior of fine-grained ZrO_2 –MgO ceramics. In O. Fesenko & L. Yatsenko (Eds.), *Nanostructured Surfaces, Nanocomposites and Nanomaterials, and Their Applications (NANO2022)*, Springer

Proceedings in Physics, Springer, Cham, vol. 296, pp. 227–244.
https://doi.org/10.1007/978-3-031-42704-6_17

Особистий внесок здобувача: проведення фазового аналізу, проведення мікроструктурних та мікрофрактографічних досліджень, встановлення механічних властивостей, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи, апробація матеріалів на конференції.

Тези доповідей конференцій:

13. Vavruk, V., Hebda, M., & Lyutyu, P. (2022). Phase balance in yttria-stabilized zirconia depending on the content of the stabilizing additive and sintering temperature. In Proceedings of the 2nd International Conference on Environment, Technology and Management (ICETEM), 13-15 October 2022, Niğde, Turkey, 131.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи, апробація матеріалів на конференції.

14. Vavruk, V.I., Kulyk, V.V., Duriagina, Z.A., Vasylyv, B.D. (2022) Fracture toughness of zirconia ceramic doped with 3-8 mol% Y_2O_3 . I International Scientific and Practical Conference “Development and design of modern materials and products”, 27-28 October, Dnipro, Ukraine, 11.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обговорення одержаних результатів, опрацювання та підготовки до друку результатів роботи, апробація матеріалів на конференції.

15. Vavruk, V. I. (2023). Effect of sintering temperature on the phase composition and properties of zirconia ceramics doped with Y, Co, Ce, Fe oxides. International Conference “Materials Innovations in Surface Engineering” (MISE2023), 29-31 October, University of Queensland, Brisbane, Australia, 25.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	19
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. ЦИРКОНІЄВА КЕРАМІКА, ЇЇ ВЛАСТИВОСТІ ТА ВИКОРИСТАННЯ В РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ	27
1.1. Керамічні матеріали біомедичного призначення	27
1.1.1. Фазовий склад та особливості трансформаційного зміцнення цирконієвих керамік	27
1.1.2. Використання цирконієвої кераміки легованої оксидом ітрію в стоматології та ортопедії	30
1.1.3. Використання цирконієвої кераміки додатково легованої іншими оксидами	37
1.2. Конструкційні керамічні матеріали для машинобудування	39
1.3. Керамічні матеріали для аерокосмічної техніки	49
1.3.1. Матеріал для термобар'єрного захисту	49
1.3.2. Матеріал твердотільних електролітів	54
1.4. Керамічні матеріали у нафтогазовій та вугільній галузях промисловості	57
1.5. Використання методів машинного навчання для прогнозування властивостей керамік	61
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	66
2.1. Виготовлення керамік	66
2.2. Мікроструктурні та мікрофрактографічні дослідження	66
2.3. Рентгенівський фазовий аналіз	68
2.4. Визначення густини	68

2.5. Визначення модуля Юнга.....	68
2.6. Визначення пористості.....	69
2.7. Механічні випробування	69
2.7.1. Визначення характеристик міцності.....	69
2.7.2. Визначення мікротвердості.....	71
2.7.3. В'язкість руйнування керамік за триточкового згину...	71
2.7.4. В'язкість руйнування за інденуванням пірамідою Вікерса.....	73
2.8. Збір даних та прогнозування властивостей керамік методами машинного навчання	76
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ВПЛИВУ РЕЖИМІВ СПІКАННЯ КЕРАМІК СИСТЕМИ $ZrO_2 - (3-8) Y_2O_3$ НА ЇХ ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ	80
3.1. Особливості зміни фазового складу та мікроструктури керамік залежно від температури спікання.....	80
3.1.1. Фазовий аналіз досліджуваних керамік	80
3.1.2. Особливості зміни мікроструктури	92
3.2. Механічні характеристики керамік	106
3.2.1. Міцність.....	106
3.2.2. Мікротвердість.....	108
3.2.3. В'язкість руйнування за триточкового згину	113
3.2.4. В'язкість руйнування за інденуванням пірамідою Вікерса.....	115
3.3. Фрактографічні особливості зламів	127

РОЗДІЛ 4. ЛЕГУВАННЯ КЕРАМІК НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ТА МАШИННЕ ПРОГНОЗУВАННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	140
4.1. Легування цирконієвої кераміки оксидами ітрію, алюмінію, кобальту, церію та заліза	140
4.1.1. Особливості зміни фазового складу та мікроструктури	140
4.1.2. Міцність	148
4.1.3. Мікротвердість	149
4.1.4. В'язкість руйнування за триточкового згину	151
4.1.5. В'язкість руйнування за індентуванням пірамідою Вікерса	151
4.1.6. Фрактографічні особливості зламів	152
4.2. Цирконієва кераміка, легована оксидом магнію	156
4.2.1. Оцінювання особливостей зміни мікроструктури та фазового складу	156
4.2.2. Міцність	160
4.2.3. Мікротвердість	161
4.2.4. В'язкість руйнування за триточкового згину	162
4.2.5. В'язкість руйнування за індентуванням пірамідою Вікерса	162
4.2.6. Фрактографічні особливості зламів	163
4.3. Машинне прогнозування механічних властивостей керамік	165
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	183
ДОДАТКИ	220
Додаток А	221

Додаток Б.....	222
Додаток В.....	225

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

KIH – критичний коефіцієнт інтенсивності напружень

ККД – коефіцієнт корисної дії

YSZ – цирконієва кераміка стабілізована оксидом ітрію

Y-TZP – цирконієва кераміка, стабілізована Y_2O_3 , що містить повністю стабілізовану тетрагональну фазу

Y-SZP – цирконієва кераміка, що завдяки легуванню Y_2O_3 , характеризується стабілізованим фазовим складом

PSZ – цирконієва кераміка з частково стабілізованою тетрагональною фазою

Y-PSZ – цирконієва кераміка, стабілізована Y_2O_3 , що містить частково стабілізовану тетрагональну фазу

MgSZ – цирконієва кераміка, що завдяки легуванню MgO, характеризується стабілізованим фазовим складом

CSZ – цирконієва кераміка, що завдяки легуванню SeO_2 , характеризується стабілізованим фазовим складом

$m-ZrO_2$ (*m*-фаза) – моноклінна модифікація (фаза) оксиду цирконію

$t-ZrO_2$ (*t*-фаза) – тетрагональна модифікація (фаза) оксиду цирконію

$c-ZrO_2$ (*c*-фаза) – кубічна модифікація (фаза) оксиду цирконію

SEM (SEM) – скануюча електронна мікроскопія

EDS – енергодисперсійний аналіз

BSE – режим зворотнорозсіяних електронів

SE – режим вторинних електронів

SENB – триточковий згин балкового зразка з боковим надрізом

CAD – проектування виробу з використанням комп'ютерних технологій

CAM – виготовлення виробу з використанням комп'ютерних технологій

XRD – дифракція рентгенівського випромінювання

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Для забезпечення тривалої експлуатації широкого спектру прецизійних виробів, які знайшли застосування в різноманітних галузях, використовують керамічні матеріали. Керамічні вироби, виготовлені з діоксиду цирконію, стабілізованого різними оксидами, зокрема оксидом ітрію, експлуатуються в екстремальних умовах. Широке використання цирконієвої кераміки в біомедицині, машинобудуванні, авіаційній та нафто-газовій галузях промисловості зумовлене унікальним поєднанням властивостей, зокрема високою міцністю, зносостійкістю, високою тріщиностійкістю. Такі властивості визначаються мікроструктурою, фазовим та хімічним складом кераміки, які в свою чергу залежать від легування та режиму спікання кераміки, зокрема температури спікання. Проте потребує вирішення питання щодо структурної цілісності та довговічності виготовлених керамічних виробів, які працюють у вищезазначених умовах.

Відомо чимало наукових праць, у яких детально досліджено вплив легувальних елементів (з метою стабілізації фазового складу) та технології виготовлення на фазовий склад та мікроструктуру цирконієвої кераміки для забезпечення її багатофункціональності. Проте практично відсутня інформація про повний комплекс її механічних характеристик, які відображають механічну поведінку залежно від хімічного та фазового складу, температури спікання та мікроструктури. Також, базуючись на аналізі таких праць, можна зробити висновок, що вплив хімічного та фазового складу, особливостей мікроструктури та температури спікання на властивості цирконієвої кераміки є неоднозначним, оскільки не виявлено чітких кореляційних залежностей між ними. І в кожному конкретному випадку постає необхідність оцінювання властивостей отриманої кераміки.

Експериментальне визначення впливу технологічних параметрів на властивості кераміки, зокрема міцність, твердість і в'язкість руйнування є досить тривалим і ресурсозатратним процесом, а прогнозування механічних

властивостей цирконієвої кераміки може значно зекономити часові, матеріальні та людські ресурси при створенні виробів з цирконієвої кераміки.

Тому забезпечення фазового складу та формування мікроструктури шляхом вибору легування та температури спікання для отримання необхідних властивостей цирконієвої кераміки є проблемою, що потребує вирішення.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію виконано згідно наукового напрямку кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів “Створення нових матеріалів, покращення їх функціональних властивостей та використання методів інженерії поверхні для регулювання процесів структуроутворення матеріалів”. Дисертаційні дослідження виконувались в межах науково-дослідних робіт за кошти державного бюджету “Розробка наукових основ створення багатофункціональних оксидних керамічних матеріалів та покриттів” (ДБ/ОКС) (№ державної реєстрації 0122U000952) та “Підвищення надійності та прогнозування безпечного ресурсу елементів турбінних двигунів авіаційної техніки” ДБ/ДАТ (№ державної реєстрації 0119U002248).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є оцінювання впливу хімічного та фазового складу, температури спікання, мікроструктури та морфології поверхні руйнування на мікротвердість, міцність та в'язкість руйнування цирконієвої кераміки для забезпечення необхідних функціональних та експлуатаційних властивостей. Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

- оцінити вплив хімічного та фазового складу, мікроструктури та температури спікання цирконієвої кераміки на механічні властивості (мікротвердість, границю міцності на згин та в'язкість руйнування);
- здійснити вибір адекватного використання існуючих емпіричних залежностей із визначення в'язкості руйнування методом ідентування пірамідою Вікерса;

- дослідити взаємозв'язок між тріщиностійкістю і морфологією поверхні руйнування для ідентифікації високоенергетичного мікромеханізму руйнування;
- оцінити можливість здешевлення цирконієвої кераміки шляхом легування Al_2O_3 , CoO , CeO_2 , Fe_2O_3 , MgO замість Y_2O_3 для стабілізації тетрагональної фази ZrO_2 та збереження чи підвищення рівня механічних властивостей;
- провести прогнозування механічних властивостей (мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування) цирконієвої кераміки різних систем легування, використовуючи методи машинного навчання.

Об'єктом дослідження є цирконієва кераміка різних систем легування.

Предмет дослідження – вплив легування на фазовий склад, мікроструктуру та властивості цирконієвої кераміки, спеченої за різних температур.

Методи дослідження. Мікроструктурні особливості та мікрофрактографічні особливості поверхонь руйнування визначено методами оптичної та сканувальної електронної мікроскопії. Рентгенівський фазовий аналіз проводили методом дослідження рентгенівської дифракції з використанням CuK_α -випромінювання. Густина визначали методом гідростатичного зважування. Для визначення модуля Юнга використано метод поширення поперечної та поздовжньої ультразвукових хвиль крізь зразок. Пористість оцінювали шляхом відношення визначеної густини досліджуваних керамік до їх теоретичної густини та шляхом візуальної обробки зображень нетравленої мікроструктури. Метод триточкового згину зразків-балок використано для визначення міцності. Мікротвердість визначали за стандартною методикою. В'язкість руйнування визначали методом триточкового згину зразка з боковим вирізом та методом індентування пірамідою Вікерса. Для прогнозування мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування керамік використано методи машинного навчання.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у тому, що у роботі:

- Вперше продемонстровано, що процентний вміст стабілізуючої добавки Y_2O_3 та температура спікання дозволяють отримати мікроструктуру з необхідним балансом тетрагональної, кубічної та моноклінної фаз, яка забезпечить високу міцність та в'язкість руйнування кераміки;

- Вперше запропоновано диференційований підхід, що полягає в оптимальній формалізації, для оцінювання в'язкості руйнування кераміки ZrO_2 –(3...8) мол.% Y_2O_3 методом індентування пірамідою Вікерса. Це дало можливість оцінити сукупний вплив хімічного та фазового складу, температури спікання, що забезпечує в'язкість руйнування у діапазоні значень $5,5...9,0$ МПа·м^{1/2}, типовому для цього класу матеріалів;

- На підставі експериментальних досліджень тріщиностійкості та фрактографічного аналізу розширено уявлення щодо встановлення високоенергетичного мікромеханізму руйнування, що полягає у поширенні тріщин вздовж меж дрібних зерен та їх агломератів.

- Вперше запропоновано ансамблевий метод машинного навчання для прогнозування мікротвердості цирконієвої кераміки за рахунок агрегування результатів роботи чотирьох методів машинного навчання (екстремального градієнтного бустингу, категорійного бустингу, випадкового лісу, багатошарового перцептрона) алгоритмом адаптивного бустингу. Це забезпечило суттєве підвищення точності (до 89%) розв'язання задачі з прогнозування мікротвердості порівняно з кожним окремим методом ансамблю.

Практичне значення одержаних результатів.

- Для стабілізації тетрагональної фази та підвищення механічних характеристик досліджуваних керамік запропоновано легування Al_2O_3 , CoO , CeO_2 , Fe_2O_3 при збереженні залишкової кількості Y_2O_3 до 1 мол.%. Це забезпечує в'язкість руйнування $5,61$ МПа·м^{1/2}, що відповідає кераміці легованій високим вмістом Y_2O_3 (3...8 мол.%);

- Запропоновано використання ансамблевих методів машинного навчання для прогнозування механічних властивостей цирконієвої кераміки з достатньо високою точністю:

- категорійний бустинг (CatBoost) забезпечив 70% точності прогнозування в'язкості руйнування;
- адаптивний бустинг (AdaBoost) – 77% при прогнозуванні міцності на згин;
- екстремальний градієнтний бустинг (XGBoost) – 79% при прогнозуванні мікротвердості.

Розв'язання задачі прогнозування забезпечило зменшення матеріальних, часових та фінансових ресурсів;

- Отримані в дисертаційній роботі результати досліджень: використано в навчальному процесі кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів НУ “Львівська політехніка” при підготовці бакалаврів та аспірантів за напрямом 132 “Матеріалознавство”; будуть використані з навчальною метою та у науково-дослідній роботі кафедр Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького; будуть використані у ВНП “СПЕЦАРМ” при розробленні комплексного підходу до створення багатофункціональних керамічних матеріалів.

Особистий внесок здобувача. Основні експериментальні результати та положення дисертаційної роботи одержані автором самостійно: аналіз літературних джерел, проведення експериментальних досліджень, узагальнення експериментальних даних та розроблення методу машинного навчання для прогнозування механічних властивостей. Особисто здобувачем проведено фазовий аналіз [1–3, 5, 6, 9–14], мікроструктурні та мікрофрактографічні дослідження з використанням оптичної та скануючої електронної мікроскопії [1–3, 5, 6, 10–14], визначення мікротвердості [2, 3, 6, 8–12], оцінювання міцності методом триточкового згину [1, 5, 6, 11, 12], визначення в'язкості руйнування методом триточкового згину зразка з боковим вирізом [2, 3, 5, 6, 8, 10–14] та

методом інденування пірамідою Вікерса [2, 3, 6, 8, 9, 11, 12], прогнозування механічних властивостей за допомогою методів машинного навчання [4].

Формулювання теми роботи, завдань досліджень та узагальнення результатів досліджень здійснено спільно з науковим керівником.

Автор хоче висловити подяку д.т.н., проф. З.А. Дурягіній, к.т.н., ст.н.с. Б.Д. Василіву, к.х.н. П.Я. Лютому, к.т.н., доц. Т.М. Ковбасюку, д.т.н., ст.н.с. В.А. Винару, к.т.н. М.Я. Головчуку, к.т.н., доц. І.В. Ізоніну, Prof. A. Kostryzhev, Prof. P. Klimczyk за допомогу у проведенні досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на семінарах та конференціях: наукових семінарах кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів Національного університету «Львівська політехніка» (2022-2024 рр.); 6th International Scientific Conference on Oxide materials for electronic engineering – fabrication, properties and application (OMEE-2021) (Lviv, Ukraine, 2021); 9th International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2021), (Lviv, Ukraine, 2021); 10th International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2022), (Lviv, Ukraine, 2022); 2nd International Conference on Environment, Technology and Management (ICETEM), (Niğde, Turkey, 2022); I International Scientific and Practical Conference “Development and design of modern materials and products”, (Dnipro, Ukraine, 2022); International Conference “Materials Innovations in Surface Engineering” (MISE2023), (Brisbane, Australia, 2023).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 15 наукових праць, серед яких 6 статей у наукових періодичних виданнях, що індексовані в міжнародних наукометричних базах даних Scopus та/або Web of Science (квартилі Q2-Q3), 2 статті у наукових фахових виданнях України, 4 матеріали конференцій, що індексовані в міжнародній наукометричній базі Scopus та 3 тези доповідей міжнародних конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаної літератури і додатків. Загальний обсяг

основного тексту становить 168 сторінок, 90 рисунків, 17 таблиць, список використаної літератури з 282 найменувань на 36 сторінках, додатки на 8 сторінках.

РОЗДІЛ 1. ЦИРКОНІЄВА КЕРАМІКА, ЇЇ ВЛАСТИВОСТІ ТА ВИКОРИСТАННЯ В РІЗНИХ ГАЛУЗЯХ

1.1. Керамічні матеріали біомедичного призначення

1.1.1. Фазовий склад та особливості трансформаційного зміцнення цирконієвих керамік

Основним компонентом цирконієвої кераміки є діоксид цирконію. Кераміка на основі чистого ZrO_2 існує у трьох кристалографічних фазах: моноклінній, тетрагональній і кубічній. За температури $20\text{ }^\circ\text{C}$ і атмосферного тиску в структурі цирконієвої кераміки присутня моноклінна фаза. При нагріві до температури $1170\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається фазовий перехід моноклінної фази в тетрагональну, а при подальшому нагріванні при температурі $2370\text{ }^\circ\text{C}$ тетрагональна фаза перетворюється в кубічну (рис. 1.1) [1,2]. Кубічна фаза залишається незмінною до досягнення точки плавлення при $2700\text{ }^\circ\text{C}$ [3,4].

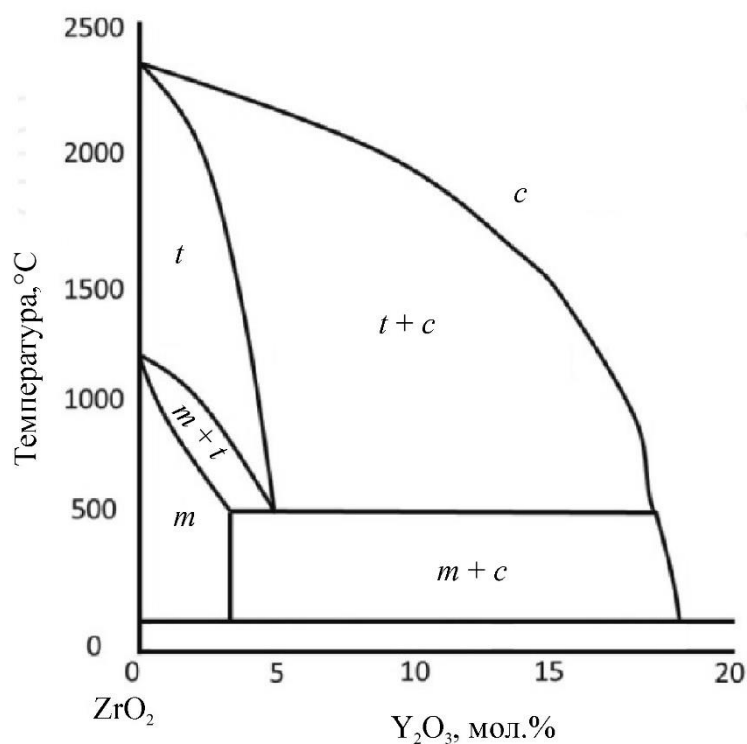


Рис. 1.1. Діаграма фазової рівноваги системи ZrO_2 - Y_2O_3 [5]. Позначення фаз:
m – моноклінна,
t – тетрагональна,
c – кубічна

Згідно з діаграмою стану (рис. 1.1) через фазові перетворення, що супроводжуються зміною об'єму кераміка на основі чистого діоксиду цирконію не має практичного застосування [6,7]. В цирконієвій кераміці перетворення тетрагональної фази в моноклінну фазу в процесі охолодження супроводжується зростанням об'єму матеріалу на 5%, а в процесі нагрівання перетворення моноклінної фази в тетрагональну супроводжується усадкою на 3,25% [8–11]. Тетрагональна фаза ($t\text{-ZrO}_2$) має кращі механічні властивості та стійкість до корозії, ніж моноклінна та кубічна фази [11,12]. Наявність тетрагональної фази в структурі цирконієвої кераміки забезпечує її унікальні властивості [12–14].

Тому цирконієву кераміку легують оксидами металів для стабілізації її структури [15]. Високотемпературні фази (кубічна та тетрагональна) можуть бути стабілізовані за температури навколишнього середовища шляхом утворення твердого розчину з оксидами, такими як Y_2O_3 [1,2,16–19], CaO [8,20,21], MgO [7,22], CeO_2 [23–25]. Такі стабілізатори є переважно лужноземельними та рідкісноземельними оксидами. Для стабілізації різниця в радіусах між іонами оксидів і Zr^{4+} має бути меншою, ніж 40% [7]. Механізм стабілізації загалом пояснюється наступним чином: катіони стабілізаторів, таких як Y^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ce^{4+} , мають певну розчинність у ZrO_2 . Таким чином, ці катіони можуть замінити Zr^{4+} і утворити твердий розчин заміщення, який перешкоджає переходу тетрагональної фази в моноклінну, знижуючи температуру фазового переходу і робить тетрагональну фазу метастабільною при кімнатній температурі [7].

Часткова стабілізація передбачає додавання стабілізаторів, таких як Y_2O_3 , CaO , MgO у концентраціях нижчих, ніж необхідні для повної стабілізації кубічної фази ($c\text{-ZrO}_2$). Матеріали, які стабілізовані вищенаведеними оксидами відомі як частково стабілізований діоксид цирконію (PSZ; наприклад, Ca-PSZ , Mg-PSZ , Y-PSZ), що значно розширює застосування діоксиду цирконію [7,10,15,26].

Легувальні добавки (їх природа і концентрація), а також розмір зерен значно впливають на мікроструктуру кераміки і визначають її стабільність [27].

Цирконієва кераміка стабілізована оксидом ітрію з повністю тетрагональною дрібнозернистою структурою характеризується найвищою міцністю з усіх матеріалів на основі діоксиду цирконію. Такій кераміці властива також висока стійкість до поширення тріщин, що пояснюється механізмом трансформаційного зміцнення [6]. В умовах напружень, що викликають зародження тріщин, у вершині кожної тріщини відбувається перетворення тетрагональної фази на моноклінну, що супроводжується зростанням об'єму матеріалу (рис. 1.2). Таким чином відбувається дисипація енергії руйнування і гальмування росту тріщини [6]. Завдяки механізму трансформаційного зміцнення цирконієва кераміка володіє високою в'язкістю руйнування, що дозволяє значно підвищити надійність і продовжити термін служби виробів, виготовлених з цього матеріалу.

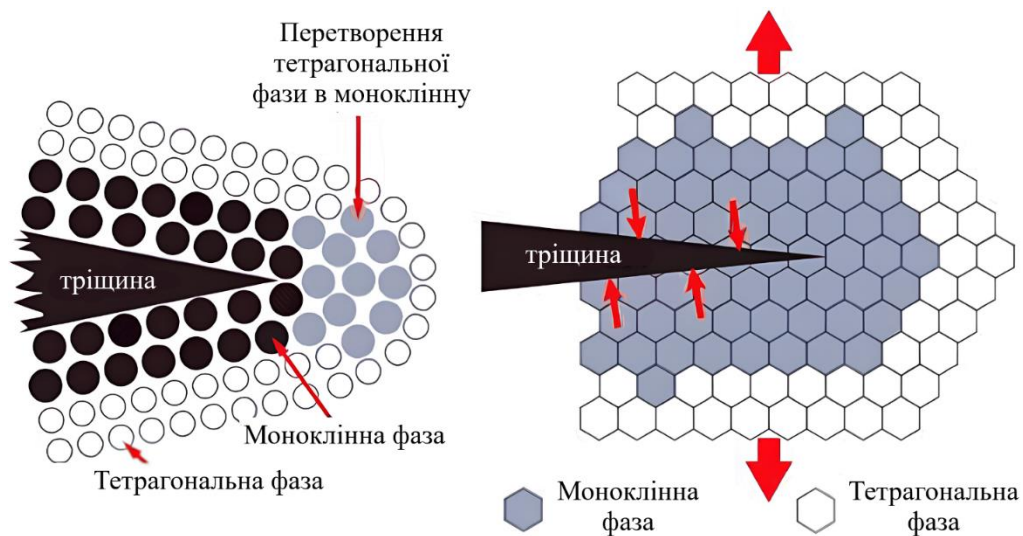


Рис. 1.2. Схема гальмування росту тріщини в умовах трансформаційного зміцнення цирконієвої кераміки [28]

З іншого боку, безперервне прогресування тетрагонально-моноклінного фазового перетворення може ініціювати дефекти поверхні, що призводить до катастрофічного впливу на механічні властивості і робить матеріал більш вразливим до старіння (низькотемпературної деградації) [29]. Тетрагонально-моноклінне фазове перетворення відбувається не тільки під впливом напружень,

але і під впливом охолодження з підвищених температур. Після спікання цирконієвої кераміки при температурах 1500 – 1700°C і наступного швидкого охолодження до кімнатної температури можуть виникнути значні напруження розтягу у виробі, що зумовлені цим перетворенням. Тетрагональна фаза перетворюється у моноклінну і цей процес супроводжується зростанням об'єму, що може викликати утворення тріщин в готовому виробі або відкол його частини.

Підвищення однорідності структури та довговічності виготовлених керамічних виробів є важливим завданням, що потребує вирішення. Вибір хімічного складу та технології виготовлення цирконієвої кераміки є вирішальними чинниками, які впливають на кінцевий фазовий склад і фізико-механічні властивості виготовленого виробу [30].

1.1.2. Використання цирконієвої кераміки легованої оксидом ітрію в стоматології та ортопедії

Вперше цирконієву кераміку почали використовувати в медицині ще у 1969 році. Таку кераміку було запропоновано як новий матеріал для заміни головки стегна замість титанових протезів [31]. Впровадження технології CAD-CAM дозволило широко використовувати високоміцну кераміку в клінічних умовах [32–36].

Висока біосумісність, механічна стабільність, стійкість до руйнування і естетичний зовнішній вигляд зумовили широке використання цирконієвої кераміки стабілізованої Y_2O_3 в стоматології [37–41] (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Стоматологічні імплантати [42]

Цирконієва кераміка легована оксидом ітрію (Y_2O_3) є матеріалом для виготовлення стоматологічних коронок [43–45], імплантів, протезів [17,46–48], штучних ендопротезів кісткової тканини [37,49,50]. Полікристалічна високоміцна цирконієва кераміка стабілізована оксидом ітрію вважається придатним матеріалом для одиночних коронок та фіксованих зубних протезів, оскільки витримує більші навантаження, ніж звичайна нелегована кераміка, і задовольняє високі естетичні вимоги пацієнтів [46,47,51]. Завдяки високим механічним властивостям цей матеріал можна використовувати в різних клінічних ситуаціях: від реставрації одного блоку до незнімних часткових протезів з множинними елементами в передній або задній області ротової порожнини [52,53], для штифтів і сердечників або імплантів в ортопедичній стоматології [54,55]. Цирконієву кераміку леговану Y_2O_3 використовують також для заміни металевих каркасів для фіксованих зубних протезів та імплантів [54,56]. Цирконієва кераміка демонструє сприятливі механічні властивості (в'язкість руйнування: 5-10 МПа·м^{1/2} міцність: 500-1200 МПа, модуль Юнга: 210 ГПа) і високі оптичні характеристики [34,51,54].

Цирконієва кераміка стабілізована оксидом ітрію – єдиний матеріал на основі діоксиду цирконію, зазначений у стандарті ISO 13356:2015 “Імплантати для хірургії – Керамічні матеріали на основі тетрагонального діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію (Y-TZP)” [57].

В науковій літературі можна зустріти результати досліджень цирконієвої кераміки з різним вмістом Y_2O_3 , який використовують для стабілізації

тетагональної фази [58]. Кількість оксиду ітрію в матеріалі впливає на характеристики міцності цирконієвої кераміки. Загалом діоксид цирконію з вищим вмістом оксиду ітрію матиме нижчу міцність, але більшу прозорість. Використання цирконієвої кераміки стабілізованої 3 мол.% оксиду ітрію забезпечує високу міцність в діапазоні 900-1200 МПа [36,59,60]. Ці значення перевищують максимальні навантаження на зуби людини під час нормального жування [60]. Така міцність пов'язана з високим вмістом тетагональної фази (85%–90%), що забезпечує чудові механічні характеристики [58]. Автори рекомендують спікати кераміку 3YSZ за температур не вище 1600 °С, оскільки спікання за вищих температур призведе до падіння міцності [58].

Значне збільшення тривалості спікання 3Y-TZP покращує оптичні властивості за рахунок збільшення розміру зерен і сприяє підвищенню схильності до тетагонально-моноклінного фазового перетворення [61]. Це пов'язано з тим, що кераміка з більшим вмістом оксиду ітрію характеризується меншою схильністю до трансформаційного зміцнення [2,62]. Легування цирконієвої кераміки до 3,4 мол.% Y_2O_3 стабілізує фазовий стан, запобігаючи поліморфному перетворенню при нагріванні та охолодженні. На основі системи $ZrO_2-Y_2O_3$ можна отримати керамічний матеріал, що складається тільки з тетагональної фази, який відомий як тетагональний полікристалічний діоксид цирконію стабілізований оксидом ітрію [29,63].

Широке використання кераміки 3YSZ зумовлене поєднанням високої міцності і помірної в'язкості руйнування [19,64–66]. Недавно цирконієві кераміки стабілізовані 4 і 5 мол.% оксиду ітрію (4YSZ і 5YSZ) з більшим вмістом кубічної фази були введені в реставраційну та ортопедичну стоматологію завдяки вищій світлопрозорості, порівняно з 3YSZ [67,68], хоча міцніша, але більш непрозора кераміка 3YSZ все ще використовується для задніх коронок [69] і каркасів для мостів [67,70,71], для маскування дисхромних опорних зубів [72], а також для стоматологічних імплантатів та абатментів [68].

Аналогічні дослідження можна зустріти в працях [73,74], де наголошується, що через недостатні оптичні характеристики кераміки 3YSZ, для

виготовлення монолітних стоматологічних реставрацій почали використовувати напівпрозорі кераміки 4Y-SZP і 5Y-SZP [58], що дозволило виготовляти зубну реставрацію повністю з цирконієвої кераміки без використання облицювального шару [32]. Підвищення оптичних характеристик (світлопрозорості) цирконієвої кераміки стабілізованої оксидом ітрію було досягнуто змінами в мікроструктурі, тобто частина тетрагональної фази була замінена кубічною фазою. Кераміку з підвищеним вмістом кубічної фази називають Y-PSZ. Високий вміст кубічної фази сприяє покращенню оптичних властивостей, що наближаються до властивостей склокерамічних реставрацій [75]. З часом матеріали на основі діоксиду цирконію з більшою кількістю ітрію, такі як 5Y-PSZ, стали популярними, оскільки вони забезпечують кращі оптичні властивості, ніж монолітний 3Y-TZP, маючи нижчу, однак ще достатню міцність [38].

Варто відзначити, що [66] кераміка зі збільшеним вмістом оксиду ітрію (до 5 мол.%) і вищою прозорістю володіє меншою сприйнятливістю до низькотемпературної деградації (LTD). Однак збільшення кубічної фази в цій кераміці може погіршити механічні властивості та збільшити ризик крихкого руйнування [66,68]. Більша кількість кубічної фази зменшує кількість тетрагональної фази що, як наслідок, призводить до зниження механічних властивостей [47]. За твердженням авторів [66] підвищення вмісту оксиду ітрію до 5 мол.% призвело до падіння міцності до 500–900 МПа. За своєю природою крихке руйнування все ще є основною проблемою при застосуванні діоксиду цирконію в стоматології. Крім того, висока жорсткість такої кераміки і її висока твердість можуть призвести до небажаного зносу протилежних зубів і ускладнюють її обробку [76].

Окрім хімічного складу на властивості цирконієвої кераміки суттєвий вплив чинить технологія виготовлення, зокрема температура та час спікання. Автори [19] досліджували зміну властивостей та розміру зерна керамік 4YSZ і 5YSZ залежно від температури спікання порівняно з 3YSZ (рис. 1.4, 1.5) [19]. Міцність цих керамік зростала зі зростанням температури спікання (рис. 1.4).

Стрімке зростання міцності спостерігали при спіканні за температур 1100-1350°C, а при спіканні за вищих температур міцність зростала поступово. Автори це пояснюють тим, що при спіканні за температур вище 1350°C для керамік 3YSZ, 4YSZ і 5YSZ спостерігається майже повне ущільнення, тобто усунення мікроструктурних пор і дефектів. Зміну відносних густин керамік 3YSZ, 4YSZ і 5YSZ показано на рис. 1.5 залежно від температури спікання. Кераміка 3YSZ почала ущільнюватися при нижчій температурі порівняно з кераміками 4YSZ і 5YSZ і досягла ~99% від теоретичної густини при 1300 °C. Інші кераміки досягли такої густини вище 1350 °C. Дилатометричні вимірювання показали велику об'ємну усадку при 1025 °C для 3YSZ, 1050 °C для 4YSZ, і 1070 °C для 5YSZ, що відповідає тенденціям на рис. 1.5.

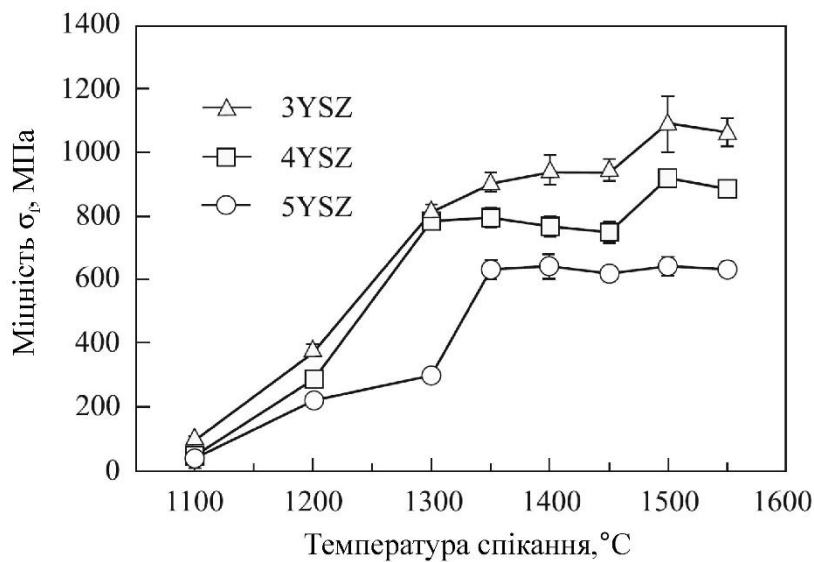


Рис. 1.4. Залежність міцності цирконієвих керамік 3YSZ, 4YSZ, 5YSZ від температури спікання [19]

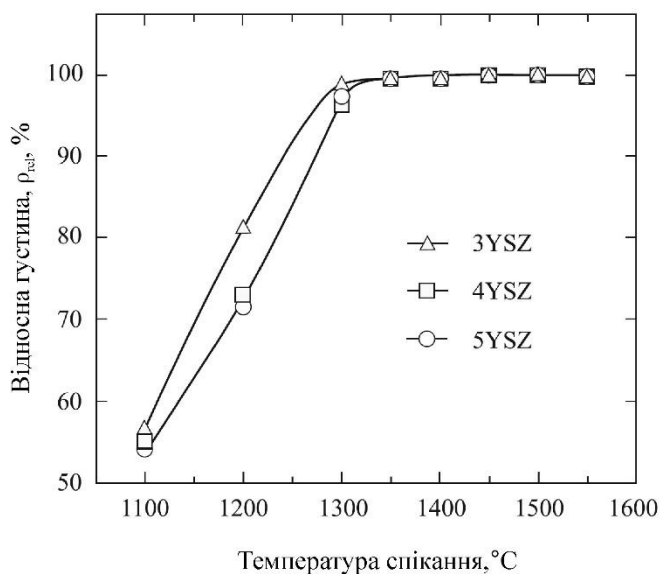


Рис. 1.5. Залежність відносної густини керамік 3YSZ, 4YSZ і 5YSZ від температури спікання [19]

Автори [19] також показали, що розмір зерен для трьох досліджуваних керамік зростає зі зростанням температури спікання (рис. 1.6). На рис. 1.6 показано, що розмір зерна d залишався нижче 1 мкм протягом діапазону спікання, за винятком 5YSZ за температури вище 1450 °С.

Зі збільшенням розміру зерен кераміка на основі ZrO_2 стає менш стабільною і може проходити спонтанне тетрагонально-моноклінне перетворення не тільки у вершинах тріщин, а й у всьому об'ємі матеріалу [77]. Це призводить до значного зниження міцності. Розмір і морфологія компонентів мікроструктури (зерна, пори, межі зерен) істотно залежать від режиму спікання. Випробування на триточковий згин цирконієвої кераміки, спеченої за різних температур і періодів часу, показало максимальну міцність 904 МПа за температури спікання 1580 °С [77].

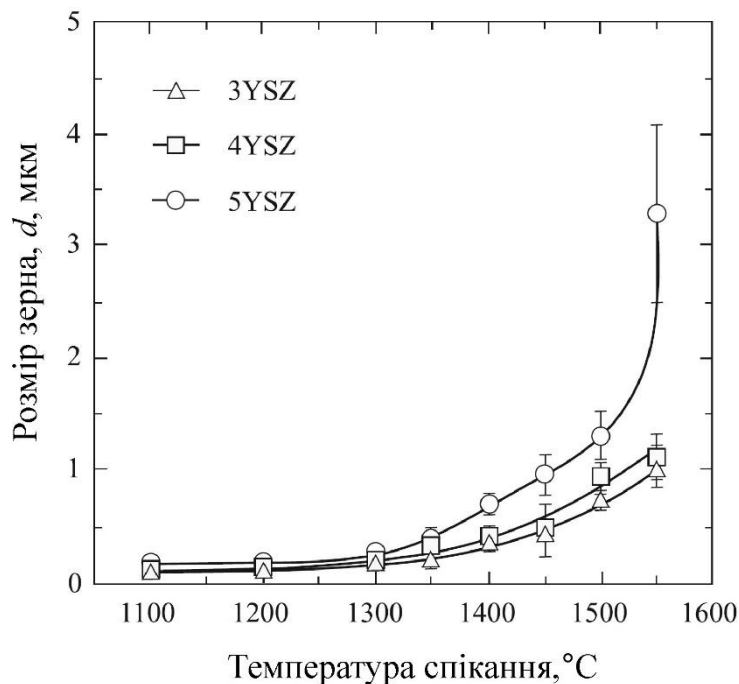


Рис. 1.6. Зміна розміру зерна керамік 3YSZ, 4YSZ і 5YSZ залежно від температури спікання [19]

З іншого боку, при підвищенні температури спікання від 1475 °С до 1600 °С автори [19] спостерігали збільшення середнього розміру зерна кераміки 3YSZ від 0,55 мкм при спіканні за температури 1475 °С до 0,79 мкм при спіканні за температури 1600 °С. 5YSZ продемонстрували значне зростання зерна від 0,62 мкм при спіканні за 1475 °С до 2,32 мкм при спіканні за 1600 °С відповідно, що

становить збільшення на 275% (рис. 1.6). Для кераміки 5YSZ при спіканні за температури вище 1500 °С автори [19] спостерігали, що однорідна мікроструктура змінюється на дуплексну мікроструктуру, що складається з основної популяції великих зерен і другої популяції значно менших зерен, що рівномірно розподілені серед великих.

Підвищення температури спікання незначно впливає на міцність цирконієвої кераміки, однак призводить до значного покращення оптичних властивостей кераміки, зокрема світлопрозорості [78].

Оптимальним шляхом одночасного підвищення міцності і світлопрозорості цирконієвої кераміки є оптимізація умов обробки матеріалів для отримання функціональних кристалічних структур і бездефектних мікроструктур [19].

Спроба подальшого підвищення вмісту оксиду ітрію відображена в роботі [58]. Цирконієві кераміки стабілізовані 6 і 8 мол.% оксиду ітрію характеризуються ще вищою світлопрозорістю порівняно з наведеними вище, однак нижчою механічною міцністю, порівняно з керамікою 3YSZ. Міцність цих матеріалів зазвичай знаходиться в діапазоні 300–600 МПа [32]. Автори [58] теж стверджують, що підвищення кількості оксиду ітрію знижує міцність цирконієвої кераміки [19,79] та підвищує його прозорість [19,44]. Враховуючи такі закономірності, можна знайти компроміс між цими властивостями [38,58].

В'язкість руйнування повністю стабілізованого ZrO_2 з 8 мол.% Y_2O_3 становила 3 МПа $m^{1/2}$, а частково стабілізованого ZrO_2 з 3 мол.% Y_2O_3 , становило 8 МПа $m^{1/2}$ [80]. Хоча вплив вмісту Y_2O_3 на характеристики міцності цирконієвої кераміки не вивчався в праці [80], нижча в'язкість у більш високолегованої кераміки може бути пов'язана з її вищою міцністю та нижчими характеристиками пластичності.

Так як легування цирконієвої кераміки Y_2O_3 покращує міцність, ударну в'язкість і зносостійкість [6], то відкривається можливість також її застосування в ортопедії головок кульшових суглобів [55,63]. Потрібна міцність і в'язкість

досягаються за рахунок формування дрібнозернистої тетрагональної кристалічної структури [77].

1.1.3. Використання цирконієвої кераміки додатково легованої іншими оксидами

Дослідники спробували використати, окрім оксиду ітрію, інші “стабілізатори” (Y_2O_3 як стабілізатор ZrO_2 є відносно дорогим [11]), зокрема у роботі [81] досліджено стійкість до низькотемпературної деградації цирконієвої кераміки, стабілізованої 3 мол.% Y_2O_3 (3Y-TZP), яка додатково містила 0,25 мас.% Al_2O_3 . Така кераміка використовується як матеріал для монолітних реставрацій у стоматології. Аналогічну кераміку досліджено в працях [82,83]. В цьому матеріалі переважали зерна тетрагональної фази, хоча спостерігалися й ділянки кубічної фази. Ці ділянки кубічної фази не тільки не затримували зростання навколишньої тетрагональної фази, але разом з нею зростали при нагріванні за температури спікання $1500\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год [82].

В роботі [17] показано, що цирконієва кераміка легована 5% Y_2O_3 , <2% HfO_2 і <1% (Al_2O_3 + SiO_2) характеризується розміром зерен 0,07 мкм, а найбільший розмір зерна 0,35 мкм виявлено у цирконієвої кераміки легованої 4–6% Y_2O_3 , <1% Al_2O_3 , до 0,02% SiO_2 , до 0,01% Fe_2O_3 , до 0,04% Na_2O . Це різниця, що корелює з температурою спікання: 0,07 мкм після спікання при $1350\text{ }^\circ\text{C}$, і 0,35 мкм після спікання при $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Міцність на згин кераміки на основі $ZrO_2(Y_2O_3)$ –20 мас.% Al_2O_3 перебуває в діапазоні 760–1100 МПа і утворює параболічну залежність від розміру зерен [84]. Максимальну міцність такої кераміки 1100 МПа було досягнуто при розмірі зерен 1 мкм. Однак в'язкість руйнування знизилася майже лінійно приблизно від 11 до 8 МПа $m^{1/2}$ із збільшенням розміру зерен від 0,5 до 3 мкм. Очевидно, що можна досягти оптимального балансу властивостей $ZrO_2(Y_2O_3)$ –20 мас.% Al_2O_3 через вибір розміру зерна. Для цієї кераміки, спеченої при $1550\text{ }^\circ\text{C}$, відносна густина була 99,3%, із середнім розміром зерен <0,9 мкм. Однак подальше

збільшення густини до 99,6%, пов'язане з підвищенням температури спікання до 1650 °C, збігається з ростом зерен до 3 мкм. Середній розмір зерна в цій кераміці збільшився з підвищенням температури спікання від 0,27 мкм при 1450 °C до 1,28 мкм при 1650 °C [84].

Регулювання відтінків цирконію до природних зубів відбувається шляхом додавання оксидів металів як барвників, таких як Fe_2O_3 , CeO_2 , Er_2O_3 , V_2O_5 і MnO_2 [85]. Зазвичай використовуються два способи обробки: оксиди додають до вихідного порошку, гомогенізують, ущільнюють і попередньо спікають, а потім направляють на подрібнення, або попередньо спечені блоки діоксиду цирконію просочують розчином барвників [85].

Якщо порівнювати з Y-PSZ, діоксид цирконію стабілізований магнієм (Mg-PSZ) демонструє багатообіцяючі характеристики в кількох аспектах, включаючи хороші механічні та термічні властивості, хорошу стійкість до низькотемпературної деградації, і такий самий коефіцієнт теплового розширення, як YSZ [11]. Автори [11] показали, що кераміку Mg-PSZ з вмістом 79,24 мас.% ZrO_2 , 11,06 мас.% MgO та 7,76 мас.% SiO_2 можна використовувати як потенційний матеріал для виготовлення стоматологічних імплантатів відносно низької ціни [11].

Автори [86] теж досліджували кераміку Mg-PSZ для можливого біомедичного застосування та порівнювали її властивості з традиційною керамікою 3Y-TZP. Вони стверджують, що цирконієва кераміка стабілізована 8 мол.% MgO більш стійка до низькотемпературної деградації, порівняно з керамікою Y-TZP [87]. Максимальну щільність обох керамік було досягнуто за спікання при 1500 °C, 2 год. В'язкість руйнування спеченої кераміки 8Mg-PSZ становила 8,65 МПа $\text{m}^{1/2}$, а мікротвердість – 10,25 ГПа. Основним механізмом підвищення міцності 8Mg-PSZ автори визначили індуковане напруженнями тетрагонально-моноклінне фазове перетворення.

На міцність, пористість і розмір зерен кераміки на основі $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ значною мірою впливає технологічний процес виготовлення, зокрема

температура спікання, і спосіб нагріву [32,88]. Зі збільшенням температури спікання розмір зерен ZrO_2 зростає, а міцність зменшується [88].

Механічні властивості виробів з цирконієвих керамік (цирконієвих реставрацій) залежать від виду та кількості стабілізуючого оксиду [44,45,48], обробки поверхні [89,90], умов спікання, товщини кераміки [91], фази діоксиду цирконію [92,93] і напівпрозорості [94].

Щоб максимізувати необхідні якості, важливо ретельно проаналізувати задумане використання цирконієвого матеріалу та підібрати оптимальну концентрацію стабілізатора.

Температура і швидкість спікання впливають на розвиток кристалічної структури, щільність матеріалу та еволюцію пор. Підвищення температури спікання кераміки на основі діоксиду цирконію призводить до підвищеної напівпрозорості [2].

Завдяки оптимальному поєднанню міцності та в'язкості руйнування цирконієва кераміка легована 3 мол.% Y_2O_3 широко використовується в стоматології та ортопедії. Останнім часом набули поширення цирконієві кераміки стабілізовані 4-5 мол.% Y_2O_3 через покращені оптичні характеристики. Вміст стабілізуючого оксиду, фазовий склад, розмір зерен та режим спікання кераміки є ключовими факторами, що впливають на властивості цирконієвої кераміки і визначають галузь її використання.

1.2. Конструкційні керамічні матеріали для машинобудування

Цирконієва кераміка – це одна з найбільш технологічно універсальних керамік, що використовується в різних галузях промисловості. Таку кераміку використовують для виготовлення екструзійних штампів, насадок [95], вогнетривів [19] зносостійких покриттів і плівок [96–98], паливних елементів [99,100], давачів кисню [101,102]. Використання цирконієвої кераміки в якості вогнетривів зумовлене низькою теплопровідністю та високою температурою

плавлення, що перевищує температуру плавлення більшості оксидів металів [102,103]

З цирконієвої кераміки виготовляють випускні клапани і заслінки, втулки для випускних заслінок в сталеливарній промисловості. Її використовують також як компоненти підшипників (рис. 1.7а), інструменти для витягування, згинання та розширення труб (рис. 1.7б), інструменти для формування дроту (рис. 1.7в), технічні різакі для текстильної промисловості (рис. 1.7г) та ін. Така кераміка характеризується високою зносостійкістю, високою міцністю, термічною стабільністю, низькою теплопровідністю і корозивною стійкістю в агресивних середовищах [96,102]



Рис. 1.7. Компоненти підшипників (а), інструменти для формування труб (для витягування, згинання та розширення труб) (б), для волочіння дроту (в), ножі (технічні різакі) для текстильної промисловості (г) [42]

Втулки для випускних заслінок виготовлені з цирконієвої кераміки легованої Y_2O_3 працюють без будь-яких ознак зносу при робочих температурах, що досягають $500\text{ }^{\circ}C$, тобто в середовищах, де металеві матеріали виходять з ладу або демонструють значно короткий термін експлуатації.

Цирконієва кераміка стабілізована 3 мол.% оксиду ітрію (3YSZ) широко використовується в герметизуючих пристроях, для виготовлення фільтрів [104]. Вона також є потенційною альтернативою SiO_2 у високоякісних діелектричних матеріалах [102,105]. Підвищення вмісту оксиду ітрію до 5,1 мол.% Y_2O_3 дозволяє використовувати таку кераміку для виготовлення тиглів [106]. Кераміка з високим вмістом оксиду ітрію (8YSZ) завдяки високій іонній провідності та наявності повністю кубічної мікроструктури використовується також в давачах кисню та в якості п'єзоелектричної кераміки [103,104], а також в електрохімічних пристроях при високих температурах через її стабільну структуру та високу іонну провідність $\sim 0,1 \text{ См см}^{-1}$ при 1273 К, що вище, ніж у інших YSZ [107].

Взаємодія цирконієвої кераміки та металургійного шлаку викликає фазовий перехід з тетрагональної фази в моноклінну. Коли вміст оксиду ітрію в кераміці внаслідок вимивання стабілізатора в шлак досягає критичного значення $< 1,7$ мол.%, то відбувається самовільне тетрагонально-моноклінне фазове перетворення [106].

Через властиву фазову нестабільність та співіснування кількох фаз у матеріалах на основі ZrO_2 , розмір зерен та діелектричні властивості цих керамік суттєво відрізняються, що обмежує їх використання в галузі електроніки (табл. 1.1) [102]. Отже, точний контроль фазового складу є обов'язковим для використання виробів з цирконієвої кераміки в електроніці.

На відміну від керамік для біомедицини, де спостерігали дещо вищий вміст оксиду ітрію (3,0%) та помірний вміст оксиду алюмінію (0,25%), в машинобудуванні знайшла застосування цирконієва кераміка легована 1,5 мол.% Y_2O_3 і 0,25 об.% Al_2O_3 та спечена за температур 1250–1400 °С протягом 2 год [108]. Густина цієї кераміки залежно від температури спікання змінювалась незначно (від 6,0740 г/см³ для кераміки спеченої при 1250 °С до 6,0832 г/см³ при 1400 °С). Проте дещо більша зміна спостерігалась для її механічних характеристик. На рис. 1.8 показано зміну мікротвердості (HV_{10}) і міцності (чотириточковий згин) зі зростанням температури спікання. Твердість залишається незмінною (1215 HV_{10}) при температурах спікання від 1250 до 1350

°C, а потім трохи знижується до 1200 HV₁₀ при 1400 °C (рис. 1.8). Дане дослідження показало, що кераміка 1,5Y-TZP володіє оптимальним поєднання високої міцності 1000 МПа і в'язкості руйнування 8-10 МПа м^{1/2}. Отже, таку кераміку можна використовувати в умовах, де важлива висока стійкість до пошкоджень у критичних умовах експлуатації, а саме достатня втомна міцність.

Таблиця 1.1. Фазовий склад та розмір зерен цирконієвих керамік з різним вмістом Y₂O₃ [102]

Кераміка	Фазовий склад	Розмір зерна, мкм
ZrO ₂ - 0,0 мас. % Y ₂ O ₃	<i>m</i>	3,17±1,00
ZrO ₂ - 0,5 мас. % Y ₂ O ₃	<i>m</i>	0,51±0,20
ZrO ₂ - 1,0 мас. % Y ₂ O ₃	<i>m + t</i>	0,35±0,18
ZrO ₂ - 2,0 мас. % Y ₂ O ₃	<i>m + t + c</i>	0,33±0,10
ZrO ₂ - 3,0 мас. % Y ₂ O ₃	<i>m + c</i>	0,28±0,08
ZrO ₂ - 4,0 мас. % Y ₂ O ₃	<i>m + c</i>	0,27±0,08

Примітка. Позначення фаз: *m* – моноклінна фаза, *t* – тетрагональна фаза, *c* – кубічна фаза.

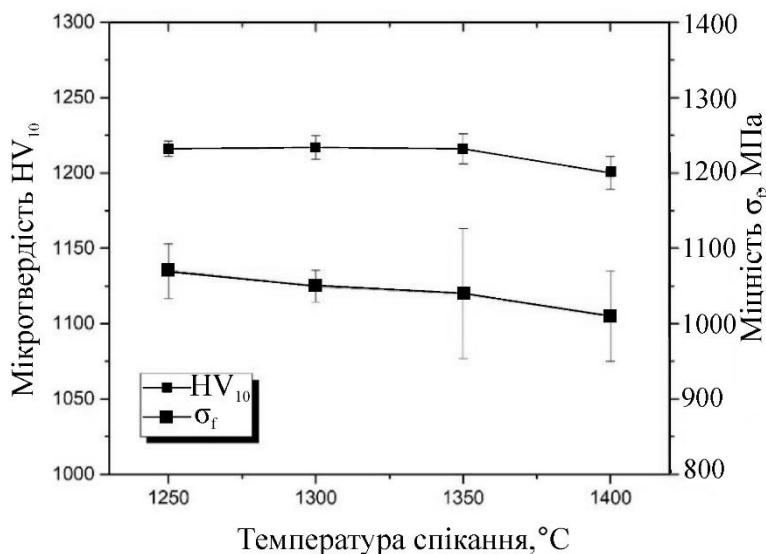


Рис. 1.8. Залежність мікротвердості та міцності від температури спікання кераміки 1,5Y-TZP [108]

Електричні властивості (як і механічні) цирконієвої кераміки змінюються залежно від кількості стабілізатора Y_2O_3 [109]. Підвищення як термічних, так і механічних властивостей кераміки на основі ZrO_2 , необхідне для високотемпературних застосувань, досягають за рахунок стабілізації структури різними оксидами, такими як CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , Sc_2O_3 [26], Al_2O_3 , Bi_2O_3 [109,110]. Ці оксиди стабілізують тетрагональну фазу шляхом зменшення співвідношення параметрів ґратки c/a , таким чином знижуються залишкові напруження всередині ґратки тетрагональної фази за рахунок зменшення спотворення ґратки [109,111,112]. На ступінь стабілізації діоксиду цирконію впливає вид, кількість і термічна обробка стабілізатора [8]. Слід відзначити, що у галузі електроенергетики цирконієва кераміка стабілізована оксидом ітрію є найвідомішою.

Проте кераміка на основі чистого діоксиду цирконію непридатна для виготовлення вогнетривів, що піддаються високій температурі та сильному тепловому удару.

Цирконієва кераміка стабілізована CaO використовується як функціональний вогнетривкий матеріал для виготовлення занурювальних форсунок, що використовуються на кінцевій стадії безперервного лиття [113]. Це запобігає контакту між розплавленим металом і повітрям, забезпечуючи постійний потік розплавленого металу в форму та стабілізацію потоку розплавленого металу. Занурювальні форсунки повинні мати чудову стійкість до термічного удару, щоб протистояти різким змінам температури, і достатню міцність, щоб витримати тиск розплавленого металу, а також високу корозивну тривкість і зносотривкість. Для виготовлення корпусу занурювальної форсунки (занурювального сопла) переважно використовуються вогнетриви на основі Al_2O_3-C , але у місцях, які контактують зі шлаком, використовуються вогнетриви на основі ZrO_2-CaO [113].

Кераміка стабілізована CaO (Ca -PSZ) також широко використовується для виготовлення електричних ізоляторів та паливних елементів [109]. Хоча Ca -PSZ й демонструє покращені механічні та термічні властивості, проте багаторазове

тривале використання при надвисоких температурах ($>1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) дестабілізує Ca [81,86]. Порівняно з іншими цирконієвими кераміками, кераміка легована CaO (Ca-PSZ) демонструє відмінні механічні властивості за високих температур, зокрема високу твердість.

Показано, що механічні властивості Ca-PSZ покращуються зі збільшенням (від 1 до 5 мол.%) вмісту кальцію [96]. За подальшого збільшення вмісту кальцію (5-10 мол.%) спостерігається ріст зерна. Середній розмір зерен для кераміки 5 Ca-PSZ становить 2,4 мкм, а для кераміки 10 Ca-PSZ – 4,41 мкм. Хоча для кераміки 10 Ca-PSZ спостерігається значне зростання розміру і кількості пор, проте знижується вміст моноклінної фази і становить 21,02% проти 62,50% для 5CSZ.

Показано, що в структурі кераміки 95,1% ZrO_2 , 3,8% CaO, 0,4% SiO_2 , 0,3% Al_2O_3 , 0,2% TiO_2 , та 0,1% Fe_2O_3 відсутня тетрагональна фаза, а наявні лише моноклінна і кубічна фази [10]. Чудова стійкість до термічного удару спостерігається за рахунок трансформаційного зміцнення, оскільки кубічна фаза, як і тетрагональна, в структурі перетворюються на моноклінну фазу [113,114]. Однак цирконієва кераміка легована CaO характеризувалась низькою корозивною тривкістю в середовищі шлаку через утворення легкоплавких сполук. Підвищити корозійну тривкість кераміки стабілізованої CaO можна шляхом додаткового легування CeO_2 [113].

Механічні та термічні властивості цирконієвої кераміки підвищуються за рахунок легування CeO_2 , оскільки коефіцієнт теплового розширення дуже високий і теплопровідність CeO_2 нижча, ніж YSZ [115]. Проте зі зростанням вмісту CeO_2 також знижується мікротвердість та міцність. Мікротвердість знижується від 613 HV для кераміки з 1 мол. % CeO_2 до 585 HV для 4 мол. % CeO_2 , а міцність – від 513 МПа для кераміки 1 мол. % CeO_2 до 495 МПа для 4 мол. % CeO_2 .

Досліджуючи властивості цирконієвої кераміки спільно легованої Y_2O_3 та CeO_2 (табл. 1.2) запропоновано оптимальний режим спікання кераміки ($1550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 год.) при якому досягається найвища щільність [116].

Для кераміки легованої лише CeO_2 12 мол.%, оптимальна температура становила $1600\text{ }^\circ\text{C}$, 3 год. Також показано [116], що цирконієва кераміка стабілізована лише CeO_2 (12 мол.%) характеризується найвищою в'язкістю руйнування $11,2\text{ МПа м}^{1/2}$, однак найнижчою міцністю і мікротвердістю, що становлять відповідно 521 МПа та 968 Нв . Механічні властивості цирконієвої кераміки можна покращити за рахунок комплексного легування двома стабілізуючими оксидами (Y_2O_3 і CeO_2) (табл. 1.2). Оптимальним поєднанням міцності і в'язкості руйнування характеризується цирконієва кераміка, що містить 1,5 мол.% Y_2O_3 і 4 мол.% CeO_2 спечена при 1550° протягом 3 годин. Міцність такої кераміки становила більше 600 МПа , а в'язкість руйнування $10,8\text{ МПа м}^{1/2}$, мікротвердість 1030 Нв [116].

Таблиця 1.2 Хімічний склад цирконієвих керамік легованих 1,5-3 мол.% Y_2O_3 та (2-8 мол.%) CeO_2 [116]

Кераміка	Хімічний склад, мол. %		
	ZrO_2	Y_2O_3	CeO_2
$\text{ZrO}_2\text{-}1,5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CeO}_2$	96,5	1,5	2
$\text{ZrO}_2\text{-}1,5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}4\text{CeO}_2$	94,5	1,5	4
$\text{ZrO}_2\text{-}1,5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}6\text{CeO}_2$	92,5	1,5	6
$\text{ZrO}_2\text{-}1,5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}8\text{CeO}_2$	90,5	1,5	8
$\text{ZrO}_2\text{-}3\text{Y}_2\text{O}_3$	97	3	0
$\text{ZrO}_2\text{-}12\text{CeO}_2$	88	0	12

Досліджуючи цирконієву кераміку з 8 мол.% оксиду ітрію та додатково стабілізовану оксидами церію (10 мас. %, 12мас. % і 14 мас.%) і спечену при 1400°C протягом 5 год показано [115], що найвищу щільність після спікання отримано для кераміки з 14 мас. % CeO_2 , що становила 88,53% від теоретичної. Ця кераміка після спікання показала найдрібніший середній розмір зерна і найвищу мікротвердість, що становлять відповідно $5,5\text{ мкм}$ і 1295 НВ_{500} (табл.

1.3). Кераміка без додаткового легування CeO_2 характеризувалась більш грубозернистою мікроструктурою (середній розмір зерен 10 мкм) і нижчою мікротвердістю 1136 HV_{500} (табл. 1.3). Густина і мікротвердість кераміки підвищились з додаванням вмісту CeO_2 . Додавання CeO_2 не порушило стабільність кубічної кристалічної структури стабілізованої ітрієм кераміки. CeO_2 діє як інгібітор росту зерна, розмір зерен зменшився з додаванням CeO_2 [115]. Додаткове легування кераміки оксидом церію (CeO_2) призвело до підвищення стійкості до деформації, і як наслідок більш високих значень твердості завдяки подрібненню зерна. Зменшення розміру зерна призводить до збільшення об'єму меж зерен, що сповільнює рух дислокацій та призводить до підвищення твердості кераміки [115].

Таблиця 1.3. Густина, розмір зерен та мікротвердість кераміки YSZ додатково легованої CeO_2 [115]

Кераміка	Температура спікання, час витримки	Відносна густина	Теоретична густина, г/см^3	Розмір зерен, мкм	Мікротвердість HV_{500}
ZrO_2 - 8мол.% Y_2O_3	1400 ° C, 5 год.	85 ± 1,81	6,09	10 ± 2	1136 ± 8
ZrO_2 - 8мол.% Y_2O_3 - 10 мас.% CeO_2	1400 ° C, 5 год.	85,44 ± 1,86	6,194	6,25 ± 1,03	1188 ± 20
ZrO_2 - 8мол.% Y_2O_3 - 12 мас.% CeO_2	1400 ° C, 5 год.	86,33 ± 2,42	6,2148	5,82 ± 0,2	1232 ± 8
ZrO_2 - 8мол.% Y_2O_3 - 14 мас.% CeO_2	1400 ° C, 5 год.	88,53 ± 0,92	6,2356	5,5 ± 0,55	1295 ± 15

Цирконієва кераміка стабілізована MgO широко використовується в металургії. $ZrO_2(MgO)$ демонструє кращі механічні та термічні властивості, ніж інші електроліти на основі ZrO_2 , і підходить для високотемпературних умов експлуатації [26]. Автори [106] показали, що кераміка $ZrO_2(CaO)$ поряд з керамікою $ZrO_2(MgO)$, зазвичай використовуються в металургійній промисловості [106], тоді як цирконієва кераміка легована оксидом ітрію використовується як термозахисне покриття лопаток турбіни [117]. Кераміка на основі ZrO_2 додатково легована MgO є одним із найперспективніших вогнетривів для відкатних воріт конвертера завдяки високій температурі плавлення, хорошим механічним властивостям і високій корозійній стійкості в середовищі розплавленої сталі та шлаку [11,118].

У конвертерному сталеплавильному процесі використовується технологія шлакоблокування з шибером конвертера, що дозволяє підвищити чистоту розплавленої сталі та знизити витрати на виробництво сталі [15]. Під час експлуатації шлакоутримуючі відкатні ворота піддаються раптовому та сильному термічному удару ($\Delta T \geq 1500$ °C), сильному фізичному стиранню високофлюсною розплавленою сталлю, а також фізичній та хімічній корозії в середовищі розплавленої сталі та конвертерного шлаку. Цирконієва кераміка вперше була промислово застосована у дозуючих форсунках, що використовуються при безперервному литті. Порівняно з традиційними насадками (Al_2O_3-C чи $Al_2O_3-ZrO_2-C$), форсунки з цирконієвої кераміки демонструють підвищену стійкість до окислення, термічного удару, корозії та стійкість до ерозії, що призводить до довшого терміну служби та підвищення ефективності виробництва [119]. Однак, розтріскування та відшарування цирконієвих сопел, що спричиняє витік сталі та інфільтрацію, все ще відбувається та перешкоджає точному контролю потоку та безпечній роботі. Моноклінна фаза в структурі кераміки стабілізованої MgO у гарячому робочому шарі перетворюється на стабільну тетрагональну фазу, що супроводжується зменшенням об'єму [15]. Таким чином утворюються тріщини та дефекти, що призводить до сильного проникнення шлаків. Компоненти шлаку вступають в

реакцію з MgO, видаляють стабілізатор MgO з кристалів Mg-PSZ і таким чином утворюються легкоплавкі сполуки на границях зерен, що призводить до дестабілізації та деградації зерен Mg-PSZ. У результаті матеріал втрачає цілісність і легко руйнується.

Унаслідок дослідження керамік, стабілізованих оксидами ітрію, кальцію та магнію (Y-PSZ, Ca-PSZ та Mg-PSZ), що спечені за однаковим режимом (температура – 1710 °C час витримки – 2 год), встановлено [118], що після спікання кераміка Ca-PSZ характеризувалась значним розкидом розмірів зерен. У структурі більшість зерен були із середнім діаметром зерен близько 6 мкм, однак також були деякі зерна із середнім діаметром близько 10 мкм і великою кількістю пор, що призводить до низької густини матеріалу. Середній діаметр зерен Mg-PSZ був більшим (близько 7 мкм), а форма зерен була неправильною. Кераміка Mg-PSZ не мала явної пористості, але зерна були нещільно упаковані, внаслідок чого в матеріалі з'явилися мікротріщини. Кераміка Y-PSZ характеризувалась незначним розкидом розмірів зерен із середнім діаметром зерен близько 5 мкм. Найвищу стійкість до високотемпературної корозії в середовищі лужного сталевого шлаку показала кераміка Y-PSZ.

Полікристалічна прозора кераміка викликає великий інтерес завдяки унікальному поєднанню фізичних, механічних і оптичних властивостей [120]. Ці високоефективні матеріали мають різноманітні застосування, такі як інфрачервоні (ІЧ) та термостійкі вікна [121], лазери [122], балістична броня [123] тощо.

Контролюючи тип та кількість легувального оксиду, можна значно змінити мікроструктуру і властивості цирконієвої кераміки [15,119]. Цирконієва кераміка стабілізована MgO (Mg-PSZ), CaO(Ca-PSZ), CeO₂, (Ce-TZP), Y₂O₃ (3Y-TZP, 5YSZ, 8YSZ) широко використовується в машинобудуванні та металургії. Високі вогнетривкість, в'язкість руйнування і стійкість до термічного удару, корозії та тертя зумовлюють використання цирконієвої кераміки, легованої різними оксидами чи сумішшю оксидів, в якості металургійних електрохімічних давачів,

насосів і занурювальних форсунок для розкислення розплавленої сталі, датчиків кисню.

1.3. Керамічні матеріали для аерокосмічної техніки

Сучасні методи розробки нових конструкційних матеріалів для аерокосмічної техніки забезпечують формування дрібнозернистої мікроструктури матеріалу шляхом оптимізації режиму виробництва, що дозволить отримати високу жароміцність, жаротривкість та термічну стабільність [124–127].

Цирконієва кераміка, легована оксидом ітрію (YSZ), широко використовується для термозахисних покриттів та твердих електролітів [13,102].

Цирконієва кераміка з 3,0 мол. % оксиду ітрію широко використовується в якості електроліту в твердооксидних паливних комірках [11,63,86]. В цих же цілях також використовують кераміки з вмістом оксиду ітрію 5 та 8 мол.% завдяки високій іонній провідності в автомобільних вихлопних давачах [79,82].

1.3.1. Матеріал для термобар'єрного захисту

Цирконієва кераміка, стабілізована оксидом ітрію, має широке застосування як матеріал покриття для камери згоряння та лопатей турбін високого тиску [128]. В сучасних газових турбінах через попит на підвищення ККД газової турбіни намагаються підвищити температуру спалювання газу. Це призводить до того, що матеріали, з яких виготовляють лопаті турбіни та камеру згоряння, постійно працюють близько до межі їхньої термічної стабільності [129]. Тому нанесення термозахисних покриттів з цирконієвої кераміки на компоненти газової турбіни (рис. 1.9), що працюють в області високих температур, має вагоме значення [130]. Термозахисні покриття на основі цирконієвої кераміки, легової оксидом ітрію (YSZ), демонструють відмінні теплові характеристики.

Системи термозахисного покриття використовуються в теплоізоляційних компонентах гарячих секцій газової турбіни, щоб підвищити робочу температуру (рис. 1.9). Цирконієву кераміку, стабілізовану ітрієм (YSZ), зазвичай застосовують для верхнього ізоляційного покриття через її високий коефіцієнт теплового розширення. Її теплопровідність близька до теплопровідності підкладки [131]. Для промислових турбінних двигунів або дизельних двигунів, що працюють на паливі низької якості за температур 700–900 °С, проблематично використовувати YSZ через проблеми корозії, спричинені розплавленими солями, такими як Na, S та V, що містяться в неякісному паливі. Аналогічні проблеми присутні у військових наземних або морських двигунах, де повинні бути системи, які здатні витримувати неякісне паливо та корозійне середовище у надзвичайних ситуаціях воєнного часу.

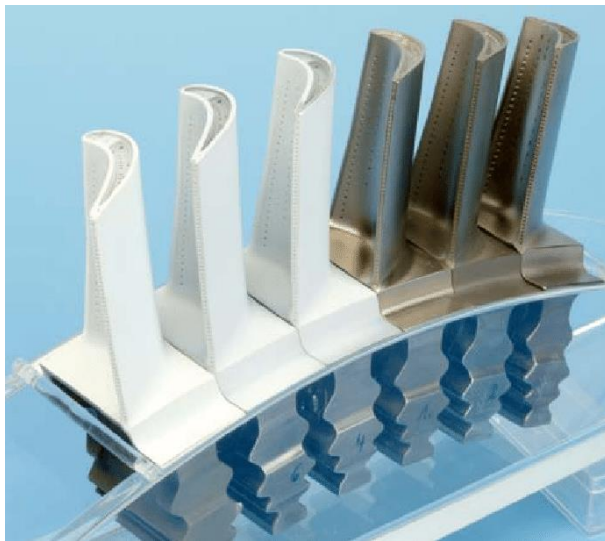


Рис. 1.9. Лопатки газотурбінного двигуна з термо-бар'єрним керамічним покриттям [132]

Поліпшення стійкості до високотемпературної корозії має вирішальне значення для того, щоб розширити застосування цирконієвої кераміки. Зроблено різні спроби підвищити високотемпературну корозійну стійкість термобар'єрних покриттів. Найбільш перспективний підхід полягає в заміні оксиду ітрію на оксиди Ce, In та Sc [131]. Очікуване покращення високотемпературної корозійної стійкості у зв'язку із такою заміною все ще є дискусійним через суперечливі результати в літературі та обмежене розуміння високотемпературної корозійної

поведінки термобар'єрних покриттів. Крім того, вплив дефектів покриття, таких як пори або мікротріщини на властивості високотемпературної корозивної стійкості матеріалу термобар'єрних покриттів не було чітко визначено, хоча дефекти можуть істотно вплинути на їх високотемпературні властивості [131].

Хоча кераміка, стабілізована оксидом ітрію, характеризується низькою теплопровідністю, відносно високим коефіцієнтом теплового розширення і хімічною інертністю в атмосферах горіння [133], проте вона може працювати тривалий час за температури до 1200 °C без істотних наслідків впливу корозивного середовища. При більш високих температурах в структурі цирконієвої кераміки відбуваються фазові перетворення зі зміною об'єму, що призводить до її руйнування [4].

Стабілізація тетрагональної фази ($t\text{-ZrO}_2$) є ваговою проблемою для термозахисних покриттів лопаток турбін. Додавання оксидів рідкісноземельних металів виявилось дуже ефективним рішенням цієї проблеми.

Кераміка YSZ використовується в якості термобар'єрного покриття лопаток турбін для запобігання фізичному та хімічному пошкодженню від бомбардування розплавленими неорганічними сполуками, такими як вулканічний попел, пісок або пил [106].

Цирконієва кераміка з вмістом 3,4–4,5 мол.% Y_2O_3 широко використовується як термобар'єрне покриття для захисту компонентів турбіни та двигуна згоряння від потоку гарячого газу та підвищення енергоефективності турбіни й довговічності супутніх компонентів [134,135]. Міцність кераміки стабілізованої 4 мол.% Y_2O_3 у чотири рази перевищує міцність традиційної кераміки на основі $\text{ZrO}_2 + 22$ мас.% MgO (22MgSZ) [128,136], яку використовують для термобар'єрного захисту.

Для підвищення термічної стійкості необхідно отримати повністю стабілізовану кераміку, проте це призведе до підвищення крихкості та розтріскування при механічних навантаженнях [92]. У кераміці 8YSZ вдалося досягнути оптимального балансу властивостей, але в'язкість руйнування цієї кераміки є доволі низькою [92].

Отримання легованої цирконієвої кераміки з високою стійкістю до спікання та хорошою фазовою стабільністю є актуальним завданням, яке необхідно вирішити матеріалознавцям, що працюють у галузі високотемпературних захисних покриттів.

Автори [137] вивчали вплив легування такими оксидами, як La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 та Yb_2O_3 на стійкість до спікання та фазову стабільність цирконієвої кераміки. При легуванні ZrO_2 іонами більшого радіуса (La^{3+} , Nd^{3+} та Gd^{3+}), кераміка продемонструвала покращену стійкість до спікання при зниженій стабільності тетрагональної фази. Автори пропонують використовувати цирконієву кераміку леговану Nd_2O_3 (1 мол.%) та Yb_2O_3 (6 мол. %) для виробництва вогнетривких і термоізоляційних матеріалів.

Дослідження фазового складу та термічної стійкості цирконієвих керамік YSZ додатково легованих Yb_2O_3 або Sc_2O_3 показали їх перспективність для термозахисту [128]. Кераміка на основі $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ додатково легована Yb_2O_3 або Sc_2O_3 є більш термічно стабільною, ніж 7YSZ, з точки зору збереження в структурі кубічної і тетрагональної фаз при високотемпературних умовах експлуатації. Середній розмір зерен після спікання кераміки 7YSZ становив 4,29 мкм, а для обох керамік 5YbYSZ (5 мол.% $\text{YbO}_{1.5}$) і 5ScYSZ (5 мол.% $\text{ScO}_{1.5}$) – 3 мкм.

Легування кераміки YSZ добавками La_2O_3 , Sc_2O_3 , Gd_2O_3 , TiO_2 та Al_2O_3 є перспективним методом отримання матеріалів [138–140], оскільки ці добавки можуть ефективно посилити відзначені властивості термобар'єрних покриттів. Проте таке легування вносить деяку складність в кристалічну структуру матеріалу, і його спікання стає складнішим. Показано [131], що серед різноманіття стабілізуючих добавок, матеріал покриття на основі CeO_2 -стабілізованого діоксиду цирконію (CSZ) широко досліджується як заміна YSZ.

Ітрій і церій є двома поширеними легуючими елементами, які використовуються для стабілізації тетрагонального діоксиду цирконію за кімнатної температури [141]. Кераміка тетрагонального діоксиду цирконію, легованого церієм, демонструє вищу в'язкість руйнування, тоді як

тетрагональний діоксид цирконію, легований ітрієм, має вищу міцність [141]. Показано, що спільне легування діоксиду цирконію церієм та ітрієм є багатообіцяючим підходом для одночасного досягнення хорошої в'язкості руйнування та міцності [142,143]. За певних умов перетворення тетрагональної фази в моноклінну може відбутися навіть без застосування зовнішнього навантаження. Як результат, збільшення об'єму негативно впливає на механічні властивості матеріалу. Особливо цей вплив проявляється при низьких температурах, тобто нижче 400°C (так звана низькотемпературна деградація) [12], але може проявлятися і при вищих температурах. Старіння діоксиду цирконію, легovanого діоксидом церію та ітрію, за високих температур може призвести до перетворення тетрагональної в моноклінну фазу при подальшому охолодженні до кімнатної температури та навіть ізотермічного під час старіння [141,144]. Ступінь перетворення залежить від температури і тривалості витримки та концентрації стабілізатора.

Слід зазначити, що температура спікання та густина тетрагональної цирконієвої кераміки є важливими параметрами, які впливають на стабільність тетрагональної фази, і їх слід враховувати при виборі концентрації стабілізатора [145,146].

Гупта А. та ін. показали [147], що розмір зерна можна змінювати, додаючи CeO_2 до кераміки 8YSZ, якщо необхідні або дрібнозерниста мікроструктура для покращення розсіювання тепла (для застосування в термобар'єрних матеріалах), або грубші зерна (для підвищення іонної провідності в твердих електролітах). Автори припускають, що при високому вмісті CeO_2 (25 мас. %) CSZs може мати високу стабільність тетрагональної фази, що призводить до вищого опору високотемпературній корозії, ніж YSZ. Цей результат можна підтвердити тим, що CeO_2 більш стійкий до таких солей, як сульфати [148] і солі ванадію [149].

Дослідження властивостей матеріалів системи $\text{ZrO}_2\text{-}25\text{CeO}_2\text{-}2,5\text{Y}_2\text{O}_3$ показали їх придатність для захисту від термічної та гарячої корозії металевих компонентів турбін і дизельних двигунів [25]. Цирконієва кераміка додатково легована церієм та ітрієм є особливо перспективною у важких умовах

експлуатації. Встановлено, що такі матеріали демонструють вищі фазову стабільність і опір термоудару, ніж традиційна цирконієва кераміка стабілізована ітрієм, оскільки в них фазовий перехід уповільнений, а то й повністю відсутній [150–152].

1.3.2. Матеріал твердотільних електродів

Кераміку YSZ використовують для виготовлення твердотільних електродів паливних комірок [141]. Твердотільні оксидні паливні комірки використовуються як автономні джерела живлення в аерокосмічній техніці. Твердооксидні паливні елементи (ТПЕ) є високотемпературними електрохімічними пристроями, які з високим електричним ККД можуть використовуватися для перетворення енергії [153]. ТПЕ виготовлені з крихких керамічних компонентів, тому їх механічна надійність є дуже важливою проблемою для використання цієї технології. Оскільки механічна надійність SOC визначається міцністю шару-носія механічного навантаження, покращення стійкості цього шару до утворення і росту тріщин має важливе значення для сприяння подальшим розробкам технологій SOC [154]. Основа паливного електрода в SOC зазвичай являє собою пористий композит зі стабілізованого діоксиду цирконію (YSZ) і NiO. Переважно використовувалися дві стабілізовані композиції діоксиду цирконію, а саме діоксид цирконію, легований 8 мол.% оксиду ітрію (8YSZ) і 3 мол.% оксиду ітрію (3YSZ) [141,155–157].

Цирконієва кераміка широко використовується в електрохімічних пристроях, таких як паливні комірки чи давачі кисню [158]. Найчастіше для таких цілей використовують цирконієву кераміку стабілізовану високим вмістом Y_2O_3 або ж стабілізовану сумішшю оксидів Y_2O_3 та MgO. Автори пропонують для керамік ZrO_2+6 мол.% Y_2O_3 , ZrO_2+6 мол.% $Y_2O_3+5,4$ мол.%MgO та ZrO_2+6 мол.% Y_2O_3+12 мол.% MgO проводити спікання за температури 1700 °C упродовж 2 год [158].

Механічні та електричні властивості цирконієвої кераміки, яку використовують в якості електроліту (рис. 1.10) значною мірою залежать від її густини [159]. Для кераміки 5YSZ густина і середнє значення розміру зерен збільшувались зі збільшенням температури спікання в діапазоні 1350–1550 °С (рис. 1.11) [104]. При $T = 1450$ °С густина кераміки 5YSZ становила $5,961$ г/см³, середній розмір зерен становив приблизно 500 нм, а пор не ідентифікували. Для кераміки 8YSZ, в діапазоні спікання 1300–1500 °С, середній розмір зерен значно збільшився з підвищенням температури, а густина зразка зменшилась при $T = 1500$ °С, що викликано аномально інтенсивним ростом зерен. При $T = 1400$ °С густина 8YSZ кераміки становила $5,958$ г/см³, а середній розмір зерен становив близько 1680 нм (рис. 1.11). Кераміка 8YSZ схильна до різкого зростання розміру зерен від 650 нм при спіканні при 1300 °С до 3750 нм при спіканні за температури 1500 °С. Для кераміки 5YSZ розмір зерен зростає не так стрімко. Після спікання 5YSZ за температури 1550°С розмір зерен становив 1200 нм (рис. 1.11) [104].

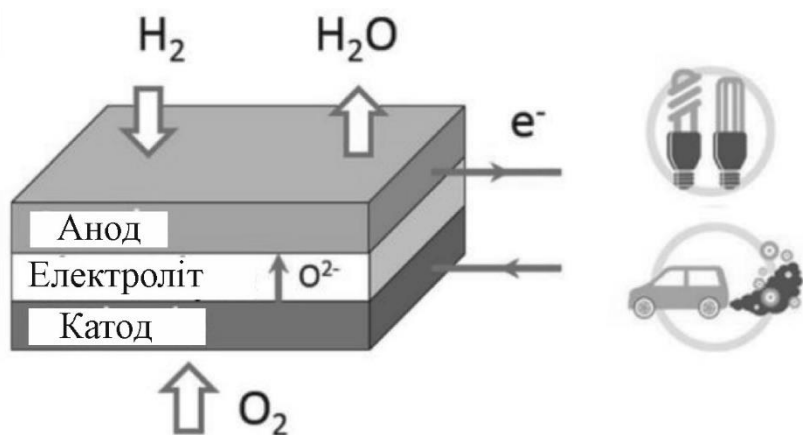


Рис. 1.10.
Використання
цирконієвої кераміки як
твердотільний
електроліт в паливних
комірках [5]

Кераміка 8YSZ після спікання за температури 1450 °С містила в основному кубічну фазу з невеликим відсотком тетрагональної (94% кубічної фази, решта тетрагональна). Максимальну в'язкість руйнування (методом індентування) $3,5$ МПа м^{1/2} показала кераміка 5YSZ при спіканні за температури 1400 °С (рис. 1.12). В'язкість руйнування кераміки 8YSZ становила $1,5$ МПа м^{1/2} і незначно змінювалась за різних температур спікання від 1300 до 1500°С (рис. 1.12) [104].

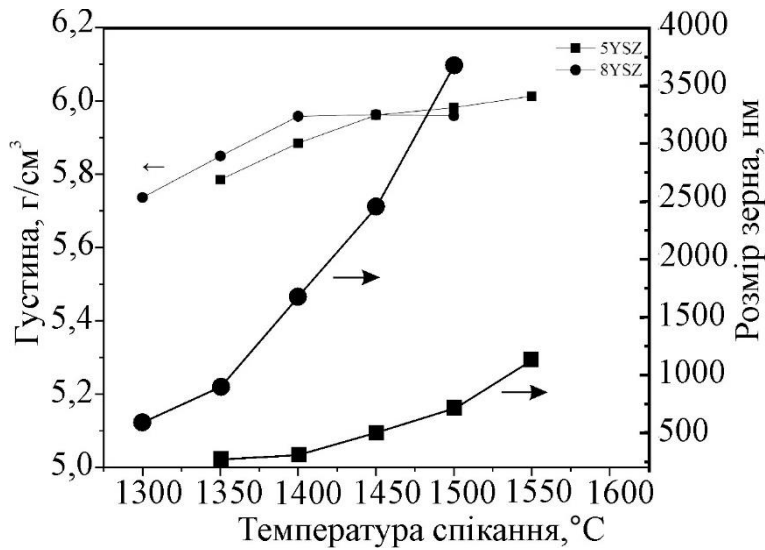


Рис. 1.11. Залежність густини і розміру зерен керамік 5YSZ та 8YSZ від температури спікання [104]

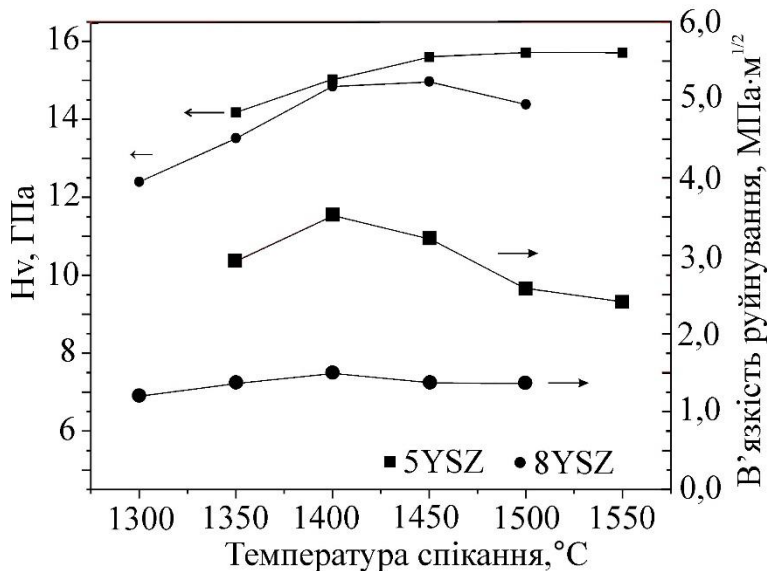


Рис. 1.12. Зміна мікротвердості та в'язкості руйнування керамік 5YSZ та 8YSZ залежно від температури спікання [104]

Кераміки (3,4–4,5 мол.%) Y_2O_3 (3YSZ) та ZrO_2 - Y_2O_3 -MgO широко використовуються як термобар'єрні покриття для захисту від потоку гарячих газів. Кераміка на основі ZrO_2 спільно легована оксидами SeO_2 і Y_2O_3 вважається перспективним матеріалом для передових термобар'єрних покриттів в авіаційних двигунах і системах виробництва електроенергії.

Пошук [92] оптимального вмісту Y_2O_3 є ключовим для досягнення високого коефіцієнта теплового розширення, стійкості до теплового удару та хімічної стабільності, що є необхідними властивостями теплозахисних покриттів.

1.4. Керамічні матеріали у нафтогазовій та вугільній галузях промисловості

У нафтохімічній промисловості вироби зі стабілізованої оксидом ітрію цирконієвої кераміки експлуатуються в умовах високого тиску, корозії та тертя (рис. 1.13). Це підшипники, фрикційні пластини, клапанні тарілки, кульові крани, обшивки трубопроводів, насадки, прес-форми, захисні трубки термопар тощо. Ця кераміка довговічна при експлуатації в таких агресивних хімічних середовищах, як кисле масло, бітум, вибілена деревина, пульпа, концентрований гідроксид натрію, боксити (глинозем), вапняні шлами і діоксид сірки (SO_2) [160].



Рис. 1.13. Компоненти для нафто-газової промисловості [161]

Цирконієва кераміка може бути привабливим високотемпературним будівельним матеріалом для критичних структурних компонентів у високотемпературних розплавлених соляних системах накопичення теплової енергії завдяки її корозивній тривкості та хорошим механічним властивостям. Перспективними високотемпературними (до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) матеріалами-накопичувачами теплової енергії і рідинами для передачі тепла є розплавлені хлориди. Проте розплавлені хлориди є висококорозійним середовищем для звичайних конструкційних матеріалів (таких як комерційні сплави Cr-Fe-Ni) за високих температур, що є однією з головних проблем у їх промисловому застосуванні. На противагу, цирконієва кераміка повністю підходить для експлуатації в таких умовах, що підтверджено її успішним використанням для

лабораторних експериментів із розплавленим хлоридом [160]. Крім того, цирконієва кераміка може використовуватись при високих температурах для критичних конструкційних компонентів, що контактують із висококорозійним розплавом солі, наприклад, рухомих частин, таких як підшипники насоса [162], ущільнення, електричні ізолятори. Однак у порівнянні з металевими сплавами кераміка має значно нижчу в'язкість руйнування і меншу стійкість до термічного удару. Крім того, її дуже висока твердість і крихкість значно ускладнюють обробку керамічних елементів і таким чином обмежують її застосування [163].

Міцність, зносостійкість і висока хімічна інертність матеріалів, з яких виготовлені вироби, є традиційно основними характеристиками, за якими оцінюють довговічність [81,164–166]. Однак міцність і хімічна інертність є недостатніми характеристиками довговічності матеріалу. Вагомий вплив на ресурс керамічних виробів мають також характеристики тріщиностійкості, зокрема в'язкість руйнування.

Керамічні мембрани можуть працювати в різноманітних екстремальних середовищах, на відміну від органічних мембран [167]. Керамічна мембрана, як типовий неорганічний мембранний матеріал, має такі переваги, як висока хімічна стабільність і чудова стійкість до пошкоджень.

Покриття з цирконієвої кераміки, легованої 10 мас.% оксиду ітрію, використовується як противодневе бар'єрне покриття [168]. Атоми водню можуть входити в металеві матеріали шляхом дифузії, що призводить до погіршення механічних властивостей матеріалів. Тому застосування противодневих бар'єрних покриттів є ефективним засобом для вирішення цієї проблеми. Такі покриття характеризуються високою ефективністю і фазовою стабільністю при зміні температури, на відміну від покриттів на основі ZrO_2 без легування [168].

Ефект поліморфізму в цій кераміці може призвести до часткового зниження в'язкості руйнування і теплофізичних параметрів при тривалій експлуатації, що негативно вплине на матеріал [129,169,170]. Легування кераміки на основі діоксиду цирконію обумовлено необхідністю підвищення

стійкості цієї кераміки до процесів поліморфних перетворень внаслідок зовнішніх механічних впливів, а також теплових впливів під час експлуатації [170]. Легування цирконієвої кераміки чинить істотний вплив на її мікроструктуру, фазовий склад та властивості.

Цирконієва кераміка стабілізована Y_2O_3 вважається одним із найперспективніших керамічних матеріалів, стійких до кавітаційної ерозії [18]. Досліджено [18] вплив вмісту Y_2O_3 (3 мол.%, 7 мол.% і 17 мол.%) на фазовий склад, розмір зерен, мікроструктуру, густину, механічні властивості та характеристики кавітаційної ерозії цирконієвої кераміки YSZ. Показано, що зі збільшенням концентрації стабілізатора вміст тетрагональної фази зменшувався, тоді як вміст кубічної фази збільшувався. Кераміка 3YSZ після спікання характеризувалась повністю тетрагональною мікроструктурою, кераміка 7YSZ, крім тетрагональної, містила також 8,55 мас.% кубічної фази. Кераміка 17YSZ містила 68,94 мас.% тетрагональної і 31,06 мас.% кубічної фаз. Зі зростанням вмісту Y_2O_3 розміри зерен та пор поступово збільшувалися, що, ймовірно, призвело до зниження твердості, в'язкості руйнування та стійкості до кавітаційної ерозії. Фазове перетворення тетрагональної фази у моноклінну під дією кавітаційного навантаження ефективно поглинало енергію удару та пригнічувало поширення втомних тріщин, тим самим значно сповільнюючи втомне руйнування матеріалів. Також встановлено [18], що зі зростанням вмісту Y_2O_3 , мікротвердість цирконієвої кераміки знизилась. Наприклад, мікротвердість кераміки 3YSZ становить $1523 \pm 34 HV_{300g}$, 7YSZ – $1478 \pm 45 HV_{300g}$ і 17YSZ – $1334 \pm 24 HV_{300g}$ відповідно. Введення надмірної кількості стабілізуючого оксиду сприяло утворенню кубічної фази, але не запобігало росту зерен і утворенню пор. Кераміка 3YSZ після спікання характеризувалась найвищою густиною, найменшим розміром зерен і найбільшим вмістом тетрагональної фази. Грубозерниста мікроструктура та наявність значної кількості пор між зернами в 7YSZ та 17YSZ не тільки зменшили твердість матеріалу, але й збільшили схильність до череззеренного відколу і міжзеренного

руйнування через більшу кількість пор та зменшення міцності зв'язку між зернами (рис. 1.14), тим самим погіршуючи в'язкість руйнування цих керамік.

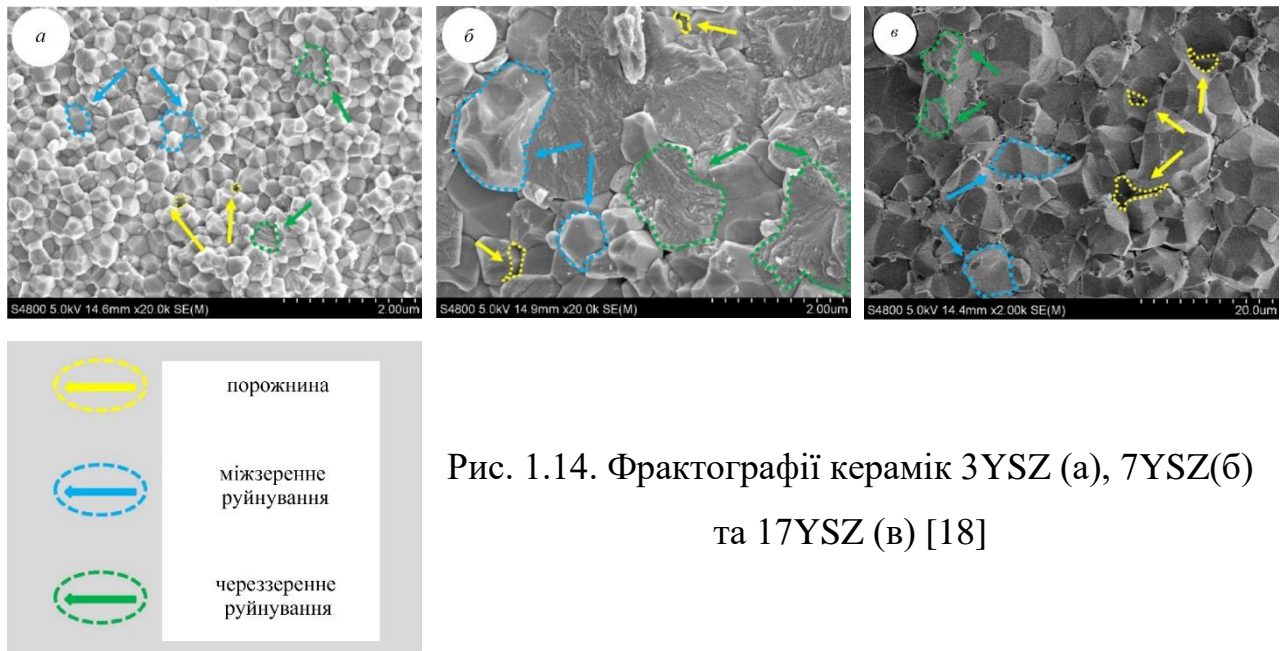


Рис. 1.14. Фрактографії керамік 3YSZ (а), 7YSZ(б) та 17YSZ (в) [18]

У випадку 3YSZ спостерігали невелику кількість ділянок міжзеренного руйнування (рис. 1.14). Це пояснюють субмікронною мікроструктурою, що характеризується великою кількістю міжзеренних меж, високою міцністю і в'язкістю руйнування. У такій структурі тріщини, що виникають, зазнають багаторазових відхилень, оскільки зустрічаються з різними субмікронними зернами, в результаті розсіюючи енергію руйнування. Однак у 7YSZ значно збільшилася кількість утворених фасеток череззеренного відколу. Причиною цього є надмірний ріст зерна, що призвів до зниження в'язкості руйнування і підвищення ймовірності появи тріщин всередині зерен. Крім того, на границях між зернами кераміки 7YSZ наявні деякі пори. Ці явища були особливо виражені у 17YSZ, оскільки грубші зерна та більша кількість пор не тільки значно знизили в'язкість руйнування, але також зменшили зв'язок між зернами, тим самим сприяючи поширенню тріщин. Наявність пор неминуче впливає на густину кераміки, що згодом впливає на механізм кавітаційної ерозії та термін експлуатації [18].

Поряд з легуванням кераміки дороговартісним оксидом ітрію в нафтогазовій галузі використовують також легування оксидом магнію (MgO), оскільки обидва легуючі оксиди підвищують стійкість кераміки ZrO_2 до зовнішніх впливів шляхом стабілізації фазового складу, а також підвищують міцність [171–174]. Показано [170] також, що зміна концентрації MgO призводить до зміни мікроструктури (змінюються форма та розмір зерен), густини та мікротвердості дослідуваних керамік. Мікротвердість кераміки підвищується зі зростанням вмісту стабілізуючого оксиду MgO [170].

В нафтогазовій промисловості широко використовують цирконієву кераміку, стабілізовану різним вмістом оксиду ітрію та оксиду магнію. Цирконієва кераміка з додаванням оксидів магнію та ітрію поєднує високі теплофізичні, діелектричні та ізоляційні характеристики і є однією з найперспективніших для експлуатації в умовах високої температури, високого тиску, корозії та тертя в нафтохімічній промисловості.

1.5. Використання методів машинного навчання для прогнозування властивостей керамік

Методи машинного навчання широко використовуються в різних галузях [175–179]. Розвиток матеріалознавства базується в тому числі на засобах штучного інтелекту. Накопичена роками інформація про той чи інший об'єкт спостереження дозволяє використовувати її для прогнозування чи класифікації його майбутнього стану. Використання методів машинного навчання для розв'язання конкретних матеріалознавчих завдань показано в працях [180–183]. Аналіз із застосуванням методів машинного навчання надає можливість моделювання, для того щоб мінімізувати людські, часові і матеріальні ресурси для виготовлення продукту. Визначення функціональних властивостей матеріалу або його якісних характеристик шляхом моделювання за допомогою методів штучного інтелекту перед його створенням також мінімізує використання дороговартісних сировинних матеріалів.

Різні бази даних характеризуються набором великих обсягів табличних даних для моніторингу та діагностики стану. Для високоточної та високошвидкісної обробки таких великих обсягів даних необхідно використати засоби штучного інтелекту [176–178].

В науковій літературі запропоновано [175] метод аналізу великих наборів даних, заснований на розробленому методі лінійного ансамблю з неітераційним алгоритмом навчання. Підвищення точності прогнозу забезпечується шляхом поділу великого масиву даних на частини, аналіз здійснюється в кожному вузлі структури ансамблю та з урахуванням вихідного сигналу з попереднього рівня як додатковий атрибут на наступному [175]. Такий дизайн ансамблю забезпечує значне підвищення точності моделювання для великих комплексів даних і значне скорочення тривалості тренувальних процедур. Експериментальні дослідження на великому наборі медичних даних, а також порівняння з традиційними методами машинного навчання підтвердили високу ефективність використання ансамблевої структури при розв'язуванні задач моделювання [175].

Однак цей метод можна використовувати лише для аналізу великих обсягів даних. Так як традиційні методи машинного навчання або штучні нейронні мережі в основному працюють з великими наборами даних [179,184], інструментарій для інтелектуального аналізу невеликих даних в даний час значно обмежений [185]. Незважаючи на це, завдання інтелектуального аналізу надзвичайно малих наборів даних є дуже актуальним в даний час.

Відомі спроби [186] представити удосконалену технологію на основі нейронної мережі для прогнозування результатів при аналізі невеликих і дуже малих наборів даних. Цей підхід заснований на методі подвоєння вхідних даних, використовуючи принципи лінеаризації поверхні відгуку. Представлено докладні блок-схеми операцій удосконаленої технології, а також опису нових алгоритмів підготовки та застосування для запропонованого рішення [186]. Продемонстровано високу точність прогнозування, коли моделювання проводити з використанням двох наборів даних із оптимальними параметрами, які обрано за допомогою диференціальної еволюції. Порівняння з кількома

існуючими методами виявило значне зниження різних помилок, підкреслюючи переваги вдосконаленої технології нейронних мереж, що не потребує навчання для аналізу надзвичайно малих наборів даних.

У випадку аналізу малих наборів даних існуючі методи не забезпечують високу здатність до узагальнення, а їх застосування може супроводжуватися переобладнанням [187]. Поєднання глобально-локального підходу може значно зменшити прояви цих недоліків, особливо у випадку аналізу малих наборів даних. Такі методи можуть забезпечити дуже точну апроксимацію поверхні відгуку, особливо у випадку функцій великої розмірності. Крім того, такі методи можуть бути повністю автоматизовані, що дозволяє значно скоротити час і зусилля, необхідні для побудови моделі. Вони дозволяють використовувати різні алгоритми машинного навчання для навчання локальних моделей, що дозволяє отримувати кращі результати. Незважаючи на зазначені вище переваги, існуючі глобально-локальні методи характеризуються кількома істотними недоліками. По-перше, навчання локальних моделей потребує великої кількості даних, що може бути проблематичним у випадку обмеженого набору даних. По-друге, у переважній більшості методи глобально-локальної апроксимації поверхні відгуку, засновані на машинному навчанні, мають багато параметрів, які необхідно налаштувати для досягнення кращої точності прогнозування. По-третє, такі методи апроксимації можуть бути чутливими до випадкових помилок у даних, які можуть з'явитися через помилки вимірювання. Це може призвести до неточних результатів, що вимагає вибору моделей машинного навчання з найвищими властивостями узагальнення.

Хоча метод подвоєння вхідних даних можна застосовувати для екстремально малих наборів даних з підвищенням точності аналізу таких даних, проте метод суттєвим чином збільшує обсяг вибірки даних для навчання, що збільшує час на опрацювання даних.

В праці [188] представлено метод для малого набору даних, який об'єднав дві штучні нейронні мережі і він досить швидко працює. Таким чином вдосконалено метод глобально-локальної апроксимації за рахунок використання

загальної регресії. Автори [188] оптимізували роботу методу та дослідили ефективність послідовного отримання глобальних і локальних компонентів поверхні відгуку в порівнянні з ефективністю використання ряду існуючих методів. Проведені експериментальні дослідження для вирішення задачі прогнозування показали високу ефективність використання вдосконаленого методу порівняно з рядом існуючих методів, у тому числі ансамблевих. Даний метод глобально-локальної апроксимації підвищив точність аналізу коротких наборів даних і показав відносно невелику тривалість опрацювання даних. Проте одним із компонентів методу є нейроподібна структура моделі послідовних геометричних перетворень автоасоціативного типу, опису чи реалізації якої немає в публічному доступі і через це імплементувати метод для власних завдань доволі складно.

Висновки до розділу 1

Проведено огляд наукових джерел щодо використання цирконієвої кераміки в різних галузях промисловості, зокрема в біомедицині, машинобудуванні, авіаційній та нафто-газовій галузях. Таке широке використання зумовлене унікальним поєднанням властивостей, зокрема високої міцності, зносостійкості та тріщиностійкості.

Показано, що в різних галузях використовують такі модифікації цирконієвої кераміки: цирконієва кераміка легована 3-5 мол.% оксиду ітрію – в біомедицині, зокрема в стоматології та ортопедії; цирконієва кераміка легована оксидами магнію, кальцію, церію і, зокрема, з додаванням оксиду ітрію – в машинобудуванні та металургії; цирконієва кераміка спільно легована оксидами церію та ітрію – для термобар’єрних покриттів в авіаційних двигунах, а також в системах виробництва електроенергії, зокрема в паливних комірках; цирконієва кераміка легована оксидом магнію, подекуди з додаванням оксиду ітрію – для експлуатації в екстремальних умовах нафто-газової промисловості.

Вагомими чинниками, що впливають на мікроструктуру і фазовий склад цирконієвої кераміки та визначають її властивості, є легування та режим спікання. Вибір легувальної добавки та її оптимального вмісту, а також технологічного режиму, зокрема температури спікання, забезпечує досягнення необхідних механічних властивостей такої кераміки. Однак, базуючись на аналізі багатьох наукових праць показано, що вплив легування та режиму спікання на фазовий склад, структуру та властивості такої кераміки є неоднозначним.

В літературі відомі випадки прогнозування властивостей різних матеріалів, використовуючи методи машинного навчання. Проте не виявлено використання цих методів для прогнозування властивостей керамік.

Комплексне експериментальне дослідження зміни фазового складу та мікроструктури залежно від легування та температури спікання для отримання необхідних властивостей цирконієвої кераміки є актуальною проблемою, що потребує вирішення. Для її вирішення необхідно виконати такі завдання:

- оцінити вплив температури спікання цирконієвої кераміки, легованої 3...8 мол.% оксиду ітрію, на її фазовий склад, мікроструктуру та механічні властивості (мікротвердість, міцність та в'язкість руйнування);
- оцінити придатність певних формул для визначення в'язкості руйнування методом ідентування пірамідою Вікерса;
- дослідити взаємозв'язок між тріщиностійкістю і морфологією поверхні руйнування з метою ідентифікації високоенергетичного мікромеханізму руйнування;
- оцінити можливість здешевлення кераміки $ZrO_2-(3...8)$ мол.% Y_2O_3 шляхом легування іншими оксидами з метою збереження чи підвищення рівня механічних властивостей;
- провести моделювання механічних властивостей (мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування) цирконієвої кераміки, використовуючи методи машинного навчання.

РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Виготовлення керамік

Серію балкових зразків цирконієвої кераміки, стабілізованих 3, 4, 5, 6, 7 та 8 мол.% Y_2O_3 розміром приблизно $4,5 \times 4,5 \times 50$ мм, спікали традиційним спіканням в електропечі із захисною атмосферою (аргон) протягом 2 год. Для керамік використовували наступні температури спікання: 3-5 мол.% Y_2O_3 – 1450, 1500 та 1550 °C; 6 мол.% Y_2O_3 – 1450, 1500, 1550 та 1600 °C; 7-8 мол.% Y_2O_3 – 1550 °C і 1600 °C. Для маркування кожного варіанта кераміки вказували відповідний хімічний склад і температуру спікання, наприклад, 3YSZ-1450.

Кераміку на основі ZrO_2 , леговану 1 мол. % Y_2O_3 , 12 мол. % Al_2O_3 , 1 мол. % CoO , 7 мол. % CeO_2 та 1 мол. % Fe_2O_3 , спікали вищезазначеним методом за температур 1550, 1580 та 1620 °C, а кераміку, стабілізовану 2,5 мол.% та 3 мол.% MgO – за температур 1510, 1590 та 1850 °C.

2.2. Мікроструктурні та мікрофрактографічні дослідження

Для металографічних досліджень зразки запресовували за допомогою пресу Struers Predopres та з використанням електропровідного порошку VersoCit-2s. Поверхні зразків керамік шліфували та полірували на шліфувально-полірувальній машині Struers Tegramin, щоб досягнути необхідної якості поверхні та уникнути фазових перетворень. Підготовлену поверхню зразків травили у 40% фтористоводневій кислоті протягом 15-30 хв за методикою Flamant Q. та ін. [189].

Для аналізу особливостей мікроструктури та морфології поверхні руйнування досліджуваних зразків використовували оптичний та скануючі електронні мікроскопи: MICROTCH MMT-14C, Carl Zeiss EVO-40XVP, Hitachi SU3500 та Hitachi SU3900. При використанні електронних мікроскопів поверхню зразків додатково покривали тонким шаром золота (для забезпечення

провідності і покращення якості зображення) з використанням автоматичної машини для тонких покриттів Auto Fine Coater JFC-1600. Для аналізу мікроструктури використовувалися як режим візуалізації обернено розсіяних електронів (BSE), так і режим візуалізації вторинних електронів (SE). Для аналізу поверхонь руйнування випробуваних зразків використовувався лише режим візуалізації вторинних електронів (SE). Для визначення хімічного складу у локальних областях зразків було проведено енергодисперсійний рентгенівський (EDS) мікроаналіз з використанням системи INCA Energy 350, Oxford EDS та Bruker EDS.

Аналіз мікроструктури проводили за допомогою спеціалізованої програми ImageJ. Програмне забезпечення використано для масштабування зображення, керування контрастністю зображення, різкості, згладжування та виявлення меж. За допомогою ImageJ визначали загальна площу різних фаз у мікроструктурі та площу мікроструктурних агломератів. Встановлено просторовий масштаб фотографії, вибрано робочу область і проаналізовано робочу область відповідно до заданого параметра, тобто площі поперечного перерізу. При використанні функції “Поріг” мікроструктурні компоненти відображалися темно-сірим кольором, а фон – білим. Ця функція встановлює нижній і верхній пороги для сегментації потрібної області та фону зображення. Використовуючи функцію “Установити вимірювання”, обрали параметри (дані), які будуть аналізуватися програмним забезпеченням, зокрема площа поперечного перерізу частинок. Потім за допомогою функції “Analyze particles” вибрано необхідні параметри, а саме – в полі “Circularity” встановлено діапазон від 0 (пряма) до 1,00 (коло), щоб програмне забезпечення розглядало частинки будь-якої форми. Потім встановлено параметри відображення результатів та підсумовано площі поперечних перерізів усіх частинок. У результаті аналізу програмою ImageJ отримано значення сумарної площі аналізованих частинок, площі поперечного перерізу кожної частинки та кількості частинок у встановлених діапазонах їх площ.

2.3. Рентгенівський фазовий аналіз

Дослідження рентгенівської дифракції (XRD) спечених зразків проводили на дифрактометрі ДРОН-4,07М використовуючи: $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання та геометрію типу Брегга-Брентано; напругу 40 кВ; струм 15 мА; кутовий діапазон $2\theta - 20-90^\circ$. Для індексації, уточнення профілю та визначення фазових фракцій використовувався програмний пакет WinCSD. Для маркування фаз ZrO_2 використовували коди: t – тетрагональна (COD ID 2300612), m – моноклінна (COD ID 1528984) та c – кубічна (COD ID 2101234).

2.4. Визначення густини

Густину визначали методом гідростатичного зважування за законом Архімеда. Спочатку вимірювали масу сухого і знежиреного зразка. Тоді визначали масу того ж зразка у дистильованій воді при температурі 20°C . Густина зразка визначали за формулою:

$$\rho = \frac{m_0}{m_0 - m_p} \cdot \rho_0, \quad (2.1)$$

де ρ – густина зразка, $\text{г}/\text{см}^3$; m_0 – маса зразка у повітрі, г; m_p – маса зразка у дистильованій воді, г; ρ_0 – густина дистильованої води при температурі 20°C .

2.5. Визначення модуля Юнга

Модуль Юнга визначали за поширенням поперечної та повздовжньої ультразвукових хвиль. Швидкість проходження хвиль крізь матеріал вимірювали ультразвуковим дефектоскопом Panametrics Epoch III. Швидкості хвиль визначали як відношення товщини зразка до відповідного часу

проходження поперечної та поздовжньої хвиль крізь матеріал. На основі експериментально отриманих швидкостей поширення поздовжньої і поперечної ультразвукових хвиль в зразку, а також густини зразків проведено розрахунок модуля Юнга за формулою:

$$E = \rho \cdot C_T^2 \left(\frac{3 \cdot C_L^2 - 4 \cdot C_T^2}{C_L^2 - C_T^2} \right), \quad (2.2)$$

де C_L – швидкість поширення поздовжньої ультразвукової хвилі, км/с; C_T – швидкість поширення поперечної ультразвукової хвилі, км/с; ρ – густина, г/см³; E – модуль Юнга, ГПа.

2.6. Визначення пористості

Пористість оцінювали шляхом відношення густини досліджуваних керамік до їх теоретичної густини.

Пористість оцінювали також “вручну”, базуючись на аналізі поверхні зразків під час металографічних досліджень. Для цього поверхню зразків без травлення і покриття досліджували за допомогою оптичного мікроскопа Olympus DSX1000 та скануючих електронних мікроскопів Hitachi SU3500 та Hitachi SU3900.

2.7. Механічні випробування

2.7.1. Визначення характеристик міцності

Оцінювання міцності проводили на балкових зразках розміром 3,5×3,5×50 мм, 3,6×3,6×50 мм, 2,7×2,7×40 мм, 2,9×2,9×45 мм, використовуючи випробувальну машину UIT STM 050, додатково обладнану пристосуванням

для прикладення навантаження за схемою триточкового згину (рис. 2.1). Випробування проводили за швидкості переміщення траверси 0,1 мм/хв та температури 20 °С у повітрі.

Межу міцності на згин матеріалу розраховували за рівнянням [190], з використанням умов випробувань «навантаження-згин»:

$$\sigma_f = 1,5 \left(\frac{P \cdot l}{w \cdot b^2} \right) \quad (2.3)$$

де σ_f – межа міцності на згин, МПа; P – навантаження руйнування, Н; l – відстань між опорними роликami, мм; w – ширина зразка, тобто розмір сторони, перпендикулярної до напрямку прикладеного навантаження, мм; b – товщина зразка, тобто розмір сторони, що паралельна до напрямку прикладеного навантаження, мм (рис. 2.1).

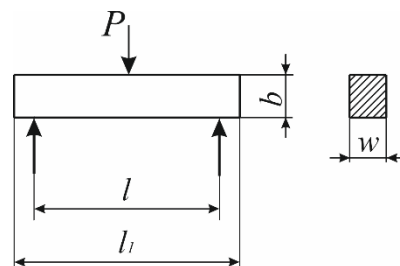


Рис. 2.1. Схематичне зображення випробувань з визначення міцності за триточкового згину (P – навантаження руйнування, l – відстань між опорними роликami, l_1 – довжина зразка, w – ширина зразка, b – товщина зразка)

Приспосіблення для триточкового згину містить три паралельні сталеві ролики діаметром 3 мм: два опорні і третій навантажувальний. Навантаження P прикладають до навантажувального ролика, розташованого посередині між нижніми опорними роликami. Відстань між осями опорних роликів становила 30 мм. Ролики мають твердість понад 40 HRC і гладку поверхню (шорсткістю нижча 0,5 мкм).

Для кожного варіанта матеріалу середнє значення межі міцності на згин розраховували за результатами випробувань п'яти зразків.

2.7.2. Визначення мікротвердості

Мікротвердість досліджуваних матеріалів вимірювали за допомогою мікротвердоміра NOVOTEST TC-MKB1 за навантаження на індентор 0,25; 0,49; 0,98; 1,96; 2,94; 4,91 та 9,81 Н.

Умови вимірювання мікротвердості матеріалів регламентовано стандартом [191]. Відповідно до ASTM C 1327 [191], мікротвердість за Вікерсом (у ГПа) розраховували за формулою:

$$HV = 0,0018544 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (2.4)$$

де P – навантаження індентування (Н), d – середня довжина діагоналей відбитка індентора (мм).

На підставі оптично вимірних довжин діагоналей відбитка мікротвердомір автоматично розраховує середнє арифметичне значення довжини діагоналі відбитка та значення мікротвердості (відношення навантаження, прикладеного до індентора, до площі отриманої поверхні відбитка). Мікротвердість кожного варіанта матеріалу визначали шляхом виконання не менше 3 індентувань для заданого рівня навантаження.

2.7.3. В'язкість руйнування керамік за триточкового згину

Для оцінки в'язкості руйнування досліджуваної кераміки застосовували стандартний метод триточкового згину балкового зразка з боковим надрізом (SENB) [190,192,193]. Використовували призматичні балкові зразки з боковим надрізом (рис. 2.2). Прямий надріз шириною 0,1 мм виготовляли алмазним

диском завтовшки 0,08 мм, використовуючи шліфувально-гравірувальну машину моделі Дніпро-М SG-20.

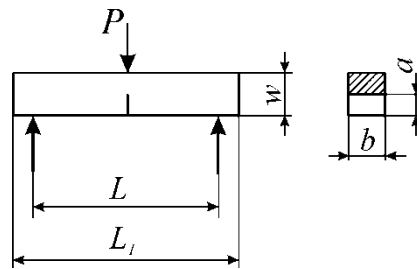


Рис. 2.2. Схема навантажень призматичного зразка з боковим надрізом для визначення в'язкості руйнування методом SENB (P – навантаження руйнування, w – висота зразка, b – ширина зразка, a – глибина вирізу, L – відстань між опорними роликками, L_1 – довжина зразка)

Таким чином, радіус вершини надрізу становив близько 0,05 мм. Дослідження проводили на випробувальній сервопривідній машині UIT STM 050 (аналогічно до розділу 2.7.1). Відстань L між центрами опорних роликів становила 14 або 30 мм. Випробування проводили за температури 20 °С у повітрі [190,192,193].

Для розрахунку критичного коефіцієнта інтенсивності напружень (КІН) використано формули [190,192,193]:

$$K_{IC} = 1,5 \cdot Y \left(\frac{9,81 \cdot P \cdot L \sqrt{0,001a}}{b \cdot w^2} \right), \quad (2.5)$$

де K_{IC} – коефіцієнт інтенсивності напружень, МПа м^{1/2}; P – навантаження руйнування, кгс; L – відстань між опорними роликками, мм; a – середня глибина вирізу, мм; b – ширина зразка, мм; w – висота зразка, мм; Y – коефіцієнт форми інтенсивності напружень.

$$Y = 1,93 - 3,07 \left(\frac{a}{w} \right) + 14,5 \left(\frac{a}{w} \right)^2 - 25,1 \left(\frac{a}{w} \right)^3 + 25,8 \left(\frac{a}{w} \right)^4 \quad (2.6)$$

Було розраховано середнє значення K_{IC} п'яти зразків для кожного варіанту матеріалу. Зразки випробовувалися при триточковому згині при температурі 20 °С на повітрі.

2.7.4. В'язкість руйнування за інденуванням пірамідкою Вікерса

На даний час не існує єдиного рівняння, яке забезпечує хорошу точність при усіх навантаженнях інденування під час визначення тріщиностійкості методом інденування або для всіх типів підповерхневих профілів тріщин. Тому розрахунок в'язкості руйнування, а саме K_{IH} , методом інденування проводили з використанням декількох формул, щоб обрати найкращу з них.

Вхідні дані у формулах, такі як середня довжина діагоналей відбитка d , довжина радіальної тріщини c , мікротвердість H , модуль Юнга E отримано експериментально. Геометрію відбитка та тріщини (рис. 2.3) оцінювали за допомогою оптичних мікроскопів MICROTESH MMT-14C та Neophot-21 при збільшенні в 400 разів.

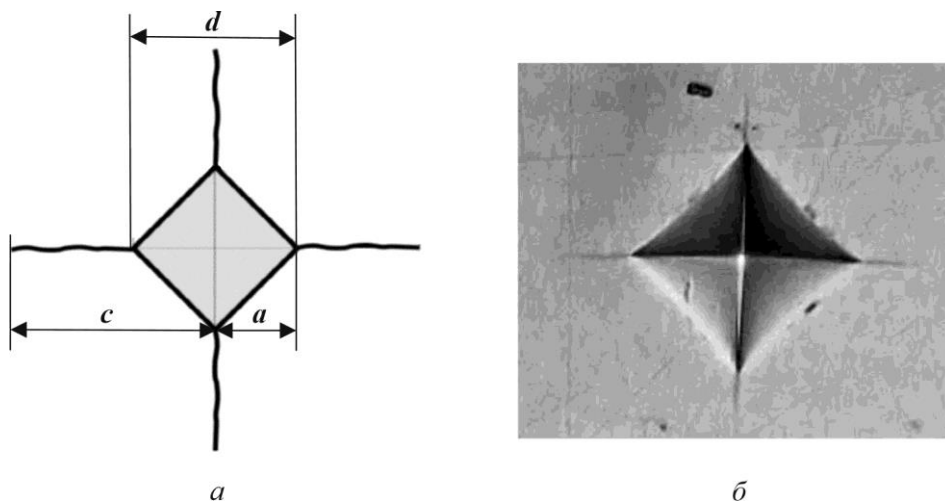


Рис. 2.3. Зображення відбитка і радіальної тріщини, що утворені пірамідкою Вікерса при інденуванні: а – схематичне зображення; б – зображення відбитка. Позначення: a – половина діагоналі відбитка, c – довжина тріщини, що виміряна на поверхні

На основі аналізу розміру тріщини в вершині відбитка було прийнято медіанний тип тріщин для всіх досліджуваних матеріалів.

На основі експериментальних вимірювань силових і геометричних параметрів інденування кремнію, кварцу, карбіду кремнію та алюмінієвої кераміки в праці [194] запропоновано формулу для оцінки в'язкості руйнування крихких керамічних матеріалів:

$$K_{IC} = 0,0177 \left(\frac{HP}{c} \right)^{1/2}, \quad (2.7)$$

Ця формула включає такі параметри: мікротвердість H (кгс/мм²), навантаження інденування P (кг), довжина радіальної тріщини c (мм) відповідно до ASTM C 1327 [191]. Значення K_{IC} отримані в МПа·м^{1/2}.

На основі отриманих експериментальних результатів під час інденування скла запропоновано розрахунок критичного коефіцієнта інтенсивності напружень K_{IC} за спрощеною емпіричною формулою [195]:

$$K_{IC} = 0,0726 \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (2.8)$$

Ця формула включає лише два параметри: навантаження інденування пірамідки P (Н) і довжина радіальної тріщини c (м). Щоб отримати значення K_{IC} у МПа·м^{1/2}, необхідно помножити значення, отримані за цією формулою, на 10^{-6} .

Схожу формулу, яка відрізняється лише коефіцієнтом (0,0752 проти 0,0726), було запропоновано в роботі [196]:

$$K_{IC} = 0,0752 \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (2.9)$$

Ця ж формула, яка має коефіцієнт, близький до коефіцієнта у формулі (2.8) (0,0725 проти 0,0726), було запропоновано авторами у роботі [197]:

$$K_{IC} = 0,0725 \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (2.10)$$

Складніша формула з більшою кількістю параметрів, була запропоновано в роботах [198,199] на основі емпіричних результатів:

$$K_{IC} = \frac{0,0424 (PE/a)^{0,5}}{(c/a)^{1,57}} \quad (2.11)$$

Ця формула включає такі параметри: навантаження індентування P (Н), модуль Юнга E (ГПа), довжини півдіагоналі відбитка a (мм) і радіальної тріщини c (мм). Значення K_{IC} отримані в МПа·м^{1/2}.

Автори роботи [200], які спостерігали тріщини типу Palmquist після індентування пірамідою Віккерса, використали цю формулу для розрахунку критичного коефіцієнта інтенсивності напруження K_{IC} в кераміці YSZ–NiO. Авторами у роботі [201] також використано цю формулу для розрахунку K_{IC} у кераміці на основі ZrB₂ методом індентування.

Багато дослідників [202,203] використовували формулу, запропоновану в праці [204] для розрахунку значень K_{IC} :

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (2.12)$$

Ця формула включає наступні параметри: модуль Юнга E (ГПа), мікротвердість H (ГПа), навантаження індентування P (Н), а довжина радіальної

тріщини c (м). Щоб отримати значення K_{IC} у МПа·м^{1/2}, потрібно отримане значення помножити на 10^{-6} .

Ця ж формула, яка має коефіцієнт, близький до коефіцієнту з формули (2.12), що становить 0,014 проти 0,016, запропоновано авторами роботи [205]:

$$K_{IC} = 0,014 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (2.13)$$

Автором роботи [206] запропоновано більш складну емпіричну формулу для розрахунку критичної коефіцієнт інтенсивності напружень K_{IC} :

$$K_{IC} = 0,0285 H^{0,6} E^{0,4} a^{0,5} \ln \left(\frac{8,4a}{c} \right) \quad (2.14)$$

У цю формулу входять такі параметри: мікротвердість H (МПа), модуль Юнга E (МПа), довжина півдіагоналі відбитка a (м) і радіальної тріщини c (м). Значення K_{IC} отримані в МПа·м^{1/2}.

Була запропонована аналогічна емпірична формула для розрахунку K_{IC} автором роботи [207]:

$$K_{IC} = 0,0735 H^{0,6} E^{0,4} a^{0,5} \left(\frac{c}{a} \right)^{-0,56} \quad (2.15)$$

Одиниці вимірювання тут такі ж, як і у формулі (2.14).

2.8. Збір даних та прогнозування властивостей керамік методами машинного навчання

Базуючись на проведених дослідженнях та даних наведених в літературі, створено базу даних, яка показує вплив хімічного та фазового складу,

особливостей мікроструктури та температури спікання на механічні властивості цирконієвої кераміки.

Було зібрано три набори даних механічних властивостей для керамік на основі ZrO_2 , легованих різними оксидами, зокрема Y_2O_3 , MgO , CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , HfO_2 . Ця інформація стосується властивостей таких керамік спечених традиційним спіканням протягом 2 год. і без застосування тиску на кінцевій стадії спікання.

Інформація стосується хімічного складу керамік (вміст ZrO_2 та легувальних оксидів), фазового складу (наявність в структурі моноклінної, тетрагональної і кубічної фаз), розміру зерен, температури спікання, густини, мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування K_{IC} (рис. 2.4). Варто зазначити, що в базу даних включено лише значення міцності, що отримано після випробувань на згин балкових зразків, та не враховано значення міцності встановленого за біаксіального згину, оскільки останні є більш якісними, ніж кількісними.

Було проаналізовано понад 150 літературних джерел, однак лише приблизно 27 % публікацій повною мірою містили усю зазначену вище інформацію [16,59,63,67,75,86,86,104,115,197,208–250].

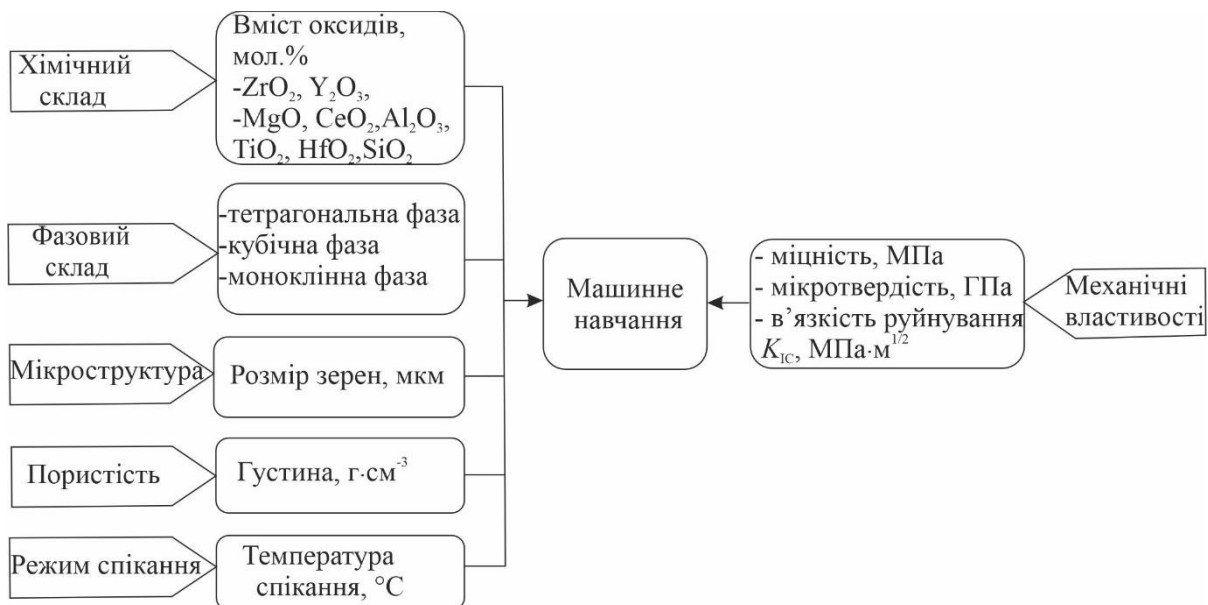


Рис. 2.4. Схематичне зображення вихідної бази даних для комп'ютерного моделювання

При формуванні бази даних основні труднощі були пов'язані з різними одиницями вимірювань величин та з графічним представленням даних. Для усіх вхідних ознак значення приведено до таких одиниць: вміст оксидів – мол.%, температура спікання – °С, розмір зерен – мкм, густина – г/см³, мікротвердість – ГПа, міцність – МПа, в'язкість руйнування K_{IC} – МПа м^{1/2}.

Інформацію про фазовий склад подано у зібраній базі даних у вигляді двійкової системи таким чином: 1 означає, що фаза присутня в структурі, а 0 свідчить про її відсутність.

База даних містить три набори даних для прогнозування мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування цирконієвих керамік на основі хімічного та фазового складу, мікроструктурних особливостей і температури спікання. Дані були очищені та підготовлені для застосування методів штучного інтелекту.

У зібрані набори даних входить 68 векторів для прогнозування мікротвердості, 33 вектори для прогнозування міцності та 80 векторів для прогнозування в'язкості руйнування. В кожен з трьох наборів даних входить 15 вхідних ознак (Додаток А).

Моделювання проводилось на комп'ютері DELL, Intel CORE I7, 8 Гб за допомогою програмного забезпечення Orange.

Висновки до розділу 2

Методом рентгенівської дифракції визначено фазовий склад досліджуваних керамік.

Для аналізу мікроструктури та мікрофрактографічних особливостей поверхонь руйнування зразків цирконієвої кераміки використано методи оптичної та сканувальної електронної мікроскопії.

Пористість оцінювали шляхом відношення визначеної густини досліджуваних керамік до їх теоретичної густини та шляхом візуальної обробки зображень нетравленої мікроструктури.

Для визначення густини використано метод гідростатичного зважування. Для визначення модуля Юнга використано метод поширення поперечної та повздовжньої ультразвукових хвиль крізь зразок.

Мікротвердість визначали методом індентування пірамідою Вікерса.

Міцність визначали методом триточкового згину балкового зразка.

На основі літературних джерел запропоновано для аналізу формули для визначення в'язкості руйнування методом індентування пірамідою Вікерса.

Вязкість руйнування кераміки визначено методом триточкового згину зразка з боковим вирізом та методом індентування пірамідою Вікерса.

Зібрано базу даних для прогнозування мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування цирконієвої кераміки з використанням методів машинного навчання.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ВПЛИВУ РЕЖИМІВ СПІКАННЯ КЕРАМІК СИСТЕМИ $ZrO_2 - (3-8) Y_2O_3$ НА ЇХ ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ

3.1. Особливості зміни фазового складу та мікроструктури керамік залежно від температури спікання

3.1.1. Фазовий аналіз досліджуваних керамік

Наведені дифрактограми керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ детально відображають закономірності фазового складу досліджуваних матеріалів в інтервалі температур спікання 1450-1550 °C (рис.3.1).

На дифрактограмах керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ спостерігали піки фаз: тетрагональної ($t-ZrO_2$), кубічної ($c-ZrO_2$) та моноклінної ($m-ZrO_2$) (рис. 3.1). На дифрактограмі кераміки 3YSZ-1550 спостерігаються дуже низькі піки фази $c-ZrO_2$, тоді як піки фази $t-ZrO_2$ є відносно високими (рис. 3.1*в*). На відміну від поведінки матеріалу 3YSZ-1550, дифрактограма кераміки 4YSZ-1500 демонструє дещо іншу поведінку (рис. 3.1*г*). Відносно нижчі піки фаз $t-ZrO_2$ і $m-ZrO_2$, але набагато вищі піки фази $c-ZrO_2$ характеризують цей матеріал. Дифрактограми матеріалу 5YSZ-1450, 5YSZ-1500 та 5YSZ-1550 (рис. 3.1*е*, рис. 3.1*є* та рис. 3.1*ж* відповідно) відображають загальний фазовий склад кераміки 5YSZ в інтервалі температур спікання 1450–1550 °C. Проте тенденція зміни фазового складу зі зміною температури спікання цього матеріалу від 1450 °C до 1550 °C протилежна тій, що спостерігається для матеріалів 3YSZ-1450, 3YSZ-1500 та 3YSZ-1550 (рис. 3.2*а*). Піки фази $t-ZrO_2$ для матеріалу 5YSZ-1450 мають максимальну висоту порівняно з іншими дослідженими варіантами (рис. 3.1*е*), а для матеріалу 5YSZ-1550 – дещо нижчі (рис. 3.1*ж*). Протилежна поведінка спостерігається для двох інших фаз. Тобто для матеріалу 5YSZ-1550 (рис.3.1*ж*) піки фази $m-ZrO_2$ і фази $c-ZrO_2$ є значно вищими порівняно з піками для матеріалу 5YSZ-1450 (рис. 3.1*е*). Швидке збільшення кількості кубічної фази

(див. зростання відповідних піків) відбулося за рахунок її стабілізації за температури спікання 1550 °С відносно великою кількістю оксиду ітрію.

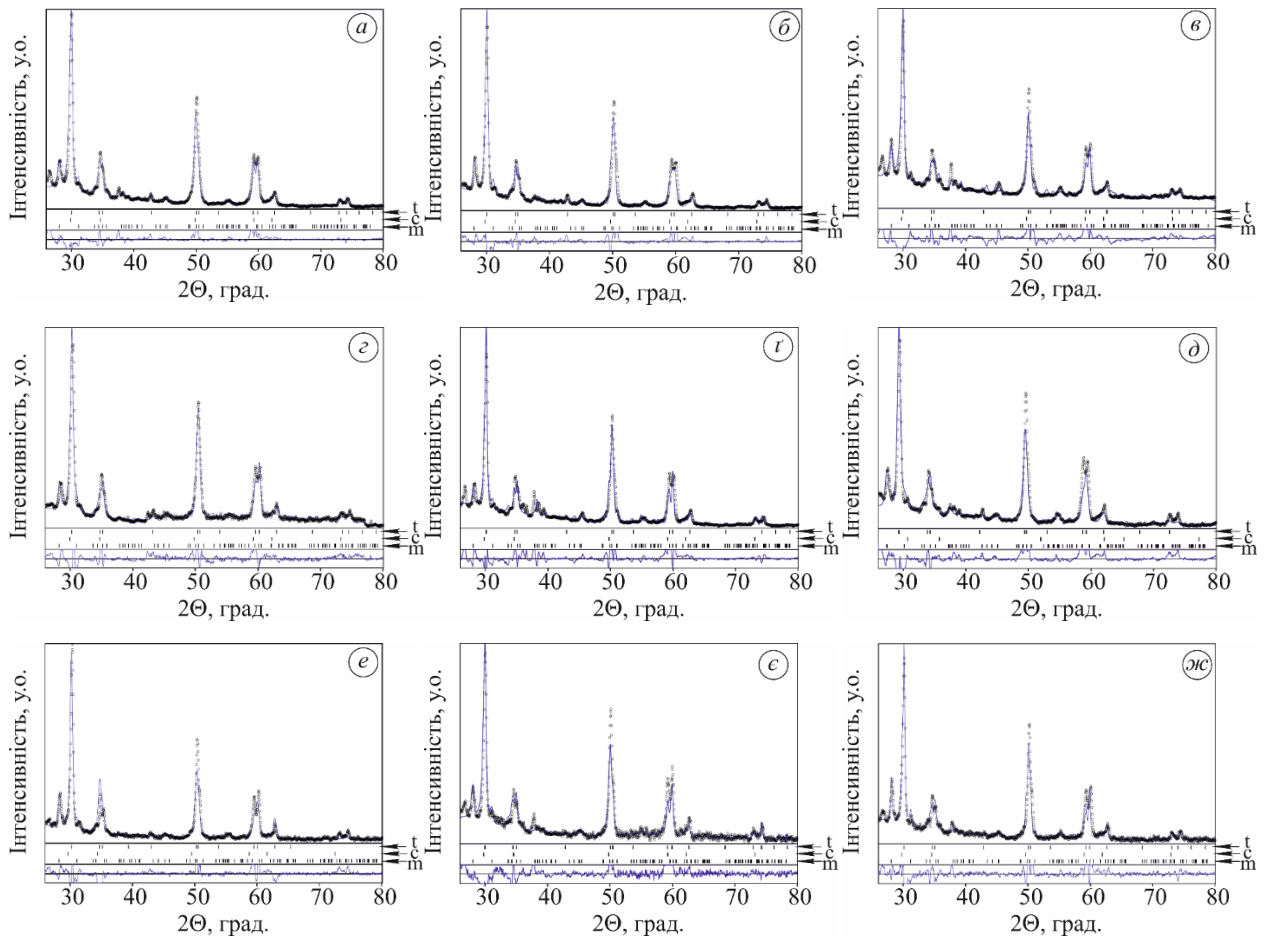


Рис. 3.1. Дифрактограми досліджуваних керамік 3YSZ-1450 (а), 3YSZ-1500 (б), 3YSZ-1550 (в), 4YSZ- 1450 (г), 4YSZ-1500 (д), 4YSZ-1550 (е), 5YSZ-1450 (е), 5YSZ-1500 (з), 5YSZ-1550 (ж). Позначення фаз: t – тетрагональна, m – моноклінна, c – кубічна

Отримані дифрактограми (рис. 3.1) досліджуваних варіантів матеріалу загалом демонструють фазовий склад керамік 3YSZ, 4YSZ, 5YSZ та його зміни за температури спікання від 1450°C до 1550°C.

На підставі аналізу дифрактограм зазначено конкуруючий вплив двох різних чинників на фазовий склад досліджуваних матеріалів. Температура спікання кераміки є одним чинником, а вміст стабілізуючої добавки Y_2O_3 –

іншим. У кераміці 3YSZ кількість тетрагональної фази цирконію, як і кількість моноклінної фази, збільшується незначно зі зростанням температури спікання від 1450°C до 1500°C, тому помітного зменшення кубічної фази немає (рис. 3.2а).

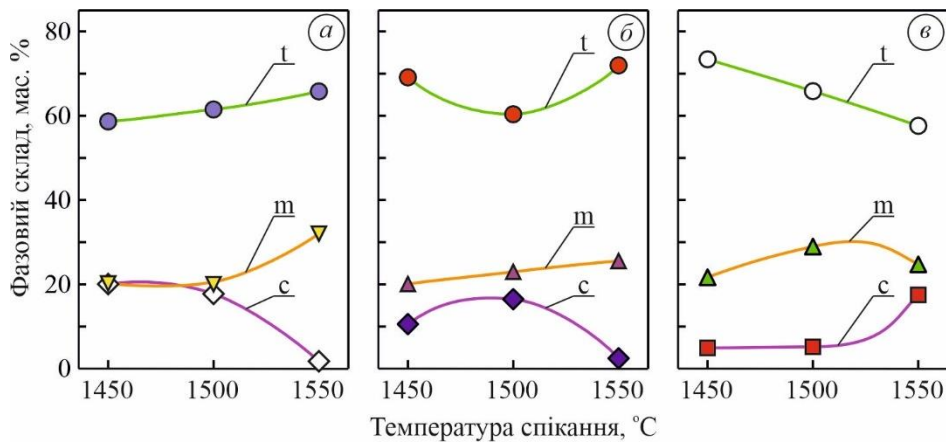


Рис. 3.2. Зміна фазового складу досліджуваних керамік: а – 3YSZ, б – 4YSZ, в – 5YSZ залежно від температури спікання. Позначення фаз: t – тетрагональна, m – моноклінна, c – кубічна

Проте за подальшого підвищення температури спікання до 1550°C, незважаючи на збереження темпу збільшення відсотка тетрагональної фази, кількість моноклінної фази збільшується дуже стрімко і, відповідно, кількість кубічної фази зменшується приблизно до 2 мас.% (рис. 3.2а). Про це також свідчать дуже низькі піки кубічної фази (c-ZrO₂) на дифрактограмі кераміки 3YSZ-1550 (рис. 3.1в). Аналіз фазового складу кераміки 5YSZ показав, що зі зростанням температури спікання від 1450 °C до 1500 °C кількість тетрагональної фази діоксиду цирконію, на відміну від кераміки 3YSZ, швидко зменшується, тоді як кількість моноклінної фази збільшується, а відсоток кубічної фази (близько 5 мас.%) не змінюється (рис. 3.2в). При подальшому підвищенні температури спікання до 1550 °C швидкість зменшення відсотка тетрагональної фази залишається постійною, а кількість моноклінної фази змінює тенденцію від збільшення до зменшення. Ймовірно, це наслідок різкого збільшення кількості кубічної фази за рахунок її стабілізації при цій температурі досить великою кількістю Y₂O₃ (рис. 3.2в). Фазовий склад у кераміці 4YSZ (рис.

3.2б), яка є проміжною за відсотковим вмістом стабілізуючої добавки Y_2O_3 , відображає конкуруючий ефект двох вищезгаданих чинників, а саме температури спікання кераміки та вмісту стабілізуючої добавки Y_2O_3 . При підвищенні температури спікання від $1450^\circ C$ до $1500^\circ C$ кількість тетрагональної фази діоксиду цирконію швидко зменшується, кількість моноклінної фази трохи збільшується, а кількість кубічної фази значно збільшується (рис. 3.2б). Ця тенденція до зміни фазового складу у матеріалі протилежна тенденції, виявленій у кераміці 3YSZ, і, ймовірно, є результатом вищого вмісту стабілізуючої добавки Y_2O_3 . Однак на графіку (рис. 3.2б) ми бачимо, що така перевага у стабілізуючій добавці недостатня для стабілізації кубічної фази при більш високих температурах спікання. Тому при подальшому підвищенні температури спікання до $1550^\circ C$ стабілізуюча добавка забезпечує лише підвищену кількість тетрагональної фази діоксиду цирконію. Швидкість збільшення відсотка моноклінної фази залишається постійною, а кількість кубічної фази зменшується приблизно до 2,5 мас.% (рис. 3.2б).

Таким чином, у кераміках 3YSZ і 4YSZ температура спікання $1550^\circ C$ дозволяє забезпечити відносно велику кількість тетрагональної фази діоксиду цирконію (понад 65 мас.%), при цьому моноклінна фаза складає решту, оскільки кількість кубічної фази незначна (до 5 мас.%) (рис. 3.2а, б). У кераміці 5YSZ при цій температурі спікання отримано максимальну кількість кубічної фази для такого хімічного складу, але максимальну кількість тетрагональної фази діоксиду цирконію (понад 73 мас.%) отримано за температури спікання $1450^\circ C$ (рис. 3.2в). Отже, загальні тенденції зміни фракцій фаз у цирконієвій кераміці, стабілізованій оксидом ітрію, є такими:

- (1) з підвищенням температури спікання сума тетрагональної і моноклінної фаз зростає за незначного вмісту стабілізуючої добавки Y_2O_3 ;
- (2) з підвищенням температури спікання кількість тетрагональної і моноклінної фаз зменшується за відносно високого вмісту стабілізуючої добавки Y_2O_3 .

Тому, щоб досягти відносно високого вмісту метастабільної

тетрагональної фази, цирконієву кераміку з низьким вмістом стабілізуючої добавки Y_2O_3 необхідно спікати за температури $1550^\circ C$, а цирконієву кераміку з більш високим вмістом добавки необхідно спікати при $1450^\circ C$. За цих умов утворюється мінімальна кількість кубічної фази.

На основі аналізу зображення мікроструктур керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ за допомогою програми ImageJ проведено кількісний аналіз складу фаз.

Оскільки на зображеннях мікроструктур досліджуваних керамік моноклінна та кубічна фази були темно-сірого кольору й контрастували зі світло-сірим фоном, тому їх легко ідентифікували на зображеннях за допомогою програми ImageJ (рис. 3.3). Тетрагональна фаза на зображеннях мікроструктур керамік була світло-сірого кольору, тому за допомогою програми ImageJ її не вдалося ідентифікувати. Таким чином визначено площу агломератів кубічної та моноклінної фаз ($c\text{-}ZrO_2+m\text{-}ZrO_2$) на зображеннях мікроструктур. Результати вимірювань представлено на графіках (рис. 3.4), які демонструють зміну об'ємного відсотка сумарного вмісту моноклінної та кубічної фаз у досліджуваних матеріалах залежно від температури спікання. Основні особливості зміни об'ємного відсотка площ агломератів кубічної та моноклінної фаз ($c\text{-}ZrO_2+m\text{-}ZrO_2$) із підвищенням температури спікання керамік чітко видно при великому збільшенні ($\times 400$, рис. 3.4а), тоді як кількісний аналіз краще проводити при малому збільшенні ($\times 100$, рис. 3.4б).

Встановлено, що за інтенсивнішого збільшення масового відсотка моноклінної фази пригнічується приріст об'ємного відсотка площ агломератів кубічної та моноклінної фаз. І навпаки, коли збільшення масового відсотка моноклінної фази сповільнюється, цей процес посилюється (рис. 3.4а та рис. 3.5).

Крім того, зміна об'ємного відсотка вмісту агломератів моноклінної та кубічної фаз залежить від:

- 1) вмісту оксиду ітрію (збільшення об'ємного відсотка моноклінної та кубічної фаз посилюється за рахунок зростання вмісту оксиду ітрію);
- 2) температури спікання (збільшення об'ємного відсотка моноклінної та кубічної фаз пригнічується за рахунок зростання температури спікання).

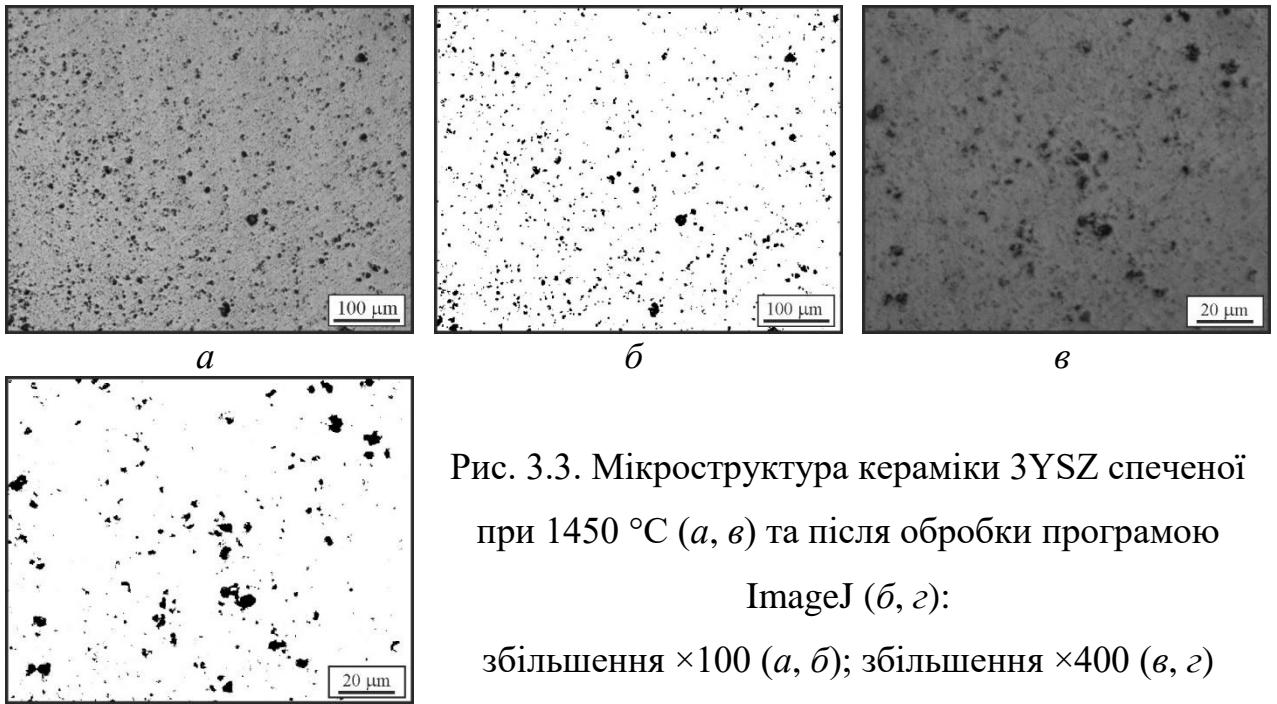


Рис. 3.3. Мікроструктура кераміки 3YSZ спеченої при 1450 °С (а, в) та після обробки програмою ImageJ (б, г):

збільшення $\times 100$ (а, б); збільшення $\times 400$ (в, г)

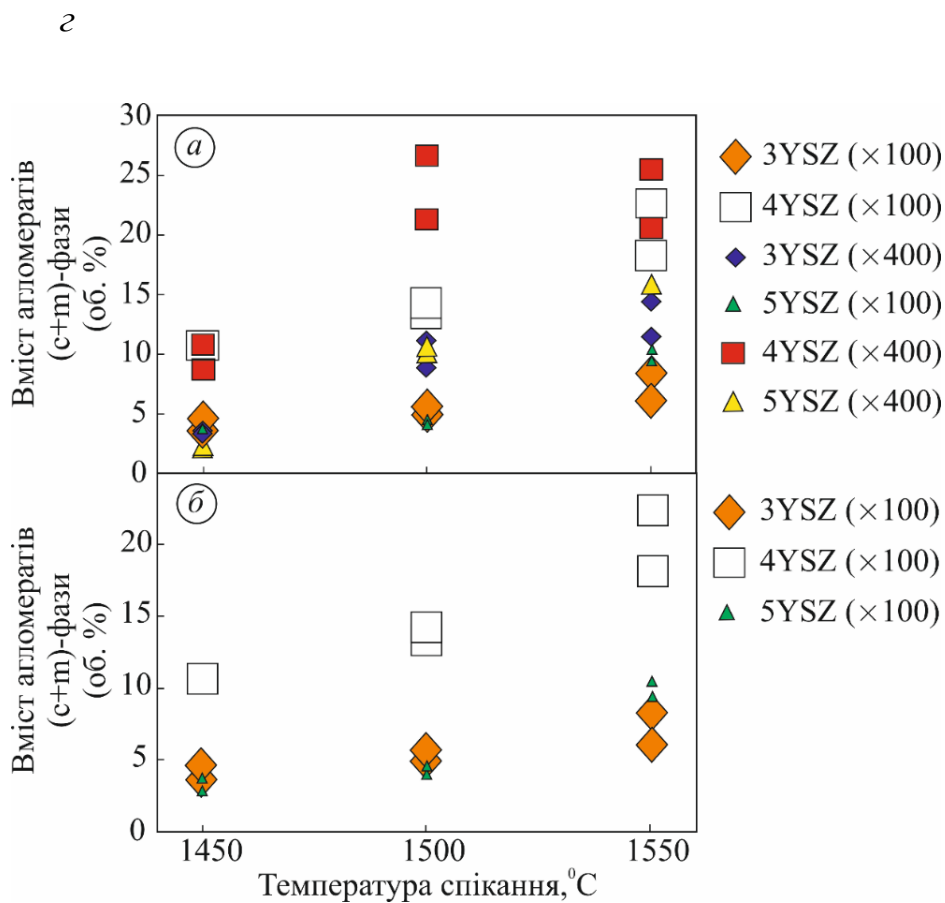


Рис. 3.4. Залежності об'ємного вмісту агломератів кубічної і моноклінної фаз від температури спікання досліджуваних матеріалів. Кількість агломератів (с+m)-фази отримано після обробки в програмному забезпеченні ImageJ за збільшень $\times 100$ і $\times 400$ (а) і $\times 100$ (б).

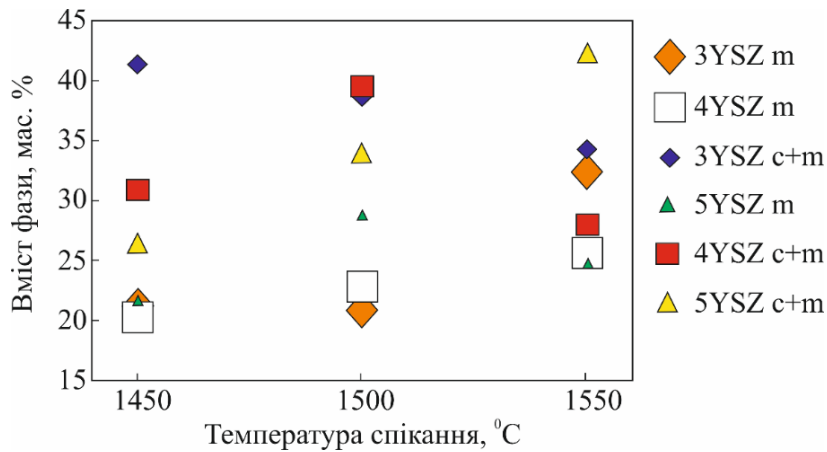


Рис. 3.5. Залежності масової частки моноклінної фази та масової частки агломератів (с+m)-фази від температури спікання досліджуваних матеріалів

Це видно з кореляції між масовим відсотком (с+m)-фази та об'ємним відсотком моноклінної та кубічної фаз загалом (рис. 3.6).

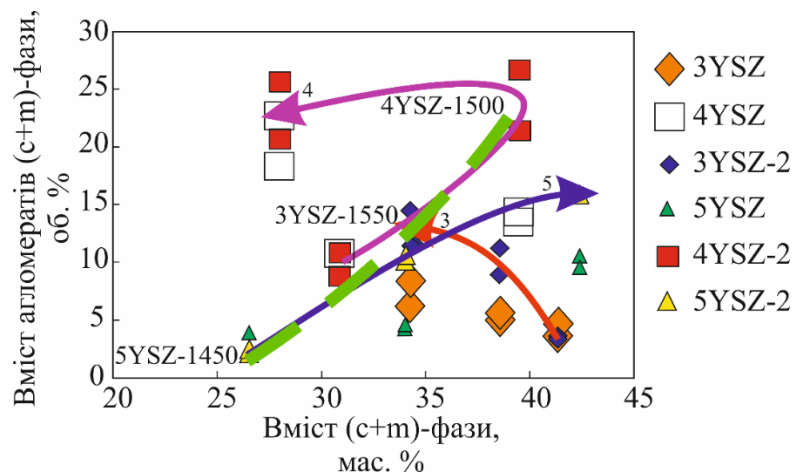


Рис. 3.6. Залежності об'ємної частки агломератів (с+m)-фази від масової частки (с+m)-фази для досліджуваних матеріалів. Стрілки вказують напрямки еволюції даних зі збільшенням температури спікання

Для кожної серії матеріалів (3YSZ, 4YSZ і 5YSZ) на рис. 3.6 вибирали точку, яка відповідає найбільшій в'язкості руйнування (розділ 3.2). Потім була отримана математична функція, яка найкраще відповідає цьому ряду точок (штрихова зелена лінія на рис. 3.6) за допомогою інструментів Microsoft Excel. Відповідне рівняння має такий вигляд: $[(c+m)(об. \%)] = 8 \cdot 10^{-9} [(c+m)(мас. \%)]^{5,9717}$. Таким чином, об'ємний відсоток сумарного вмісту моноклінної та кубічної фаз

повинен змінюватися згідно з цим нелінійним законом, щоб досягти максимальної в'язкості руйнування досліджуваних керамік. Положення точок, що відповідають отриманій кривій (штрихова зелена лінія на рис. 3.6), показано на рис. 3.6: варіанти 3YSZ-1550, 4YSZ-1500 та 5YSZ-1450.

Також наведено розподіл вимірних площ моноклінної та кубічної фаз (сумарно) за діапазонами їх площ при збільшеннях $\times 100$ (рис. 3.7а) та $\times 400$ (рис. 3.7б). Встановлено, що матеріали серії 4YSZ характеризуються максимальною кількістю агломератів (с+m)-фази в середніх діапазонах їх площ (0–20, 20–40, 40–60, 60–80, 80–100 і 100–120 μm^2) порівняно з іншими досліджуваними матеріалами. Для варіанта 4YSZ–1550 така морфологія корелює з нетиповим (порівняно з іншими варіантами матеріалу) співвідношенням між масовими відсотками моноклінної фази та загальними (сумарними) масовими відсотками моноклінної та кубічної фаз (рис. 3.5). Зокрема, при збільшенні $\times 100$ (рис. 3.7а) зафіксовано таку кількість агломератів (с+m)-фази: 12253 агломерати, що відповідають діапазону розподілу площі 0–20 μm^2 , 344 агломерати для діапазону 20–40 μm^2 , 94 агломерати для діапазону 40–60 μm^2 , 45 агломератів для діапазону 60–80 μm^2 , 29 агломератів для діапазону 80–100 μm^2 та 12 агломератів для діапазону 100–120 μm^2 . При збільшенні $\times 400$ (рис. 3.7б) зафіксовано дещо інший кількісний розподіл, а саме: 273328 агломератів для діапазону 0–20 μm^2 , 432 агломерати для діапазону 20–40 μm^2 , 64 агломерати для діапазону 40–60 μm^2 та 16 агломератів для діапазону 60–80 μm^2 .

Для цього варіанту кількість агломератів кубічної та моноклінної фаз також узгоджується з нетиповим відхиленням залежності між масовим відсотком (с+m)-фази та об'ємним відсотком сумарного вмісту моноклінної та кубічної фаз від загальної тенденції, виявленої для інших досліджуваних варіантів матеріалу (рис. 3.6).

Найменшу кількість агломератів (с+m)-фази в середніх діапазонах їх площ (20–40, 40–60, 60–80 та 80–100 μm^2) виявлено для серії 5YSZ, а саме для варіантів 5YSZ–1450 та 5YSZ–1500 (рис. 3.7а, 3.7б). Такий характерний розподіл

площ моноклінної та кубічної фаз узгоджується з високою в'язкістю руйнування варіанта 5YSZ-1450, а варіант 5YSZ-1500 є суміжним із ним (розділ 3.2).

Для варіанта 3YSZ-1450 також виявлено досить малу кількість агломератів (с+m)-фази в середніх діапазонах їх площ (0–20, 20–40, 40–60 і 60–80 мкм²), що можна пояснити недостатньо високою (1450 °С) температурою спікання кераміки 3YSZ та низькою інтенсивністю фазових перетворень за цих умов.

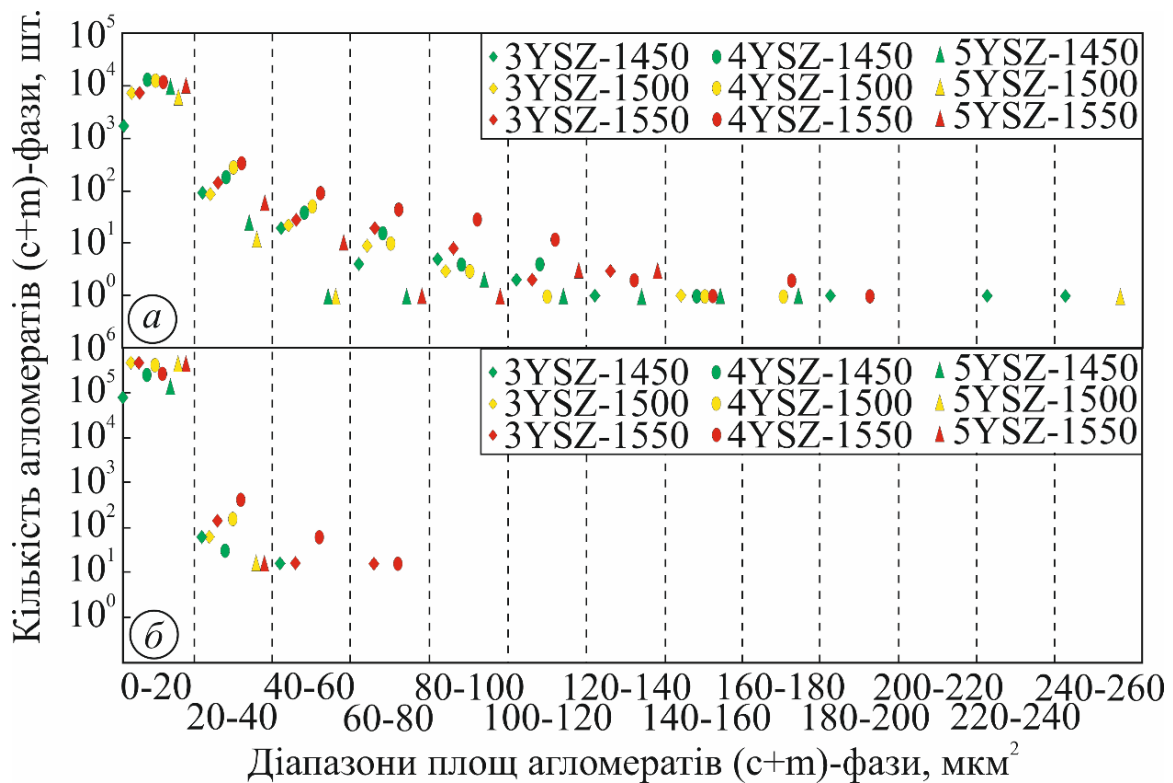


Рис. 3.7. Залежності кількості агломератів (с+m)-фази від діапазонів їх площ, отримані після обробки програмою ImageJ при збільшеннях $\times 100$ (а) та $\times 400$ (б)

Загалом досліджувані кераміки демонструють максимальну кількість агломератів (с+m)-фази в діапазоні найменших площ (0–20 мкм²), а в середніх діапазонах їх площ (20–40, 40–60, 60–80, 80–100 і 100–120 мкм²) кількість агломератів (с+m)-фази значно менша.

Загальні тенденції зміни фазового складу керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ (табл. 2) можна описати наступним чином:

(1) зі збільшенням температури спікання відсоток тетрагональної фази зростає при достатньо низькому вмісті стабілізуючої добавки Y_2O_3 (3YSZ кераміка);

(2) температура спікання 1500 °C є перехідною з точки зору фазового складу кераміки 4YSZ, оскільки досягається мінімум тетрагональної фази та максимум кубічної фази;

(3) коли вміст стабілізуючої добавки Y_2O_3 досить високий (кераміка 5YSZ), кубічна фаза не впливає критично на фазовий баланс, оскільки кількість кубічної фази досить низька, особливо у варіантах 5YSZ–1450 та 5YSZ–1500;

(4) максимальний відсоток фази $t\text{-}ZrO_2$ досягається у варіанті 5YSZ–1450;

(5) з підвищенням температури спікання відсоток тетрагональної фази зменшується, коли вміст стабілізуючої добавки Y_2O_3 досить високий (кераміка 5YSZ).

Особливості фазового балансу керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ за температур спікання 1450-1600 °C представлено на отриманих дифрактограмах (рис. 3.8).

Дифрактограми кераміки 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ містять піки трьох фаз: $t\text{-}ZrO_2$, $c\text{-}ZrO_2$ та $m\text{-}ZrO_2$ (рис. 3.8). Кераміка 6YSZ-1550 містить найвищі піки $t\text{-}ZrO_2$ (рис. 3.8*в*), порівняно з кераміками 7YSZ та 8YSZ. Піки фази $c\text{-}ZrO_2$ для цієї кераміки є доволі низькими. Дифрактограма варіанта 6YSZ-1600 (рис. 3.8*г*) містить вищі піки фази $c\text{-}ZrO_2$ і нижчі піки фази $t\text{-}ZrO_2$, ніж дифрактограма варіанта 6YSZ-1550 (рис. 3.8*в*), тоді як піки фази $m\text{-}ZrO_2$ мають однакову висоту для обох варіантів.

Кераміка 7YSZ-1600 характеризується значно вищими піками фази $m\text{-}ZrO_2$ і нижчими піками фази $t\text{-}ZrO_2$ (рис. 3.8*д*), ніж кераміка 6YSZ-1600, спечена за такого ж режиму (рис. 3.8*г*). Дифрактограма варіанта 8YSZ-1600 (рис. 3.8*е*) демонструє поведінку, що відрізняється від поведінки обох варіантів 6YSZ-1600 і 7YSZ-1600 (рис. 3.8*г* і рис. 3.8*д* відповідно). Цей варіант є проміжним за

висотою піків як $t\text{-ZrO}_2$, так і $m\text{-ZrO}_2$ фаз, тоді як для нього спостерігаються найменші піки $c\text{-ZrO}_2$ фази.

На основі отриманих дифрактограм визначено вміст фаз у масових відсотках (мас.%) у досліджуваних кераміках (рис. 3.9).

Виявлено неоднозначні зміни фазового складу при зміні температури спікання від 1450 °С до 1600 °С для кераміки 6YSZ. Для цього матеріалу, спеченого за температури 1550°С, виявлено максимальну частку $t\text{-ZrO}_2$ (понад 56 мас.%) разом із зменшенням масових часток $m\text{-ZrO}_2$ та $c\text{-ZrO}_2$ (до 32 мас.% і 11 мас.% відповідно) (рис. 3.9а).

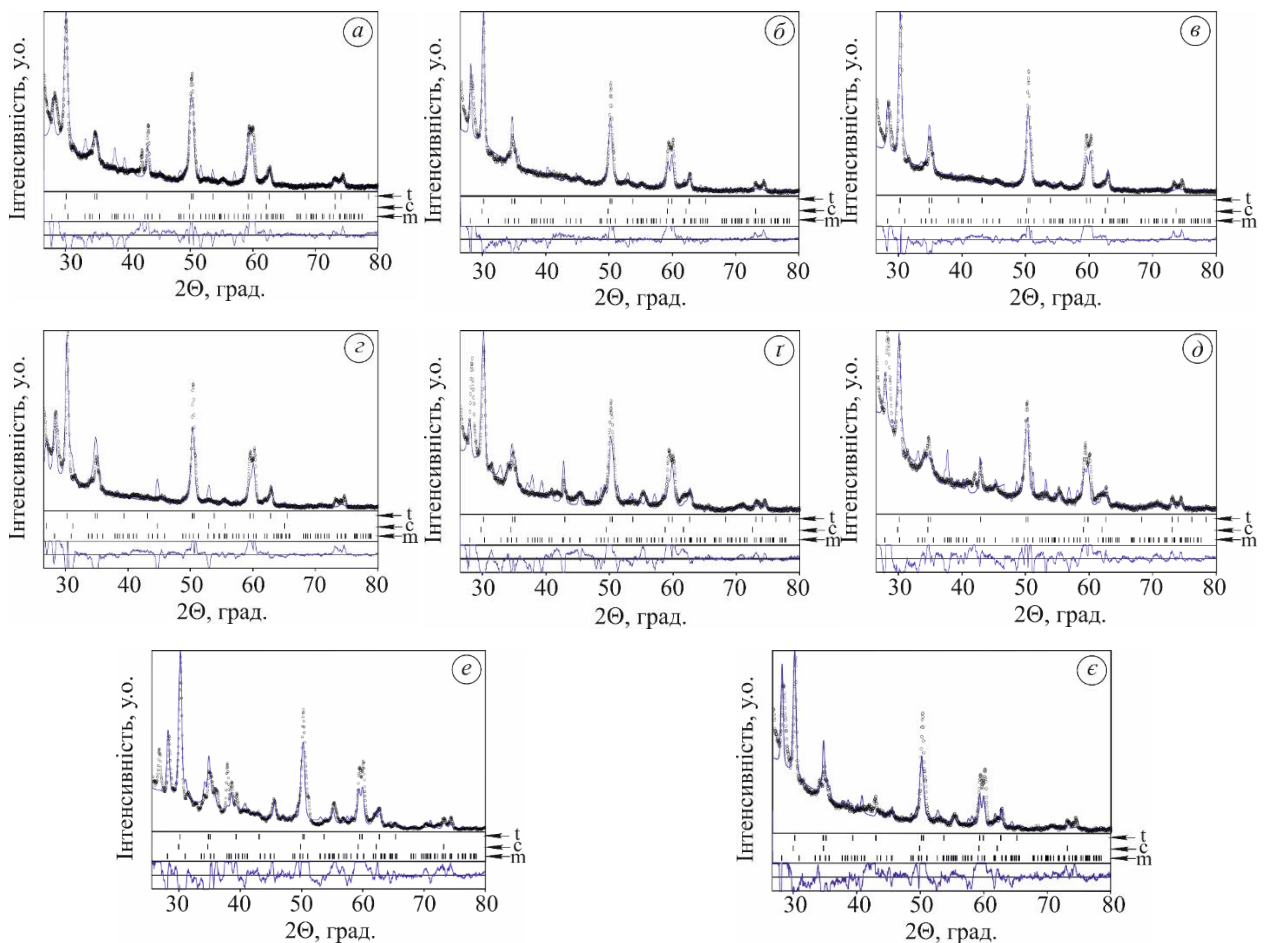


Рис. 3.8. Дифрактограми керамік 6YSZ-1450 (а), 6YSZ-1500 (б), 6YSZ-1550 (в), 6YSZ- 1600 (г), 7YSZ-1550 (д), 7YSZ-1600 (е), 8YSZ-1550 (е), 8YSZ-1600 (є). Позначення фаз: t – тетрагональна, m – моноклінна, c – кубічна

Так, у кераміці 6YSZ температура спікання 1550 °С дозволяє забезпечити відносно високий відсоток фази $t\text{-ZrO}_2$, тоді як масова частка фази $m\text{-ZrO}_2$ знижена порівняно з варіантами 6YSZ-1450 та 6YSZ-1500. Так само масова частка фази $c\text{-ZrO}_2$ досягає мінімуму для варіанта 6YSZ-1550. У кераміці 7YSZ за температури спікання 1550 °С було отримано відносно високий відсоток фази $m\text{-ZrO}_2$ (понад 55 мас.%), тоді як масова частка фази $t\text{-ZrO}_2$ (близько 43 мас.%) була нижчою (рис. 3.9б), ніж для обох варіантів 6YSZ-1550 (рис. 3.9а) і 8YSZ-1550 (рис. 3.9в).

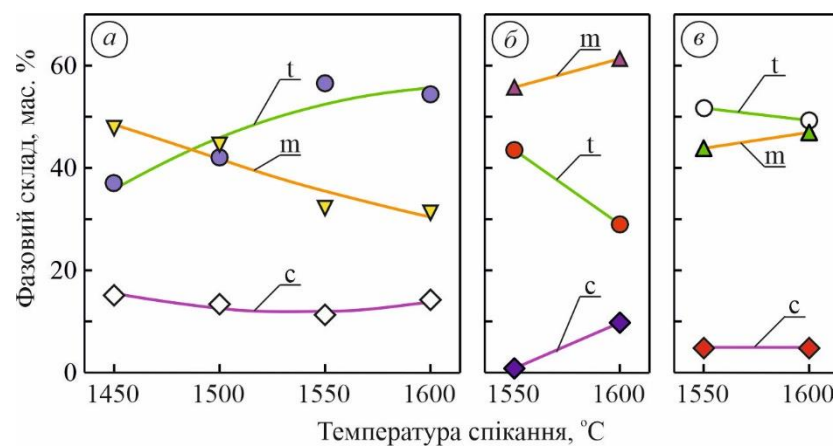


Рис.3.9. Зміни фазового складу досліджуваних керамік: а – 6YSZ, б – 7YSZ та в – 8YSZ залежно від температури спікання.

Позначення фаз: t – тетрагональна, m – моноклінна, c – кубічна

Отже, загальні тенденції зміни фазового складу керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ можна описати наступним чином:

(1) з підвищенням температури спікання вміст тетрагональної фази зростає, коли відсоток стабілізуючої добавки Y_2O_3 є порівняно низьким (кераміки 6YSZ);

(2) температура спікання 1550 °С є критичною для керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ, оскільки при подальшому підвищенні температури спікання вміст тетрагональної фази зменшується, а вміст моноклінної фази зростає;

(3) кількість кубічної фази порівняно низька, особливо в кераміках 7YSZ і 8YSZ, тому кубічна фаза не впливає критично на фазовий баланс;

(4) максимальний відсоток фази $m\text{-ZrO}_2$ виявлено у варіанті 7YSZ-1600 внаслідок зменшення масової частки фази $t\text{-ZrO}_2$ та збільшення масової частки фази $c\text{-ZrO}_2$.

Загалом фазовий склад у досліджуваних кераміках відображає конкуруючу дію двох факторів; а саме температури спікання кераміки та вмісту стабілізуючої добавки Y_2O_3 . Тому для досягнення відносно високого вмісту метастабільної тетрагональної фази всі досліджувані кераміки (6YSZ, 7YSZ та 8YSZ) слід спікати за температури $1550\text{ }^\circ\text{C}$. За цих умов утворюється мінімальна кількість кубічної фази.

3.1.2. Особливості зміни мікроструктури

Порівняно з варіантами 3YSZ–1500 і, особливо, 3YSZ–1450, де не можна розпізнати чіткі контури наявних фаз (рис. 3.10а, б), варіант 3YSZ–1550 характеризується чіткою мікроструктурою (рис. 3.10в).

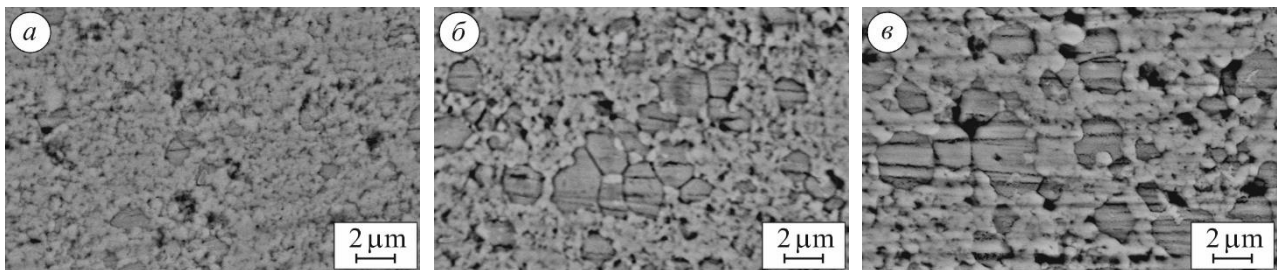


Рис. 3.10. Мікроструктури (BSD зображення) кераміки 3YSZ, спеченої при $1450\text{ }^\circ\text{C}$ (а), $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (б), $1550\text{ }^\circ\text{C}$ (в)

Мікроструктура кераміки 3YSZ–1550 (рис.3.10в) являє собою матрицю (фаза $t\text{-ZrO}_2$), що складається з наноагломератів без чітких контурів розміром близько $200\text{--}250\text{ нм}$. Грубі агломерати іншої фази/фаз, що складаються з частинок розміром $2\text{--}3\text{ мкм}$, рівномірно розподілені в матриці $t\text{-ZrO}_2$. На основі аналізу EDS зразків 3YSZ, 4YSZ і 5YSZ було виявлено підвищену концентрацію ітрію в цих агломератах. Згідно з літературними даними [38, 39], ці грубі

агломерати, ймовірно, є включеннями фази $m\text{-ZrO}_2$, оточеними частинками кубічної фази з високим вмістом оксиду ітрію та частинками тетрагональної фази з низьким вмістом оксиду ітрію.

Зображення мікроструктури (рис. 3.11а) зразка 4YSZ–1450 демонструють ознаки ранньої стадії формування мікроструктури, а саме фазової матриці $t\text{-ZrO}_2$ наноагломератів без чітких контурів розміром близько 150–200 нм, а також більш грубі агломерати іншої фази/фаз (ймовірно, такої ж, як у варіанті 3YSZ–1550), що складається з частинок розміром 1–2 мкм, розподілених у матриці $t\text{-ZrO}_2$. Еволюцію мікроструктури, зокрема зростання агломератів фази $m\text{-ZrO}_2$, можна спостерігати за підвищення температури спікання до 1500 °С (рис. 3.11б) та 1550 °С (рис. 3.11в).

Дрібнозеренна мікроструктура фазової матриці $t\text{-ZrO}_2$ в кераміці 5YSZ формувалася за температури спікання 1450 °С (рис. 3.12а), на відміну від мікроструктур цієї кераміки спеченої за 1500 та 1550 °С (рис. 3.12б, в).

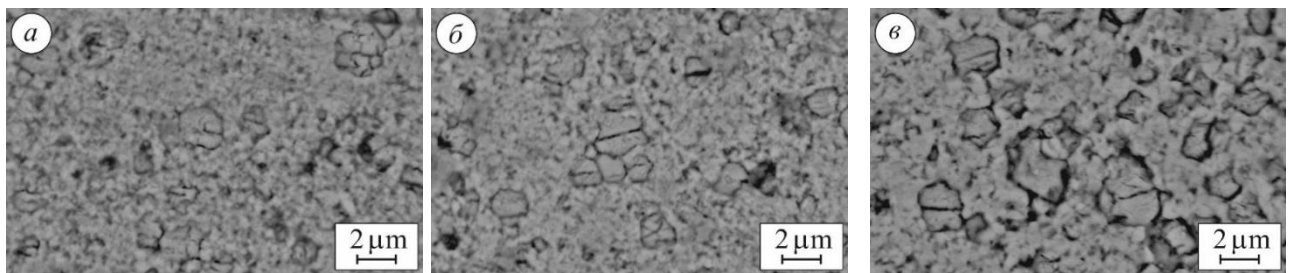


Рис. 3.11. Мікроструктури (BSD зображення) кераміки 4YSZ, спеченої при 1450 °С (а), 1500 °С (б), 1550 °С (в)

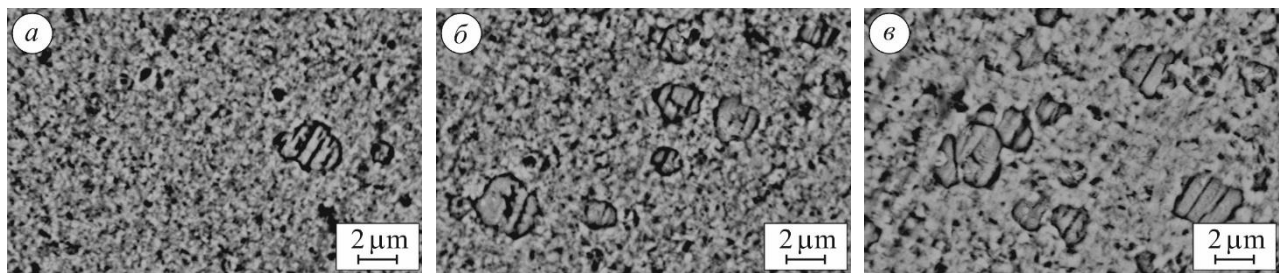


Рис. 3.12. Мікроструктури (BSD зображення) кераміки 5YSZ, спеченої при 1450 °С (а), 1500 °С (б), 1550 °С (в)

Мікроструктури різних варіантів керамік з малим збільшенням використовували для виконання локального та загального елементного аналізу EDS (рис. 3.13). Отримані набори даних EDS були впорядковані таким чином (табл. 3.1), що уможливають виявлення основних хімічних елементів (кисню, ітрію та цирконію) у локальних зонах (темно-сіра область, спектр 1; світло-сіра зона, спектр 2), а також загалом (спектр 3).

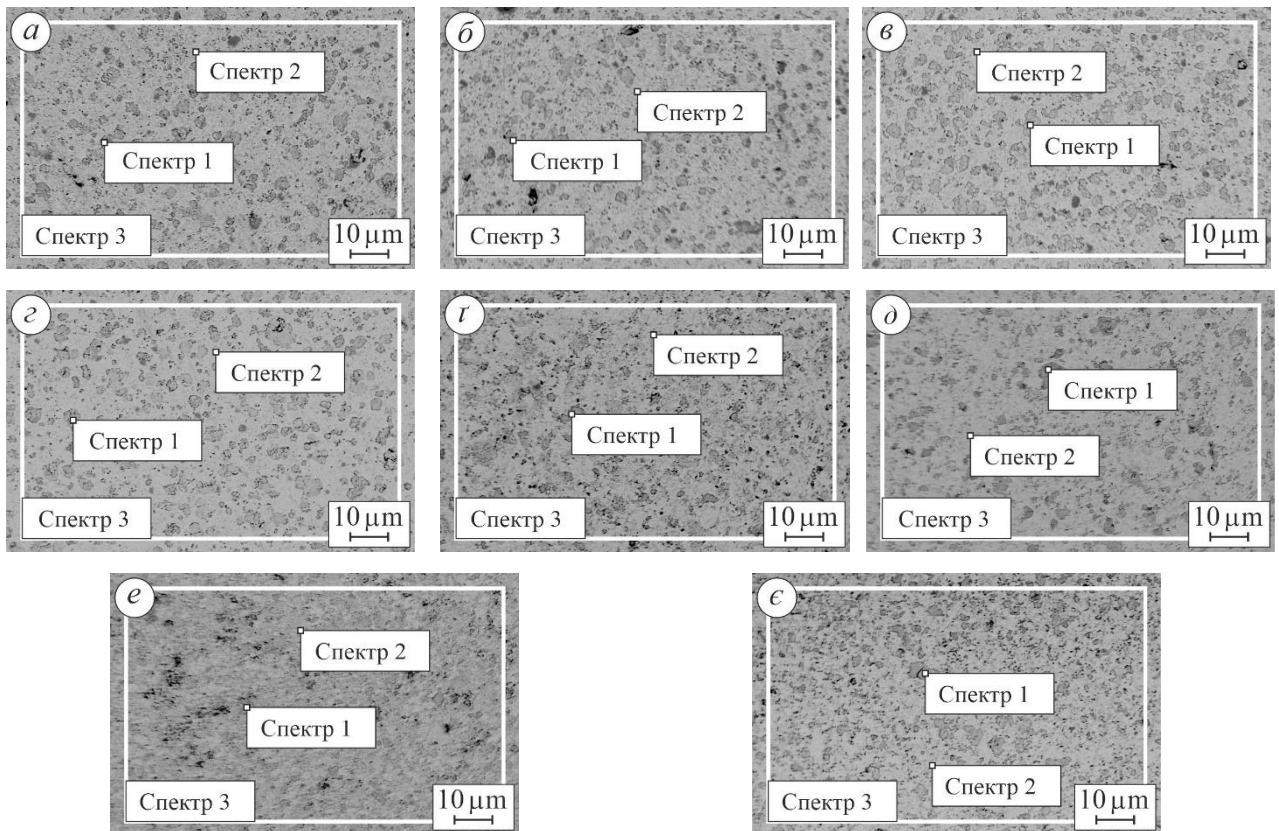


Рис. 3.13. Мікроструктури (зображення BSD, отримані за малого збільшення) керамік: а – 6YSZ-1450, б – 6YSZ-1500, в – 6YSZ-1550, г – 6YSZ-1600, д – 7YSZ-1550, е – 7YSZ-1600, з – 8YSZ-1550, и – 8YSZ-1600 з відповідними розташуваннями спектрів EDS (табл. 3.1)

Тільки варіант 7YSZ-1600 демонструє мікроструктуру, яка включає чисту моноклінну фазу (табл. 3.1, спектр 1 для кисню, ітрію та цирконію). Мінімальний відсоток ітрію є доказом цього припущення. Крім того, чітко простежується тенденція до збільшення вмісту ітрію для варіантів 7YSZ-1550 та 8YSZ-1550,

тоді як його відсоток зменшується для варіантів 6YSZ-1450, 6YSZ-1500, 6YSZ-1550, 6YSZ-1600 та 8YSZ-1600.

Згідно з літературними даними [16], було запропоновано два механізми, пов'язані з явищем градієнта концентрації ітрію. Одним з них є механізм, керований градієнтом концентрації, що веде до хімічної гомогенізації. Другий механізм пов'язаний з геометрією точки контакту, що призводить до дифузії ітрію від менших зерен до більших. Таким чином, великі зерна стають достатньо багатими ітрієм для утворення фаз $t\text{-ZrO}_2$ і $c\text{-ZrO}_2$, тоді як дрібні зерна, багаті спочатку на ітрій, виснажуються. Таке явище зумовлює хімічну неоднорідність кераміки.

Таблиця 3.1. Вміст (мас.%) основних хімічних елементів (кисню, ітрію та цирконію) в досліджуваних варіантах керамік, виявлені EDS аналізом (рис. 3.13)) локально (спектри 1 і 2) і в цілому (спектр 3).

Хім. елем.	Спектр	Варіант кераміки							
		6YSZ-1450	6YSZ-1500	6YSZ-1550	6YSZ-1600	7YSZ-1550	7YSZ-1600	8YSZ-1550	8YSZ-1600
O	1	14,4	14,88	13,87	14,93	6,93	17,82	10,39	16,41
	2	15,16	17,31	15,59	14,82	17,6	17,06	16,78	17,44
	3	15,09	15,73	15,05	15,06	15,84	17,31	16,01	16,75
Y	1	5,98	5,99	6,99	9,1	19,48	3,68	15,42	6,11
	2	2,26	0,59	2,26	1,32	0	0,91	0,38	1,25
	3	3,48	2,92	2,8	2,79	3,26	1,49	3,2	2,68
Zr	1	79,62	79,13	79,14	75,97	73,59	78,5	74,19	77,48
	2	82,58	82,1	82,15	83,86	82,4	82,03	82,84	81,31
	3	81,43	81,35	82,15	82,15	80,9	81,2	80,79	80,57

Ґрунтуючись на наведених вище припущеннях, ми змогли ідентифікувати зони фази $m\text{-ZrO}_2$ і проаналізувати їх морфологію за великого збільшення (рис. 3.14).

Для варіантів 6YSZ-1450 та 6YSZ-1500 (рис. 3.14а, б) ознак будь-якої субструктуризації агломератів фази $m\text{-ZrO}_2$ немає, тоді як для варіанта 6YSZ-1550 можна спостерігати деякі ознаки утворення окремої суб-ділянки (рис. 3.14в), а для варіанта 6YSZ-1600 можна побачити чіткі суб-ділянки у формі прямокутників (рис. 3.14г).

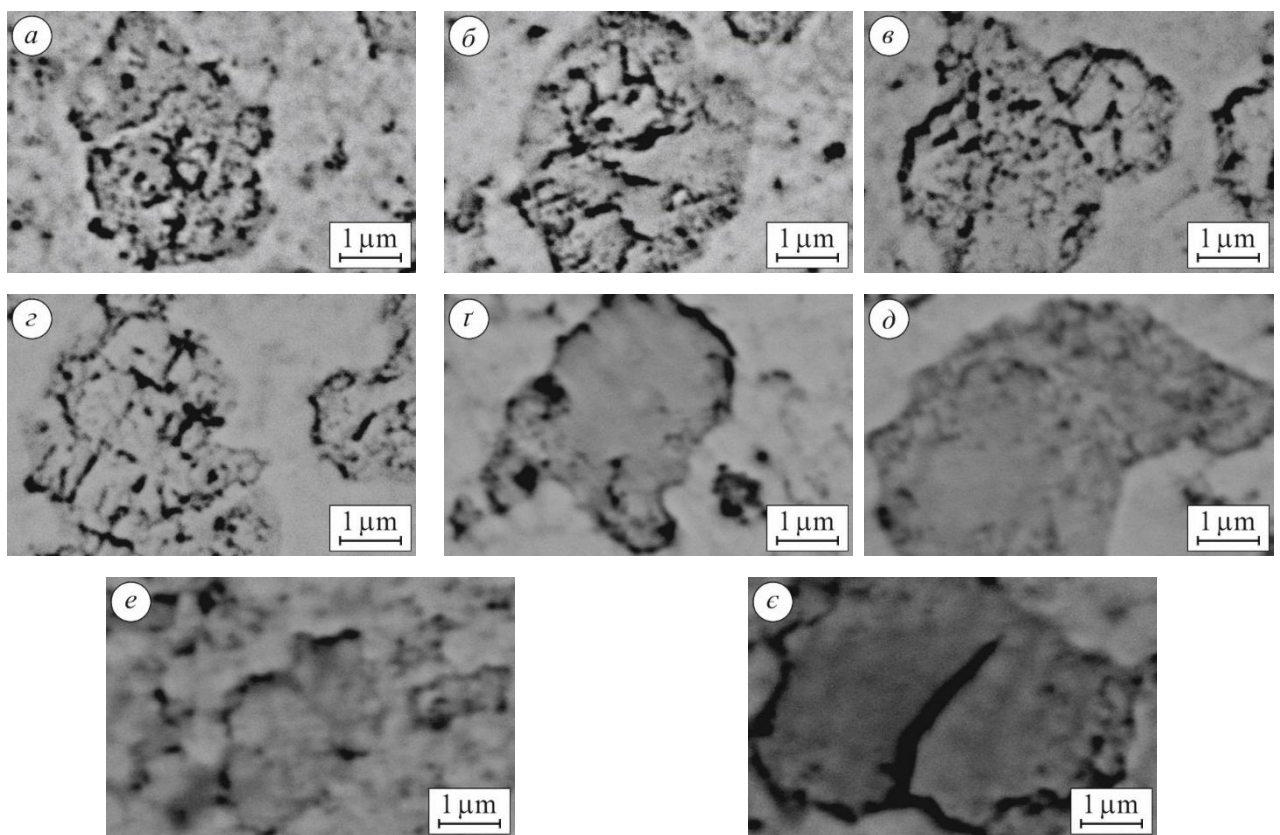


Рис. 3.14. Мікроструктури (зображення BSD, отримані за великого збільшення) керамік: : а – 6YSZ-1450, б – 6YSZ-1500, в – 6YSZ-1550, г – 6YSZ-1600, ґ – 7YSZ-1550, ґ – 7YSZ-1600, е – 8YSZ-1550, є – 8YSZ-1600

Для варіанта 7YSZ-1550 (рис. 3.14ґ) були виявлені окремі суб-ділянки округлої форми розміром близько 300–400 нм, які дещо відрізняються за кольором від основної ділянки, але без видимих меж. Можна припустити, що

зазначені ділянки збагачені ітрієм, оскільки максимальний відсоток ітрію було виявлено за допомогою аналізу EDS в агломератах фази $m\text{-ZrO}_2$ (табл. 3.1). Навпаки, у варіанті 7YSZ-1600 не видно жодних ознак утворення суб-ділянок в агломератах фази $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.14d). Утворення таких повністю рекристалізованих зерен чистої фази $m\text{-ZrO}_2$ через мінімальний відсоток ітрію було засвідчено аналізом EDS (див. табл. 3.1).

Аналізуючи розподіл ітрію між фазами $t\text{-ZrO}_2$ та $m\text{-ZrO}_2$ для варіантів 8YSZ-1550 та 8YSZ-1600 (табл. 3.1), спостерігали стрімке зменшення відсоткового вмісту ітрію для агломератів фази $m\text{-ZrO}_2$ з підвищенням температури спікання. Морфологія агломератів фази $m\text{-ZrO}_2$ характеризувалася розпливчастими контурами, а частинки фази $t\text{-ZrO}_2$ були досить чіткими для варіанта 8YSZ-1550 (рис. 3.14e). Навпаки, у мікроструктурі варіанта 8YSZ-1600 (рис. 3.14e) спостерігали сильно розрихлені агломерати фази $m\text{-ZrO}_2$.

Оскільки структурні зміни залежать від двох чинників: вмісту оксиду ітрію і температури спікання, то для однозначного оцінювання зміни мікроструктури залежно від вмісту оксиду ітрію проведено аналіз змін структури за однакової температури спікання (1550 °C).

3.1.2.1. Кореляційні залежності зміни пористості керамік за різних температур спікання та вмісту стабілізуючої домішки

Залежність пористості від температури спікання (рис. 3.15) показує дві тенденції її зміни (червоні та зелені лінії). Червоні лінії показують ефект рівноважної рекристалізації, а зелені – ефект її прискорення за рахунок високої температури спікання (понад 1500 °C). Останнє може супроводжуватися значною усадкою в локальних областях, де не вдалося досягти рівномірного розподілу вихідного порошку. Зокрема, таку особливість мікроструктури виявлено для кераміки 3YSZ, спеченої за температури 1550 °C.

Для керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ виявлено поступове зниження пористості (від крутого до пологого схилу кривих $P = f(T)$ червоного кольору) за

підвищення температури спікання до 1500 °C зі збільшенням вмісту стабілізуючої добавки Y_2O_3 від 3 до 5 мол.%. Подальше підвищення температури спікання понад 1500 °C (криві $P = f(T)$ зеленого кольору) призводить до поступового переходу від незначного збільшення пористості (кераміка 3YSZ) до повільного зниження пористості для керамік 4YSZ та 5YSZ.

Для керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ зазначені вище тенденції ще контрастніші, а саме, для кераміки 6YSZ спостерігається часткове збільшення пористості за підвищення температури спікання до 1500 °C. Для цих трьох варіантів кераміки (6YSZ–8YSZ) спостерігається суттєве зниження пористості за подальшого підвищення температури спікання понад 1500 °C.

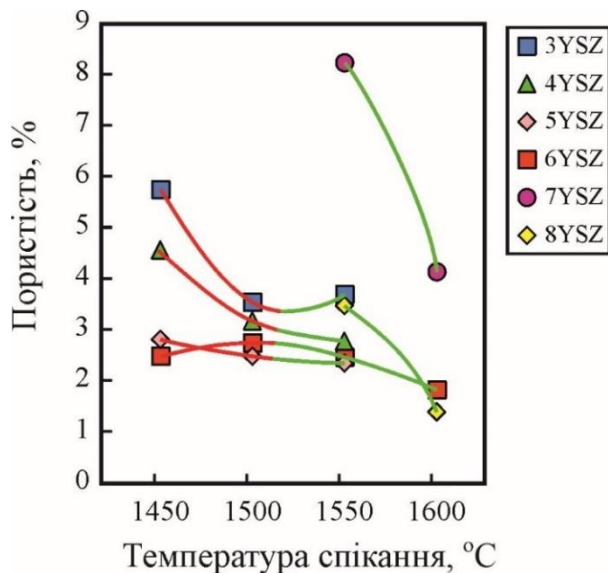


Рис. 3.15. Залежність пористості від температури спікання досліджуваних керамік 3YSZ–8YSZ. Червоні та зелені лінії показують різні тенденції зміни пористості

Середній розмір пор та щільність їх розміщення в структурі всіх досліджуваних керамік 3YSZ–8YSZ, спечених за 1550 °C показано на рис. 3.16 та в табл. 3.2. На зображеннях нетравленої мікроструктури (оптична мікроскопія) досліджуваних керамік простежується чітка залежність середнього розміру пор від вмісту оксиду ітрію; а саме, середній розмір пор зменшується зі збільшенням процентного вмісту оксиду ітрію (рис. 3.16 і табл. 3.2).

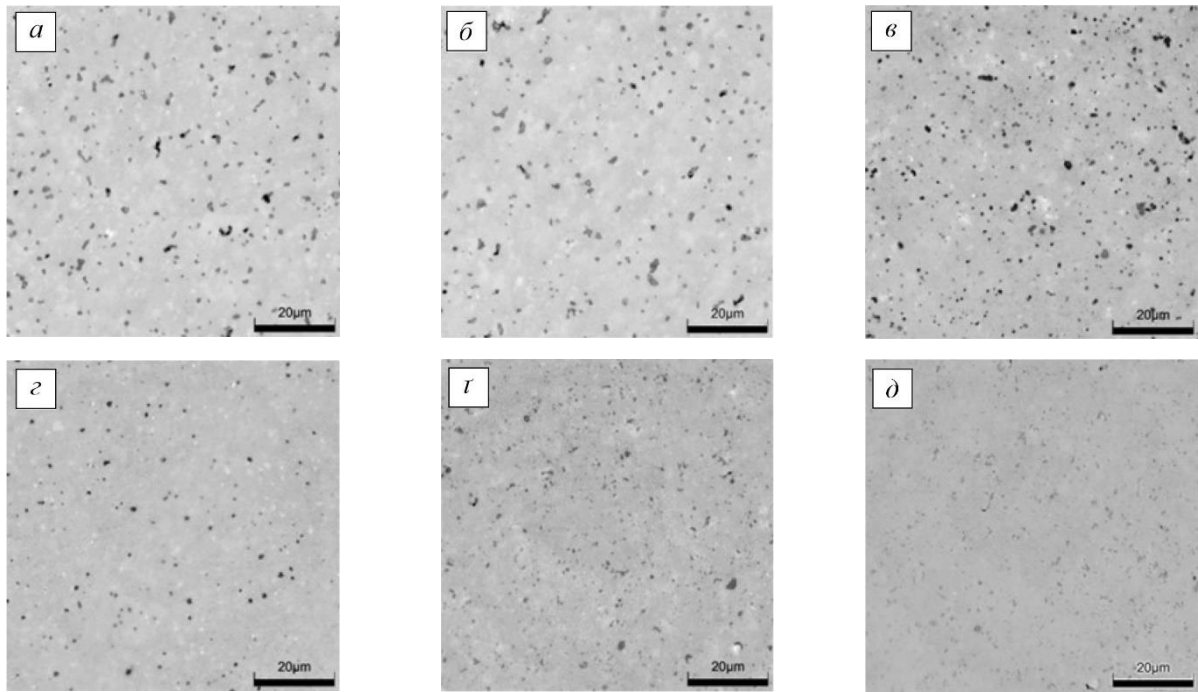


Рис. 3.16. Мікроструктура досліджуваних керамік 3YSZ–8YSZ, спечених за температури 1550 °C: *a* – 3YSZ, *б* – 4YSZ, *в* – 5YSZ, *г* – 6YSZ, *д* – 7YSZ, *е* – 8YSZ. Поверхні мікрошліфів не травлені

Таблиця 3.2. Параметри мікроструктури керамік, спечених за температури 1550 °C

Варіант кераміки	Середній розмір зерен, мкм	Пори		
		Середній розмір, мкм	Щільність, мкм ⁻²	Частка площі, %
3YSZ	1,0 ± 0,5	0,91 ± 0,56	0,0328	2,9
4YSZ	1,0 ± 0,5	0,90 ± 0,69	0,0287	2,9
5YSZ	1,0 ± 0,5	0,52 ± 0,42	0,0466	1,6
6YSZ	0,7 ± 0,3	0,49 ± 0,28	0,0200	0,5
7YSZ	0,7 ± 0,2	0,41 ± 0,21	0,0459	0,8
8YSZ	0,6 ± 0,2	0,41 ± 0,19	0,0520	0,8

Однак щільність пор і частка їх площі демонструють залежності з мінімумом. Розподіл пор за розміром дозволяє кількісно охарактеризувати еволюцію пористості зі зміною вмісту оксиду ітрію (рис. 3.17). Зі збільшенням вмісту оксиду ітрію від 3 до 5 мол.% (рис. 3.16а–в) частка пор 0,6–0,9 мкм зменшилася з 25 до 11%, пор 0,9–1,2 мкм – з 22 до 9,5%, а пор 1,2–1,5 мкм зменшився з 13 до 1,5 %. При цьому частка пор 0,3–0,6 мкм зросла з 26 до 75 % (рис. 3.17).

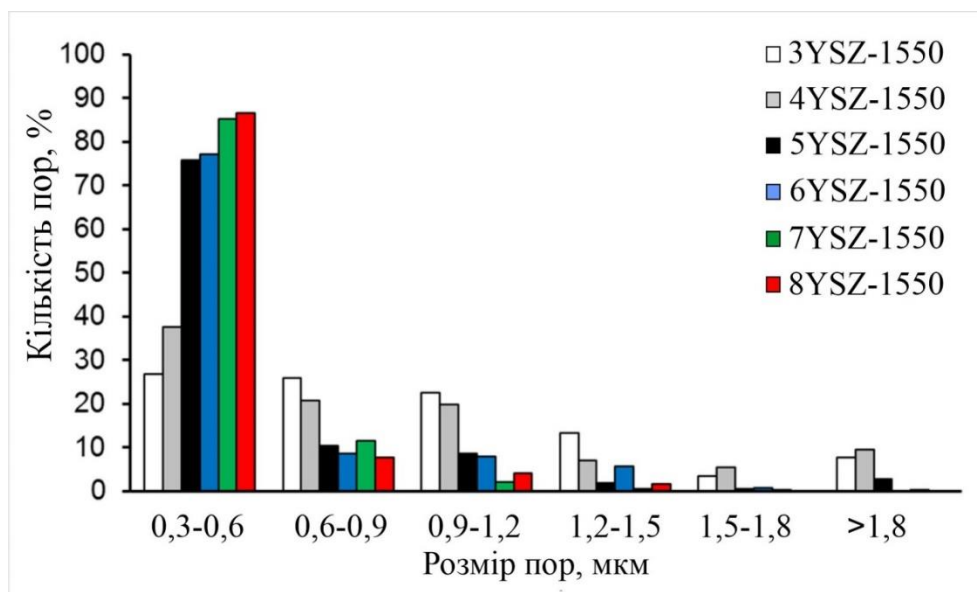


Рис. 3.17. Розподіл розмірів пор для цирконієвих керамік 3YSZ–8YSZ, спечених за температури спікання 1550 °С

Крім того, практично для всіх досліджуваних матеріалів було виявлено незначні відсотки пор для діапазонів їх розмірів 1,5–1,8 мкм та понад 1,8 мкм, за винятком керамік 3YSZ і 4YSZ, де їхні кількості були в діапазоні від 3 до 10 %.

Коли відсоток оксиду ітрію збільшується від 6 до 7 мол.% (рис. 3.16г, і), то, на відміну від вищезазначених випадків, відсоток пор 0,9–1,2 мкм стрімко знижується з 7 до 2 %, а відсоток пор 1,2–1,5 мкм знижується від 5,5 до 0,5 %, тоді як можна побачити зростання відсотків пор 0,3–0,6 мкм і 0,6–0,9 мкм з 76 до 84,5 % і з 7,5 до 10,5 % відповідно (рис. 3.17).

Особливу увагу слід звернути на матеріал із підвищеним вмістом оксиду ітрію до 8 мол. % (8YSZ) (рис. 3.16д). За цих умов, згідно з рядом робіт [4,16,124,125], можна отримати повністю стабілізовану кубічну структуру в цирконієвій кераміці. Це означає, що, незалежно від режиму спікання, ця кераміка має більший відсоток стабілізованих фаз, тобто кубічної та/або тетрагональної. У нашому випадку для кераміки 8YSZ-1550 розподіл розмірів пор показує частки 86 %, 8 %, 4 % і 1,5 % для діапазонів розмірів пор 0,3–0,6 мкм, 0,6–0,9 мкм, 0,9–1,2 мкм та 1,2–1,5 мкм відповідно (рис. 3.17). Така картина свідчить про незначний фазовий перехід від температури спікання до кімнатної, що не забезпечує умов для утворення великих пор. Такі результати узгоджуються з літературними даними [4,124].

При більш низьких концентраціях Y_2O_3 (3–5 мол.%), у структурі спостерігали чітку бімодальність розміру зерна (рис. 3.18 і 3.19). Проте бімодальність поступово зменшувалася зі збільшенням вмісту Y_2O_3 .

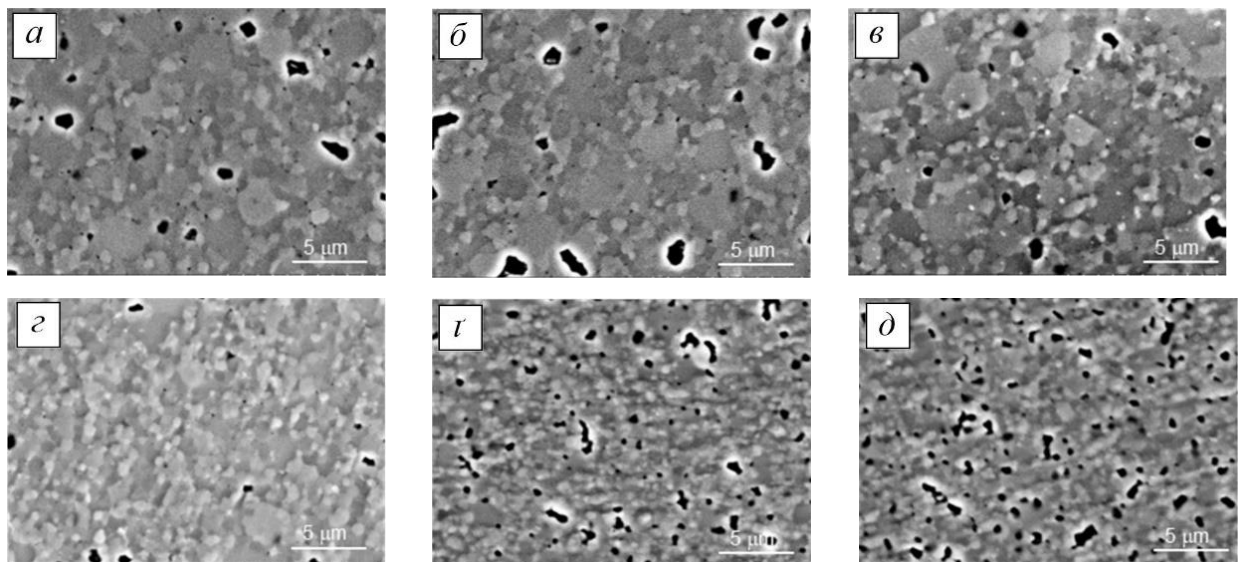


Рис. 3.18. Мікроструктури (SEM-SE зображення) досліджуваних керамік 3YSZ–8YSZ, спечених за температури 1550 °C: *a* - 3YSZ, *б* - 4YSZ, *в* - 5YSZ, *г* - 6YSZ, *д* - 7YSZ, *е* - 8YSZ.

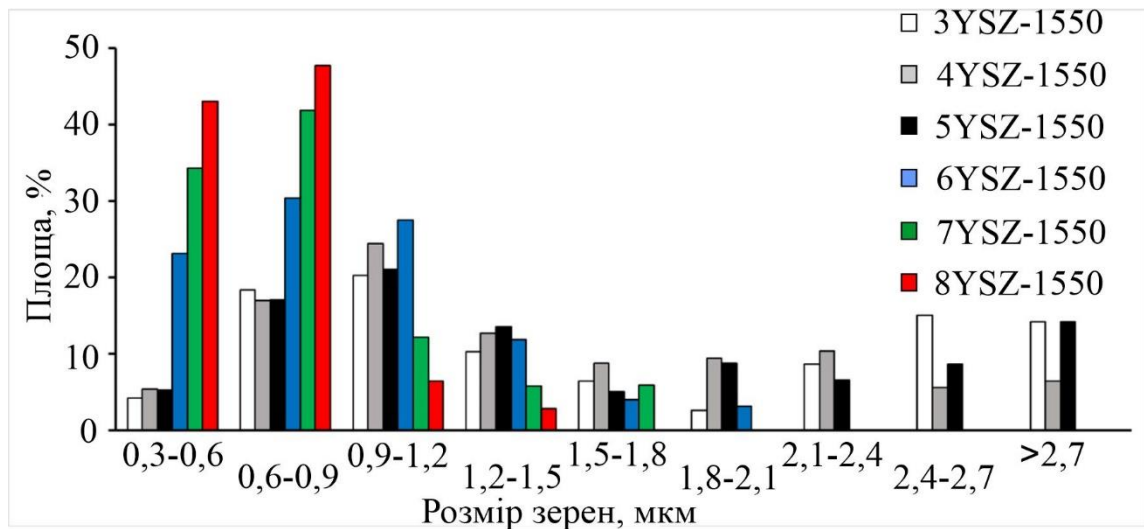


Рис. 3.19. Розподіл розмірів зерен за розміром для цирконієвих керамік 3YSZ–8YSZ, спечених за температури спікання

За середніми значеннями виміряних мікроструктурних компонентів зі збільшенням вмісту Y_2O_3 від 3 до 8 мол.% ми спостерігали наступне:

- середній розмір зерен зменшився (табл.3.2), що супроводжувалося збільшенням частки дрібніших зерен і зменшенням частки більших зерен (рис. 3.19);
- структура зерен стала більш однорідною (варто звернути увагу на бімодальність розподілу зерен за розміром для керамік зі вмістом 3–5 мол.% Y_2O_3 та її зникнення для керамік зі вмістом 6–8 мол.% Y_2O_3);
- середній розмір пор зменшився у понад 2 рази (табл. 3.2).

Хімічний аналіз досліджуваних керамік, спечених за температури 1550 °C

Через неоднозначну зміну фазового балансу досліджуваних керамік залежно від вмісту оксиду ітрію та температури спікання виникла необхідність проведення локального хімічного аналізу зразків досліджуваних керамік. Для того, щоб виокремити вплив стабілізуючої добавки Y_2O_3 на мікроструктуру та фазовий склад досліджуваних керамік, хімічний аналіз проводили на зразках

керамік, спечених за температури 1550 °С. Картування (SEM–EDS) показало неоднорідний розподіл ітрію у досліджуваних кераміках. Таким чином, зерна більшого розміру були значно більше збагачені ітрієм, ніж дрібніші зерна (рис. 3.20, рис. 3.21). Підвищені концентрації Y_2O_3 стабілізують високотемпературні тетрагональну та кубічну фази за кімнатної температури.

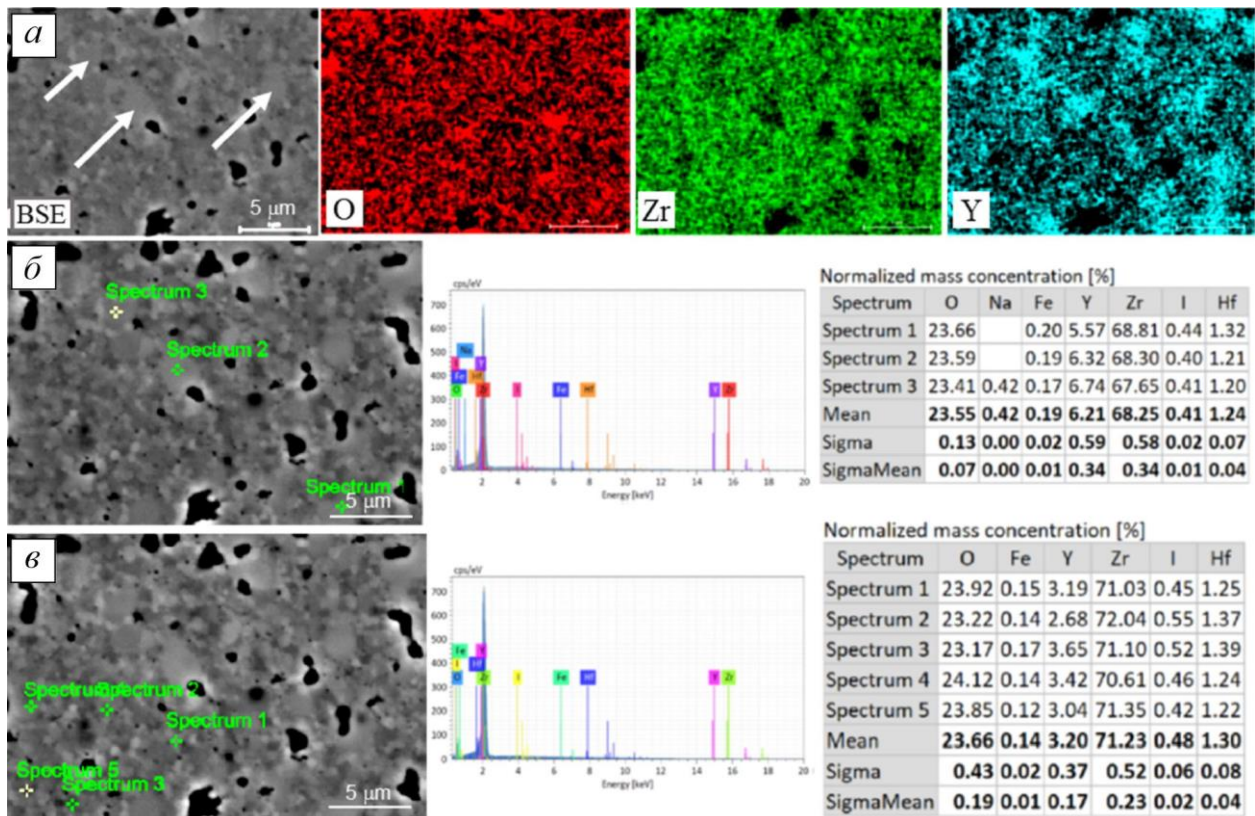


Рис. 3.20. Хімічний аналіз кераміки 3YSZ: *a* – картування (SEM-EDS) для кисню, цирконію та ітрію, що показує зерна, збагачені ітрієм (білі стрілки); кількісний аналіз великих (*б*) та дрібних (*в*) зерен з відповідними спектрами EDS та таблицями концентрації

Залежності концентрацій кисню (червоні стовпчики), ітрію (сині стовпчики) та цирконію (зелені стовпчики) відносно вмісту Y_2O_3 в досліджуваних кераміках представлені на рис. 3.22. На графіку можна спостерігати щонайменше три залежності, пов'язані з цими елементами:

(1) концентрація кисню зменшується, а відсоток ітрію зростає зі збільшенням вмісту Y_2O_3 від 3 до 5 мол.% в досліджуваних кераміках;

(2) вміст кисню та ітрію майже не змінюються за вмісту оксиду ітрію в кераміках від 6 до 8 мол.%;

(3) концентрації як кисню, так і ітрію змінюються стрімко, коли вміст Y_2O_3 в цирконієвих кераміках змінюється від 5 до 6 мол.% – це дозволяє припустити глобальний перехід від одного до іншого механізму фазової стабілізації.

Щоб підтвердити це припущення, на рис. 3.23 на підставі аналізу дифрактограм показано зміну фазового складу досліджуваних матеріалів, спечених при 1550 °С, залежно від вмісту оксиду ітрію. В кераміці зі вмістом 4 мол.% оксиду ітрію виявили максимальну концентрацію тетрагональної фази $t-ZrO_2$.

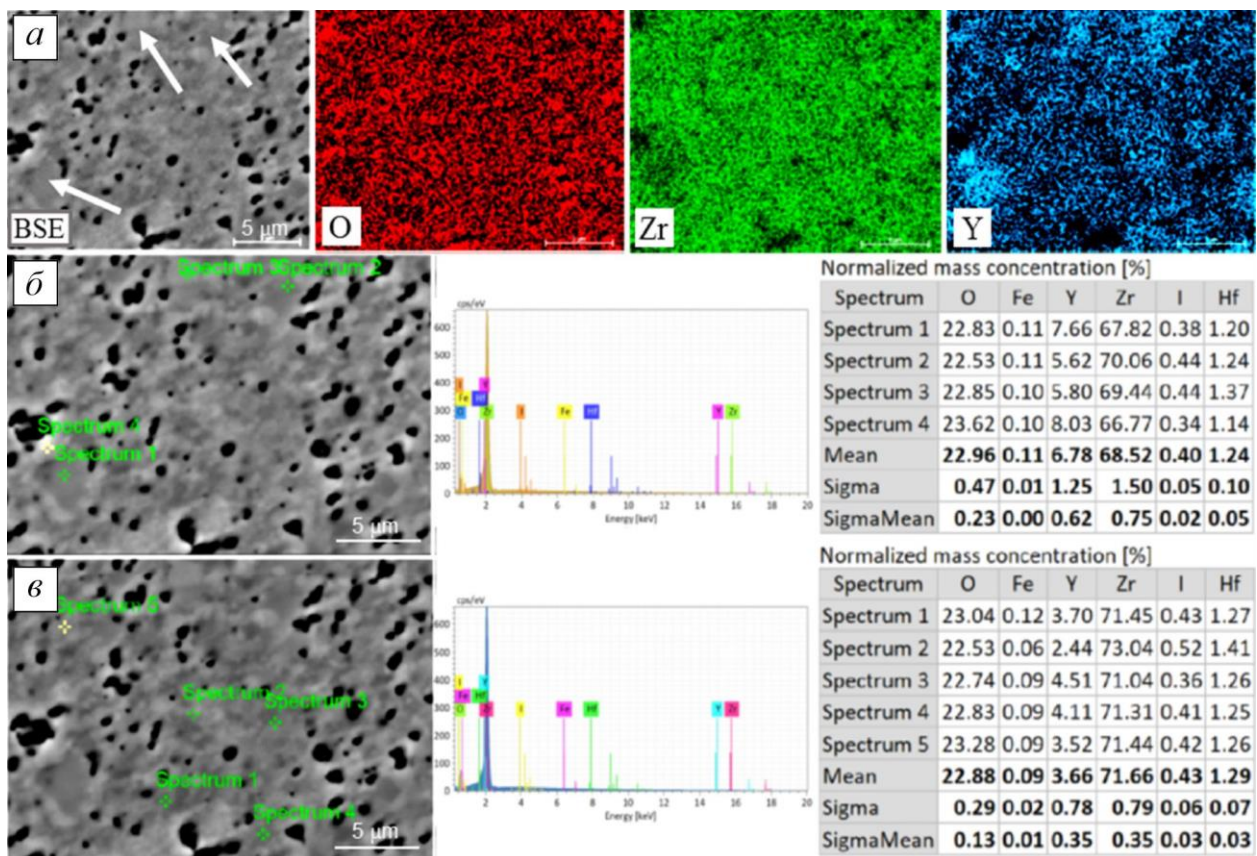


Рис. 3.21. Хімічний аналіз кераміки 8YSZ: *a* – картування (SEM-EDS) для кисню, цирконію та ітрію, що показує зерна, збагачені ітрієм (білі стрілки); кількісний аналіз великих (*б*) та дрібних (*в*) зерен із відповідними спектрами EDS та таблицями концентрації

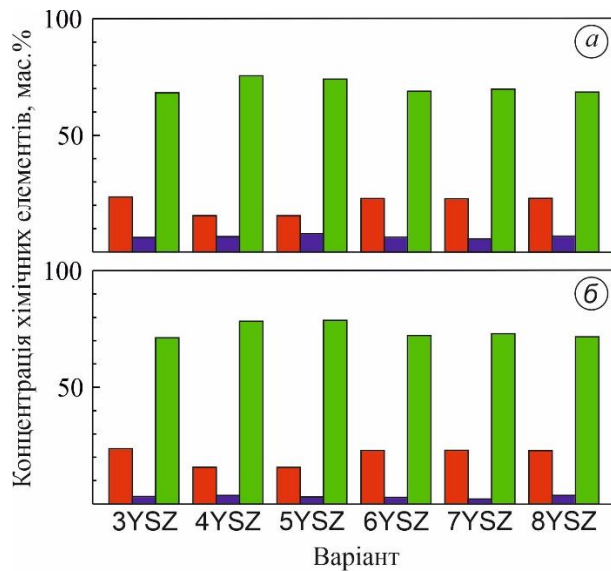


Рис. 3.22. Концентрація кисню (червоні стовпчики), ітрію (сині стовпчики) та цирконію (зелені стовпчики) в структурі досліджуваних керамік (3YSZ–8YSZ), спечених за температури 1550 °С: *a* – вміст О, Y та Zr у великих зернах і *б* – вміст О, Y та Zr в дрібних зернах

При подальшому збільшенні вмісту оксиду ітрію до 5 мол.% спостерігалось різке зменшення частки фази $t\text{-ZrO}_2$. Навпаки, в кераміці зі вмістом 5 мол.% оксиду ітрію виявили максимальний відсоток фази $c\text{-ZrO}_2$. При подальшому збільшенні вмісту оксиду ітрію до 6–8 мол.% (6YSZ, 7YSZ, 8YSZ) зростання частки $c\text{-ZrO}_2$ не відбулося, хоча його можна було очікувати через ефективнішу стабілізацію ZrO_2 оксидом ітрію. Це може бути пов'язано з сегрегацією Y_2O_3 під час змішування порошку, що призводить до утворення зерен із різними концентраціями ітрію (рис. 3.20 і рис. 3.21).

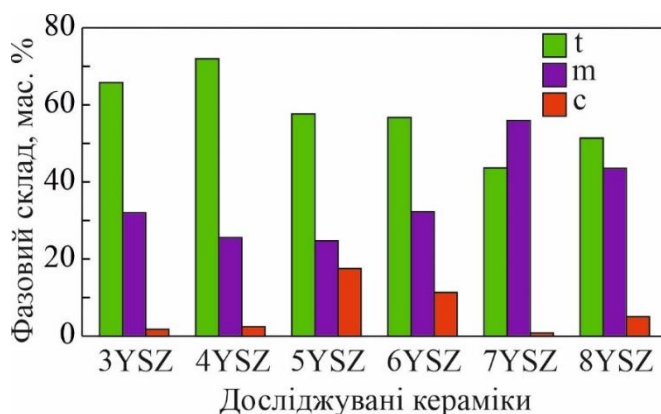


Рис. 3.23. Фазовий склад керамік (3YSZ, 4YSZ, 5YSZ, 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ), спечених за температури 1550 °С. Позначення фаз: *t* – тетрагональна, *m* – моноклінна, *c* – кубічна

Зменшені локальні концентрації оксиду ітрію призвели до слабшої стабілізації високотемпературних фаз; таким чином, частка

низькотемпературної моноклінної фази ($m\text{-ZrO}_2$) зросла для керамік, стабілізованих 7–8 мол.% оксиду ітрію.

3.2. Механічні характеристики керамік

3.2.1. Міцність

Вплив легування різною кількістю оксиду ітрію на характеристики міцності досліджуваних керамік показано в табл. 3.3.

Кераміки 5YSZ, спечені за температур 1500 і 1550 °С, характеризуються мінімальними значеннями межі міцності на згин (окрім спеченої за температури 1450 °С), порівняно з іншими досліджуваними варіантами (табл. 3.3). Слід відзначити, що найвищу міцність продемонструвала кераміка 7YSZ, незалежно від температури спікання.

Порівнюючи міцність, фазовий баланс, розміри пор і зерен, для кожного з досліджуваних матеріалів, можна стверджувати наступне:

- Кераміка з найнижчим вмістом моноклінної фази та найвищим вмістом кубічної фази характеризується найнижчою міцністю, а кераміка з найвищим вмістом моноклінної фази та найнижчим вмістом кубічної продемонструвала найвищу міцність (табл. 3.3, рис. 3.23 і рис. 3.24);
- за збільшення процентного вмісту оксиду ітрію від 3 до 5 мол.% міцність зменшується внаслідок зменшення частки $m\text{-ZrO}_2$ і збільшення частки $c\text{-ZrO}_2$;
- пікова міцність для кераміки 7YSZ відповідає максимуму фракції $m\text{-ZrO}_2$ і мінімумам фракцій $c\text{-ZrO}_2$ і $t\text{-ZrO}_2$.

Міцність кераміки на основі оксиду цирконію суттєво залежить як від вмісту оксиду ітрію, так і температури спікання. Щоб однозначно та детально проаналізувати вплив оксиду ітрію, оцінку рівня міцності проводили за однакової температури спікання, а саме 1550 °С (рис. 3.24).

Таблиця 3.3. Характеристики міцності досліджуваних варіантів кераміки, отримані за випробувань на триточковий згин

Варіант кераміки	σ_f , МПа	
	Середнє значення	Стандартне відхилення
3YSZ-1450	658	± 258
3YSZ-1500	813	± 148
3YSZ-1550	890	± 155
4YSZ-1450	828	± 135
4YSZ-1500	849	± 101
4YSZ-1550	838	± 207
5YSZ-1450	1022	± 152
5YSZ-1500	552	± 116
5YSZ-1550	528	± 63
6YSZ-1450	774	± 58
6YSZ-1500	735	± 106
6YSZ-1550	732	± 55
6YSZ-1600	821	± 87
7YSZ-1550	912	± 28
7YSZ-1600	917	± 31
8YSZ-1550	873	± 94
8YSZ-1600	937	± 98

Показано, що кераміка YSZ містить порівняно великі агломерати фази $m\text{-ZrO}_2$, розподілені більш-менш рівномірно в дрібнозеренній фазі $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.10, 3.11, 3.12, рис. 3.14). Тому при аналізі зв'язку між міцністю та хімічним складом слід враховувати розміри мікроструктурних складників.

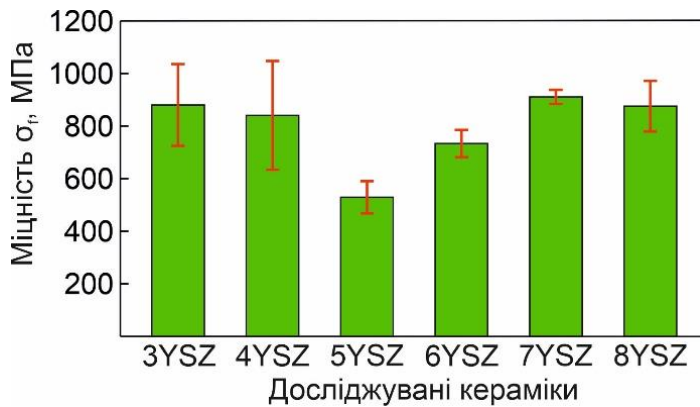


Рис. 3.24. Міцність цирконієвих керамік, що містять 3–8 мол.% Y_2O_3 та спечені за температури $1550\text{ }^\circ\text{C}$

На характеристики міцності цирконієвих керамік, стабілізованих Y_2O_3 , впливає також і пористість. Так, зі збільшенням вмісту Y_2O_3 частка дрібніших пор (0,3–0,6 мкм) у мікроструктурі кераміки зростає (рис. 3.17), що корелює з високою міцністю, яка притаманна керамікам 7YSZ та 8YSZ (рис. 3.24).

3.2.2. Мікротвердість

Для керамік типу YSZ спостерігають залежність мікротвердості матеріалу від навантаження індентування, відому як розмірний ефект індентування [251,252]. Цей ефект проявляється таким чином, що середні значення мікротвердості зменшуються зі збільшенням навантаження індентування. У роботі [251] отримано набір даних мікротвердості за навантажень індентування 0,49 Н, 0,98 Н, 1,96 Н, 2,94 Н, 4,91 Н та 9,81 Н для стабілізованого ітрієм діоксиду цирконію (ZrO_2 –8 мол.% Y_2O_3) та показано, що при навантаженнях на індентор від 4,91 Н до 9,81 Н (останнє значення було верхньою межею мікротвердоміра) спостерігалася тенденція виходу значень мікротвердості на плато. Значення мікротвердості, отримані в цьому діапазоні навантажень індентування, були інваріантними [251].

Щоб перевірити це твердження, мікротвердість досліджуваних керамік 3YSZ, 4YSZ, 5YSZ, 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ визначали за таких навантажень індентування: 0,49 Н, 0,98 Н, 1,96 Н, 2,94 Н, 4,91 Н та 9,81 Н.

За результатами вимірювань мікротвердості керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ за різних навантажень індентування отримано залежності (рис. 3.25), згідно з якими кераміки 3YSZ-1550, 4YSZ-1450, 4YSZ-1550, 5YSZ-1450 та 5YSZ-1550 характеризуються зниженням середніх значень мікротвердості зі збільшенням навантаження індентування.

Для керамік 3YSZ-1450, 3YSZ-1500, 4YSZ-1500 і 5YSZ-1500, навпаки, при найменшому навантаженні значення мікротвердості мінімальні, що не характерно для кераміки, а фазовий склад цієї кераміки характеризується сумарним максимумом кубічної та моноклінної фаз із переважанням останньої (рис. 3.2). Проте для всіх досліджуваних керамік спостерігався вихід середніх значень на плато за навантажень індентування від 4,91 Н до 9,81 Н. Значення мікротвердості, отримані в цьому діапазоні навантажень, були інваріантними.

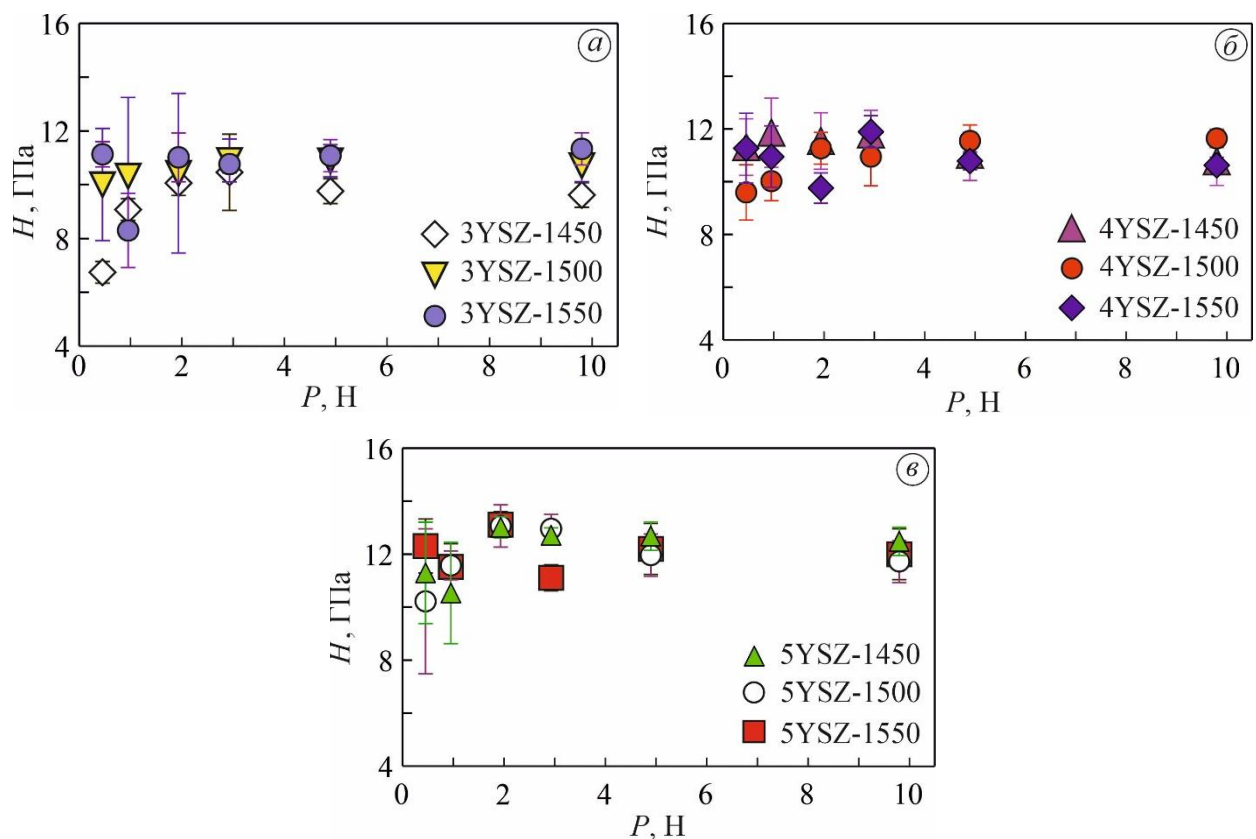


Рис. 3.25. Залежність мікротвердості від навантаження індентування керамік 3YSZ (а), 4YSZ (б) та 5YSZ (в), спечених за температур 1450 °С, 1500 °С і 1550 °С

Інваріантні значення мікротвердості досліджуваних варіантів кераміки, отримані за навантаження інденування 9,81 Н, демонструють еволюцію змін механічної поведінки матеріалу зі зміною температури спікання від 1450 °С до 1550 °С (рис. 3.26).

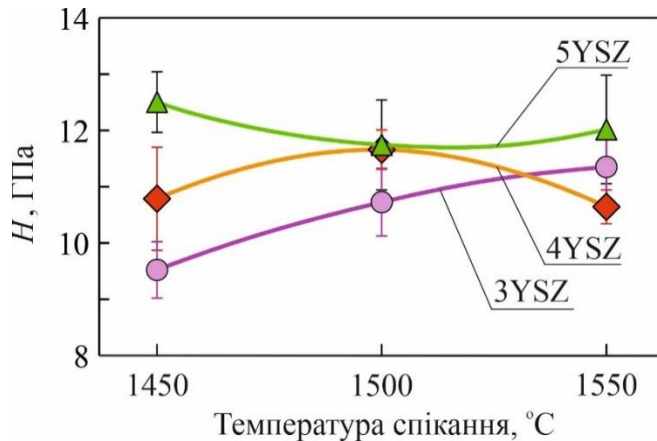


Рис. 3.26. Зміна мікротвердості керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ залежно від температури спікання. Вимірювання проводили за навантаження інденування 9,81 Н

В цілому виявлено, що підвищення температури спікання від 1450 °С до 1550 °С призводить до підвищення мікротвердості (в середньому на 19 %) кераміки 3YSZ. Найбільшу мікротвердість кераміки 3YSZ отримано за температури спікання 1550 °С (крива 3YSZ на рис. 3.26). Проте для кераміки 4YSZ оптимальною є температура спікання 1500 °С (крива 4YSZ), оскільки матеріал, отриманий за цим режимом, має найвищу мікротвердість порівняно зі спеченим за температур 1450 °С і 1550 °С. Для кераміки 5YSZ виявлено неоднозначну зміну мікротвердості залежно від температури спікання. Кераміка 5YSZ–1450, що містить найбільший відсоток фази $t\text{-ZrO}_2$ порівняно з іншими варіантами 5YSZ (рис. 3.26), має найвищу мікротвердість (рис. 3.26). Проте зі зниженням $t\text{-ZrO}_2$ і одночасним збільшенням процентного вмісту фази $m\text{-ZrO}_2$ мікротвердість матеріалу зменшується (варіант 5YSZ–1500). Підвищення температури спікання до 1550 °С призводить до інтенсивного росту зерна в кераміці 5YSZ. Це, у свою чергу, призводить до пригнічення процесу $t\text{-}m$ перетворення ZrO_2 [221,253] у випадку, коли середній розмір зерен фази $t\text{-ZrO}_2$ більший за допустимий. Він становить близько 500 нм для кераміки цього типу. Отже, для матеріалу 5YSZ–1550 із середнім розміром зерен фази $t\text{-ZrO}_2$ понад

500 нм (рис. 3.12) утворення $m\text{-ZrO}_2$ пригнічується (рис. 3.2), і це, ймовірно, є причиною вищої мікротвердості матеріалу 5YSZ–1550 порівняно з 5YSZ–1500. Високий вміст кубічної фази також сприяє рівню мікротвердості кераміки 5YSZ–1550.

Така неоднозначна зміна мікротвердості зі зміною температури спікання матеріалу зумовлена впливом кількості стабілізуючої добавки і, як наслідок, відповідного фазового складу в спечених матеріалах (рис. 3.2). Спостерігаємо кореляцію між відсотковим вмістом фаз (рис. 3.2) та мікротвердістю досліджуваних керамік (рис. 3.26).

Також отримано залежність мікротвердості від навантажень індентування для керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ (рис. 3.27). Встановлено, що для керамік 7YSZ-1600 та 8YSZ-1600 характерним є зниження середніх значень мікротвердості зі зростанням навантаження індентування. Фазовий склад цих керамік характеризується максимальними відсотковими частками моноклінної фази (рис. 3.9). Однак для інших керамік спостерігається протилежна тенденція (рис. 3.27).

В цілому також показано для керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ вихід середніх значень мікротвердості на плато за вищих навантажень індентування. Інваріантні значення мікротвердості керамік, отримані за навантаження індентування 9,81 Н, були взяті для побудови графіка для дослідження еволюції зміни мікротвердості досліджуваних керамік зі зміною температури спікання від 1450 °C до 1600 °C (рис. 3.28). Виявлено, що підвищення температури спікання від 1450 °C до 1500 °C призводить до поліпшення механічних властивостей кераміки 6YSZ. Зокрема, для цього матеріалу спостерігали підвищення мікротвердості (на 5–6%, рис. 3.28). Досягнутий рівень цієї характеристики залишається незмінним за підвищення температури спікання до 1550 °C.

Підвищення температури спікання до 1600 °C призводить до інтенсивного росту зерен керамік YSZ. Це, у свою чергу, призводить до пригнічення утримування метастабільного тетрагонального діоксиду цирконію у випадку, коли середній розмір зерен фази $t\text{-ZrO}_2$ більший за критичний [221]. Критичний

розмір зерен для кераміки цього типу становить близько 500 нм (рис. 3.14). За даними [12], мікротвердість $m\text{-ZrO}_2$ нижча, ніж $t\text{-ZrO}_2$. Під час інденування відбувається тетрагонально-моноклінне фазове перетворення з утворенням $m\text{-ZrO}_2$, що викликає зниження мікротвердості. На відміну від кераміки 6YSZ, для кераміки 7YSZ та 8YSZ виявлено суттєве збільшення масової частки $m\text{-ZrO}_2$ при збільшенні температури спікання від 1550 °C до 1600 °C (рис. 3.9). Це, у свою чергу, призводить до зменшення масової частки $t\text{-ZrO}_2$ у цих кераміках.

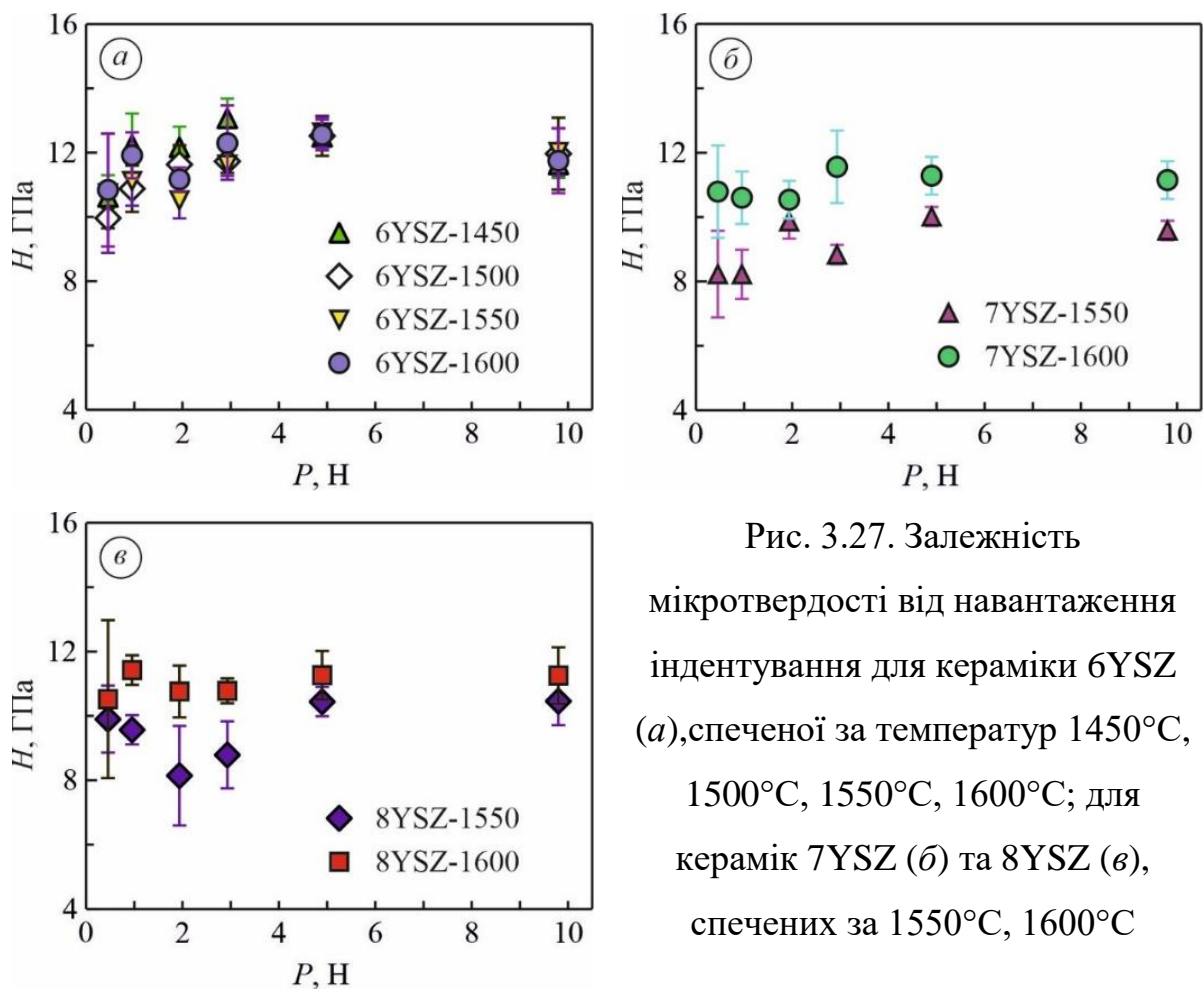


Рис. 3.27. Залежність мікротвердості від навантаження інденування для кераміки 6YSZ (а), спеченої за температур 1450 °C, 1500 °C, 1550 °C, 1600 °C; для керамік 7YSZ (б) та 8YSZ (в), спечених за 1550 °C, 1600 °C

Загальний результат двох вищезгаданих процесів, а саме пригнічення тетрагонально-моноклінного перетворення ZrO_2 із підвищенням температури спікання та утворення $m\text{-ZrO}_2$ під впливом напружень, показано на рис. 3.28. Для випадку температури спікання 1550 °C спостерігаються відмінності між середніми значеннями мікротвердості (рис. 3.28) для керамік 7YSZ та 8YSZ.

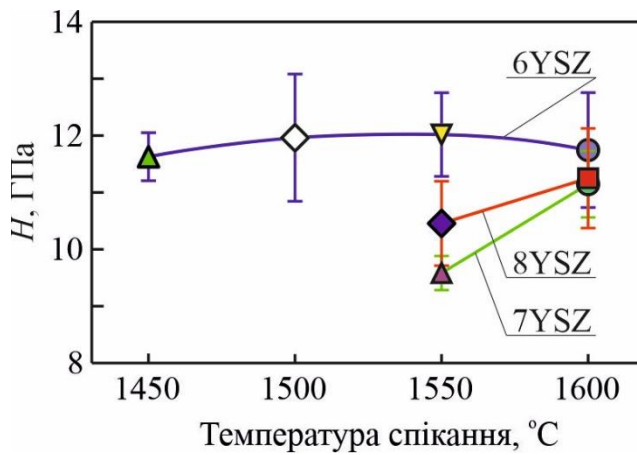


Рис. 3.28. Зміна мікротвердості керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ залежно від температури спікання. Мікротвердість вимірювали за навантаження індентування 9,81 Н

Кераміка 8YSZ порівняно з 7YSZ характеризується вищою мікротвердістю. Ймовірно, високий відсоток $m\text{-ZrO}_2$ в кераміці 7YSZ (рис. 3.9б) викликає зниження мікротвердості, тоді як за порівняно низького відсотка $t\text{-ZrO}_2$ ефект тетрагонально-моноклінного перетворення незначний. Навпаки, мікротвердість кераміки 8YSZ вища через менший відсоток $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.9в). З іншого боку, оскільки відсоток $t\text{-ZrO}_2$ вищий у кераміці 8YSZ (рис. 3.9в), $t\text{-m}$ перетворення має значний вплив на мікротвердість, знижуючи її (рис. 3.28).

3.2.3. В'язкість руйнування за триточкового згину

Тенденція зміни значень в'язкості руйнування, отриманих за допомогою методу триточкового згину зразка-балки з боковим вирізом (SENB) (рис. 3.29) залежно від температури спікання досліджуваних керамічних матеріалів подібна до тенденції зміни мікротвердості (рис. 3.26).

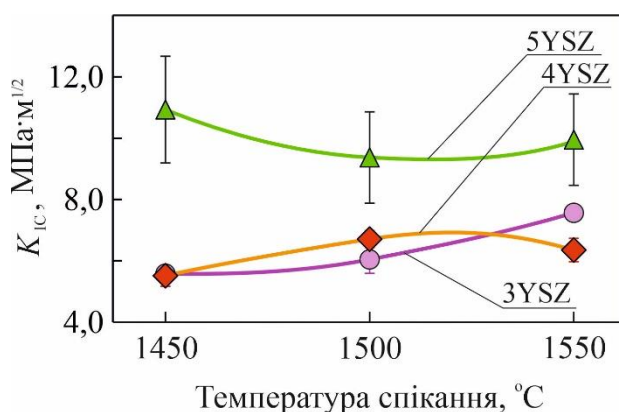


Рис. 3.29. Зміна в'язкості руйнування, визначеної методом триточкового згину зразків-балок із боковим вирізом (SENB), керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ залежно від температури спікання.

Для кераміки 5YSZ на відповідній кривій бачимо мінімум, близький до температури спікання 1500 °C (рис. 3.29).

Спостерігається зростання в'язкості руйнування (в середньому на 35 %) для керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ, аналогічно тенденції мікротвердості (рис. 3.26).

Результат пригнічення t - m перетворення ZrO_2 та утворення m - ZrO_2 під впливом напружень, що проявився в мікротвердості, також проявився і в тріщиностійкості (рис. 3.2, рис. 3.29). Для кераміки 5YSZ, спеченої при 1500 °C, отримано мінімальні значення в'язкості руйнування, тоді як для кераміки 4YSZ спостерігається протилежна тенденція, а для кераміки 3YSZ виявлено поступове зростання в'язкості руйнування з підвищенням температури спікання від 1450 °C до 1550. °C (рис. 3.29, рис. 3.26). Тому температура спікання 1500 °C є критичною в процесі формування мікроструктури.

Деякі закономірності підвищення в'язкості руйнування керамік 3YSZ, 4YSZ і 5YSZ, пов'язані з їх фазовим складом, можна пояснити з точки зору формування мікроструктури подібно до інших керамік, що містять домішки оксиду ітрію [254].

Для керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ зміну в'язкості руйнування, отриманої методом триточкового згину зразків-балок з боковим вирізом (SENB) залежно від температури спікання, представлено на рис. 3.30.

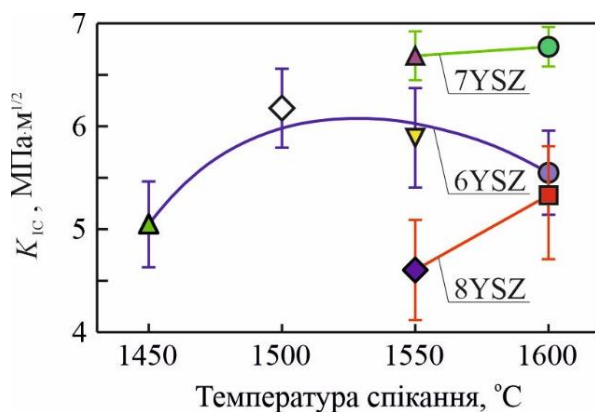


Рис. 3.30. Зміна в'язкості руйнування, визначеної методом триточкового згину зразків-балок із боковим вирізом (SENB), керамік 6YSZ, 7YSZ, 8YSZ залежно від температури спікання.

Кераміка 8YSZ характеризується вищою мікротвердістю (рис. 3.28), але нижчою в'язкістю руйнування, порівняно з керамікою 7YSZ (рис. 3.30). Виявлено значно вищу в'язкість руйнування кераміки 7YSZ порівняно з 8YSZ та 6YSZ (на 46 % та 15 %, відповідно).

За температури 1600 °C для керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ спостерігаються близькі значення мікротвердості (рис. 3.28), однак значення в'язкості руйнування лише для керамік 6YSZ та 8YSZ є близькими (рис. 3.30).

Таким чином, за результатами випробувань на мікротвердість і тріщиностійкість методом SENB керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ можна зробити висновок, що найкращим варіантом матеріалу є кераміка 7YSZ, спечена за температури 1600 °C (варіант 7YSZ-1600).

3.2.4. В'язкість руйнування за інденуванням пірамідою Вікерса

Метод триточкового згину зразка-балки з боковим вирізом (SENB) є традиційним методом механіки руйнування для оцінювання характеристик тріщиностійкості різних керамічних матеріалів. Однак у численних [194–201,204,205,207,255] працях для визначення в'язкості руйнування, зокрема коефіцієнта інтенсивності напружень (K_{IC}), використовують метод інденування пірамідою Вікерса. Метод SENB є доволі трудомістким і ресурсовитратним, а також потребує спеціально виготовлених зразків і обладнання. Тому метод інденування пірамідою Вікерса представляє великий інтерес для визначення в'язкості руйнування кераміки завдяки відносній простоті та швидшим підготовці й випробуванню зразків порівняно з традиційними методами [256,257]. Метод інденування пірамідою Вікерса широко використовується для визначення в'язкості руйнування керамічних матеріалів, біоматеріалів, твердих біологічних тканин тощо [258], але він не стандартизований [259]. Недоліком методу інденування пірамідою Вікерса є його неоднозначність, оскільки не існує єдиного рівняння для визначення в'язкості руйнування кераміки. Аналіз

літературних джерел показав, що численні групи дослідників пропонують різні рівняння [194–196,198,199,204,205,207,260].

Тому в роботі було визначено в'язкість руйнування досліджуваних керамік (ZrO_2 -(3-8 мол.%) Y_2O_3) методом індентування пірамідою Вікерса (табл. 3.4) з використанням вищезгаданих формул (2.7) – (2.15) (Розділ 2).

Таблиця 3.4. В'язкість руйнування, визначена за методами індентування пірамідою Вікерса та SENB

Варіант	В'язкість руйнування K_{IC} , визначена за формулами (2.7) – (2.15), $MPa \cdot m^{1/2}$									В'язкість руйнування K_{IC} , за методом SENB, $MPa \cdot m^{1/2}$
	(2.7)	(2.8)	(2.9)	(2.10)	(2.11)	(2.12)	(2.13)	(2.14)	(2.15)	
3YSZ–1450	3,67	6,67	6,91	6,66	11,99	6,66	5,83	8,90	10,76	5,60
3YSZ–1500	4,03	7,49	7,76	7,48	12,81	7,10	6,22	9,37	11,35	5,97
3YSZ–1550	4,18	7,63	7,90	7,62	12,67	7,03	6,15	9,51	11,50	7,56
4YSZ–1450	4,06	7,46	7,73	7,45	12,61	7,00	6,12	9,36	11,32	5,54
4YSZ–1500	4,25	7,71	7,98	7,69	12,58	6,99	6,12	9,55	11,54	6,68
4YSZ–1550	4,08	7,54	7,81	7,53	12,84	7,12	6,23	9,47	11,46	6,41
5YSZ–1450	4,54	8,28	8,57	8,27	13,12	7,28	6,37	9,96	12,05	10,59
5YSZ–1500	4,23	7,72	8,00	7,71	12,83	7,12	6,23	9,62	11,64	9,31
5YSZ–1550	4,48	8,14	8,43	8,13	13,08	7,27	6,36	9,93	12,01	10,55
6YSZ–1450	4,28	7,72	8,00	7,71	12,89	7,16	6,27	9,78	11,81	4,95
6YSZ–1500	4,29	7,90	8,18	7,89	13,14	7,29	6,38	9,76	11,81	6,20
6YSZ–1550	4,39	8,07	8,36	8,06	13,36	7,41	6,48	9,94	12,03	5,96
6YSZ–1600	4,32	7,73	8,00	7,71	12,80	7,12	6,22	9,83	11,87	5,50
7YSZ–1550	3,75	7,00	7,25	6,99	12,16	6,74	5,89	8,83	10,69	6,70
7YSZ–1600	4,21	7,76	8,03	7,75	12,73	7,06	6,18	9,48	11,48	6,78
8YSZ–1550	4,00	7,34	7,61	7,33	12,52	6,95	6,08	9,29	11,24	4,62
8YSZ–1600	4,31	7,92	8,21	7,91	13,35	7,40	6,48	9,91	11,99	5,29

Примітка. В таблиці наведено середні значення в'язкості руйнування.

Слід зазначити, що інваріантні значення згідно з формулою (2.7) були отримані авторами роботи [194] лише для вузького кола керамічних матеріалів (а саме для SiC). Формули (2.7) – (2.10) не враховують модуль Юнга, а формули (2.8) – (2.10), окрім модуля Юнга, також не враховують мікротвердість досліджуваної кераміки. Обчислюючи в'язкість руйнування згідно з формулами (2.12) – (2.15), слід враховувати модуль Юнга та мікротвердість, а в формулах (2.7) – (2.10) вони відсутні. Різниця між формулою (2.12) і формулою (2.13) спостерігається лише в експериментально визначених коефіцієнтах [204,205]. Тому переваги чи недоліки кожного з цих коефіцієнтів можна довести лише експериментально. Використання формули (2.14) і формули (2.15) можна обмежити, оскільки вони містять степеневі функції, які необхідно визначити експериментально.

Тому для оцінки застосовності формул, наведених у Розділі 2, проведено порівняльний аналіз в'язкості руйнування методом індентування пірамідою Вікерса зі в'язкістю руйнування за методом SENB для всіх досліджуваних керамік YSZ (табл. 3.5).

Рівень оптимальності формули визначали, виходячи з припущення коректності використання формули, якщо різниця між розрахунковими значеннями та визначеними методом SENB становить менш ніж 10 % [257].

Аналізуючи значення в'язкості руйнування, отримані для кераміки 3YSZ–1450, виявлено (рис. 3.31, табл. 3.5), що формула (2.13) показує найкращий збіг значень в'язкості руйнування з оціненими методом SENB. Значення, отримані за формулою (2.13) лише на 4 % відрізняються від значень, отриманих за методом SENB. Значення, отримані за формулами (2.12), (2.8) і (2.10), відрізняються на 19 %. Значення, отримані за іншими формулами, відрізняються більш ніж на 23 %.

Для кераміки 3YSZ, спеченої за температури 1500 °C, встановлено, що формула (2.13) показує найкращий збіг значень в'язкості руйнування з визначеними методом SENB. Значення, отримані за формулою (2.13), лише на 4 % відрізняються від значень, отриманих методом SENB. Значення, отримані за

формулою (2.12), відрізняються на 19 % (рис. 3.31, табл. 3.5). Значення, отримані за формулами (2.7) – (2.11) та (2.14), (2.15), відрізняються більш ніж на 25 %.

Таблиця 3.5. Співвідношення в'язкості руйнування, визначеної методом індентування пірамідою Вікерса, та в'язкості руйнування, визначеної методом SENB

Варіант	Співвідношення значень K_{Ic} , визначених за формулами (2.7) – (2.15) та визначених за методом SENB								
	(2.7)	(2.8)	(2.9)	(2.10)	(2.11)	(2.12)	(2.13)	(2.14)	(2.15)
3YSZ–1450	0,66	1,19	1,23	1,19	2,14	1,19	1,04	1,59	1,92
3YSZ–1500	0,68	1,26	1,30	1,25	2,15	1,19	1,04	1,57	1,90
3YSZ–1550	0,55	1,01	1,05	1,01	1,68	0,93	0,81	1,26	1,52
4YSZ–1450	0,73	1,35	1,40	1,35	2,28	1,26	1,11	1,69	2,04
4YSZ–1500	0,64	1,15	1,20	1,15	1,88	1,05	0,92	1,43	1,73
4YSZ–1550	0,64	1,18	1,22	1,18	2,00	1,11	0,97	1,48	1,79
5YSZ–1450	0,43	0,78	0,81	0,78	1,24	0,69	0,60	0,94	1,14
5YSZ–1500	0,45	0,83	0,86	0,83	1,38	0,77	0,67	1,03	1,25
5YSZ–1550	0,43	0,77	0,80	0,77	1,24	0,69	0,60	0,94	1,14
6YSZ–1450	0,87	1,56	1,62	1,56	2,60	1,45	1,27	1,98	2,39
6YSZ–1500	0,69	1,27	1,32	1,27	2,12	1,18	1,03	1,57	1,91
6YSZ–1550	0,74	1,35	1,40	1,35	2,24	1,24	1,09	1,67	2,02
6YSZ–1600	0,79	1,41	1,46	1,40	2,33	1,30	1,13	1,79	2,16
7YSZ–1550	0,56	1,05	1,08	1,04	1,82	1,01	0,88	1,32	1,60
7YSZ–1600	0,62	1,15	1,18	1,14	1,88	1,04	0,91	1,40	1,69
8YSZ–1550	0,87	1,59	1,65	1,59	2,71	1,50	1,32	2,01	2,43
8YSZ–1600	0,82	1,50	1,55	1,50	2,52	1,40	1,23	1,87	2,27

Для кераміки 3YSZ–1550 було виявлено, що формули (2.8) і (2.10) демонструють найкращий збіг значень тріщиностійкості з визначеними методом

SENB (рис. 3.31, табл. 3.5). Значення, отримані за формулами (2.8) і (2.10), відрізняються менш ніж на 1 % від значень, отриманих методом SENB. Значення, отримані за формулою (2.9) відрізняються на 5 %, а отримані за формулою (2.12) відрізняються на 7 %. Значення в'язкості руйнування, отримані за всіма іншими формулами, відрізняються більш ніж на 19 %.

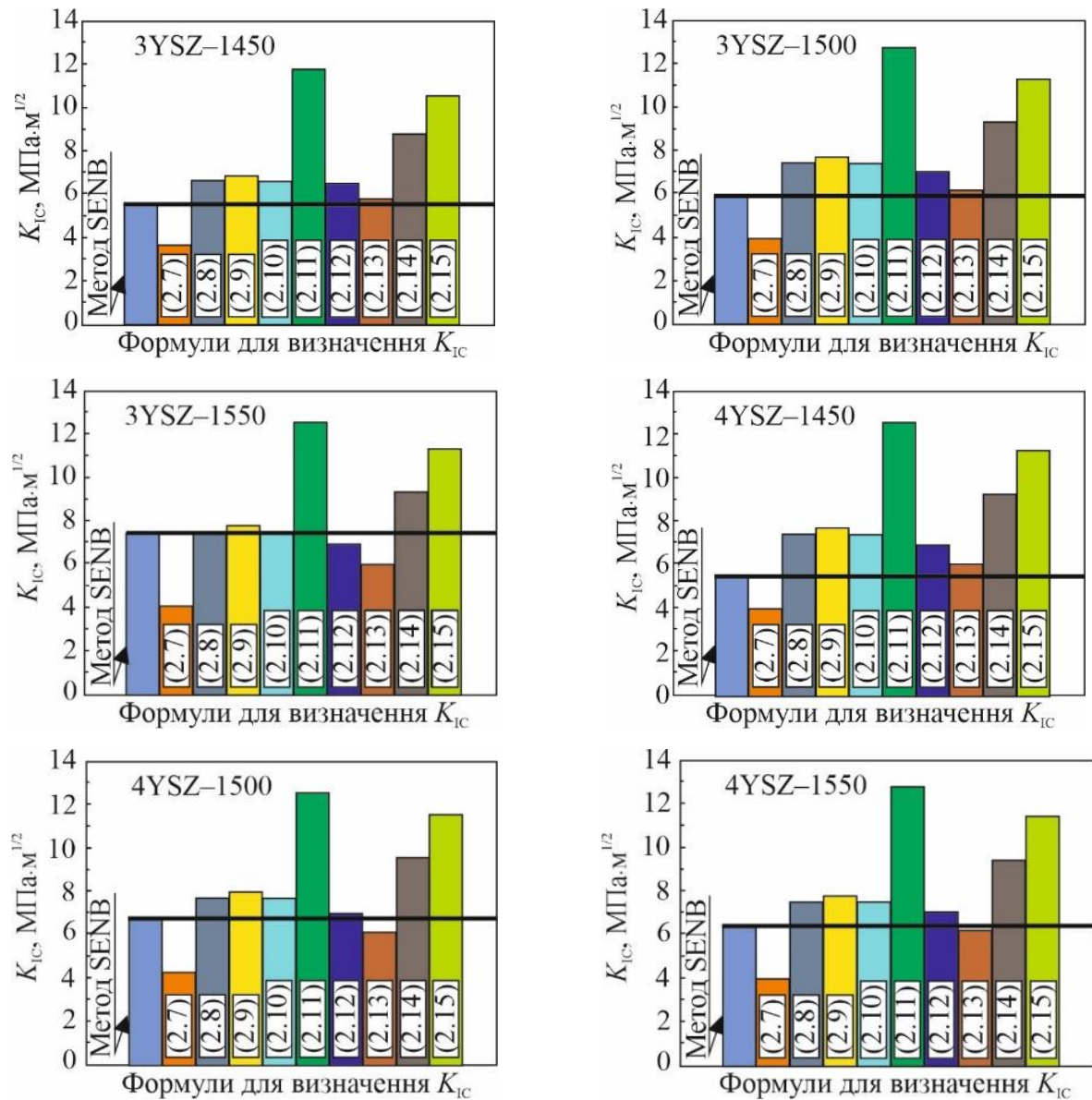


Рис. 3.31. Порівняння в'язкості руйнування, визначеної методом індентування пірамідю Вікерса, та в'язкості руйнування, визначеної методом SENB, для керамік 3YSZ та 4YSZ за різних температур спікання (1450 °C, 1500 °C, 1550 °C)

Для кераміки 4YSZ, спеченої за температури 1450 °C, було виявлено, що формула (2.13) демонструє найкращий збіг в'язкості руйнування і лише на 11% відрізняється від значення, отриманого методом SENB (рис. 3.31, табл. 3.5). Значення, отримані за формулами (2.7) – (2.10), формулами (2.12) та (2.14) відрізняються на 26 – 69 %, а за формулами (2.11) і (2.15) – більш ніж у 2 рази.

Для кераміки 4YSZ–1500 було виявлено, що формула (2.12) демонструє найкращий збіг в'язкості руйнування та лише на 5% відрізняється від значення, отриманого методом SENB, тоді як формула (2.13) відрізняється на 8 % (рис. 3.31, табл. 3.5). Значення, отримані за всіма іншими формулами, відрізняються більш ніж на 15%.

Для кераміки 4YSZ, спеченої за температури 1550 °C, було виявлено, що формула (2.13) показує найкращий збіг в'язкості руйнування і лише на 3% відрізняється від значення, отриманого методом SENB, а значення отримане за формулою (2.12) – на 11% (рис. 3.31, табл. 3.5). Значення, отримані за всіма іншими формулами, відрізняються більш ніж на 18 %.

Для кераміки 5YSZ–1450 було виявлено, що формула (2.14) демонструє найкращий збіг значень в'язкості руйнування зі значеннями, отриманими методом SENB, і лише на 6 % відрізняється від них (рис. 3.32, табл. 3.5). А значення в'язкості руйнування, розраховані за формулою (2.15), відрізняються на 14 %. Значення, отримані за всіма іншими формулами, відрізняються більш ніж на 19 %.

Для кераміки 5YSZ–1500 (рис. 3.32, табл. 3.5) було виявлено, що формула (2.14) демонструє найкращий збіг в'язкості руйнування і лише на 3 % відрізняється від значення, отриманого методом SENB. Значення, отримані за всіма іншими формулами, відрізняються більш ніж на 14 %.

Аналізуючи значення в'язкості руйнування, отримані для 5YSZ–1550 (рис. 3.32, табл. 3.5), виявлено, що формула (2.14) показує найкращу відповідність в'язкості руйнування і лише на 6 % відрізняється від значення, отриманого методом SENB. В'язкість руйнування, отримана за формулою (2.15),

відрізняється на 14 % від отриманої методом SENB. Значення, отримані за всіма іншими формулами, відрізняються більш ніж на 20 %.

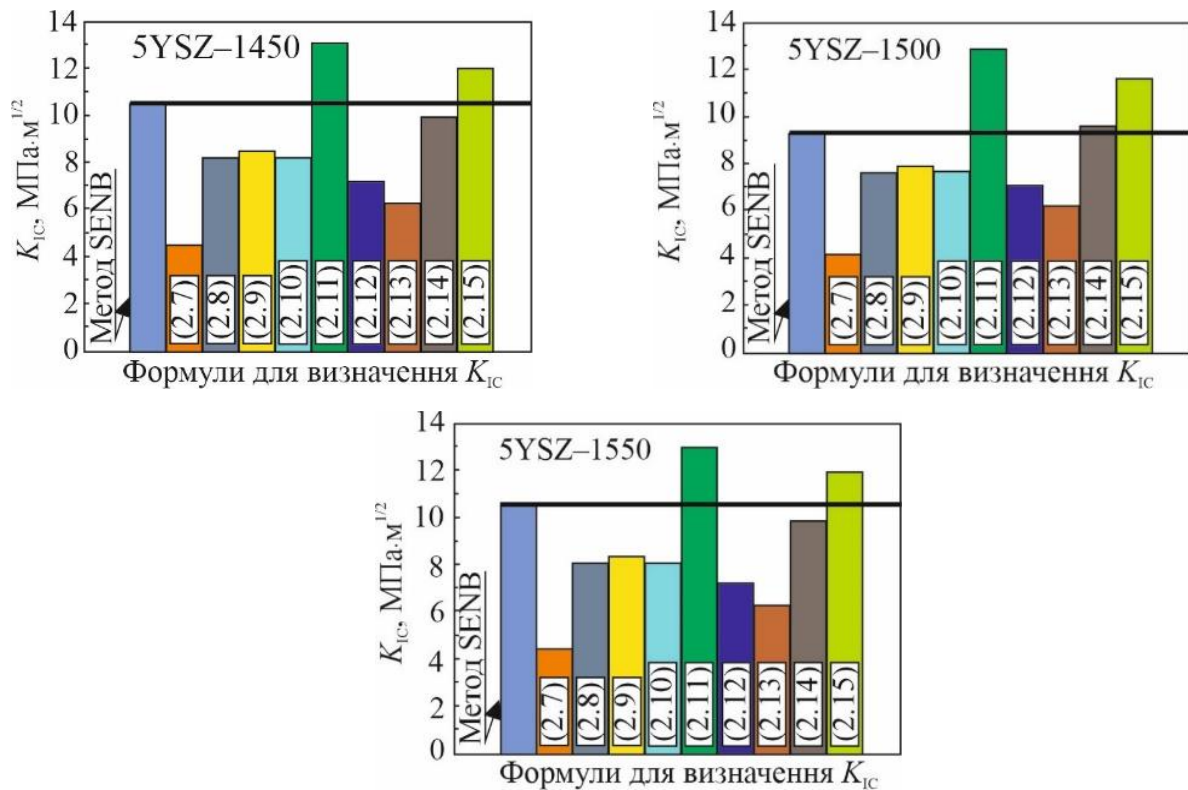


Рис. 3.32. Порівняння в'язкості руйнування, визначеної методом індентування пірамідю Вікерса, та в'язкості руйнування, визначеної методом SENB, для кераміки 5YSZ за різних температур спікання (1450 °C, 1500 °C, 1550 °C)

Для кераміки 6YSZ, спеченої за температури 1450 °C, виявлено, що формула (2.7) найкраще узгоджується з результатами в'язкості руйнування, визначеними методом SENB (рис. 3.33, табл. 3.5). Різниця між значеннями в'язкості руйнування, отриманими за формулою (2.7) і значеннями, отриманими методом SENB, становила 13 %. Формули (2.12) і (2.13) дають значення, завищені на 45 % і 27 % відповідно.

Аналізуючи значення в'язкості руйнування, отримані для 6YSZ–1500, виявлено, що формула (2.13) забезпечує найкраще узгодження з результатами в'язкості руйнування, визначеними методом SENB (рис. 3.33), (табл. 3.5). Різниця між значеннями, отриманими за формулою (2.13) і визначеними методом SENB – 3 %. Формула (2.12) дає значення, завищені на 18 %.

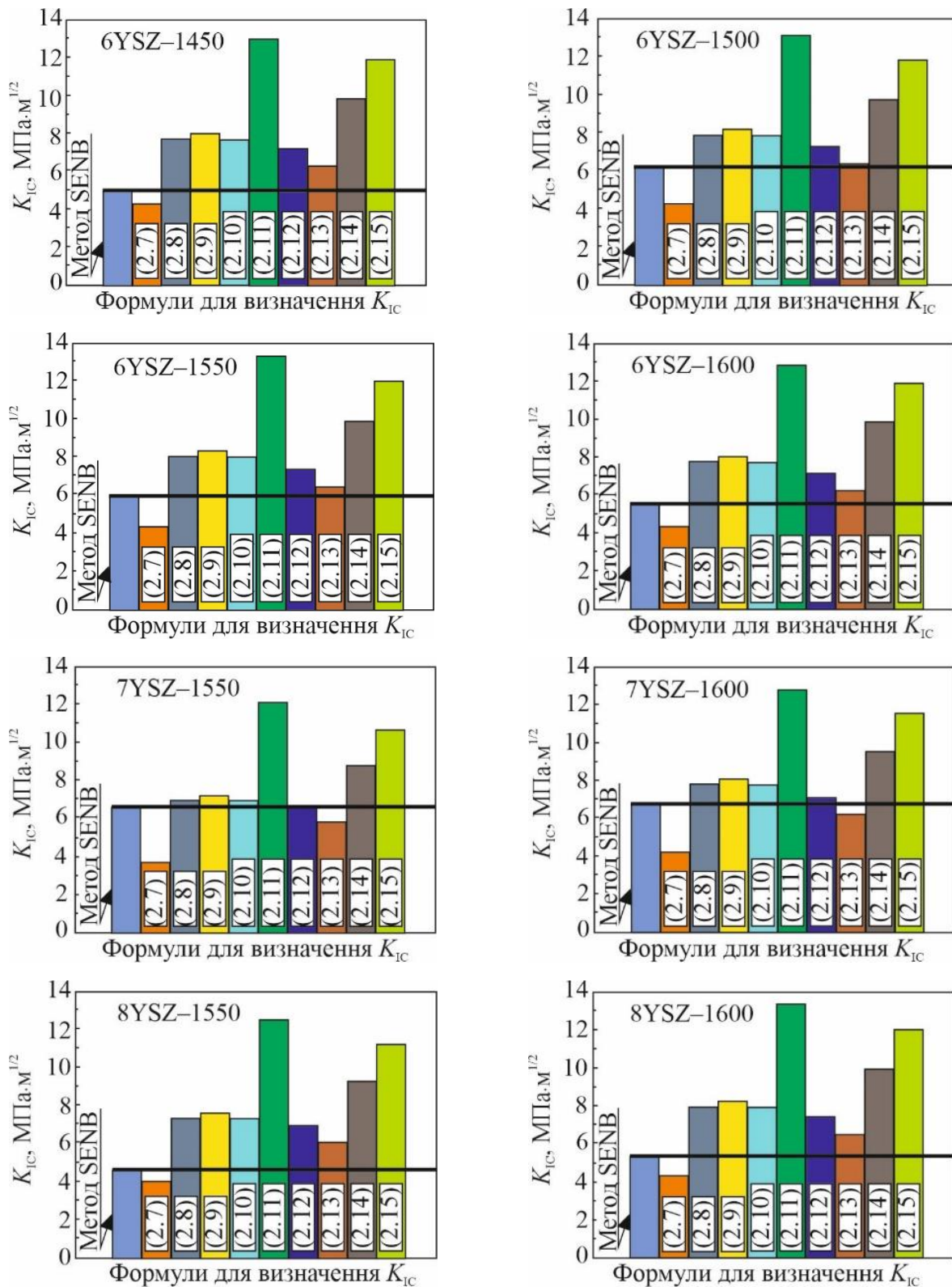


Рис. 3.33. Порівняння в'язкості руйнування, визначеної методом індентування пірамідою Вікерса та методом SENB, для керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ за різних температур спікання (1450 °С, 1500 °С, 1550 °С, 1600 °С)

Розрахунок за іншими формулами в 1,27-2,12 рази відрізняється від отриманого методом SENB. Для 6YSZ–1500, як правило, є краща узгодженість між розрахованими значеннями в'язкості руйнування порівняно з керамікою 6YSZ–1450.

Для кераміки 6YSZ, спеченої за температури 1550 °С, виявлено, що формула (2.13) найкраще узгоджується з результатами в'язкості руйнування, визначеними методом SENB (рис. 3.33, табл. 3.5). Різниця між значеннями, отриманими за формулою (2.13) і методом SENB – 9 %. Формула (2.12) дає значення, завищені на 24 %.

Для кераміки 6YSZ–1600 було виявлено, що формула (2.13) найкраще узгоджується з результатами в'язкості руйнування, визначеної методом SENB (рис. 3.33, табл. 3.5). Різниця між значеннями, отриманими за формулою (2.13) і методом SENB – 13 %. Формули (2.7) і (2.12) дають значення, які відрізняються на 21 % і 30 % відповідно. Розрахунок за іншими формулами відрізняється від отриманих методом SENB в 1,35-2,24 рази.

Аналізуючи значення в'язкості руйнування, отримані для 7YSZ–1550, виявлено, що формула (2.12) найкраще узгоджується з результатами в'язкості руйнування, визначеної методом SENB (рис. 3.33, табл. 3.5). Різниця між значеннями, отриманими за формулою (2.12) і методом SENB менша за 1 %. Формули (2.8), (2.9) і (2.10) дають значення, які відрізняються на 5 %, 8 % і 4 % відповідно. Значення, отримані за всіма іншими формулами, відрізняються більш ніж на 12 %.

Для кераміки 7YSZ, спеченої за температури 1600 °С, виявлено, що формула (2.12) найкраще узгоджується з результатами в'язкості руйнування, визначеної методом SENB (рис. 3.33, табл. 3.5). Різниця між значеннями, отриманими за формулою (2.12) і методом SENB – 4 %. Формула (2.13) дає значення, що відрізняються на 9 %. Значення, отримані за всіма іншими формулами, відрізняються більш ніж на 14 %.

Аналізуючи значення в'язкості руйнування, отримані для 8YSZ–1550 (рис. 3.33, табл. 3.5), виявлено, що формула (2.7) забезпечує найкраще узгодження з

результатами в'язкості руйнування, визначеної методом SENB. Різниця між значеннями, отриманими за формулою (2.7) і методом SENB – 13 %. Формули (2.12) і (2.13) дають значення, які відрізняються на 50 % і 32 % відповідно.

Аналізуючи значення в'язкості руйнування, отримані для 8YSZ–1600, виявлено, що формула (2.7) забезпечує найкраще узгодження з результатами в'язкості руйнування, визначеними методом SENB (рис. 3.33, табл. 3.5). Різниця між значеннями, отриманими за формулою (2.7) і методом SENB – 18 %. Формули (2.13) і (2.12) дають значення, що відрізняються на 23 % і 40 %, відповідно.

Підсумовуючи, можна сказати, що загалом найкращі результати демонструють формули (2.12) і (2.13), які враховують модуль Юнга та мікротвердість за Вікерсом і відрізняються лише експериментально визначеними коефіцієнтами. Проте є винятки, зокрема для кераміки YSZ з високою в'язкістю руйнування (понад $9,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) значення в'язкості руйнування, отримані розрахунком за формулами (2.14) і (2.15), є найближчі до значень, отриманих методом SENB. Формули (2.12) і (2.13) некоректно використовувати для цирконієвої кераміки, стабілізованої оксидом ітрію, з низькою в'язкістю руйнування ($4,62\text{-}5,29 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$). Для цієї кераміки формула (2.7) показала найкращий збіг із даними, отриманими методом SENB.

Різна морфологія тріщини, особливості зародження та поширення тріщини, помилки у визначенні довжини радіальної тріщини ускладнюють розрахунок тріщиностійкості кераміки YSZ методом індентування пірамідою Вікерса.

Вибір оптимального рівняння досить складний і вимагає порівняння з результатами стандартизованих тестів.

Значення в'язкості руйнування, отримані лише методом індентування пірамідою Вікерса, можна використовувати для ранжування матеріалів і для порівняння з результатами, отриманими стандартизованими методами. Для оцінки характеристик тріщиностійкості кераміки YSZ використовувати лише метод індентування пірамідою Вікерса є некоректним.

Для оцінки в'язкості руйнування кераміки методом індентування пірамідою Вікерса автори кількох робіт [203,261,262] використовували формулу (2.12), яка давала значення, близькі до отриманих іншими методами механіки руйнування. В нашій роботі значення в'язкості руйнування, отримані за формулою (2.12), теж показали добре співпадіння зі значеннями, отриманими методом SENB. Тому для оцінки тріщиностійкості досліджуваних керамік YSZ залежно від вмісту Y_2O_3 та температури спікання ми використали цю формулу.

Залежність в'язкості руйнування керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ, визначеної методом індентування (за формулою 2.12), від температури спікання (рис. 3.34), як і значення в'язкості руйнування цих керамік, отримані методом SENB (рис. 3.29), демонструють поведінку, подібну до тенденцій мікротвердості (рис. 3.26).

Для кераміки 5YSZ на відповідній кривій бачимо мінімум, близький до температури спікання 1500 °C, тоді як для керамік 3YSZ і 4YSZ однозначної тенденції не спостерігається, оскільки характер кривих різниться залежно від типу випробування на в'язкість руйнування (метод SENB або метод індентування пірамідою Вікерса) (рис. 3.29, рис. 3.34). Ця неоднозначна поведінка свідчить про те, що температура спікання матеріалу, трохи вища за 1500 °C, є критичною в процесі формування мікроструктури.

Таким чином, для керамік 3YSZ, 4YSZ і 5YSZ визначені співвідношення фаз (рис. 3.2), за яких досягається максимальна в'язкість руйнування (рис. 3.29, рис.3.34). Максимум в'язкості руйнування кераміки 3YSZ досягається за максимального вмісту тетрагональної фази (варіант 3YSZ-1550) (рис.3.2a).

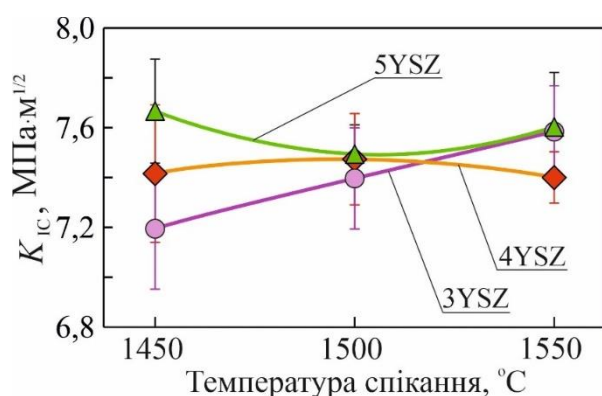


Рис. 3.34. Зміна в'язкості руйнування керамік 3YSZ, 4YSZ та 5YSZ, визначеної методом індентування пірамідою Вікерса за навантаження індентування 9,81 Н, залежно від температури спікання

Зміну значень в'язкості руйнування, отриманих за методом індентування, від температури спікання для керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ представлено на рис. 3.35.

Як досліджено в підрозділі 3.2.2, механічні властивості кераміки 6YSZ поліпшуються, коли температура спікання підвищується від 1450 °С до 1500 °С. Спостерігали підвищення мікротвердості (рис. 3.28), а в'язкість руйнування підвищилася на 3–4% (рис. 3.35). З подальшим підвищенням температури спікання до 1550 °С досягнуті рівні цих характеристик залишаються незмінними.

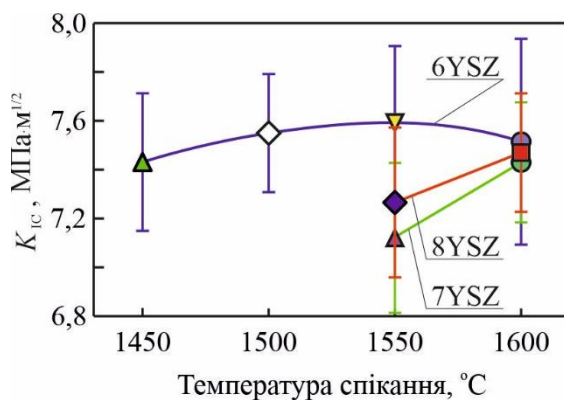


Рис. 3.35. Зміна в'язкості руйнування керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ залежно від температури спікання. Значення в'язкості руйнування отримано методом індентування пірамідою Вікерса за навантаження 9,81 Н

Як було сказано вище (підрозділ 3.2.2) за температури спікання 1550 °С спостерігаються відмінності між середніми значеннями як мікротвердості (рис. 3.28), так і в'язкості руйнування (за методом індентування пірамідою Вікерса, рис. 3.35) для керамік 7YSZ та 8YSZ. Кераміка 8YSZ характеризується не тільки вищою мікротвердістю (рис. 3.28), але й вищою в'язкістю руйнування (рис. 3.35), порівняно з керамікою 7YSZ.

Оскільки в кераміці 8YSZ вищий відсоток t-ZrO₂ (рис. 3.9e), вона має більшу схильність до тетрагонально-моноклінного фазового перетворення, яке зумовлює вищу в'язкість руйнування матеріалу (рис. 3.35).

Слід зауважити, що отримані за методом SENB значення K_{IC} (рис. 3.30) демонструють іншу поведінку матеріалів. Зокрема, виявлено значно вищу в'язкість руйнування кераміки 7YSZ порівняно з 6YSZ та 8YSZ. Така неоднозначність під час оцінювання в'язкості руйнування цього матеріалу двома

різними методами показала, що тетрагонально-моноклінне фазове перетворення, яке відбулося в околі вершини тріщини зразка-балки з вирізом, інтенсивніше впливає на рівень значень в'язкості руйнування, ніж у випадку індентування пірамідою Вікерса. Навпаки, відповідних умов для підвищення в'язкості руйнування кераміки 8YSZ не було, і причиною цього був менший відсоток $m\text{-ZrO}_2$ і, особливо, $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.9).

Для матеріалів, спечених при 1600 °С, динаміка тетрагонально-моноклінного перетворення менш виражена. У цьому випадку переважно $t\text{-ZrO}_2$ за своєю міцністю, без внеску тетрагонально-моноклінного перетворення, забезпечує досягнутий рівень тріщиностійкості (рис. 3.35), що відображається в близьких значеннях в'язкості руйнування керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ при таких же близьких значеннях мікротвердості для цих варіантів матеріалу (рис. 3.28).

Таким чином, для керамік 6YSZ, 7YSZ та 8YSZ теж визначено співвідношення фаз (рис. 3.9), за яких досягається максимальна в'язкість руйнування (рис. 3.30, рис. 3.35). Максимальні значення K_{IC} отримано методами індентування пірамідою Вікерса та SENB для кераміки 6YSZ за максимального вмісту тетрагональної фази (варіант 6YSZ-1550) (рис. 3.9а), тоді як для кераміки з більшим вмістом стабілізуючої добавки Y_2O_3 (7YSZ та 8YSZ) максимальні рівні K_{IC} досягнуто за максимального вмісту моноклінної фази (варіанти 7YSZ-1600 та 8YSZ-1600 відповідно) (рис. 3.9б, в).

3.3. Фрактографічні особливості зламів

Порівняно з варіантами матеріалу 3YSZ–1500 і, особливо, 3YSZ–1450, де важко ідентифікувати рекристалізовані зерна (рис. 3.36а, б), варіант 3YSZ–1550 характеризується чіткою морфологією поверхні зламу (рис. 3.36в).

У випадку кераміки 3YSZ максимальну в'язкість руйнування виявлено для варіанта 3YSZ–1550 (рис. 3.29, рис. 3.34) з максимальним відсотком фази $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.2а). Як було сказано вище, мікроструктура такої кераміки являє собою

тетрагональну матрицю ($t\text{-ZrO}_2$) з рівномірно розподіленими грубими агломератами іншої (ймовірно моноклінної) фази (рис. 3.10в). Незважаючи на розпливчастість контурів частинок тетрагональної фази (рис. 3.10в), їх середній розмір можна оцінити на поверхні зламу відповідного зразка (рис. 3.36в).

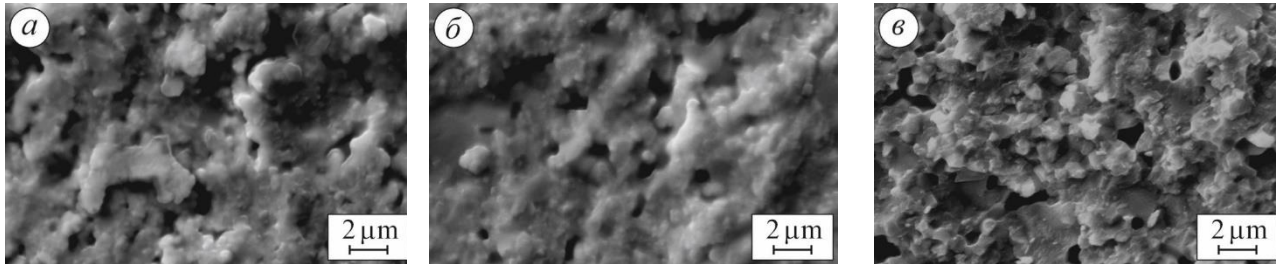


Рис. 3.36. Фрактографії (SE зображення) кераміки 3YSZ, спеченої за 1450 °C (а), 1500 °C (б) і 1550 °C (в)

Тут можна розпізнати мікромеханізм міжзеренного руйнування, а середній розмір частинок оцінено приблизно в 500 нм. На відміну від цього варіанта, в кераміках варіантів 3YSZ–1450 та 3YSZ–1500 за великого збільшення мікроскопа можна спостерігати ознаки неповної рекристалізації (рис. 3.37а, б).

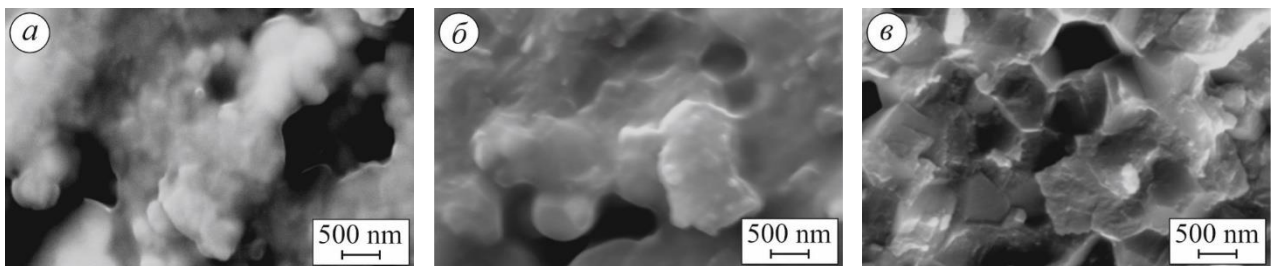


Рис. 3.37. Фрактографії (SE зображення за великого збільшення) кераміки 3YSZ, спеченої за 1450 °C (а), 1500 °C (б) і 1550 °C (в)

Зображення морфології поверхні зламу (рис. 3.38а) зразка кераміки 4YSZ–1450 демонструють, так само як і мікроструктура (рис.3.11а), ознаки ранньої стадії формування матриці $t\text{-ZrO}_2$ з розподіленими грубими агломератами іншої фази/фаз. На фрактографіях (як і на мікроструктурах) теж спостерігали еволюцію мікроструктури, зокрема зростання агломератів фази $m\text{-ZrO}_2$ з

підвищенням температури спікання до 1500 °C (рис. 3.38б) та 1550 °C (рис. 3.38в).

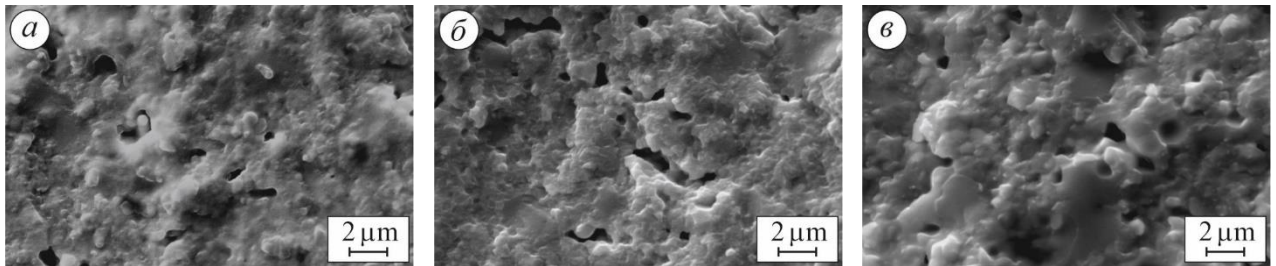


Рис. 3.38. Фрактографії (SE зображення) кераміки 4YSZ, спеченої за 1450 °C (а), 1500 °C (б) і 1550 °C (в)

У випадку кераміки 4YSZ максимальну в'язкість руйнування виявлено для варіанта 4YSZ–1500, що відповідає більшому відсотку фази ϵ -ZrO₂ порівняно з варіантами 4YSZ–1500 та 4YSZ–1550 (рис. 3.2б) та вищій мікротвердості (рис. 3.2в). За великого збільшення мікроскопа на поверхні зламу зразків обох варіантів 4YSZ–1450 та 4YSZ–1550 можна спостерігати розпливчасті контури наночастинок (рис. 3.39а, в). Лише кераміка 4YSZ–1500 має чіткі контури компонентів мікроструктури (рис. 3.39б).

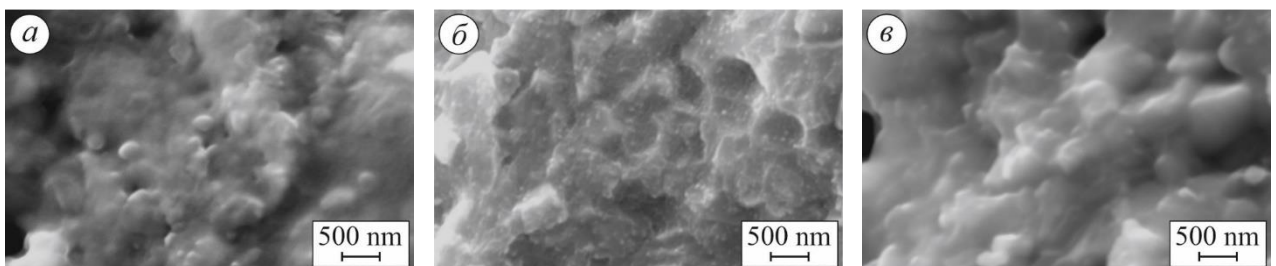


Рис. 3.39. Фрактографії (SE зображення за великого збільшення) кераміки 4YSZ, спеченої за 1450 °C (а), 1500 °C (б) і 1550 °C (в)

Як було сказано вище, за температури спікання 1450 °C кераміка 5YSZ характеризується дрібнозеренною мікроструктурою (рис. 3.12а). Морфологія поверхні зламу зразка цієї кераміки (рис. 3.40а, рис. 3.41а) свідчить про перспективність такого хімічного складу та режиму спікання для досягнення високої тріщиностійкості кераміки YSZ.

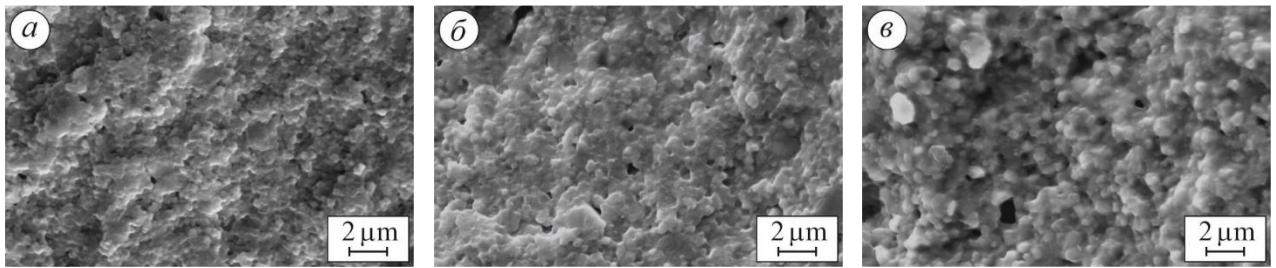


Рис. 3.40. Фрактографії (SE зображення) кераміки 5YSZ, спеченої за 1450 °С (а), 1500 °С (б) і 1550 °С (в)

Рельєфна поверхня руйнування, що відображає ріст нано/мікротріщин уздовж меж нанозерен $t\text{-ZrO}_2$, об'єднаних в агломерати розміром близько 2–5 мкм (рис. 3.40а), пов'язана з найвищою в'язкістю руйнування порівняно з кераміками 3YSZ та 4YSZ (рис. 3.29, рис. 3.34). Це також корелює з найвищим відсотком фази $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.2в). Як зазначалося вище, для кераміки 5YSZ, спеченої при 1500 °С, в'язкість руйнування, пов'язана з відповідною морфологією поверхні зламу (рис. 3.41б), була визначена як нижча порівняно з варіантом 5YSZ–1450. Однак для варіанта 5YSZ–1550 спостерігалася протилежна тенденція, що вказує на поступове підвищення в'язкості руйнування з підвищенням температури спікання від 1500 °С до 1550 °С (рис. 3.29, рис. 3.34). Такий характер зміни в'язкості руйнування кераміки 5YSZ та відповідна морфологія поверхні зламу (рис. 3.41в) є результатом стрімкого збільшення відсотка фази $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.2в).

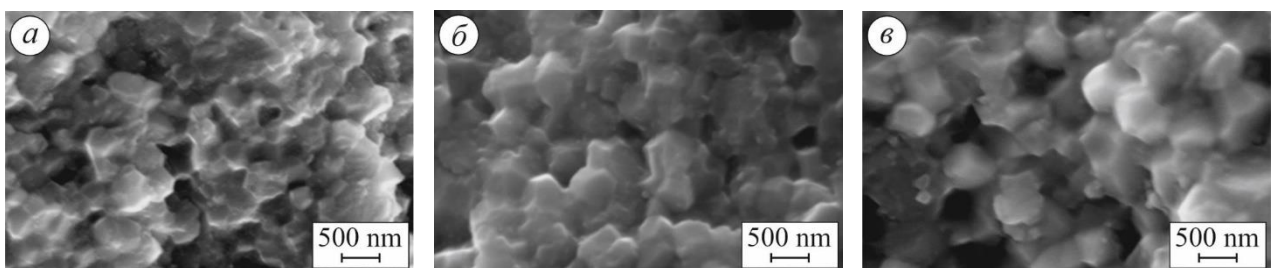


Рис. 3.41. Фрактографії (SE зображення за великого збільшення) кераміки 5YSZ, спеченої при 1450 °С (а), 1500 °С (б) і 1550 °С (в)

Таким чином, для досягнення високої тріщиностійкості кераміки YSZ доцільно використати два шляхи:

(1) збільшення відсотка фази $t\text{-ZrO}_2$ за рахунок реалізації режиму 5YSZ–1450;

(2) збільшення відсотка фази $c\text{-ZrO}_2$ за рахунок реалізації режиму 5YSZ–1550.

Також можна зробити висновок, що одержані величини в'язкості руйнування досліджуваних матеріалів узгоджуються з відповідними закономірностям руйнування зразків.

Таким чином, за результатами проведених у роботі механічних випробувань можна зробити висновок, що найкращим варіантом матеріалу серед досліджуваних (із низьким вмістом оксиду ітрію 3-5%) є кераміка 5YSZ, спечена за температури 1450 °C.

Кераміка 6YSZ характеризується певними особливостями морфології поверхонь руйнування зразків після випробувань методом SENB (рис. 3.42а–г), що узгоджуються з мікроструктурними особливостями цієї кераміки.

Зокрема, для варіантів 6YSZ-1450 і 6YSZ-1500 спостерігаються хаотичні мікрообласті, що демонструють руйнування переважно вздовж меж агломератів фази $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.42а, б). Навпаки, для варіанта 6YSZ-1550 (рис. 3.42в) можна спостерігати рельєфну поверхню зламу, що свідчить про формування мікроструктури повністю рекристалізованих зерен фази $m\text{-ZrO}_2$ розміром близько 1 мкм. На зображенні видно як череззеренне руйнування більших зерен, так і міжзеренне руйнування вздовж чітких меж дрібніших зерен. Крім того, на межах чітко видно наночастинки фази $t\text{-ZrO}_2$ розміром близько 20–100 нм. Подібно до цього, для варіанта 6YSZ-1600 можна спостерігати рельєфну поверхню зламу, що демонструє збільшені зерна фази $t\text{-ZrO}_2$ розміром приблизно 150–400 нм (рис. 3.42г). Такі рельєфні картини руйнування, що відображають характер зв'язку між мікроструктурними компонентами на фрактографіях керамік 6YSZ-1550 та 6YSZ-1600, узгоджуються з відповідними

середніми значеннями як мікротвердості (рис. 3.28), так і тріщиностійкості (рис. 3.30, рис. 3.35).

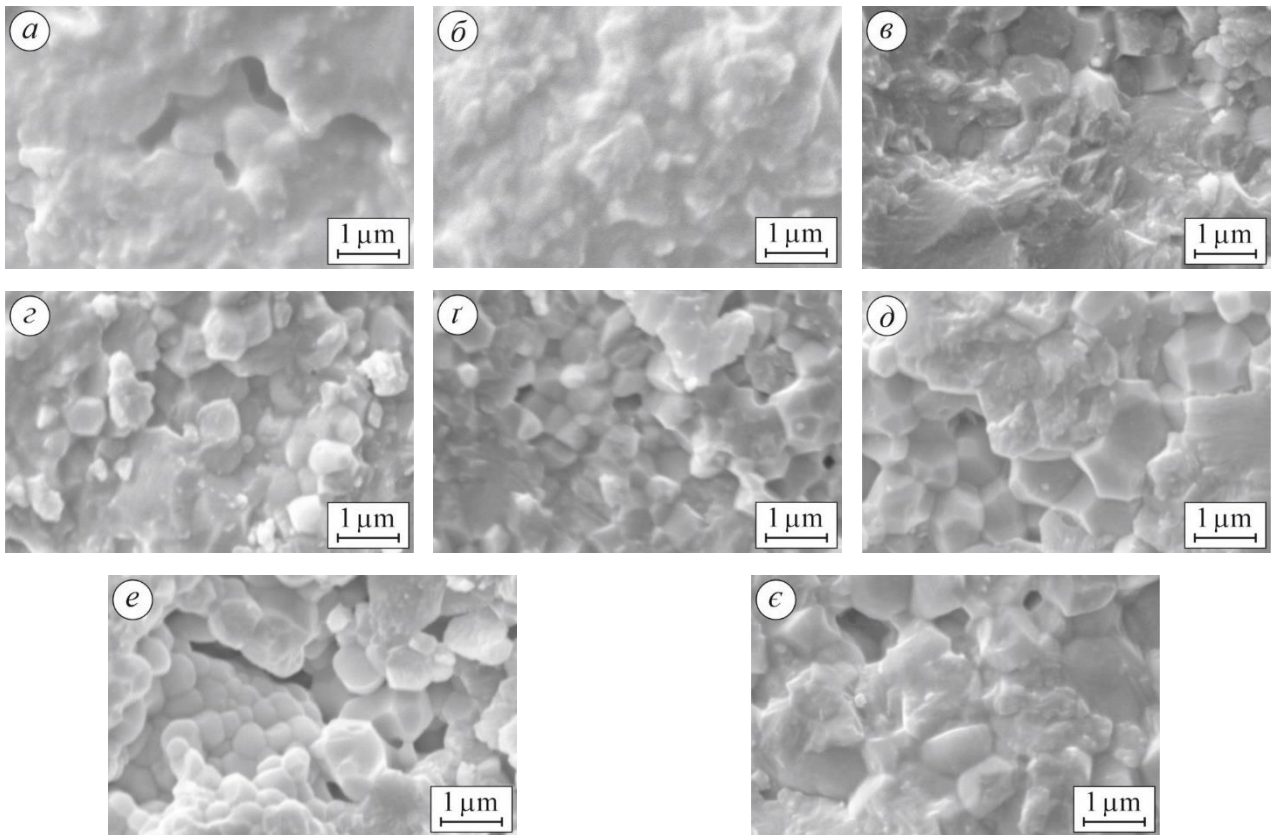


Рис. 3.42. Фрактографії (SE зображення) керамік 6YSZ-1450 (а), 6YSZ-1500 (б), 6YSZ-1550 (в), 6YSZ-1600 (г), 7YSZ-1550 (д), 7YSZ-1600 (e), 8YSZ-1550 (e) і 8YSZ-1600 (e)

Для кераміки 7YSZ виявлено, що морфологія мікроструктурних компонентів повністю відповідає структурі поверхні зламу відповідних зразків (рис. 3.42г, д). Зокрема, можна чітко побачити тріщини вздовж меж наночастинок фази $t\text{-ZrO}_2$ розміром близько 200–300 нм, а також фасетки відколу на агломератах фази $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 3.42г). Для варіанта 7YSZ-1600 було відмічено як череззеренне руйнування більших частинок фази $m\text{-ZrO}_2$, так і міжзеренне руйнування вздовж чітких меж частинок фази $t\text{-ZrO}_2$ розміром близько 1 мкм (рис. 3.42д). Ці механізми руйнування відповідають найвищому рівню в'язкості руйнування, визначеному методом SENB (рис. 3.30), тоді як відповідні середні

значення мікротвердості нижчі порівняно з такими для кераміки 6YSZ (рис. 3.28).

Для керамік 8YSZ-1550 та 8YSZ-1600 середнє значення мікротвердості займає проміжне місце серед досліджуваних керамік із високим (6-8%) вмістом оксиду ітрію (рис. 3.28), а в'язкість руйнування обох варіантів 8YSZ, визначена методом SENB, не досягає високих значень (рис. 3.30). Така поведінка цих керамік може бути обґрунтована з урахуванням особливостей морфології мікроструктурних компонентів (рис. 3.14e, ε) та відповідних мікромеханізмів руйнування (рис. 3.42e, ε). Зокрема, між фазами t-ZrO₂ та m-ZrO₂ у процесі спікання відбувався перерозподіл ітрію (табл. 3.1). Із підвищенням температури спікання відсотковий вміст ітрію в агломератах фази m-ZrO₂ стрімко зменшився. Однак очевидно цього виявилось недостатньо для інтенсивного тетрагонально-моноклінного фазового перетворення ZrO₂. Тому не було досягнуто високих значень в'язкості руйнування навіть для варіанта 8YSZ-1600. На зображенні мікроструктури варіанта 8YSZ-1550 (рис. 3.14e) спостерігали дрібні часточки фази t-ZrO₂ з чіткими контурами та агломерати фази m-ZrO₂ із розпливчастими контурами. Навпаки, на зображенні мікроструктури варіанта 8YSZ-1600 (рис. 3.14ε) такі агломерати виглядали розрихленими. Через відносно великі пори у зразку варіанта 8YSZ-1550 переважав міжзеренний мікромеханізм руйнування (рис. 3.42e). У зразку варіанта 8YSZ-1600 спостерігали як череззеренні, так і міжзеренні мікроділянки руйнування (рис. 3.42ε).

Фрактографічні параметри досліджуваних керамік, спечених при 1550 °С.

Проведено кількісний фрактографічний аналіз зразків досліджуваних керамік, спечених за температури 1550 °С, зокрема визначили середній розмір і щільність порожнин та фасеток відколу (табл. 3.6) на відповідних поверхнях руйнування.

Для аналізу досліджуваних керамік використано фрактографії, що представлені на рис. 3.43.

Таблиця 3.6. Параметри поверхонь руйнування досліджуваних керамік, спечених при 1550 °С

Варіант	Порожнини		Фасетки відколу		
	Середній розмір, мкм	Щільність, мм ⁻²	Площа, мкм ²	Щільність, мм ⁻²	Частка площі, %
3YSZ-1550	0,67 ± 0,38	0,039	8,0 ± 4,9	0,043	34
4YSZ-1550	0,67 ± 0,29	0,032	5,8 ± 3,0	0,044	25
5YSZ-1550	0,58 ± 0,29	0,031	8,5 ± 4,1	0,030	25
6YSZ-1550	0,36 ± 0,14	0,030	6,1 ± 2,9	0,015	9
7YSZ-1550	0,34 ± 0,13	0,090	6,4 ± 2,6	0,011	7
8YSZ-1550	0,32 ± 0,11	0,147	6,0 ± 2,6	0,008	5

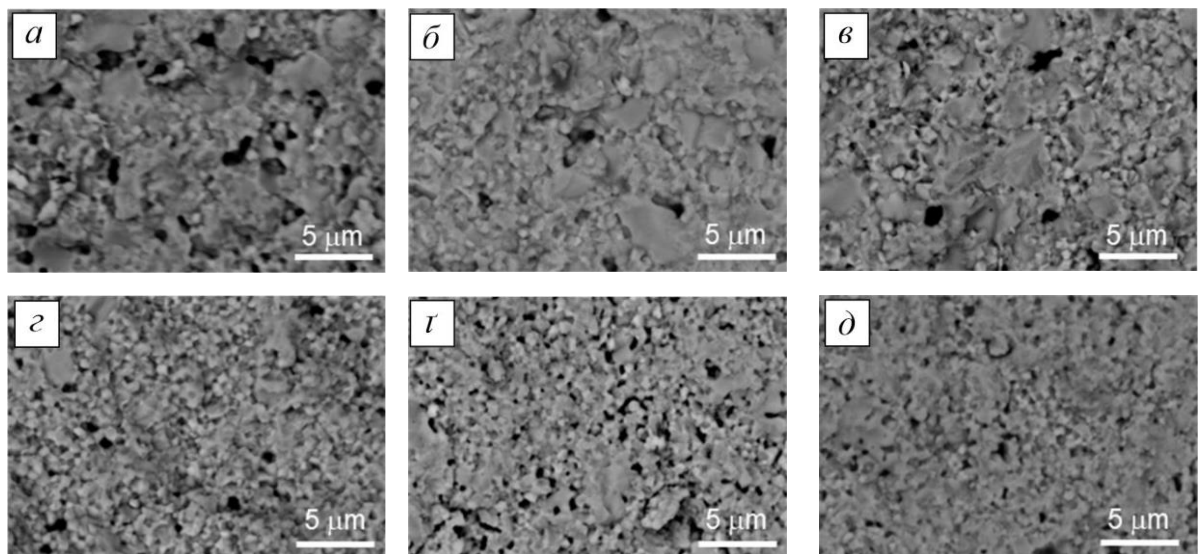


Рис. 3.43. Фрактографії (BSE зображення) досліджуваних керамік: 3YSZ-1550 (а), 4YSZ-1550 (б), 5YSZ-1550 (в), 6YSZ-1550 (г), 7YSZ-1550 (д) та 8YSZ-1550 (е)

На основі аналізу поверхонь руйнування керамік показано чітку зміну розміру порожнин і щільності фасеток відколу залежно від вмісту оксиду ітрію. Кераміки 6YSZ-1550, 7YSZ-1550 і 8YSZ-1550 демонструють високі частки дрібних порожнин (середній розмір <0,3 мкм), відносно менші фракції більших

порожнин (середній розмір 0,3–0,9 мкм), а порожнини у діапазоні розмірів >0,9 мкм відсутні (табл. 3.6, рис. 3.44).

Навпаки, кераміки 3YSZ-1550, 4YSZ-1550 і 5YSZ-1550 характеризувались відсутністю порожнин у діапазоні розмірів <0,3 мкм, більшими фракціями порожнин розміром 0,3–0,7 мкм, а частка порожнин розміром >0,9 мкм становила 15-20% (рис. 3.44).

Аналіз розподілу фасеток відколу за розмірами показав наступне (рис. 3.45):

- поверхні руйнування керамік 5YSZ-1550, 7YSZ-1550 та 8YSZ-1550 характеризувались максимальними частками фасеток відколу в діапазонах розмірів 4–6 та 6–8 мкм²;
- поверхні руйнування керамік 3YSZ-1550 та 5YSZ-1550 характеризувались максимальними частками фасеток відколу в діапазонах розмірів 12–14 та >14 мкм²;
- поверхні руйнування керамік 4YSZ-1550 та 6YSZ-1550 характеризувались високими частками фасеток відколу в діапазонах розмірів 2–4, 4–6 і 6–8 мкм².

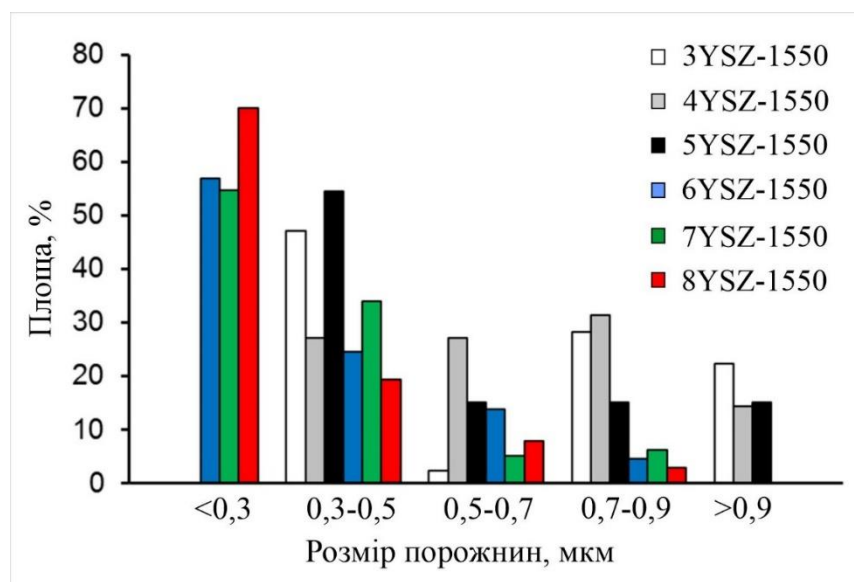


Рис. 3.44. Розподіл порожнин руйнування за розміром на фрактографіях керамік 3YSZ-1550, 4YSZ-1550, 5YSZ-1550, 6YSZ-1550, 7YSZ-1550 та 8YSZ-1550

На основі проведеного фрактографічного аналізу досліджуваних керамік, спечених за температури 1550 °С, виявлено такі залежності:

- середній розмір порожнин зменшився в 2 рази, стандартне відхилення розмірів зменшилося в 3,5 рази, а щільність порожнин збільшилася в 3,8 рази (табл. 3.6). Тобто досліджувані кераміки зі збільшенням вмісту Y_2O_3 характеризувались більш однорідною поверхнею зламу;

- Середня площа фасеток відколу (результат череззеренного руйнування) зменшився на 30 %, щільність фасеток відколу зменшилася в 5,4 рази, а площа череззеренного руйнування зменшилася в 6,8 рази. Тобто кераміки зі збільшення вмісту оксиду ітрію характеризувались дрібнішою мікроструктурою, а когезія між зернами збільшилася достатньо, щоб сприяти поширенню тріщин вздовж меж дрібнозерених агломератів, за винятком випадкового череззеренного руйнування великих зерен.

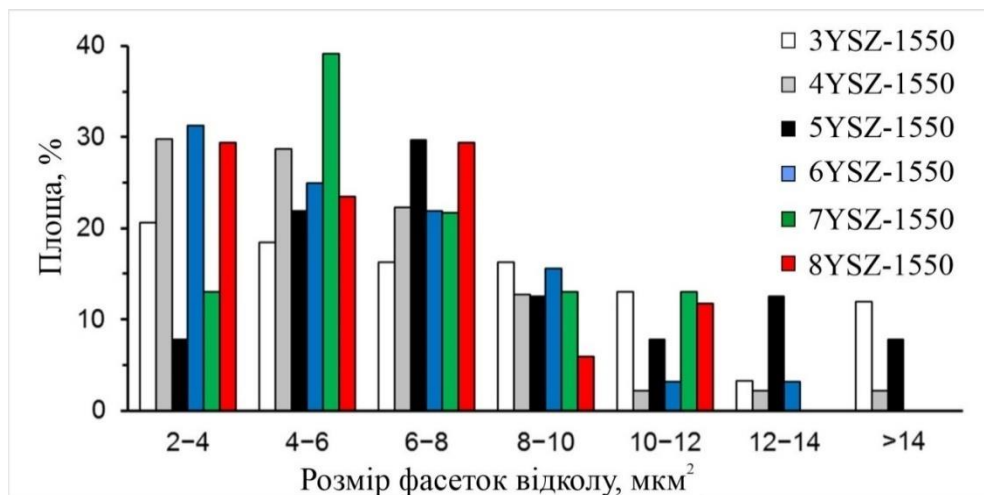


Рис. 3.45. Розподіл фасеток відколу за розміром на фрактографіях керамік 3YSZ-1550, 4YSZ-1550, 5YSZ-1550, 6YSZ-1550, 7YSZ-1550 та 8YSZ-1550

Спостережувані варіації в порожнинах і фасетках відколу на поверхнях руйнування (фрактографіях) зразків досліджуваних керамік корелюють із залежністю їх міцності від вмісту оксиду ітрію (рис. 3.24). Мінімальна міцність кераміки 5YSZ-1550 відповідає відносно високій частці великих порожнин (>0,9 мкм) і фасеток відколу (>12 мкм²). Кераміка 7YSZ-1550, маючи найвищу

міцність, показала максимальну частку найменших пустот ($<0,3$ мкм) і невеликих фасеток відколу (4–6 мкм²).

Порівнюючи міцність, фазовий баланс, розміри пор і зерен, а також розподіли розмірів порожнин і фасеток відколу для кожної з досліджуваних керамік, спечених за температури 1550 °С, можна стверджувати наступне:

- великі фасетки відколу (>12 мкм²), що спостерігались в кераміках 3YSZ-1550, 4YSZ-1550, 5YSZ-1550 (рис. 3.45), ймовірно, утворились у грубих зернах фаз t-ZrO₂ і c-ZrO₂ (рис. 3.19) [40,43], які збагачені Y (рис. 3.20б) і показують вищу мікротвердість і міцність, ніж m-ZrO₂ [12,263];

- максимальна частка фасеток відколу в діапазоні розмірів 6–8 мкм², що спостерігалася в кераміці 5YSZ-1550, відповідає максимуму частково стабілізованої фази c-ZrO₂ і мінімуму фази m-ZrO₂. Така кераміка характеризувалась найнижчою міцністю серед досліджуваних керамік;

- максимальний вміст малих фасеток відколу (4–8 мкм²) у кераміці 7YSZ-1550 та дрібніших фасеток відколу (2–8 мкм²) у кераміці 8YSZ-1550 (рис. 3.45) відповідає пікам мінімального розміру зерен (у діапазоні розмірів 0,3–0,9 мкм) (рис. 3.19) і максимальному вмісту фази m-ZrO₂ (рис. 3.23). Кераміка 7YSZ-1550 показала найвищу міцність серед досліджуваних керамік завдяки високій когезії між дрібними зернами як t-ZrO₂, так і m-ZrO₂ фаз.

Висновки до розділу 3

На підставі оцінювання фазового балансу досліджуваних керамік залежно від вмісту Y₂O₃ та температури спікання встановлено, що кожна кераміка містить тетрагональну, моноклінну і кубічну фази. Для усіх досліджуваних керамік, стабілізованих 3-8 мол. % Y₂O₃, частка тетрагональної фази змінюється в діапазоні 29,2...73,5 мас. %, частка моноклінної фази – 20,3...61,2 мас. %, а частка кубічної фази – 0,9...20,2 мас. %.

Виявлено вплив двох конкуруючих чинників, зокрема легування оксидом ітрію (3-8 мол.% Y₂O₃) та температури спікання (1450-1600 °С), на особливості

мікроструктури, пористість, мікротвердість, міцність, в'язкість руйнування та мікрофрактографічні особливості цирконієвої кераміки.

На зображеннях мікроструктури керамік $ZrO_2-(3...8)$ мол.% Y_2O_3 ідентифіковано основні мікроструктурні компоненти, а саме зерна й агломерати тетрагональної, кубічної та моноклінної фаз шляхом електронно-дисперсійного аналізу, базуючись на концепції, що фази мають різний елементний склад. За співвідношенням площ цих компонентів встановлено тенденції зміни механічних характеристик у взаємозв'язку з хімічним складом та температурою спікання керамік.

Продемонстровано дві тенденції зміни пористості залежно від температури спікання: до температури 1500 °C виявлено рівноважну рекристалізацію, а понад 1500 °C – прискорену рекристалізацію за рахунок високої температури спікання, що може супроводжуватися значною усадкою в локальних областях, де не вдалося досягти рівномірного розподілу вихідного порошку. Таку особливість мікроструктури виявлено для кераміки 3YSZ, спеченої за температури 1550 °C.

На основі порівняння міцності, співвідношення фаз, розміру пор та зерен, а також розподілу розмірів порожнин на поверхні руйнування і фасеток відколу для кожної з керамік, спечених за температури 1550 °C, встановлено, що міцність на згин залежить від вмісту ітрію і часток моноклінної та кубічної фаз. При збільшенні відсоткового вмісту ітрію від 3 до 5 мол.% Y_2O_3 міцність зменшується за зменшення частки моноклінної і збільшення частки кубічної фаз. Якщо аналізувати тільки великі фасетки відколу (понад 12 μm^2), які відповідають грубим зернам тетрагональної та кубічної фаз, що збагачені ітрієм, то така морфологія забезпечує більш високу міцність і твердість, ніж для моноклінної фази.

Виявлено, що за температури спікання 1550 °C зі збільшенням вмісту Y_2O_3 зменшуються середні розміри зерен, порожнин на поверхні руйнування, тріщин і фасеток відколу. Крім цього, звужуються діапазони зміни цих характеристик, що свідчить про формування більш однорідної мікроструктури.

На підставі оцінювання механічних характеристик кераміки залежно від вмісту Y_2O_3 та температури спікання показано, що мікротвердість змінювалась від $9,52 \pm 0,49$ до $12,57 \pm 0,54$ ГПа, міцність змінювалась від 528 ± 63 до 1022 ± 152 МПа. В'язкість руйнування, визначена за триточкового згину балки з боковим вирізом, залежно від вмісту Y_2O_3 та температури спікання змінювалася в діапазоні $4,62 \pm 0,48 \dots 10,59 \pm 1,76$ МПа $m^{1/2}$.

Встановлено, що кераміка з 5 мол.% Y_2O_3 , спечена за температури $1450^\circ C$, характеризується найвищим рівнем в'язкості руйнування порівняно з іншими досліджуваними варіантами. В'язкість руйнування цього матеріалу корелює з високим відсотком тетрагональної фази діоксиду цирконію.

Показано, що вибір адекватної емпіричної залежності для визначення в'язкості руйнування методом індентування пірамідою Вікерса досить складний і вимагає порівняння з результатами досліджень за триточкового згину балки з боковим вирізом. Значення в'язкості руйнування, отримані лише методом індентування пірамідою Вікерса, можна використовувати для ранжування матеріалів, а для оцінки тріщиностійкості цей метод може давати не зовсім коректні результати.

Показано основні механізми руйнування цирконієвої кераміки, спеченої за різних ($1450 \dots 1600^\circ C$) температур та з вмістом оксиду ітрію $3 \dots 8$ мол.%. Якщо режим спікання не сприяє повній рекристалізації та формуванню дрібнозеренної мікроструктури, утворюються кластери частково спечених частинок вихідної порошкової суміші. Вони мають слабкий зв'язок один з одним, що зумовлює порівняно низьку тріщиностійкість такої кераміки. На противагу, у сформованій дрібнозеренній мікроструктурі з високою когезією між зернами реалізується мікромеханізм руйнування, який забезпечує підвищену тріщиностійкість, оскільки утворюються агломерати дрібних зерен з високою міцністю зв'язку.

РОЗДІЛ 4. ЛЕГУВАННЯ КЕРАМІК НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ТА МАШИННЕ ПРОГНОЗУВАННЯ ЇХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

4.1. Легування цирконієвої кераміки оксидами ітрію, алюмінію, кобальту, церію та заліза

4.1.1. Особливості зміни фазового складу та мікроструктури

Досліджували властивості цирконієвої кераміки $78\text{ZrO}_2-1\text{Y}_2\text{O}_3-12\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{CoO}-7\text{CeO}_2-1\text{Fe}_2\text{O}_3$, яку спікали за режимами 1-3. Режим 1: температура спікання $1550\text{ }^\circ\text{C}$, час витримки 2 год; режим 2: температура спікання $1580\text{ }^\circ\text{C}$, час витримки 2 год; режим 3: температура спікання $1620\text{ }^\circ\text{C}$, час витримки 2 год. Маркували кераміку відповідно до температури спікання: PSZ-1550, PSZ-1580, PSZ-1620.

Згідно з дифрактограмами, досліджувана кераміка $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{CeO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ характеризується чіткими піками моноклінної ($m\text{-ZrO}_2$) та тетрагональної ($t\text{-ZrO}_2$) фаз (рис. 4.1).

Виявили поступове збільшення висоти піків фази $t\text{-ZrO}_2$ для керамік із підвищенням температури спікання від $1550\text{ }^\circ\text{C}$ через $1580\text{ }^\circ\text{C}$ до $1620\text{ }^\circ\text{C}$. І навпаки, висота піків фази $m\text{-ZrO}_2$ дещо зменшилася для цих керамік. Такий вигляд дифрактограм узгоджується з фазовим складом, визначеним для керамік (рис. 4.2).

Частка тетрагональної фази в кераміці, спеченій при $1550\text{ }^\circ\text{C}$ (режим 1), становила приблизно 82,6 мас.%. У кераміках, спечених при $1580\text{ }^\circ\text{C}$ і $1620\text{ }^\circ\text{C}$, вміст тетрагональної фази становив 84,6 мас.% і 85,9 мас.%, відповідно. І навпаки, виявлено поступове зменшення частки моноклінної фази (17,4 мас. %, 15,4 мас. % і 14,1 мас. %) для керамік, отриманих відповідно за температур спікання $1550\text{ }^\circ\text{C}$, $1580\text{ }^\circ\text{C}$ і $1620\text{ }^\circ\text{C}$. Таким чином, отримано кореляцію між температурою спікання цих керамік та процентним вмістом фаз $m\text{-ZrO}_2$ і $t\text{-ZrO}_2$.

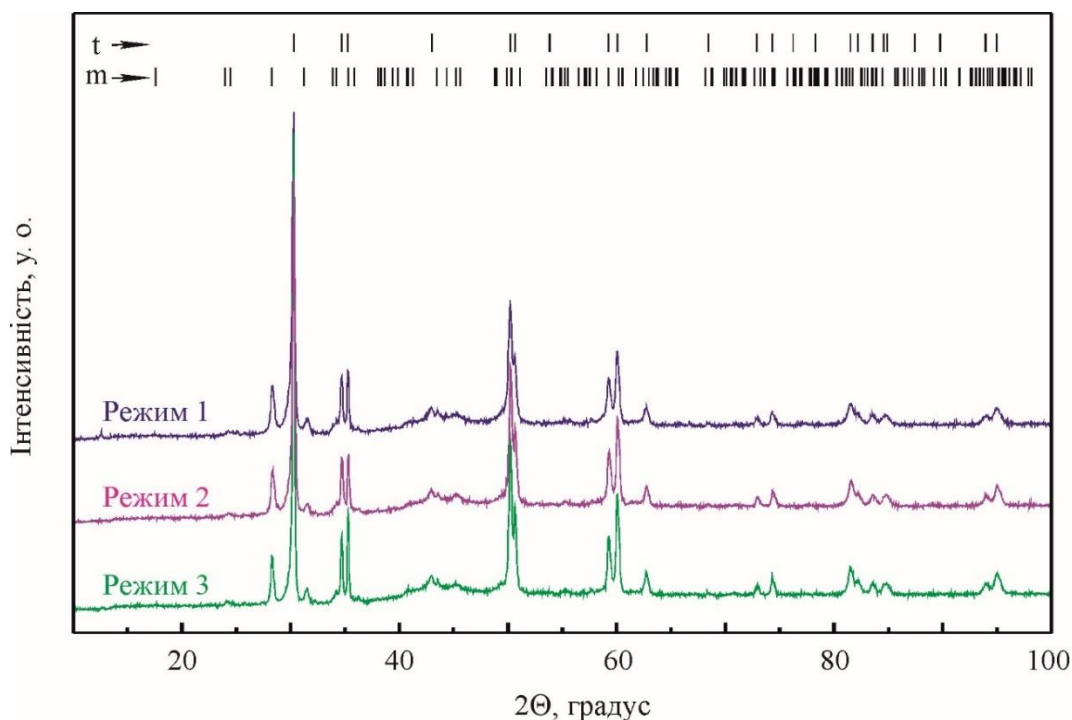


Рис. 4.1. Дифрактограми кераміки системи ZrO_2 – Y_2O_3 – Al_2O_3 – CoO – CeO_2 – Fe_2O_3 , спеченої за режимами 1-3.

Позначення фаз: t – тетрагональна фаза, m – моноклінна фаза

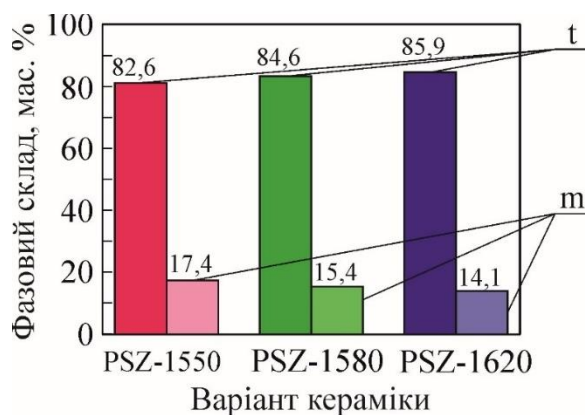


Рис. 4.2. Фазовий склад керамік PSZ-1550 (режим 1), PSZ-1580 (режим 2), PSZ-1620 (режим 3). Позначення фаз: t – тетрагональна і m – моноклінна. Числа над стовпчиками позначають середні значення відповідного вмісту фаз

Слід зазначити, що фаза Al_2O_3 не виявлена, хоча частка вихідного порошку Al_2O_3 становила 12 мол.%. Оксиди Y_2O_3 , CoO та Fe_2O_3 також не були виявлені, оскільки їх частка у вихідних порошках була ще меншою. CeO_2 також не було виявлено аналізом дифрактограм, хоча його частка у вихідному порошку була відносно високою (7 мол.%).

Згідно з таблицею 4.1, можна спостерігати незначні зміни параметрів ґратки як моноклінної, так і тетрагональної фаз діоксиду цирконію. Проте

параметр об'єму ґратки, як інтегральна характеристика ґратки, показав нелінійну зміну, що відбувалася з підвищенням температури спікання досліджуваних керамік. Найменші об'єми ґраток для моноклінної та тетрагональної фаз діоксиду цирконію були виявлені в кераміці, спеченій за режимом 2. Проте така незначна зміна цього параметра, як і густини матеріалу, не дозволяє говорити про зміну ступеня деформування ґратки.

Таблиця 4.1. Параметри ґратки і фізичні властивості моноклінної і тетрагональної фаз кераміки системи $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3-CoO-CeO_2-Fe_2O_3$, спеченої за режимами 1-3.

Ре- жим	Фаза									
	Моноклінна					Тетрагональна				
	Параметри ґратки				Об'єм ґратки, Å	ρ, г/см ³	Параметри ґратки		Об'єм ґратки, Å	ρ, г/см ³
	a, Å	b, Å	c, Å	β, град.			a, Å	c, Å		
[264, 265]	5,3129	5,2125	5,1471	99,218	140,7	-	3,578	5,19	66,64	-
1	5,167(2)	5,261(3)	5,375(2)	98,57(2)	144,5(2)	5,665(7)	3,6170(4)	5,2000(6)	68,03(2)	6.015(2)
2	5,177(2)	5,217(2)	5,370(2)	98,65(2)	143,4(2)	5,707(7)	3,6150(3)	5,1976(5)	67,92(2)	6.024(2)
3	5,163(3)	5,268(3)	5,378(3)	98,59(2)	144,7(2)	5,657(9)	3,6164(4)	5,2000(6)	68,01(2)	6.017(2)

Певну невідповідність між складом вихідних порошків перед спіканням та їх визначеними фракціями фаз в спеченій кераміці можна пояснити за допомогою мікроструктурного аналізу з використанням локального аналізу EDS. Для кераміки $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3-CoO-CeO_2-Fe_2O_3$, спеченої за режимами 1-3, можна спостерігати дрібні голчасті та округлі частинки темно-сірого кольору, а також великі ділянки (близько 10–25 мкм) чорного кольору, які містять хаотично розташовані дрібні частинки темно-сірого кольору (рис. 4.3а, в, рис. 4.4а, в і рис. 4.5а, в).

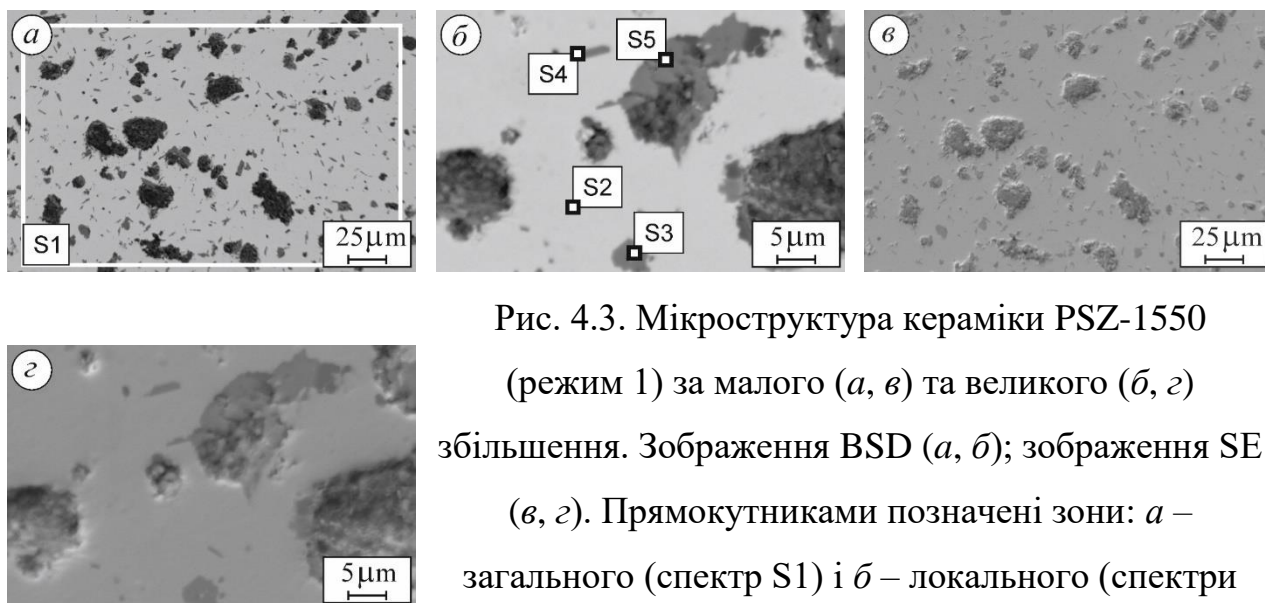


Рис. 4.3. Мікроструктура кераміки PSZ-1550 (режим 1) за малого (а, в) та великого (б, г) збільшення. Зображення BSD (а, б); зображення SE (в, г). Прямокутниками позначені зони: а – загального (спектр S1) і б – локального (спектри S2, S3, S4 і S5) EDS аналізів

Усі зазначені компоненти мікроструктури більш-менш рівномірно розподілені у світло-сірій матриці. За такого збільшення зображення чіткої різниці між мікроструктурами не виявлено.

Однак зображення мікроструктур (рис. 4.3б, г, рис. 4.4б, г і рис. 4.5б, г), зроблені за великого збільшення, чітко демонструють особливості вищезгаданих мікроструктурних компонентів. Хоча не вдалося виявити окремі зерна матричної фази на SEM-зображеннях мікроструктури, можна проаналізувати достатньо детально морфологію частинок інших фаз.

Загалом, згідно з аналізом EDS, кераміка, спечена за режимом 1 (рис. 4.3а), містить 24,28 мас.% O, 4,21 мас.% Al, 0,31 мас.% Fe, 66,13 мас.% Zr і 5,07 мас.% Ce (спектр S1, табл. 4.2). Кераміка, спечена за режимом 2 (рис. 4.4а), містить 24,01 мас.% O, 6,69 мас.% Al, 0,23 мас.% Co, 63,29 мас.% Zr і 5,78 мас.% Ce (спектр S1, табл. 4.3). Кераміка, спечена за режимом 3 (рис. 4.5а), містить 23,98 мас.% O, 4,54 мас.% Al, 0,48 мас.% Co, 64,46 мас.% Zr і 6,54 мас.% Ce (спектр S1, табл. 4.4). Таким чином, не було виявлено суттєвої різниці в хімічному складі керамік, спечених за 1550 °C, 1580 °C та 1620 °C (режими 1-3).

Таблиця 4.2. Дані спектрів EDS 1–5, позначені на рис. 4.3, для кераміки PSZ-1550 (режим 1)

Хімічний елемент	Спектр									
	S1 (загальний)		S2 (матриця)		S3		S4		S5	
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%
O	24,28	62,19	21,86	61,98	28,61	47,52	35,60	55,12	34,32	61,07
Mg	–	–	–	–	–	–	–	–	0,95	1,12
Al	4,21	6,39	–	–	47,69	46,97	44,37	40,73	25,06	26,44
Fe	0,31	0,23	0,37	0,30	1,26	0,60	0,69	0,31	0,37	0,19
Co	–	–	0,11	0,09	2,51	1,13	1,71	0,72	1,87	0,90
Y	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Zr	66,13	29,71	71,91	35,77	–	–	–	–	24,58	7,67
Ce	5,07	1,48	5,75	1,86	19,93	3,78	17,63	3,12	12,85	2,61

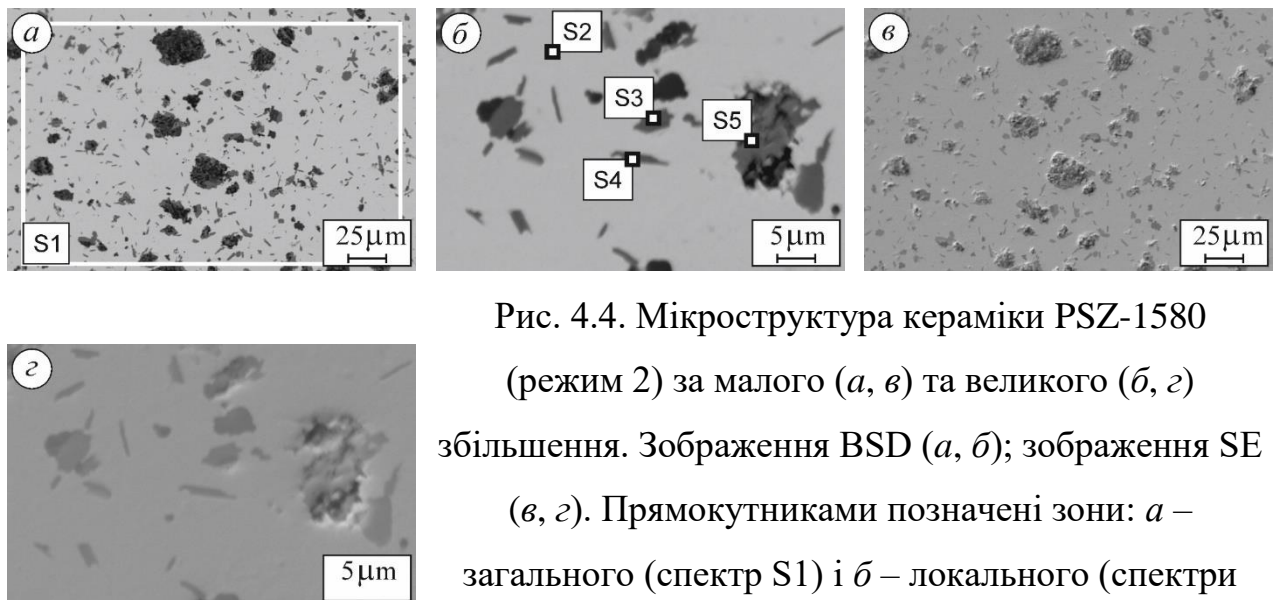


Рис. 4.4. Мікроструктура кераміки PSZ-1580 (режим 2) за малого (*а, в*) та великого (*б, з*) збільшення. Зображення BSD (*а, б*); зображення SE (*в, з*). Прямокутниками позначені зони: *а* – загального (спектр S1) і *б* – локального (спектри S2, S3, S4 і S5) EDS аналізів

Відповідно до локального аналізу EDS, світло-сіра матрична фаза кераміки, спеченої за режимом 1 (рис. 4.3б), містить 21,86 мас.% O, 0,37 мас.% Fe, 0,11 мас.% Co, 71,91 мас.% Zr і 5,75 мас.% Ce (спектр S2, табл. 4.2). Матрична

фаза кераміки, спеченої за режимом 2 (рис. 4.4б), містить 20,37 мас.% O, 0,43 мас.% Fe, 0,67 мас.% Co, 72,94 мас.% Zr і 5,59 мас.% Ce (спектр S2, табл. 4.3). Матрична фаза кераміки, спеченої за режимом 3 (рис. 4.5б), містить 20,05 мас.% O, 0,49 мас.% Fe, 0,87 мас.% Co, 73,07 мас.% Zr і 5,52 мас.% Ce (спектр S2, табл. 4.4).

Таблиця 4.3. Дані спектрів EDS 1–5, позначені на рис. 4.4, для кераміки PSZ-1580 (режим 2)

Хімічний елемент	Спектр									
	S1 (загальний)		S2 (матриця)		S3		S4		S5	
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%
O	24,01	60,33	20,37	59,72	33,60	52,83	34,92	56,18	41,43	55,09
Mg	–	–	–	–	1,22	1,26	–	–	–	–
Al	6,69	9,97	–	–	44,43	41,42	38,53	37,21	56,21	44,32
Fe	–	–	0,43	0,36	1,20	0,54	0,72	0,35	0,60	0,23
Co	0,23	0,16	0,67	0,54	1,78	0,76	1,63	0,71	0,43	0,16
Y	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Zr	63,29	27,89	72,94	37,51	–	–	11,66	3,52	–	–
Ce	5,78	1,65	5,59	1,87	17,77	3,19	12,54	2,03	1,33	0,20

Загалом із підвищенням температури спікання кераміки відсотковий вміст Ce у матричній фазі дещо зменшується, на відміну від загального збільшення відсоткового вмісту t-ZrO₂ (рис. 4.2).

Хоча виявлений вміст Ce в матричній фазі підтверджує, що саме фаза t-ZrO₂, стабілізована оксидом церію, становить матричну фазу, факт зменшення відсоткового вмісту Ce вказує на незначну міграцію цього елемента до інших структурних складників. Слід зазначити, що алюміній не був виявлений у матриці за допомогою EDS-аналізу, але певна його кількість потенційно могла б

бути у твердому розчині [266] у цій фазі. Розмір зерен фази $t\text{-ZrO}_2$ в цих областях (рис. 4.3б, г, рис.4.4б, г і 4.5б, г) становить 0,5-1,5 мкм.

Темно-сірі округлі частинки розміром близько 1,5–5 мкм у мікроструктурі кераміки, спеченої за режимом 1 (рис. 4.3б), містять 28,61 мас.% O, 47,69 мас.% Al, 1,26 мас.% Fe, 2,51 мас.% Co та 19,93 мас.% Ce (спектр S3, табл. 4.2). Такі частинки подібних розмірів у кераміці, спеченій за режимами 2 (рис. 4.4б) і 3 (рис. 4.5б), мають подібний хімічний склад, але додатково містять невеликий відсоток Mg: 1,22 мас.% (спектр S3, табл. 4.3) і 1,42 мас. % (спектр S3, табл. 4.4) відповідно.

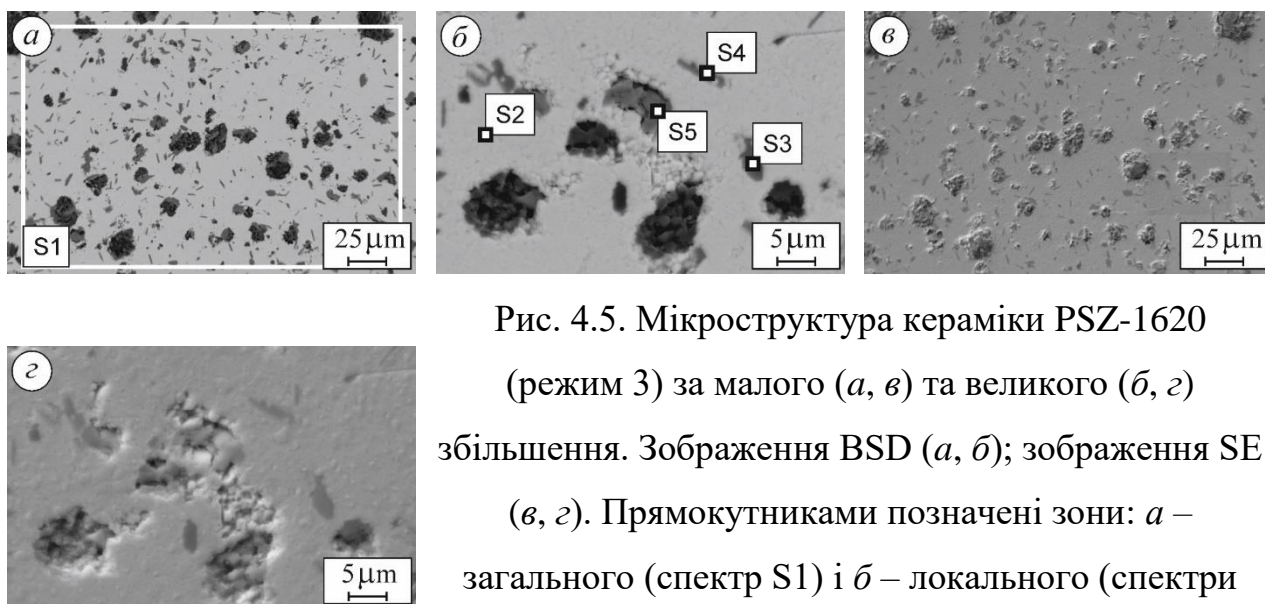


Рис. 4.5. Мікроструктура кераміки PSZ-1620 (режим 3) за малого (а, в) та великого (б, г) збільшення. Зображення BSD (а, б); зображення SE (в, г). Прямокутниками позначені зони: а – загального (спектр S1) і б – локального (спектри S2, S3, S4 і S5) EDS аналізів

Можна припустити, що в цих областях утворилися потрійні сполуки системи Ce–Al–O з різною стехіометрією [266–268]. Енергетична перевага утворення сполук цієї системи пояснюється нижчими температурами плавлення оксидів CeO_2 (2400 °C) і Al_2O_3 (2072 °C) порівняно з такою для ZrO_2 (2715 °C); стандартні ентальпії утворення цих трьох оксидів, визначені за діаграмами Еллінгема, становлять відповідно $-1025 \text{ кДж моль}^{-1}$, $-1050 \text{ кДж моль}^{-1}$ та $-1080 \text{ кДж моль}^{-1}$ [269]. Тут додатково виявлено невелику кількість магнію,

нехарактерного для інших фаз. Зазначена вище незначна міграція елемента Се з матричної фази, ймовірно, відбулася саме до цих структурних компонентів.

Таблиця 4.4. Дані спектрів EDS 1–5, позначені на рис. 4.5, для кераміки PSZ-1620 (режим 3)

Хімічний елемент	Спектр									
	S1 (загальний)		S2 (матриця)		S3		S4		S5	
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%
O	23,98	61,72	20,05	59,24	35,18	54,00	34,43	57,22	32,38	53,11
Mg	–	–	–	–	1,42	1,43	–	–	1,42	1,54
Al	4,54	6,93	–	–	44,95	40,91	35,67	35,16	40,46	39,35
Fe	–	–	0,49	0,38	0,35	0,16	0,71	0,34	0,58	0,27
Co	0,48	0,34	0,87	0,59	1,36	0,57	1,59	0,72	1,25	0,56
Y	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Zr	64,46	29,09	73,07	38,07	–	–	12,99	3,79	6,80	1,96
Ce	6,54	1,92	5,52	1,72	16,74	2,93	14,61	2,77	17,11	3,21

Голчасті частинки темно-сірого кольору довжиною близько 1,5–5 мкм і товщиною 0,5–1,5 мкм у мікроструктурі кераміки, спеченої за режимом 1 (рис. 4.3б), містять 35,6 мас.% O, 44,37 мас.% Al, 0,69 мас.% Fe, 1,71 мас.% Co та 17,63 мас.% Ce (спектр S4, табл. 4.2). Частинки подібних форми і розмірів у кераміці, спеченій за режимами 2 (рис. 4.4б) і 3 (рис. 4.5б), мають схожий хімічний склад. На відміну від округлих частинок, аналіз EDS голчастих частинок у кераміках, спечених за режимами 2 (рис. 4.4б) і 3 (рис. 4.5б), виявив елемент Zr, присутній у сусідній матричній фазі: 11,66 мас.% (спектр S3, табл. 4.3) та 12,99 мас.% (спектр S3, табл. 4.4), відповідно.

Темно забарвлені ділянки розміром 10–25 мкм частково заповнені дрібними частинками темно-сірого кольору, кожна з яких має розмір 1–3 мкм. Ці

частинки утворюють агломерати і здебільшого прилягають до матричної фази, хоча деякі з них неагломеровані й розподілені по всій площі темного кольору. Темно-сірі агломеровані частинки в мікроструктурі кераміки, спеченої за режимом 1 (рис. 4.3б), містять 34,32 мас.% O, 0,95 мас.% Mg, 25,06 мас.% Al, 0,37 мас.% Fe, 1,87 мас.% Co, 24,58 мас.% Zr і 12,85 мас.% Ce (спектр S5, табл. 4.2). Такі ж частинки в кераміці, спеченій за режимом 2 (рис. 4.4б), містять 41,43 мас.% O, 56,21 мас.% Al, 0,6 мас.% Fe, 0,43 мас.% Co та 1,33 мас.% Ce (спектр S5 у таблиці 4.3). Такі ж частинки в кераміці, спеченій за режимом 3 (рис. 4.5б), містять 32,38 мас.% O, 1,42 мас.% Mg, 40,46 мас.% Al, 0,58 мас.% Fe, 1,25 мас.% Co, 6,8 мас.% Zr і 17,11 мас.% Ce (спектр S5, табл. 4.4). Цей аналіз свідчить про те, що темно-сірі агломеровані частинки в темних областях належать до тієї ж фази, що й окремішні темно-сірі округлі частинки (спектр S3, рис. 4.3б, 4.4б, 4.5б). Однак на краях цих областей, де мало темно-сірих частинок, EDS аналіз виявив елемент Zr. Такі місця свідчать про дифузю алюмінію з оксиду алюмінію під час спікання, що призводить до утворення та розширення темних ділянок у структурі кераміки. Як свідчить аналіз EDS (спектр S5, табл. 4.2–4.4), залишки оксиду алюмінію все ще зберігаються в структурі. Така гетерогенність і активна взаємодифузія елементів під час спікання призводять до тетрагонального-моноклінного перетворення ZrO_2 і, як наслідок, послаблення матеріалу матриці в місцях, прилеглих до темних ділянок (рис. 4.3б, з, рис. 4.4б, з і рис. 4.5б, з). Негативний вплив цього явища на механічні властивості матеріалу детально проаналізовано нижче (підрозділ 4.1.2, 4.1.3, 4.1.4).

4.1.2. Міцність

Відомо, що механічні властивості кераміки залежать від фазового складу. Отримані залежності міцності від температури спікання не всі демонструють лінійну кореляцію. Міцність кераміки $78ZrO_2-1Y_2O_3-12Al_2O_3-1CoO-7CeO_2-1Fe_2O_3$, спеченої за режимом 1, становила 546 ± 45 МПа; кераміки, спеченої за

режимом 2 – 558 ± 140 МПа; кераміки, спеченої за режимом 3 – 606 ± 148 МПа (рис. 4.6).

Незначне зменшення частки фази $m\text{-ZrO}_2$ з підвищенням температури спікання від 1580 °С до 1620 °С (рис. 4.2) узгоджується з невеликим підвищенням міцності кераміки (рис. 4.6).

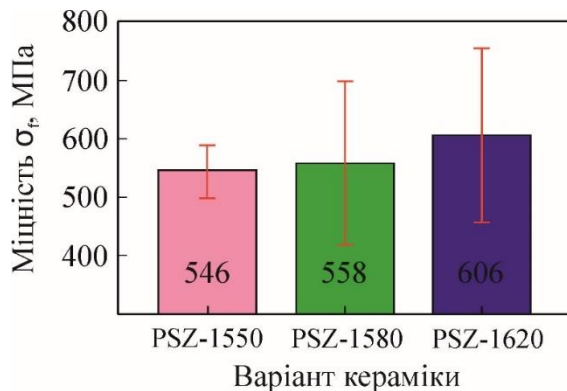


Рис. 4.6. Зміна міцності керамік PSZ-1550, PSZ-1580 та PSZ-1620. Числа всередині стовпчиків позначають середні значення відповідних параметрів. Вертикальні відрізки червоного кольору показують стандартні відхилення для відповідних параметрів

Відомо [270–273], що міцність сильно залежить від розміру вже існуючих мікротріщин. Оскільки мікротріщини часто присутні на межах зерен, розмір мікротріщин залежить від розміру зерна, а також пов'язаний зі щільністю дислокацій. Навіть якщо типовий діаметр уже існуючих мікротріщин не малий, існує деяка ймовірність того, що щільність дислокацій може бути такою ж високою, як кристалографічна границя, якщо кількість мікротріщин у монокристалічному зразку дуже мала. Однак у нашому випадку велика різниця між отриманими значеннями міцності для одного і того ж режиму кераміки (розкид даних) демонструє вплив інших мікроструктурних особливостей (однорідності хімічного складу, процедури змішування порошку тощо).

4.1.3. Мікротвердість

Як зазначено вище (Розділ 3), цирконієва кераміка через розмірний ефект індентування характеризується зміною мікротвердості зі збільшенням навантаження індентування. Щоб виокремити інваріантні значення

мікротвердості для керамік PSZ-1550, PSZ-1580 та PSZ-1620, мікротвердість оцінювали під навантаженням інденування у широкому діапазоні (рис. 4.7).

Отримані кореляції мікротвердості та навантаження подібні й можуть бути розділені на дві частини. Перша частина кожної залежності відповідає низьким навантаженням інденування (до 0,98 Н), а друга – діапазону 1,96–9,81 Н. У цьому діапазоні спостерігається згаданий вище розмірний ефект інденування.

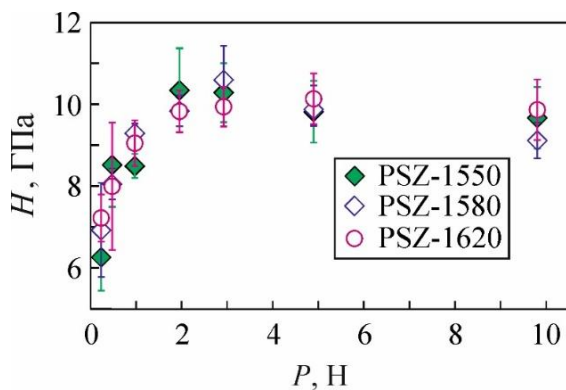


Рис. 4.7. Зміна мікротвердості керамік PSZ-1550, PSZ-1580 та PSZ-1620 залежно від навантаження інденування

Натомість перша частина кожної залежності має знижені значення мікротвердості за рахунок відбитків, співмірних із середнім діаметром пор на поверхні зразка. Виявлено, що середні значення мікротвердості для всіх досліджуваних матеріалів розміщені на плато за навантажень 4,91–9,81 Н (рис. 4.7). Для цього діапазону навантажень виявлено тенденцію до підвищення інваріантних значень мікротвердості з підвищенням температури спікання.

Аналогічно до викладеного раніше, зниження мікротвердості відбувається під час інденування за рахунок тетрагонально-моноклінного фазового переходу. У нашому випадку фаза $t\text{-ZrO}_2$ стабілізована переважно CeO_2 , вміст якого в кераміці становить 7 мол.%. Така кількість CeO_2 дозволяє досягти сильної стабілізації тетрагональної кристалічної структури. Незначне зменшення частки фази $m\text{-ZrO}_2$ з підвищенням температури спікання кераміки (рис.4.2) узгоджується з незначним підвищенням мікротвердості кераміки (рис. 4.7).

4.1.4. В'язкість руйнування за триточкового згину

Подібним чином, як і у випадку дослідження міцності керамік, встановлено, що залежність їх в'язкості руйнування від температури спікання нелінійна. В'язкість руйнування, визначена методом SENB, становила (рис. 4.8) $5,09 \pm 0,31$ МПа·м^{1/2} для кераміки, спеченої за режимом 1; $5,61 \pm 0,24$ МПа·м^{1/2} для кераміки, спеченої за режимом 2; $5,22 \pm 0,46$ МПа·м^{1/2} для кераміки, спеченої за режимом 3.

Подібні рівні в'язкості руйнування та міцності досягнуто авторами праці [211] в кераміці 3Y-TZP.

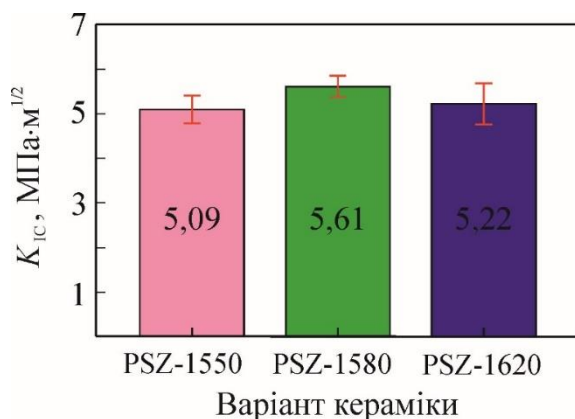


Рис. 4.8. Зміна в'язкості руйнування керамік PSZ-1550, PSZ-1580 та PSZ-1620, оцінена методом SENB. Числа всередині стовпчиків позначають середні значення відповідних параметрів. Вертикальні відрізки червоного кольору показують стандартні відхилення для відповідних параметрів

4.1.5. В'язкість руйнування за інденуванням пірамідою Вікерса

Для визначення в'язкості руйнування методом інденування керамік PSZ-1550, PSZ-1580, PSZ-1620 використали значення мікротвердості цих керамік, отримані за навантаження інденування в діапазоні 0,25 – 9,81 Н (рис. 4.9).

Виявлено незначну різницю між отриманими рівнями в'язкості руйнування для досліджуваних керамік. На відміну від такої невеликої різниці у значеннях в'язкості руйнування, визначеної методом інденування, виявлено чіткі зміни як міцності, так і в'язкості руйнування, визначеної методом SENB досліджуваних керамік з підвищенням температури спікання (рис. 4.6, рис. 4.8).

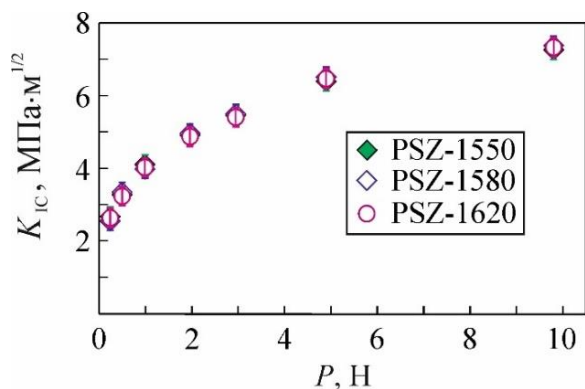


Рис. 4.9. Зміна в'язкості руйнування керамік PSZ -1550, PSZ-1580 та PSZ-1620 методом індентування залежно від навантаження індентування

Наступні спостереження пояснюють зміну механічних властивостей кераміки залежно від фазового складу:

- міцність майже лінійно залежить від частки фази $t\text{-ZrO}_2$ (рис. 4.6);
- немає лінійного зв'язку між в'язкістю руйнування, визначеною методом SENB (рис. 4.8), і фазовим складом (рис. 4.2). Максимальні значення в'язкості руйнування ($5,61 \pm 0,24 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) одержано для кераміки, спеченої за проміжної температури $1580 \text{ }^\circ\text{C}$, тоді як вміст тетрагональної та моноклінної фаз змінюється лінійно з підвищенням температури спікання.

Тенденції зміни фазового складу в кераміці $78\text{ZrO}_2\text{-}1\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{CoO-}7\text{CeO}_2\text{-}1\text{Fe}_2\text{O}_3$ можна підсумувати наступним чином:

- судячи з кількісного EDS аналізу, тетрагональна фаза є матричною;
- за нашими припущеннями, частинки потрібної фази Ce-Al-O з різною стехіометрією утворилися в областях, де аналізом EDS виявили домінування елементів O, Al та Ce за відсутності Zr;
- попри те, що аналізом EDS виявили вміст цирконію та кисню (мас. %) в локальних зонах (спектри від S3 до S5, табл. 4.2–4.4), це не уможливило кількісно визначити вміст фаз $m\text{-ZrO}_2$ та $t\text{-ZrO}_2$ у цих зонах.

4.1.6. Фрактографічні особливості зламів

Зразки кераміки $78\text{ZrO}_2\text{-}1\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}12\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1\text{CoO-}7\text{CeO}_2\text{-}1\text{Fe}_2\text{O}_3$ після випробувань на в'язкість руйнування методом триточкового згину балки з

боковим вирізом (SENB) були ретельно вивчені для визначення домінантного мікромеханізму руйнування. Дрібнозеренна цирконієва кераміка, легована Y_2O_3 , Al_2O_3 , CoO , CeO_2 і Fe_2O_3 , показала характерні особливості зламів.

Фрактографічні особливості були детально вивчені за великого збільшення. Особливості мікромеханізмів руйнування були позначені на зображеннях, зроблених за меншого збільшення, щоб показати їх наявність або відсутність. Основними особливостями були наступні (рис. 4.10):

- 1) міжзеренне руйнування – уздовж меж не повністю рекристалізованих зерен фази $t-ZrO_2$;
- 2) руйнування через зерна фази $t-ZrO_2$ – шляхом відколу вздовж відповідних площин;
- 3) міжзеренне руйнування – уздовж меж агломератів повністю рекристалізованих дрібних зерен фази $t-ZrO_2$;
- 4) руйнування відколом – в агломератах частинок фази $Ce-Al-O$ уздовж відповідних площин;
- 5) ріст тріщини вздовж міжфазових меж $t-ZrO_2/Ce-Al-O$.

Аналізуючи зображення (з електронного мікроскопа) поверхні зламу кераміки $78ZrO_2-1Y_2O_3-12Al_2O_3-1CoO-7CeO_2-1Fe_2O_3$, спеченої за режимом 1, за малого збільшення, було виявлено декілька особливостей (рис. 4.10a), зокрема зони відколу та мішаного руйнування агломератів частинок фази $Ce-Al-O$, а також зони міжзеренного та череззеренного руйнування $t-ZrO_2$. Фрактографії зразка цієї кераміки, спеченої за режимом 1 за великого збільшення (рис. 4.11a), детально демонструють морфологію поверхні зламу, а саме зони відколу агломератів частинок потрійної фази $Ce-Al-O$ розміром 3–4 мкм та переважно руйнування вздовж меж зерен $t-ZrO_2$, розмір яких становив 0,5–1,0 мкм.

Таким чином, для кераміки, спеченої за режимом 1, порівняно низька в'язкість руйнування зумовлена поєднанням механізмів міжзеренного руйнування матричної фази $t-ZrO_2$, низькоенергетичного руйнування шляхом відколу в областях розташування частинок потрійної фази $Ce-Al-O$ та мішаного руйнування агломератів цих частинок.

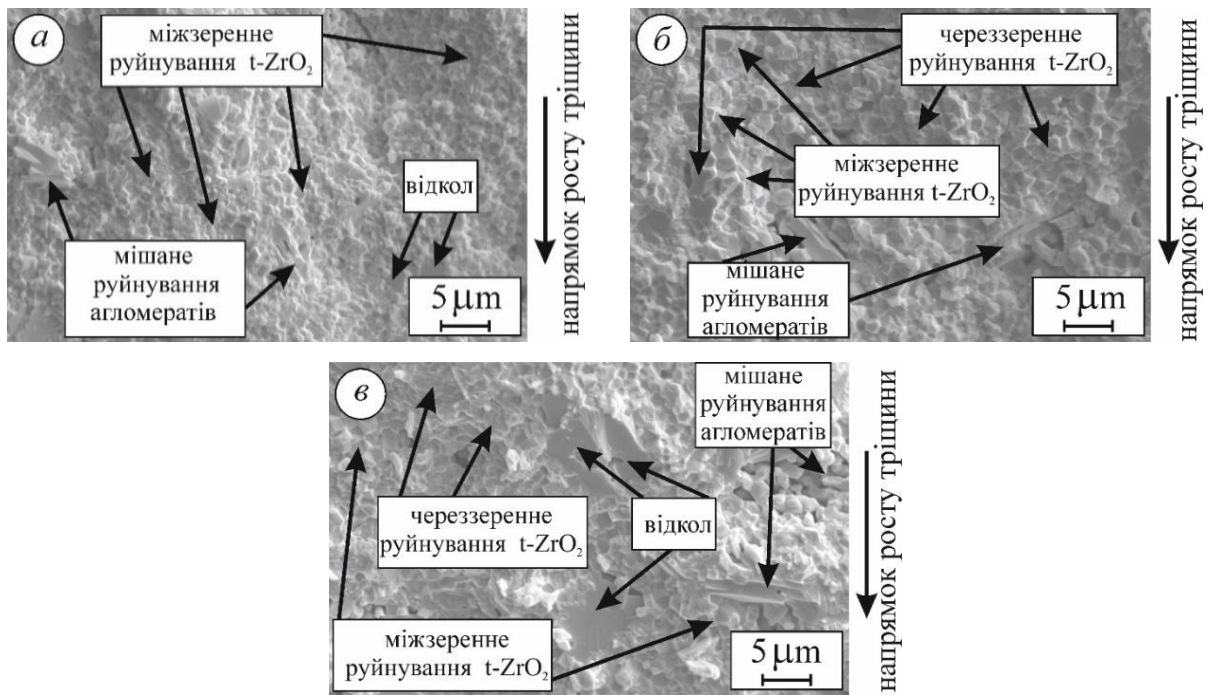


Рис. 4.10. Фрактографії (SEM, SE зображення) після випробувань методом SENB зразків кераміки $78\text{ZrO}_2-1\text{Y}_2\text{O}_3-12\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{CoO}-7\text{CeO}_2-1\text{Fe}_2\text{O}_3$, спеченої за режимом 1 (а), за режимом 2 (б) і за режимом 3 (в). Чорними стрілками показано напрямки росту тріщини, зони відколу, зони міжзеренного руйнування, зони череззеренного руйнування та мішане руйнування агломератів

Аналізуючи фрактографії кераміки $78\text{ZrO}_2-1\text{Y}_2\text{O}_3-12\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{CoO}-7\text{CeO}_2-1\text{Fe}_2\text{O}_3$, спеченої за режимом 2, за малого збільшення виявили ділянки мішаного руйнування агломератів Ce–Al–O, а також зони міжзеренного і череззеренного руйнування t-ZrO₂ (рис. 4.10б). Унаслідок детального аналізу за великого збільшення морфології поверхні руйнування зразка кераміки, спеченої за режимом 2 (рис. 4.11б), зроблено висновок про домінування міжзеренного руйнування t-ZrO₂, яке чергується з випадковим череззеренним руйнуванням. На фрактографії кераміки, спеченої за режимом 2, місцями спостерігали зерна t-ZrO₂ (розміром 0,8–1,2 мкм) (рис. 4.11б), більші порівняно з тими, які домінували на поверхні руйнування зразка кераміки, спеченої за режимом 1 (рис. 4.11а).

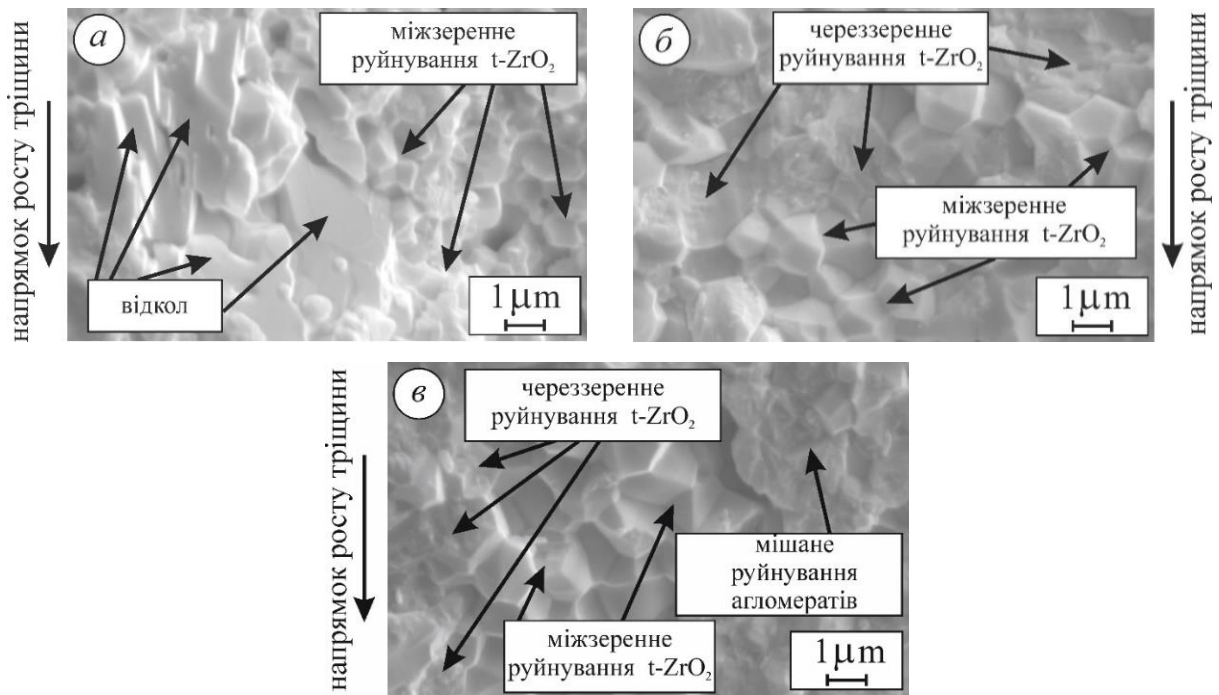


Рис. 4.11. Фрактографії (SEM, SE зображення) після випробувань методом SENB зразків кераміки $78\text{ZrO}_2-1\text{Y}_2\text{O}_3-12\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{CoO}-7\text{CeO}_2-1\text{Fe}_2\text{O}_3$, спеченої за режимом 1 (а), за режимом 2 (б) і за режимом 3 (в). Чорними стрілками показано напрямки росту тріщини, зони відколу, зони міжзеренного руйнування, зони череззеренного руйнування та мішане руйнування агломератів. Велике збільшення ($\times 20000$)

У працях [274–276] повідомляють, що в'язкість руйнування кераміки вища, коли відбувається відхилення тріщин на границях зерен, місткування тріщин волокнами або частинками, трансформаційне зміцнення та накопичені дислокації, які перешкоджають поширенню тріщини. Для кераміки, спеченої при $1580\text{ }^\circ\text{C}$, спостерігали руйнування вздовж меж агломератів повністю рекристалізованих дрібних зерен фази $t\text{-ZrO}_2$. Через високу міцність зв'язку між сусідніми зернами ZrO_2 тріщина відхилялася на межах агломератів. Місцями вона росла шляхом відколу через зерна ZrO_2 , розташовані безпосередньо перед її вершиною. Голкоподібні агломерати частинок потрійної фази Ce-Al-O руйнувались череззеренно (руйнування через агломерат) та міжзеренно (в місцях локального розрихлення на межі агломерата). Висока міцність з'єднання зерен фази $t\text{-ZrO}_2$ уможливила реалізацію найбільш енерговитратного мікромеханізму

руйнування цієї кераміки та досягнення найвищої в'язкості руйнування ($5,61 \pm 0,24 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) (рис.4.8).

На зображенні поверхні зламу кераміки $78\text{ZrO}_2-1\text{Y}_2\text{O}_3-12\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{CoO}-7\text{CeO}_2-1\text{Fe}_2\text{O}_3$, спеченої за режимом 3, за малого збільшення (рис. 4.10в) виявили домінування череззеренного руйнування матричної фази $t\text{-ZrO}_2$, а ділянки міжзеренного руйнування трапляються рідше (рис. 4.11в). Можна припустити, що основною причиною низької в'язкості руйнування кераміки, спеченої при $1620 \text{ }^\circ\text{C}$ (режим 3), є ослаблення матеріалу в місцях, де темні області (рис. 4.5б, г) прилягають до матричної фази ZrO_2 . У цих місцях тріщина поширювалася вздовж міжфазових меж $t\text{-ZrO}_2/\text{Ce-Al-O}$. Додатковою причиною низької в'язкості руйнування кераміки, спеченої за режимом 3, є руйнування агломератів частинок фази Ce-Al-O шляхом відколу вздовж площин, паралельних площині росту магістральної тріщини. Останні два мікромеханізми є низькоенерговитратними й негативно впливають на механічні властивості кераміки як локально (в'язкість руйнування), так і інтегрально в об'ємі (міцність).

Підсумовуючи, можна констатувати, що режим спікання 2, а саме температура спікання $1580 \text{ }^\circ\text{C}$ та час ізотермічної витримки 2 год, забезпечує порівняно високу в'язкість руйнування ($5,61 \pm 0,24 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) і помірну міцність ($558 \pm 140 \text{ МПа}$) кераміки PSZ-1580 за рахунок формування відповідної мікроструктури та фазового складу.

4.2. Цирконієва кераміка, легована оксидом магнію

4.2.1. Оцінювання особливостей зміни мікроструктури та фазового складу

Проведено аналіз дифрактограм варіантів кераміки $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$: варіант 1 – кераміка $\text{ZrO}_2\text{-}2,5 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$, спечена при $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год; варіант 2 – кераміка $\text{ZrO}_2\text{-}2,5 \text{ мол.}\% \text{ MgO}$, спечена при $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 год і додатково

відпалена за температури 1100 °С протягом 1 год; варіант 3 – кераміка ZrO_2 -2,5 мол.% MgO , спечена при а 1850 °С протягом 2 год і додатково відпалена за температури 1100 °С протягом 2 год; варіант 4 – кераміка ZrO_2 -3 мол.% MgO , спечена при 1510 °С; варіант 5 – кераміка ZrO_2 -3 мол.% MgO , спечена при 1590 °С. Проведений аналіз кераміки ZrO_2 - MgO дозволив ідентифікувати наявні фази та їх уміст. На підставі отриманих дифрактограм виявили піки фаз m - ZrO_2 та c - ZrO_2 в усіх варіантах кераміки ZrO_2 - MgO (рис. 4.12).

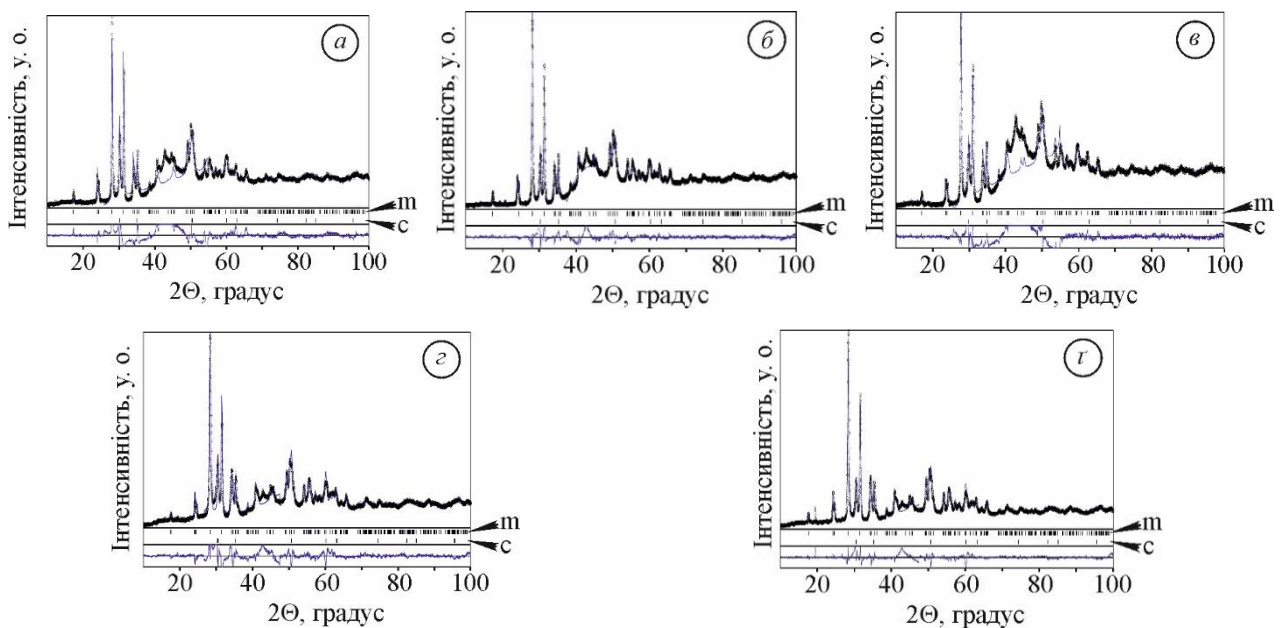


Рис. 4.12. Дифрактограми кераміки ZrO_2 - MgO : варіант 1 (а), варіант 2 (б), варіант 3 (в), варіант 4 (г) і варіант 5 (д).

Позначення фаз: m – моноклінна, c – кубічна

Попри двофазну структуру всіх керамік, баланс фаз був різний. За винятком піків, що відповідають меншим кутам, не було виявлено істотної різниці у висоті піків для різних варіантів кераміки ZrO_2 - MgO . За малих кутів піки фази c - ZrO_2 вищі для кераміки варіанта 1, ніж піки для керамік варіантів 2, 3, 4 та 5. І навпаки, піки фази m - ZrO_2 нижчі для кераміки варіанта 1.

За отриманими дифрактограмами оцінено баланс фаз для керамік ZrO_2 - MgO (варіанти 1-5) (рис. 4.13). Для кераміки варіанта 1, спеченої при 1850 °С без відпалу, частки кубічної та моноклінної фаз становили 58,1% і 41,9% відповідно,

тоді як для кераміки варіанта 2, спеченої при 1850 °С і відпаленої при 1100 °С протягом 1 год, відповідні частки фаз становили 12,7% і 87,3%. Подібні результати було виявлено для кераміки варіанта 3, спеченої при 1850 °С і відпаленої при 1100 °С протягом 2 год, для якої відповідні частки становили 13,8% і 86,2%. Для варіантів керамік, спечених за нижчих температур (1510 °С і 1590 °С) без відпалу, визначені частки були близькі до таких кераміки варіанта 3. Зокрема, для кераміки варіанта 4, спеченої при 1510 °С, частки кубічної та моноклінної фаз становили 13,6 % і 86,4 % відповідно, тоді як для кераміки варіанта 5, спеченої при 1590 °С, відповідні частки становили 14,1% і 85,9%. Таким чином, не було виявлено кореляції між температурою спікання варіантів керамік ZrO_2 –MgO і балансом моноклінної та кубічної фаз ZrO_2 .

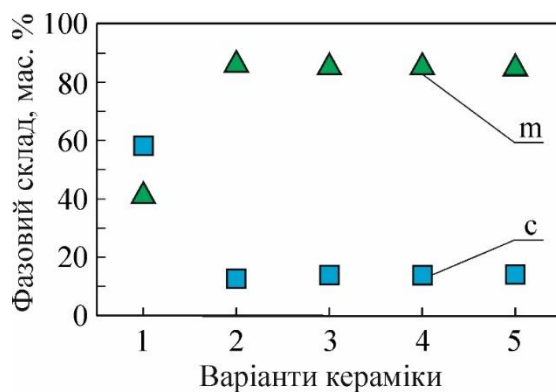


Рис. 4.13. Фазовий склад кераміки ZrO_2 –MgO (варіанти 1-5). Позначення фаз: m – моноклінна, с – кубічна

На підставі фазового аналізу керамік ZrO_2 –2,5...3 мол.% MgO (варіанти 1-5) виявили, що температура спікання 1850 °С забезпечує формування двофазної кристалічної структури (с- ZrO_2 і m- ZrO_2) з домінуванням кубічної фази ZrO_2 (рис. 4.14а). Дрібні зерна фази с- ZrO_2 (розміром приблизно 1–2 мкм) з'єднані між собою без видимих меж, що підтверджує, таким чином, високу міцність зв'язку між зернами кубічної фази в структурі кераміки ZrO_2 –MgO, спеченої при 1850 °С без відпалу (варіант 1) (рис. 4.15а).

Кераміки ZrO_2 –MgO (варіанти 2 і 3), спечені за температури 1850 °С з наступним відпалом протягом 1 год (варіант 2) і 2 год (варіант 3), демонстрували мікроструктуру, багату на агломерати фази m- ZrO_2 (варіанти 2 і 3 на рис. 4.14б,

в відповідно). Такі кераміки (варіанти 2 і 3) містили великі агломерати $m\text{-ZrO}_2$, оточені порівняно невеликою кількістю фази $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 4.15б, в відповідно).

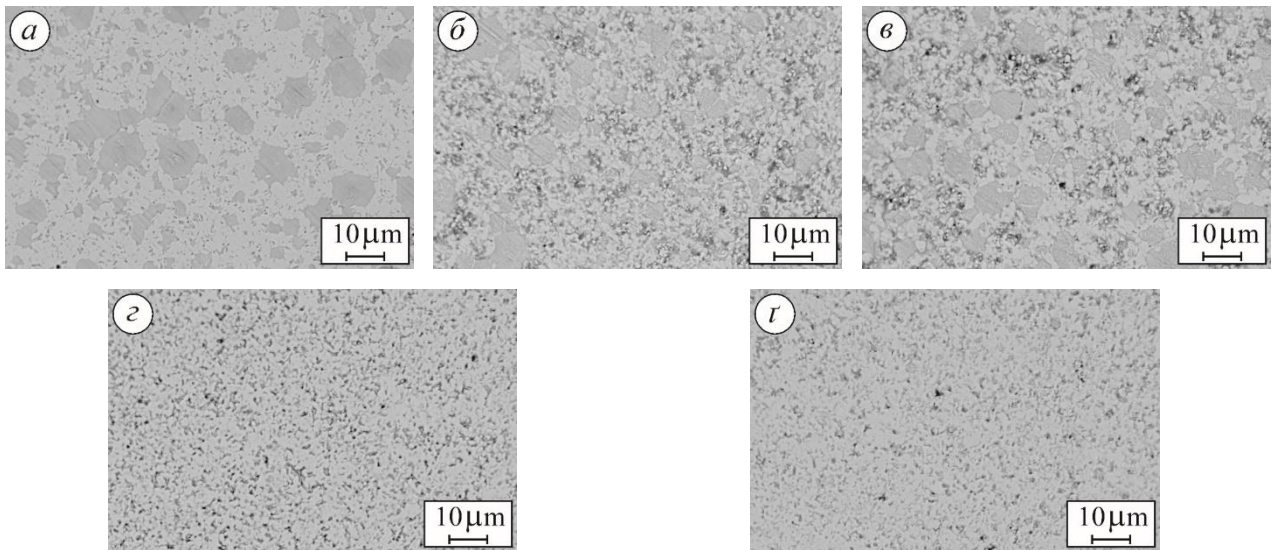


Рис. 4.14. Мікроструктури (SEM, BSD зображення за малого збільшення) керамік $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ (варіанти 1-5): *a* – варіант 1, *б* – варіант 2, *в* – варіант 3, *г* – варіант 4, *д* – варіант 5

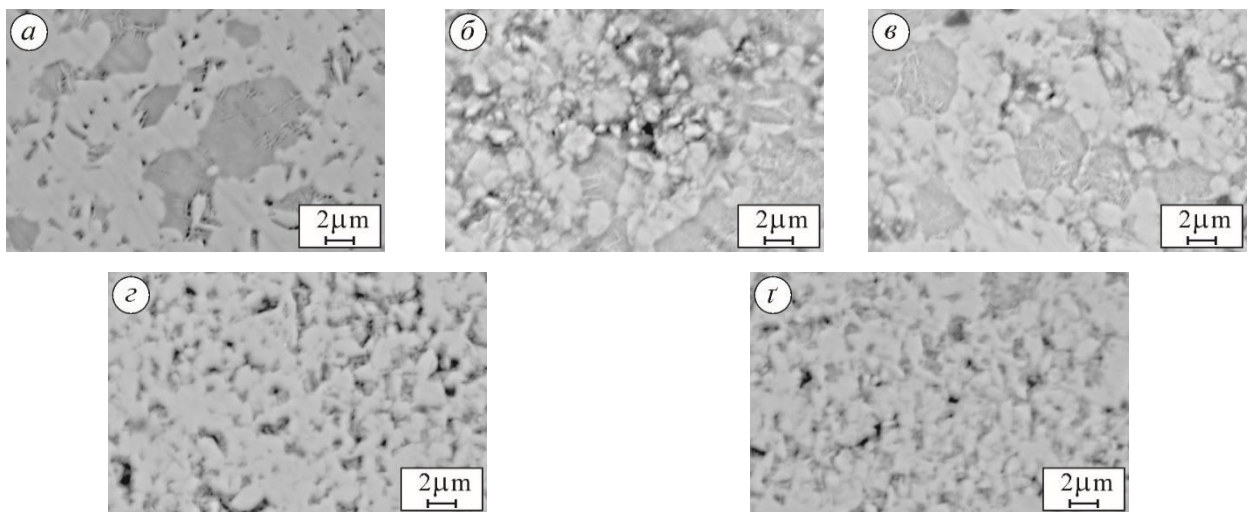


Рис. 4.15. Мікроструктури (BSD зображення за великого збільшення) керамік $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ (варіанти 1-5): *a* – варіант 1, *б* – варіант 2, *в* – варіант 3, *г* – варіант 4, *д* – варіант 5

Зовсім іншу мікроструктуру, що включає дрібні зерна $m\text{-ZrO}_2$ і $c\text{-ZrO}_2$, демонстрували кераміки варіантів 4 і 5 (рис. 4.14г, д, відповідно). Детальний

аналіз мікроструктур цих керамік, отриманих за великого збільшення, показав, що обидві кераміки містять дрібні зерна $c\text{-ZrO}_2$ (розміром близько 2 мкм), рівномірно розподілені між зернами фази $m\text{-ZrO}_2$ (рис. 4.15 z, r , відповідно).

Таким чином, зі зниженням температури спікання виявлено неоднозначні зміни фазового складу та мікроструктури керамік $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$.

4.2.2. Міцність

На підставі проведених випробувань на триточковий згин зразків-балок визначили міцність керамік системи $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$. Виявлено для всіх досліджуваних варіантів значну різницю в міцності, пов'язану з режимом спікання (рис. 4.16).

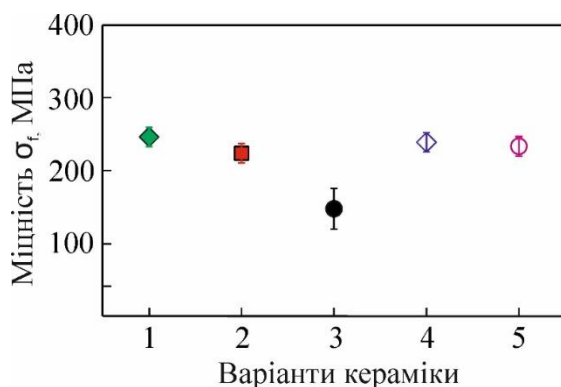


Рис. 4.16. Зміна міцності кераміки $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ (варіанти 1-5) залежно від вмісту модифікуючого оксиду магнію та режиму спікання

Зокрема, для кераміки $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ варіанта 1, спеченої при 1850 °C без відпалу, було досягнуто порівняно високого рівня міцності, тоді як відпал кераміки $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$ (варіант 2) при 1100 °C протягом 1 год викликав незначне зниження міцності (приблизно на 5 %), а для варіанта 3 відпал за тієї ж температури протягом 2 год викликав значне зниження міцності (на 50 %). Кераміки варіантів 4 і 5 продемонстрували міцність приблизно такого ж рівня, як і варіантів 1 і 2. Проте виявлено тенденцію до зниження міцності з підвищенням температури спікання від 1510 °C до 1590 °C.

4.2.3. Мікротвердість

Зміна мікротвердості залежно від навантаження для всіх варіантів кераміки $ZrO_2 - MgO$ (рис. 4.17) не показала розмірний ефект індентування [252], типового для кераміки типу YSZ. В діапазоні 0,25–2,94 Н виявили стрімке зростання мікротвердості з підвищенням навантаження індентування для всіх варіантів (рис. 4.17). В діапазоні 2,94–9,81 Н отримано обернені залежності з незначним розмірний ефект індентування для варіантів 2, 3 і 4, тоді як для варіантів 1 і 5 середні значення мікротвердості виходять на плато в діапазоні 4,91–9,81 Н. Можна припустити, що для навантажень індентування у діапазоні 4,91–9,81 Н можна отримати інваріантні значення мікротвердості для всіх досліджуваних варіантів. У разі прикладення максимального навантаження (9,81 Н) виявлено суттєву різницю значень мікротвердості для різних варіантів (рис. 4.17). Зокрема, за зростанням значень мікротвердості досліджувані варіанти кераміки $ZrO_2 - MgO$ можна розмістити в такому порядку: 4-3-5-2-1.

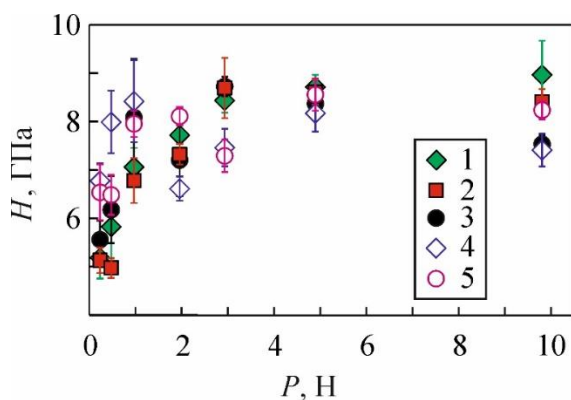


Рис. 4.17. Зміна мікротвердості кераміки $ZrO_2 - MgO$ (варіанти 1-5) залежно від навантаження індентування. Числа проти відповідних символів на графіку відповідають номерам варіантів кераміки

Як було сказано вище (Розділ 3), мікротвердість *m*- ZrO_2 нижча, ніж *c*- ZrO_2 [55,124], що узгоджується з нашими результатами для кераміки $ZrO_2 - MgO$ варіанта 1 із найвищою часткою кубічної фази (рис. 4.13). Ця кераміка демонструє найвищу мікротвердість за навантаження індентування 9,81 Н. Спикання кераміки варіанта 1 при 1850 °С без відпалу забезпечило сильну стабілізацію фази *t*- ZrO_2 .

Однак і відпал при 1100 °С, і нижчі температури спікання (1510 °С і 1590 °С), які не сприяли такій стабілізації тетрагональної фази (рис. 4.13), спричинили зниження мікротвердості керамік варіантів 2, 3, 4, 5 (рис. 4.17).

4.2.4. В'язкість руйнування за триточкового згину

Для в'язкості руйнування досліджуваних варіантів 1-5 кераміки $ZrO_2 - MgO$, визначеної методом SENB (рис. 4.18), спостерігали тенденції, подібні до таких у міцності.

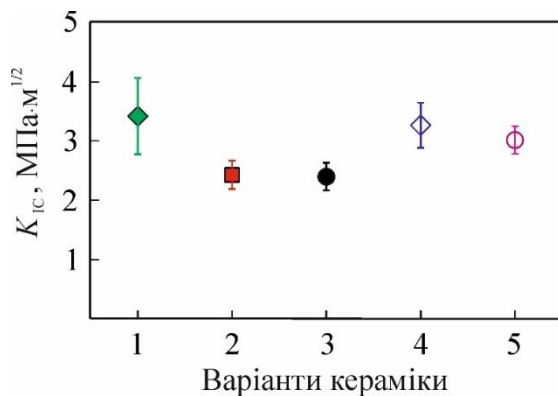


Рис. 4.18. Зміна в'язкості руйнування, оціненої методом SENB, кераміки $ZrO_2 - MgO$ (варіанти 1-5) залежно від умісту модифікуючого оксиду магнію та режиму спікання

Однак виявлено значне зниження тріщиностійкості як для варіанта 2, так і для варіанта 3 кераміки $ZrO_2 - MgO$ (на 25 % і 26 %, відповідно). Порівняно з тенденцією в міцності виявлено суттєвіше зниження в'язкості руйнування для варіанта 5 відносно варіанта 4 (приблизно на 9 %).

Таким чином, кераміка $ZrO_2 - MgO$ варіанта 1, спечена при 1850 °С без відпалу, продемонструвала як найвищу міцність та мікротвердість, так і в'язкість руйнування, оцінену методом SENB (рис. 4.16, рис. 4.17, рис. 4.18).

4.2.5. В'язкість руйнування за індентуванням пірамідом Вікерса

Значення в'язкості руйнування визначено також методом індентування з використанням для розрахунків значень мікротвердості матеріалу за навантажень індентування 0,25–9,81 Н (рис. 4.19).

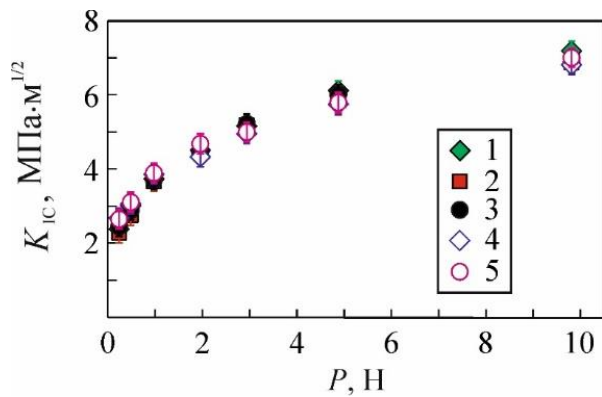


Рис. 4.19. Зміна в'язкості руйнування методом індентування кераміки $ZrO_2 - MgO$ (варіанти 1-5) залежно від навантаження індентування. Числа проти відповідних символів на графіку відповідають номерам варіантів кераміки

Підвищення температури спікання від $1510\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ (наявність чи відсутність додаткового відпалу, збільшення вмісту стабілізуючого оксиду магнію) не викликало суттєвої різниці у в'язкості руйнування досліджуваних варіантів (1-5) кераміки $ZrO_2 - MgO$.

4.2.6. Фрактографічні особливості зламів

У кераміці $ZrO_2 - MgO$ варіанта 1 виявили кубічну і моноклінну фази з переважанням кубічної (рис. 4.13а). Таке співвідношення фаз є оптимальним для обраного хімічного складу та дозволяє досягти порівняно високої в'язкості руйнування за рахунок реалізації мікромеханізму мішаного руйнування (рис. 4.20а та рис. 4.21а). Цей механізм включає як руйнування через мікроагломерати зерен $c\text{-}ZrO_2$, так і руйнування грубих агломератів фази $m\text{-}ZrO_2$ шляхом відколу вздовж відповідних площин, що чергується з мікромеханізмом місткування на окремих мікроділянках таких агломератів.

На фрактографіях зразків 2 і 3 варіантів кераміки $ZrO_2 - MgO$ реалізовано мікромеханізм мішаного руйнування (рис. 4.20б, в та рис. 4.21б, в), який включає міжзеренне руйнування вздовж меж дрібних зерен $c\text{-}ZrO_2$, а також великі ділянки відколу, що відповідають фазі $m\text{-}ZrO_2$. Такі особливості руйнування пояснюють нижчу в'язкість руйнування кераміки $ZrO_2 - MgO$ варіантів 2 і 3 порівняно з керамікою варіанта 1 (рис. 4.18).

Аналізуючи фрактографії зразків кераміки $ZrO_2 - MgO$ варіантів 4 і 5, виявили мікромеханізм міжзеренного руйнування (рис. 4.20 a, b і рис. 4.21 z, r). Однак у цих випадках тріщина росла вздовж меж зерен фази $c-ZrO_2$ та місцями вздовж відповідних площин відколу зерен фази $m-ZrO_2$. Таким чином, було виявлено відносно високу в'язкість руйнування 4-го і 5-го варіантів кераміки $ZrO_2 - MgO$ порівняно з 2-м і 3-м варіантами (рис. 4.18).

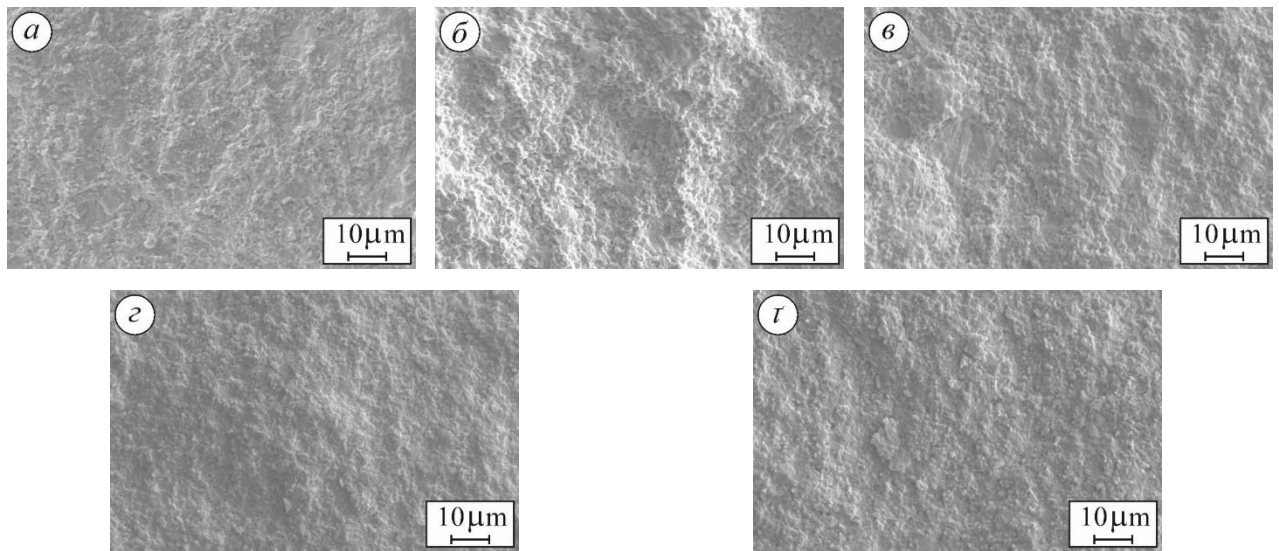


Рис. 4.20. Фрактографії (SEM, SE зображення за малого збільшення) варіантів (1-5) кераміки $ZrO_2 - MgO$: a – варіант 1, b – варіант 2, $в$ – варіант 3, z – варіант 4, r – варіант 5

Отже виявлено, що зі зниженням температури спікання кераміки $ZrO_2 - MgO$ відбуваються неоднозначні зміни не тільки її фазового складу та мікроструктури, але й механічних властивостей (мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування, оціненої методом SENB). Дещо вищий відсоток модифікуючого оксиду магнію в кераміці $ZrO_2 - MgO$ варіанта 4, спеченої за порівняно низької температури (1510 °C), уможливив досягнення майже таких самих рівнів міцності та в'язкості руйнування, як у кераміці $ZrO_2 - MgO$ з меншим відсотком MgO, спеченій за значно вищої температури (1850 °C). В основному це пов'язано з реалізацією мікромеханізму міжзеренного руйнування у сформованій дрібнозеренній двофазній мікроструктурі. Цей мікромеханізм

включає руйнування вздовж меж зерен фази $c\text{-ZrO}_2$, а також уздовж відповідних площин відколу зерен фази $m\text{-ZrO}_2$.

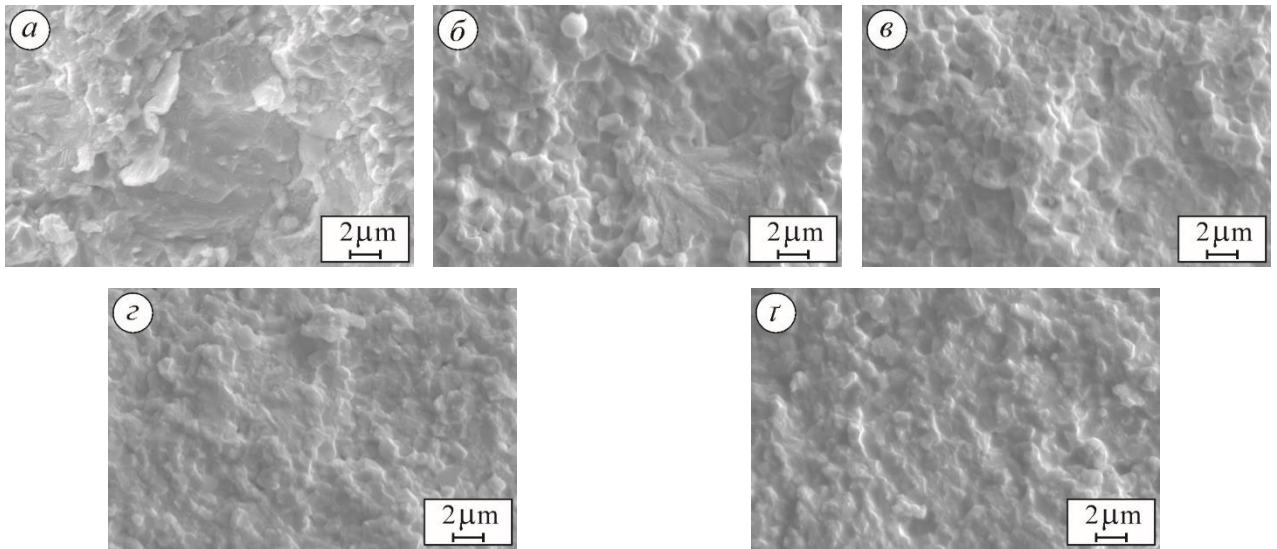


Рис. 4.21. Фрактографії (SE зображення за великого збільшення) варіантів (1-5) кераміки $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$: *a* – варіант 1, *б* – варіант 2, *в* – варіант 3, *г* – варіант 4, *д* – варіант 5

4.3. Машинне прогнозування механічних властивостей керамік

Для прогнозування механічних властивостей кераміки на основі ZrO_2 використано найпопулярніші серед існуючих методів, а саме [277]: AdaBoost, CatBoost, XGBoost, Random Forest, Gradient Boosting.

Для підвищенням точності прогнозування вибрані методи машинного навчання об'єднали, використавши “стекінг” [278,279]. Методом “стекінг” низькорівневих прогностичних моделей (базових моделей) створено нові функції для високорівневої моделі, що дає змогу отримати більше інформації під час прогнозування.

Через обмежений розмір навчального набору даних, ми запропонували побудувати модель стекінгу, де вибір набору моделей низького рівня базується на критерії максимального значення коефіцієнта детермінації [180]. Наприклад, якщо деякі окремі алгоритми машинного навчання демонструють коефіцієнт

детермінації $R^2 > 0,7$, вони будуть вибрані для формування набору базових регресорів нижчого рівня.

Поряд з лінійними було використано нелінійні моделі та перевірено їх ефективність. Такий підхід обґрунтовується тим, що нелінійна модель як метаалгоритм може значно підвищити точність прогнозування. Оскільки мова йде про обробку коротких наборів даних, час її навчання істотно не вплине на продуктивність стекингового ансамблю в цілому.

Точність досліджуваних методів оцінювали за допомогою загальноприйнятих показників ефективності: MSE, RMSE, MAE та R^2 . Надійність результатів була досягнута за допомогою опції 5-кратної перехресної перевірки “Test and Score widget” програмного середовища Orange.

Загальну структурно-логічну схему процедури моделювання та дослідження ефективності різних методів машинного навчання для вирішення кожного з трьох завдань (прогнозування мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування) цього дослідження показано на рис. 4.22.

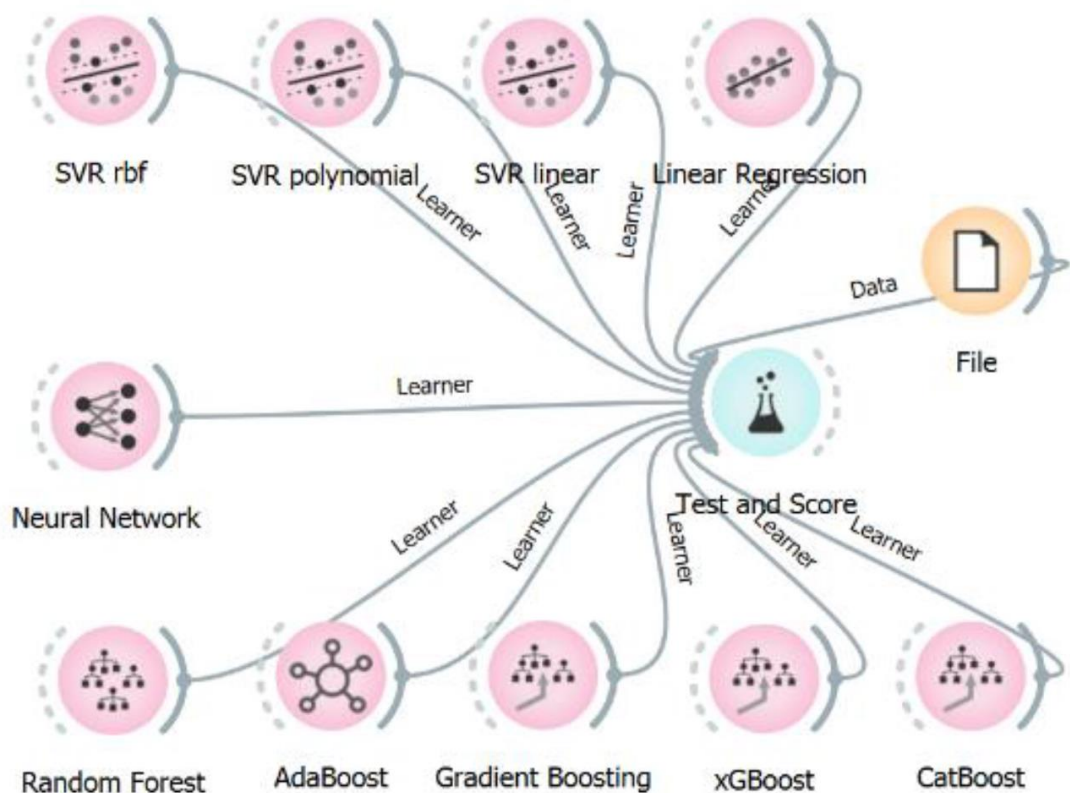


Рис. 4.22. Структурно-логічна схема процесу моделювання

На додаток до ансамблевих методів також досліджено можливість використання деяких добре відомих методів машинного навчання, показаних на рис. 4.22. Зокрема, використовували лінійну регресію, опорні векторні машини з різними ядрами та нейронну мережу як універсальний апроксиматор.

Слід зазначити, що всі ці методи машинного навчання використовувалися для вирішення кожного з трьох завдань. Оптимальні параметри їх роботи наведені в табл. 4.5.

Результати моделювання з використанням усіх досліджуваних методів машинного навчання для прогнозування в'язкості руйнування кераміки на основі ZrO_2 представлені в таблиці 4.5. Оскільки мова йде про аналіз невеликих наборів даних, тривалість процедур навчання для всіх досліджуваних методів не було враховано.

Таблиця 4.5. Показники ефективності для прогнозування в'язкості руйнування кераміки на основі ZrO_2 усіма вибраними методами машинного навчання

Метод машинного навчання	MSE	RMSE	MAE	R ²
CatBoost	0,963	0,982	0,726	0,70
AdaBoost	1,082	1,040	0,714	0,66
Random Forest	1,277	1,130	0,818	0,60
Gradient Boosting	1,330	1,153	0,886	0,58
XGBoost	1,451	1,205	0,910	0,55
Linear regression	1,917	1,384	1,074	0,40
SVR rbf	1,953	1,398	0,983	0,39
SVR linear	2,367	1,539	1,092	0,26
Neural Network	3,114	1,765	1,126	0,03
SVR polynominal	6353,594	79,709	15,777	-1987,37

Як видно з табл. 4.5, для прогнозування в'язкості руйнування кераміки на основі ZrO_2 з достатньою точністю було використано ряд ансамблевих методів. Крім того, нейронна мережа як універсальний апроксиматор також забезпечила високу точність прогнозування. Найвища точність прогнозу, в даному випадку, була отримана за допомогою алгоритму CatBoost. За коефіцієнтом детермінації (R^2) він досягає 70 %.

Показники ефективності для прогнозування міцності кераміки на основі ZrO_2 за допомогою всіх досліджуваних методів машинного навчання наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6. Показники ефективності для прогнозування міцності (σ_f) кераміки на основі ZrO_2 усіма вибраними методами машинного навчання

Метод машинного навчання	MSE	RMSE	MAE	R^2
AdaBoost	23982,681	154,863	102,368	0,77
Gradient Boosting	26008,552	161,272	97,282	0,75
Random Forest	31361,96	177,093	136,282	0,70
CatBoost	31589,968	177,736	129,061	0,69
Neural Network	35878,783	189,417	1467,486	0,65
XGBoost	38835,797	197,068	132,565	0,62
Linear regression	63414,302	251,822	186,174	0,39
SVR linear	83207,59	288,457	238,939	0,19
SVR polynominal	103184,746	321,224	274,056	0,01
SVR rbf	105450,314	324,731	279,01	-0,02

Як видно з табл. 4.6, у цьому випадку методи ансамблевого прогнозування з обох класів “boosting” та “bagging” також продемонстрували високу точність прогнозування. Проте найвищу точність прогнозування міцності для кераміки на основі ZrO_2 було отримано за допомогою алгоритму AdaBoost. Вона досягла 77 % (за коефіцієнтом детермінації).

Точність прогнозування мікротвердості кераміки на основі ZrO_2 за допомогою всіх досліджуваних методів машинного навчання наведено в табл. 4.7.

Таблиця 4.7. Показники ефективності прогнозування мікротвердості кераміки на основі ZrO_2 усіма дослідженими методами

Метод машинного навчання	MSE	RMSE	MAE	R^2
XGBoost	2,562	1,60	0,960	0,79
Neural Network	2,726	1,65	1,218	0,78
CatBoost	2,816	1,68	0,974	0,77
Random Forest	3,322	1,82	1,086	0,73
Gradient Boosting	4,710	2,17	1,242	0,61
Linear regression	6,037	2,46	1,710	0,51
AdaBoost	6,414	2,53	1,273	0,47
SVR polynominal	6,784	2,61	1,709	0,44
SVR linear	7,366	2,71	1,808	0,40
SVR rbf	10,059	3,17	1,892	0,18

Як видно з отриманих результатів, у цьому випадку, як і в двох попередніх, ансамблевими методами була побудована адекватна модель прогнозування з прийнятними результатами. Зокрема, найвищу точність прогнозування показника мікротвердості кераміки на основі ZrO_2 (майже 80%) було отримано за допомогою алгоритму XGBoost.

Загалом, покращена точність передбачення при обробці невеликих даних може бути досягнута за допомогою складених однорідних або гетерогенних штучних нейронних мереж.

На рис. 4.23 показана структурно-логічна схема процедури моделювання відповідно до стекінгового ансамблю. Він був розроблений для підвищення

точності прогнозування мікротвердості кераміки на основі ZrO_2 , оскільки був достатній розмір набору даних для реалізації цього підходу.

Виконано стекінг методів машинного навчання з урахуванням їх точності. Наприклад, до запропонованого ансамблю ввійшли ті методи з усіх досліджених, які показали значення коефіцієнта детермінації більше 0,7. Як видно з попередньої таблиці, ці методи включають XGBoost, Neural Network, CatBoost і Random Forest.

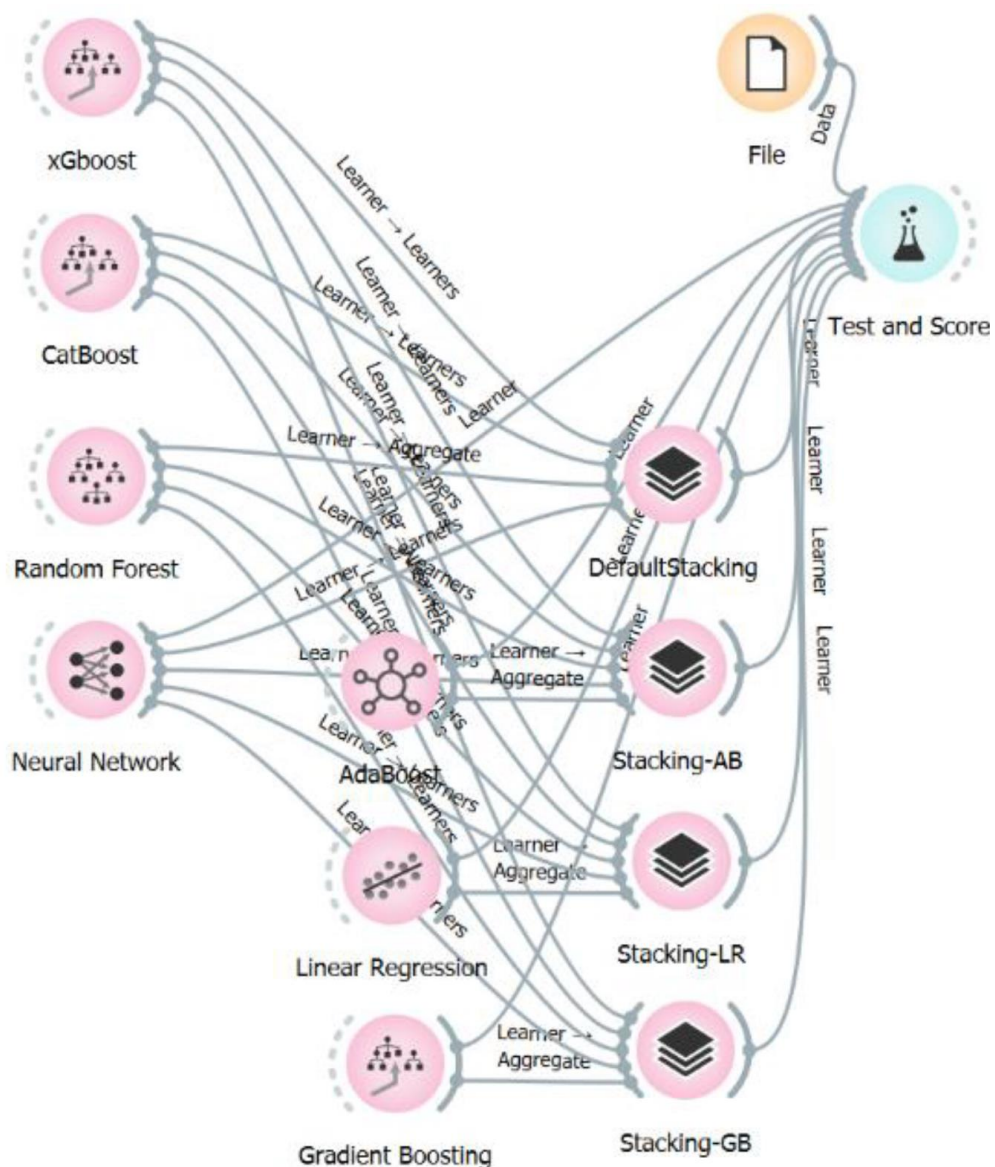


Рис. 4.23. Структурно-логічна схема запропонованого стекінгового підходу

Поряд з вибором слабких регресорів для першого кроку процедури стекінгового ансамблю, досліджено також вплив використання різних

метарегресорів для другого кроку процедури стекінгу. Для цього використовували традиційні лінійні методи (Linear regression і Ridge regression) і нелінійні методи машинного навчання (Adaboost і Gradient Boosting).

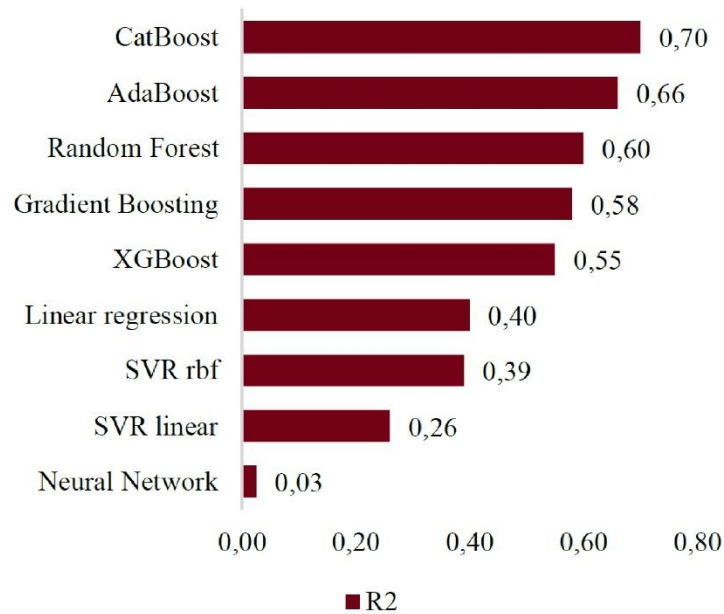
В результаті побудови нового ансамблевого методу досліджено 4 варіанти стекінгового комбінування чотирьох методів машинного навчання. Вони відрізнялися лише мета-регресором, який використовувався під час другого кроку процедури навчання (Linear regression, Ridge regression (Default stacking), Adaboost і Gradient Boosting). Показники ефективності застосування розроблених алгоритмів для розв'язання задачі прогнозування мікротвердості кераміки на основі ZrO_2 наведені в табл. 4.8.

Таблиця 4.8. Показники ефективності для прогнозування мікротвердості кераміки на основі ZrO_2 за допомогою різних стекінгових алгоритмів

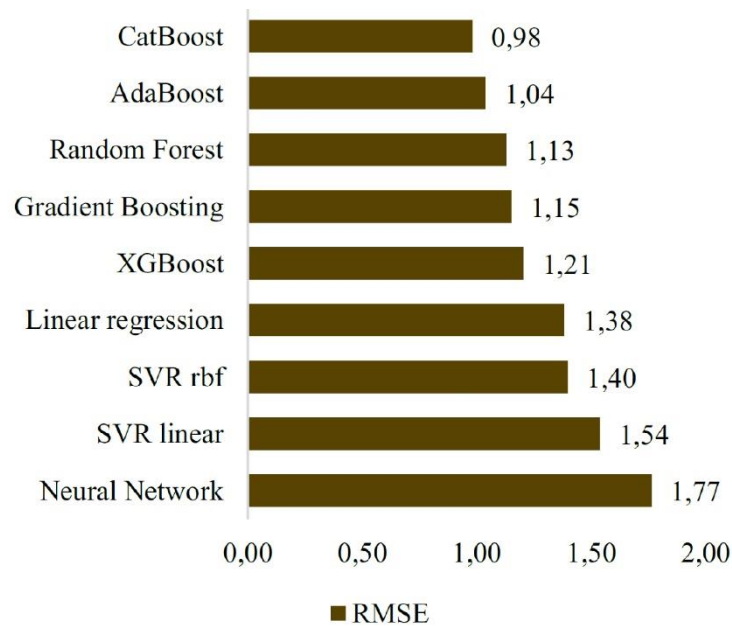
Метод машинного навчання	MSE	RMSE	MAE	R^2
Stacking with AdaBoost	1,311	1,145	0,688	0,893
Stacking with Gradient Boosting	1,378	1,174	0,778	0,887
Default Stacking	2,034	1,426	0,917	0,833
Stacking with Linear regression	2,109	1,452	0,88	0,827

Як видно з табл. 4.8, нелінійні методи машинного навчання, що використовувались як мета-регресор, значно підвищили точність розробленого стекінгового ансамблю порівняно з використанням лінійних мета-регресорів.

Результати порівняння точності різних методів машинного навчання на основі коефіцієнта детермінації та стандартного відхилення при розв'язанні задачі прогнозування в'язкості руйнування наведено на рис. 4.24. Як видно з рис. 4.24, існуючі єдині методи демонструють неадекватність побудованих на їх основі моделей прогнозування. У цьому випадку коефіцієнт детермінації нижче 0,5. Вивчені ансамблеві методи з різних класів демонструють різні результати точності. Зокрема, метод XGBoost демонструє адекватність моделі, але незадовільну точність прогнозу.



(a)



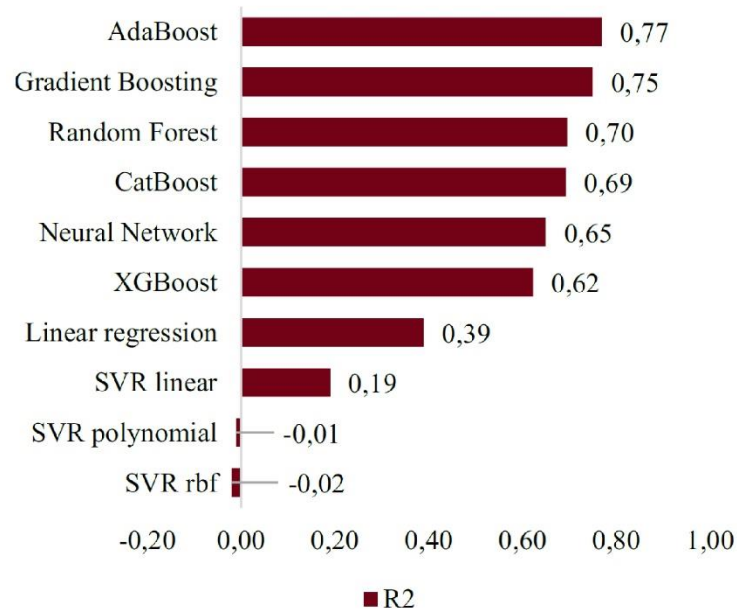
(б)

Рис. 4.24. Порівняння результатів задачі прогнозування в'язкості руйнування з використанням усіх досліджених методів на основі:

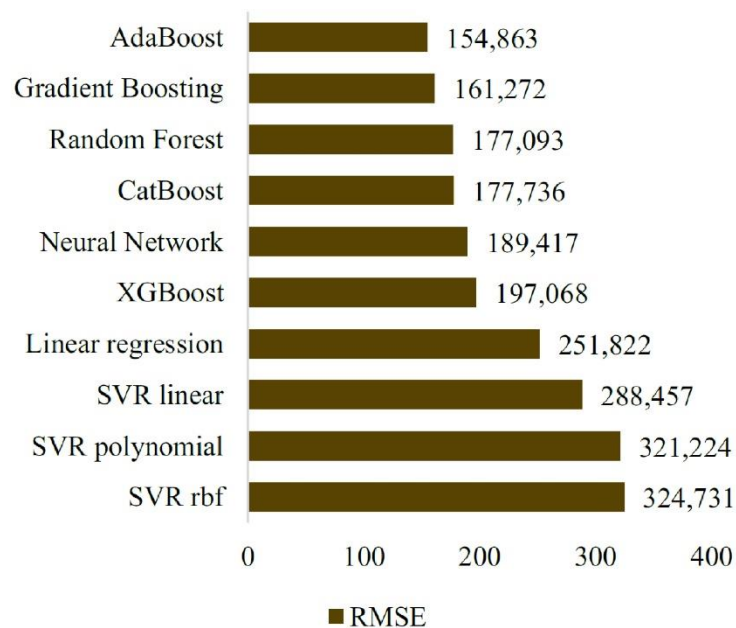
(a) – R², (б) – RMSE

Найвищу точність прогнозування властивості в'язкості руйнування кераміки на основі ZrO₂ було отримано за допомогою алгоритму CatBoost. Він досягає 70 %. Подальше покращення точності прогнозування цієї механічної властивості можливе шляхом збільшення набору навчальних даних.

Результати порівняння точності різних методів машинного навчання на основі коефіцієнта детермінації та стандартного відхилення при розв'язанні задачі прогнозування міцності наведені на рис. 4.25.



(a)



(б)

Рис. 4.25. Порівняння результатів завдання прогнозування міцності з використанням усіх досліджених методів на основі: (а) – R^2 , (б) – RMSE

Як видно з рис. 4.25, існуючі єдині методи (крім нейронної мережі) демонструють неадекватність побудованих на їх основі моделей прогнозування. У цьому випадку коефіцієнт детермінації значно нижчий за 0,5.

Вивчені ансамблеві методи з різних класів демонструють різні результати точності. Зокрема, метод XGBoost демонструє адекватність побудованої моделі, але незадовільну точність прогнозу на рівні 62 %.

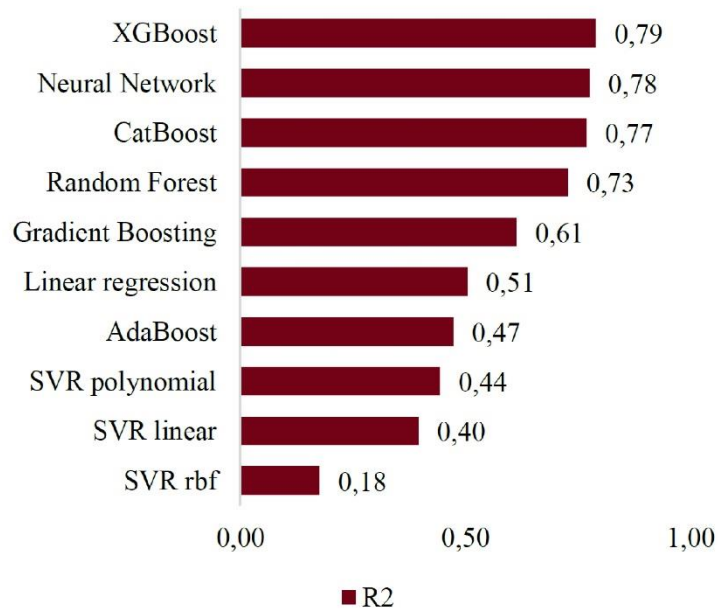
Найвищу точність прогнозування міцності на згин кераміки на основі ZrO_2 було отримано за допомогою алгоритму AdaBoost. Вона досягає 77 %, що цілком достатньо для вирішення цього завдання. Подальше підвищення точності прогнозування цієї механічної властивості можливе шляхом збільшення навчального набору даних.

Результати порівняння точності різних методів машинного навчання на основі коефіцієнта детермінації та стандартного відхилення при розв'язанні задачі прогнозування мікротвердості наведено на рис. 4.26.

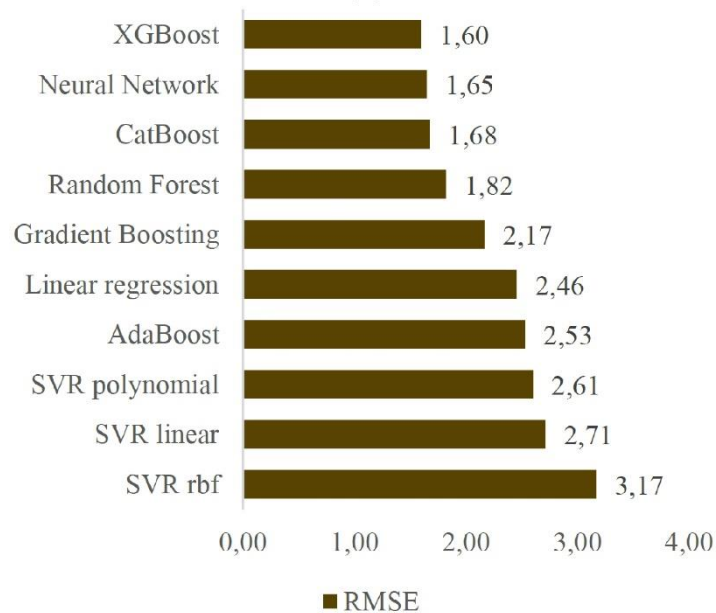
Як показано на рис. 4.26, досліджувані ансамблеві методи з різних класів демонструють задовільні результати прогнозування. Зокрема, чотири з досліджуваних методів забезпечують точність понад 70 %, а найточніший метод XGBoost забезпечує точність прогнозу 79 %.

Загалом, з результатів порівняння точності прогнозування трьох механічних властивостей існуючими методами машинного навчання можна зробити наступні висновки:

1. У більшості випадків єдині алгоритми машинного навчання не дають можливості побудувати адекватну модель для прогнозування кожної з трьох властивостей кераміки на основі ZrO_2 ;
2. Ансамблевими методами отримано високу точність прогнозування всіх трьох властивостей кераміки на основі ZrO_2 ;
3. Random Forest, як представник класу “bagging” методів ансамблевого машинного навчання, також забезпечує достатню точність прогнозування. Проте, різні ансамблеві алгоритми з бустингово класу отримали найвищу точність прогнозування для всіх трьох властивостей.



(a)



(b)

Рис. 4.26. Порівняння результатів завдання прогнозування мікротвердості з використанням усіх досліджуваних методів на основі: (a) – R², (б) – RMSE

На рис. 4.27 показано результати порівняння розроблених алгоритмів побудови стекінгової моделі з найбільш точним існуючим методом машинного навчання для розв’язання задачі прогнозування мікротвердості.

Як видно з рис. 4.27, використання лінійних метарегресорів у розробленому стекінговому ансамблі підвищує точність у порівнянні з існуючим

XGBoost. Зокрема, використання лінійної регресії забезпечує підвищення точності на 3,7 %. Використання як метарегресора Ridge regression, що є точнішим алгоритмом, ніж попередній, забезпечує підвищення точності прогнозування на 4,3 % порівняно з XGBoost. Однак, якщо використовувати нелінійні методи машинного навчання як метарегресори в стекінговому ансамблі, точність розв'язання задачі прогнозування мікротвердості значно підвищується. Зокрема, Gradient Boosting підвищив точність на 9,7 % порівняно з існуючим XGBoost і на 5,4 % порівняно зі стекінгом на основі Ridge regression як метарегресора.

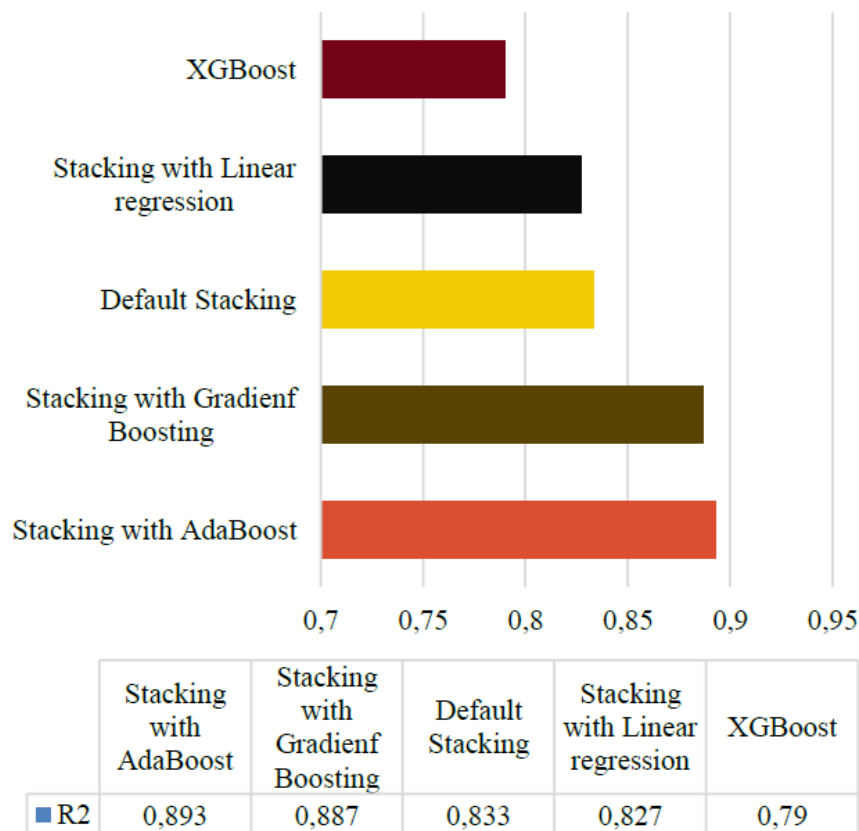


Рис. 4.27. Порівняння результатів завдання прогнозування мікротвердості з використанням усіх досліджених алгоритмів

Розроблений стекінговий ансамбль на основі алгоритму AdaBoost продемонстрував найвищу точність прогнозування як метарегресор. Це дозволило підвищити точність прогнозування більш ніж на 10 % порівняно з

існуючим методом машинного навчання. В цілому точність прогнозування показника мікротвердості на рівні 90 % дозволяє використовувати розроблений стекінговий ансамбль на практиці.

Враховуючи набагато меншу кількість доступних даних, не видається доцільним використовувати розроблений стекінговий ансамбль або будувати подібний відповідно до критерію, описаного в цій роботі, для прогнозування двох інших механічних властивостей кераміки на основі ZrO_2 для навчання. Зокрема, набір даних для прогнозування міцності кераміки на основі ZrO_2 в 1,5 рази менший за набір даних для прогнозування мікротвердості. Навчальний набір для прогнозування в'язкості руйнування майже втричі менший. Для інтелектуального аналізу таких критично малих обсягів даних слід використовувати інші стратегії, зокрема [280–282]: доповнення даних за допомогою вибраних інструментів з наступним інтелектуальним аналізом за допомогою методів машинного навчання на основі значно більшої кількості навчальних даних; методи ансамблю з використанням однієї або двох нейронних мереж загальної регресії або нейроподібних структур SGTM з нелінійним розширенням входу на основі різних алгоритмів «методів подвоєння входу»; однорідні стекінгові ансамблі штучних нейронних мереж (без навчання або з неітераційним машинним навчанням) на основі методу випадкових відхилень.

Висновки до розділу 4

Виявлено складний характер впливу температури спікання та легування оксидом магнію на мікроструктуру, мікротвердість, міцність та в'язкість руйнування цирконієвої кераміки.

Показано, що кераміка, легована 2,5 мол.% MgO та спечена при 1850 °C протягом 2 год без відпалу, і кераміка, легована 3 мол.% MgO та спечена при 1510 °C протягом 2 год, характеризуються найвищими мікротвердістю, міцністю і в'язкістю руйнування порівняно з іншими кераміками системи ZrO_2 –MgO. Такі підвищені механічні характеристики забезпечуються за рахунок реалізації

міжзеренного руйнування кубічної фази ZrO_2 і череззеренного руйнування моноклінної фази ZrO_2 .

Показано, що легування цирконієвої кераміки оксидами алюмінію, кобальту, церію, заліза та низьким вмістом оксиду ітрію призводить до стабілізації тетрагональної фази і сприяє формуванню дрібнозернистої мікроструктури.

Встановлено, що з підвищенням температури спікання від 1550 до 1620 °C структура такої комплекснолегованої кераміки стає більш грубозернистою та формуються ділянки локальної деградації матеріалу, що призводить до погіршення механічних властивостей як локально (в'язкість руйнування), так і в об'ємі (міцність на згин).

Для отримання оптимальних механічних властивостей комплекснолегованої цирконієвої кераміки рекомендовано проводити спікання за температури 1580 °C протягом 2 год. Це забезпечить домінування тетрагональної фази оксиду цирконію в мікроструктурі, що уможливить досягнення в'язкості руйнування $5,61 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ за рахунок реалізації високоенергетичного мікромеханізму руйнування.

Для прогнозування механічних властивостей цирконієвої кераміки різних систем легування відібрано два нелінійні методи машинного навчання (SVR rbf, SVR polynomial), два лінійні методи машинного навчання (SVR Linear, Linear regression), п'ять ансамблевих методів із різних класів (AdaBoost, CatBoost, XGBoost, Random Forest, Gradient Boosting) і нейронну мережу (Neural Network) як універсальний апроксиматор.

Досягнуто високу точність прогнозування механічних властивостей цирконієвої кераміки за допомогою методів CatBoost, AdaBoost і XGBoost. Метод CatBoost забезпечив 70% точності у прогнозуванні в'язкості руйнування, Ada-Boost – 77% у прогнозуванні міцності на згин, а XGBoost – 79% у прогнозуванні мікротвердості.

Точність прогнозування мікротвердості підвищено більш ніж на 10% (R^2) за допомогою розробленого стекінгового ансамблю з нелінійним

метарегресором в його основі. Розроблений стекінговий ансамбль таких методів машинного навчання, як XGBoost, Neural Network, CatBoost і Random Forest, на основі алгоритму адаптивного бустингу забезпечив досягнення точності прогнозування мікротвердості 89%.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив легування 3...8 мол.% Y_2O_3 на співвідношення кубічної, тетрагональної і моноклінної фаз та мікроструктуру цирконієвої кераміки, спеченої за температур 1450...1600 °С. Це забезпечило широкий діапазон зміни механічних властивостей, зокрема мікротвердості (9,52...12,57 ГПа), міцності (528...1022 МПа) та в'язкості руйнування (4,62...10,59 МПа·м^{1/2}) кераміки.

2. Показано можливість досягнення високих механічних характеристик цирконієвої кераміки шляхом врахування комплексного впливу окремих чинників, зокрема кількісних фазових змін та зміни пористості, на її механічну поведінку. Результат такого впливу проявляється у зміні мікромеханізму руйнування при випробуваннях матеріалів на в'язкість руйнування та міцність на згин.

3. Зі збільшенням вмісту Y_2O_3 від 3 до 8% для керамік, спечених за однакової температури (1550 °С), встановлено, що зменшився середній розмір зерен, збільшилась частка дрібніших зерен і зменшилась частка більших зерен, структура зерен стала одноріднішою (спостерігається бімодальний розподіл розмірів зерен для кераміки легованої 3–5% Y_2O_3 та відсутність такого для кераміки легованої 6–8% Y_2O_3), а середній розмір пор зменшився більш ніж у 2 рази.

4. На підставі аналізу середніх розмірів порожнин на поверхні зламу і фасеток відколу для керамік, спечених за температури 1550 °С зі збільшенням вмісту Y_2O_3 від 3 до 8% виявлено, що середній розмір порожнин зменшився в 2 рази, а стандартне відхилення розміру – в 3,5 рази, тоді як щільність порожнин збільшилася в 3,8 рази, що свідчить про одноріднішу поверхню руйнування. Середній розмір фасеток відколу (пов'язаних з череззеренним руйнуванням) зменшився на 30%, щільність числа фасеток відколу зменшилася в 5,4 рази, а площа череззеренного руйнування зменшилася у 6,8 рази, що є ознакою дрібнозеренної мікроструктури. Також збільшилась в достатній мірі когезія між

зернами, що сприяло поширенню тріщини вздовж меж дрібнозеренних агломератів, за винятком випадкового череззеренного руйнування через більші зерна з підвищеним вмістом ітрію.

5. Виявлено поступове зниження пористості цирконієвих керамік з вмістом 3...5 мол.% Y_2O_3 з підвищенням температури спікання. Ще суттєвіше зниження пористості спостерігається для керамік 6...8 мол.% Y_2O_3 .

6. Запропоновано адекватне використання існуючих емпіричних залежностей для визначення в'язкості руйнування (методом індентування пірамідою Вікерса) цирконієвої кераміки легованої 3...8 мол.% Y_2O_3 . Також наведено емпіричні залежності для виняткових випадків, коли в'язкість руйнування виходить за межі стандартних значень.

7. Домінуючим мікромеханізмом руйнування слід вважати ріст тріщини шляхом множинного галуження та частої зміни її орієнтації (ріст уздовж меж дрібних зерен та їх агломератів), що забезпечує високу міцність кераміки. Він може бути реалізований у кераміці з дрібнозеренною мікроструктурою та міцною когезією між зернами. Цього можна досягти шляхом ретельного підбору складу цирконієвої кераміки (вмісту стабілізуючої добавки) та параметрів режиму обробки (температури спікання).

8. Встановлено, що кераміка на основі оксиду цирконію, легована Al_2O_3 , CoO , SeO_2 і Fe_2O_3 при збереженні залишкової кількості Y_2O_3 (до 1 мол.%), може бути використана як дешевший варіант кераміки ZrO_2 -(3...8) мол.% Y_2O_3 . Ці легувальні компоненти стабілізують тетрагональну фазу та сприяють формуванню дрібнозеренної мікроструктури. За оптимального режиму спікання (1580 °C упродовж 2 год.) досягнуто найвищої міцності зв'язку між зернами, що дозволяє реалізувати високоенерговитратний мікромеханізм руйнування вздовж меж агломератів повністю рекристалізованих дрібних зерен тетрагональної фази. В результаті може бути досягнута в'язкість руйнування $5,61 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, що є типовою для цього класу матеріалів.

9. Показано, що кераміці на основі оксиду цирконію, легованій 2,5...3,0 мол.% MgO , властиві суттєво нижчі значення міцності та в'язкості руйнування

порівняно з керамікою $ZrO_2-(3...8)$ мол.% Y_2O_3 . Проте вона може бути використана як кандидатний матеріал, де основним експлуатаційним критерієм є регламентований рівень теплофізичних властивостей, зокрема термостабільності, що можна забезпечити легуванням оксидом магнію.

10. Зібрано три набори даних і запропоновано використання ансамблевих методів машинного навчання для прогнозування трьох властивостей (мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування) цирконієвої кераміки, що забезпечило достатню точність (70...79%) розв'язання цієї задачі. Це дозволить у майбутньому зменшити фінансові витрати при створенні виробів з цирконієвих керамік.

11. Для суттєвого підвищення точності розв'язання задачі прогнозування мікротвердості цирконієвої кераміки удосконалено ансамблевий метод машинного навчання за рахунок агрегування результатів роботи чотирьох методів машинного навчання (випадковий ліс, екстремальний градієнтний бустинг, багатошаровий перцептрон і категорійний бустинговий алгоритм) алгоритмом адаптивного бустингу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Jiang, S., Huang, X., He, Z., Buyers, A. (2018). Phase transformation and lattice parameter changes of non-trivalent rare earth-doped YSZ as a function of temperature. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27, 2263-2270. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3159-3>.
- [2] Uasuwan, P., Juntavee, N., Juntavee, A. (2023). Flexural strength of high yttrium oxide-doped monochrome and multilayered fully stabilized zirconia upon various sintered cooling rates. *Journal of Prosthodontics*, 32, e118-e128. <https://doi.org/10.1111/jopr.13692>.
- [3] Lughy, V., Sergo, V. (2010). Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials*, 26, 807-820. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.04.006>.
- [4] Gupta, T.K., Bechtold, J.H., Kuznicki, R.C., Cadoff, L.H., Rossing B.R. (1977). Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia, *Journal of Materials Science*, 12, 2421-2426. <https://doi.org/10.1007/BF00553928>.
- [5] Chee Hon Cheong, A., Sivanesan, S. (2023) Perspective Chapter: The Application of Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ), in: U. M. Basheer Al-Naib (Ed.), *Zirconia - new advances, structure, fabrication and applications* (pp. 1-19). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.110695>.
- [6] Hannink, R.H.J., Kelly, P.M., Muddle, B.C. (2000). Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 83, 461-487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>.
- [7] Li, Q., Ling, Y., Zheng, H., Chen, G., Chen, J., Koppala, S., Jiang, Q., Li, K., Omran, M., Gao, L. (2021). Phase microstructure and morphology evolution of MgO-PSZ ceramics during the microwave sintering process. *Ceramics International*, 47, 15849-15858. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.159>.
- [8] Chen, G., Ling, Y., Li, Q., Zheng, H., Li, K., Jiang, Q., Gao, L., Omran, M., Peng, J., Chen, J. (2020). Stability properties and structural

characteristics of CaO-partially stabilized zirconia ceramics synthesized from fused ZrO₂ by microwave sintering. *Ceramics International*, 46, 16842-16848. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.261>.

[9] Fehrenbacher, L.L., Jacobson, L.A. (1965). Metallographic observation of the monoclinic-tetragonal phase transformation in ZrO₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 48, 157-161. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb16054.x>.

[10] Chen, G., Ling, Y., Li, Q., Zheng, H., Li, K., Jiang, Q., Chen, J., Omran, M., Gao, L. (2020). Crystal structure and thermomechanical properties of CaO-PSZ ceramics synthesized from fused ZrO₂. *Ceramics International*, 46, 15357-15363. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.079>.

[11] Yusuf, D., Maryani, E., Mardhian, D.F., Noviyanti, A.R. (2023). Evaluation of structural stability, mechanical properties, and corrosion resistance of magnesia partially stabilized zirconia (Mg-PSZ). *Molecules*, 28, Article 6054. <https://doi.org/10.3390/molecules28166054>.

[12] Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A.V., Clarke, D.R. (2009). The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 1901-1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>.

[13] Du, L., Yang, J., Zhong, X., Wang, N., Zhang, H., Zeng, W., Xiao, Y., Huang, X. (2024). Synthesized by coprecipitation method for controlled phase structures of 5YSZ. *Journal of Materials Research and Technology*, 29, 5473-5483. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.02.222>.

[14] Shukla, S., Seal, S. (2005). Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. *International Materials Reviews*, 50, 45-64. <https://doi.org/10.1179/174328005X14267>.

[15] Ma, C., Li, Y., Jiang, P., Li, H., Yu, T., Gao, Y., Zhao, C., Siritanon, T. (2025). Corrosion mechanism of postmortem converters slag-blocking ZrO₂ sliding gate. *Journal of the European Ceramic Society*, 45, Article 116802. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.116802>.

- [16] Wojteczko, K., Pędzich, Z., Zientara, D., Berent, K., Haberko, K. (2021). Phenomena occurring upon the sintering of a mixture of yttria–zirconia nanometric powder and sub-micrometric pure zirconia powder. *Materials*, *14*, Article 6937. <https://doi.org/10.3390/ma14226937>.
- [17] Stawarczyk, B., Emslander, A., Roos, M., Sener, B., Noack, F., Keul, C. (2014). Zirconia ceramics, their contrast ratio and grain size depending on sintering parameters. *Dental Materials Journal*, *33*, 591-598. <https://doi.org/10.4012/dmj.2014-056>.
- [18] Zhu, X., Hou, G., Ma, J., Zhang, X., An, Y., Zhou, H., Chen, J., Li, W. (2024). Effect of Y_2O_3 doping content on phase composition, mechanical properties and cavitation erosion performance of ZrO_2 ceramics. *Ceramics International*, *50*, 14718-14730. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.385>.
- [19] Lim, C.H., Vardhaman, S., Reddy, N., Zhang, Y. (2022). Composition, processing, and properties of biphasic zirconia bioceramics: Relationship to competing strength and optical properties. *Ceramics International*, *48*, 17095-17103. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.265>.
- [20] Li, K., Chen, J., Peng, J., Koppala, S., Omran, M., Chen, G. (2020). One-step preparation of CaO-doped partially stabilized zirconia from fused zirconia. *Ceramics International*, *46*, 6484-6490. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.129>.
- [21] Zhang, M., Gao, L., Kang, J., Pu, J., Peng, J., Omran, M., Chen, G. (2019). Stability optimisation of CaO-doped partially stabilised zirconia by microwave sintering. *Ceramics International*, *45*, 23278-23282. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.024>.
- [22] Brito-Chaparro, J.A., Reyes-Rojas, A., Bocanegra-Bernal, M.H., Aguilar-Elguezabal, A., Echeberria, J. (2007). Elucidating of the microstructure of ZrO_2 ceramics with additions of 1200°C heat treated ultrafine MgO powders: Aging at 1420°C. *Materials Chemistry and Physics*, *106*, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.05.024>.

[23] Alfano, M., Di Girolamo, G., Pagnotta, L., Sun, D. (2010). Processing, microstructure and mechanical properties of air plasma-sprayed Ceria-Yttria co-stabilized zirconia coatings. *Strain*, 46, 409-418. <https://doi.org/10.1111/j.1475-1305.2009.00659.x>.

[24] Marek, I.O., Dudnik, O.V., Korniy, S.A., Red'ko, V.P., Danilenko, M.I., Ruban, O.K. (2021). Effect of heat treatment in the temperature range 400–1300°C on the properties of nanocrystalline ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 powders. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 60, 385-395. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00251-z>.

[25] Di Girolamo, G., Blasi, C., Schioppa, M., Tapfer, L. (2010). Structure and thermal properties of heat treated plasma sprayed ceria–yttria co-stabilized zirconia coatings. *Ceramics International*, 36, 961-968. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.10.020>.

[26] Wen, T., Yuan, L., Liu, T., Sun, Q., Jin, E., Tian, C., Yu, J. (2020). Enhanced ionic conductivity and thermal shock resistance of MgO stabilized ZrO_2 doped with Y_2O_3 . *Ceramics International*, 46, 19835-19842. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.038>.

[27] Hallmann, L., Ulmer, P., Reusser, E., Louvel, M., Hämmerle, C.H.F. Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia. (2012). *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 4091-4104. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.032>.

[28] Žmak, I., Čorić, D., Mandić, V., Čurković, L. (2019). Hardness and indentation fracture toughness of slip cast alumina and alumina-zirconia ceramics. *Materials*, 13, Article 122. <https://doi.org/10.3390/ma13010122>.

[29] Chevalier, J. (2006). What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*, 27, 535-543. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.034>.

[30] Witz, G., Shklover, V., Steurer, W., Bachegowda, S., Bossmann, H. (2007). Phase evolution in yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings studied by Rietveld refinement of X-ray powder diffraction patterns. *Journal of*

the American Ceramic Society, 90, 2935-2940. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01785.x>.

[31] Helmer, J.D., Driskell, T.D. (1969). Research on bioceramics, in: South Carolina, USA: Clemson University.

[32] Almohammed, S.N., Alshorman, B., Abu-Naba'a, L.A. (2023). Mechanical properties of five esthetic ceramic materials used for monolithic restorations: a comparative in vitro study. *Ceramics*, 6, 1031-1049. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020061>.

[33] Lutsyuk, I., Gavryshkevych, Y., Vakhula, Y. (2023). Peculiarities of phase formation in sol-gel powders of the CaO–ZrO₂–Nb₂O₅–SiO₂ system. *Chemistry & Chemical Technology*, 17, 495-502. <https://doi.org/10.23939/chcht17.03.495>.

[34] Miyazaki, T., Nakamura, T., Matsumura, H., Ban, S., Kobayashi, T. (2013). Current status of zirconia restoration. *Journal of Prosthodontic Research*, 57, 236-261. <https://doi.org/10.1016/j.jpjor.2013.09.001>.

[35] Jung, J.-M., Kim, G.-N., Koh, Y.-H., Kim, H.-E. (2023). Manufacturing and characterization of dental crowns made of 5-mol% Yttria Stabilized Zirconia by digital light processing. *Materials*, 16, Article 1447. <https://doi.org/10.3390/ma16041447>.

[36] Sokolowski, G., Szczesio-Włodarczyk, A., Szykowska-Jóźwik, M.I., Stopa, W., Sokolowski, J., Kopacz, K., Bociong, K. (2023). The shear bond strength of resin-based luting cement to zirconia ceramics after different surface treatments. *Materials*, 16, Article 5433. <https://doi.org/10.3390/ma16155433>.

[37] Kaplan, M., Park, J., Young Kim, S., Ozturk, A. (2018). Production and properties of tooth-colored yttria stabilized zirconia ceramics for dental applications. *Ceramics International*, 44, 2413-2418. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.211>.

[38] Greuling, A., Wiemken, M., Kahra, C., Maier, H.J., Eisenburger, M. (2023). Fracture resistance of repaired 5Y-PSZ zirconia crowns

after endodontic access. *Dentistry Journal*, 11, Article 76. <https://doi.org/10.3390/dj11030076>.

[39] Campos, T.M.B., Dos Santos, C., Alves, L.M.M., Benalcazar-Jalkh, E.B., Strazzi-Sahyon, H.B., Bergamo, E.T.P., Tebcherani, S.M., Witek, L., Coelho, P.G., Yamaguchi, S., Thim, G.P., Bonfante, E.A. (2024). Minimally processed recycled yttria-stabilized tetragonal zirconia for dental applications: Effect of sintering temperature on glass infiltration. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 150, Article 106311. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106311>.

[40] Romario, Y.S., Bhat, C., Ramezani, M., Pasang, T., Chen, Z., Jiang, C.-P. (2024). Fabrication of translucent graded dental crown using zirconia-yttrium multi-slurry tape casting 3D printer. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 152, Article 106406. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2024.106406>.

[41] Ceddia, M., Lamberti, L., Trentadue, B. (2024). FEA comparison of the mechanical behavior of three dental crown materials: enamel, ceramic, and zirconia. *Materials*, 17, Article 673. <https://doi.org/10.3390/ma17030673>.

[42] CeramTec, (n.d.). <https://www.ceramtec-industrial.com/en/materials/zirconium-oxide>.

[43] Roitero, E., Reveron, H., Gremillard, L., Garnier, V., Ritzberger, C., Chevalier, J. (2023). Ultra-fine Yttria-Stabilized Zirconia for dental applications: A step forward in the quest towards strong, translucent and aging resistant dental restorations. *Journal of the European Ceramic Society*, 43, 2852-2863. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.048>.

[44] Elsayed, A., Meyer, G., Kern, S., Wille, M. (2019). Influence of the yttrium content on the fracture strength of monolithic zirconia crowns after artificial aging. *Quintessence International*, 50, 344-348. <https://doi.org/10.3290/j.qi.a42097>.

[45] Lawson, N.C., Jurado, C.A., Huang, C., Morris, G.P., Burgess, J.O., Liu, P., Kinderknecht, K.E., Lin, C.P., Givan, D.A. (2019). Effect of surface

treatment and cement on fracture load of traditional zirconia (3Y), translucent zirconia (5Y), and lithium disilicate crowns. *Journal of Prosthodontics*, 28, 659-665. <https://doi.org/10.1111/jopr.13088>.

[46] Alves, M.F.R.P., Dos Santos, C., Elias, C.N., Amarante, J.E.V., Ribeiro, S. (2023). Comparison between different fracture toughness techniques in zirconia dental ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research*, 111, 103-116. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.35137>.

[47] Traini, T., Gherlone, E., Parabita, S.F., Caputi, S., Piattelli, A. (2014). Fracture toughness and hardness of a Y-TZP dental ceramic after mechanical surface treatments. *Clinical Oral Investigations*, 18, 707-714. <https://doi.org/10.1007/s00784-013-1018-z>.

[48] Mayinger, F., Pfefferle, R., Reichert, A., Stawarczyk, B. (2021). Impact of high-speed sintering of three-unit 3Y-TZP and 4Y-TZP fixed dental prostheses on fracture load with and without artificial aging. *International Journal of Prosthodontics*, 34, 47-53. <https://doi.org/10.11607/ijp.6775>.

[49] Sivasankar, M.V., Chinta, M.L., Sreenivasa Rao, P. (2024). Zirconia based composite scaffolds and their application in bone tissue engineering. *International Journal of Biological Macromolecules*, 265, Article 130558. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130558>.

[50] Hüttig, F., Keitel, J., Prutscher, A., Spintzyk, S., Klink, A. (2017). Fixed dental prostheses and single-tooth crowns based on ceria-stabilized tetragonal zirconia/alumina nanocomposite frameworks: outcome after 2 years in a clinical trial. *International Journal of Prosthodontics*, 30, 461-464. <https://doi.org/10.11607/ijp.5116>.

[51] Ferrari, M., Vichi, A., Zarone, F. (2015). Zirconia abutments and restorations: From laboratory to clinical investigations. *Dental Materials*, 31, e63-e76. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.11.015>.

[52] Potiket, N., Chiche, G., Finger, I.M. (2004). In vitro fracture strength of teeth restored with different all-ceramic crown systems. *The Journal*

of *Prosthetic Dentistry*, 92, 491-495.
<https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2004.09.001>.

[53] Piwowarczyk, A., Ottl, P., Lauer, H., Kuretzky, T. (2005). A clinical report and overview of scientific studies and clinical procedures conducted on the 3M ESPE Lava™ all-ceramic system. *Journal of Prosthodontics*, 14, 39-45. <https://doi.org/10.1111/j.1532-849X.2005.00003.x>.

[54] Zarone, F., Di Mauro, M.I., Ausiello, P., Ruggiero, G., Sorrentino R. (2019). Current status on lithium disilicate and zirconia: a narrative review. *BMC Oral Health*, 19, Article 134. <https://doi.org/10.1186/s12903-019-0838-x>.

[55] Chevalier, J. (2004). Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*, 25, 5539-5545. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.002>.

[56] Sailer, I., Strasding, M., Valente, N.A., Zwahlen, M., Liu, S., Pjetursson, B.E. (2018). A systematic review of the survival and complication rates of zirconia-ceramic and metal-ceramic multiple-unit fixed dental prostheses. *Clinical Oral Implants Research*, 29, 184-198. <https://doi.org/10.1111/clr.13277>.

[57] ISO. (2015). *Implants for surgery – Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) (ISO 13356:2015)*. International Organization for Standardization.

[58] Alghazzawi, T.F. (2023). A comparison of failure loads for polycrystalline zirconia ceramics with varying amounts of yttria, glass-ceramics and polymers in two different test conditions. *Polymers*, 15, Article 4506. <https://doi.org/10.3390/polym15234506>.

[59] Kosmač, T., Oblak, C., Jevnikar, P., Funduk, N., Marion, L. (1999). The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dental Materials*, 15, 426-433. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(99\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(99)00070-6).

[60] Papanagiotou, H.P., Morgano, S.M., Giordano, R.A., Pober, R. (2006). In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental

ceramics. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 96, 154-164. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2006.08.004>.

[61] Juntavee, N., Attashu, S. (2018). Effect of sintering process on color parameters of nano-sized yttria partially stabilized tetragonal monolithic zirconia. *Journal of Clinical and Experimental Dentistry*, 10, e794-804. <https://doi.org/10.4317/jced.55034>.

[62] Muñoz, E.M., Longhini, D., Antonio, S.G., Adabo, G.L. (2017). The effects of mechanical and hydrothermal aging on microstructure and biaxial flexural strength of an anterior and a posterior monolithic zirconia. *Journal of Dentistry*, 63, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2017.05.021>.

[63] Piconi, C., Maccauro, G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20, 1-25. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6).

[64] Denry, I., Kelly, J. (2008). State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials*, 24, 299-307. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.007>.

[65] Zhang, Y., Kelly, J.R. (2017). Dental ceramics for restoration and metal veneering. *Dental Clinics of North America*, 61, 797-819. <https://doi.org/10.1016/j.cden.2017.06.005>.

[66] Sun, H., Tabrizian, P., Qambrani, A., Jargalsaikhan, U., Sui, T., Ireland, T., Su, B. (2024). Bio-inspired nacre-like zirconia/PMMA composites for chairside CAD/CAM dental restorations. *Dental Materials*, 40, 307-317. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2023.11.017>.

[67] Nonaka, K., Teramae, M., Pezzotti, G. (2022). Evaluation of the effect of high-speed sintering and specimen thickness on the properties of 5 mol% yttria-stabilized dental zirconia sintered bodies. *Materials*, 15, Article 5685. <https://doi.org/10.3390/ma15165685>.

[68] Zhang, Y., Lawn, B.R. (2018). Novel zirconia materials in dentistry. *Journal of Dental Research*, 97, 140-147. <https://doi.org/10.1177/0022034517737483>.

[69] Sailer, I., Makarov, N.A., Thoma, D.S., Zwahlen, M., Pjetursson, B.E. (2015). All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs): A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs). *Dental Materials*, 31, 603-623. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.02.011>.

[70] Sailer, I., Fehér, A., Filser, F., Gauckler, L.J., Lüthy, H., Hämmerle, C.H.F. (2007). Five-year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. *The International Journal of Prosthodontics*, 20, 383-388.

[71] Carrabba, M., Keeling, A.J., Aziz, A., Vichi, A., Fabian Fonzar, R., Wood, D., Ferrari, M. (2017). Translucent zirconia in the ceramic scenario for monolithic restorations: A flexural strength and translucency comparison test. *Journal of Dentistry*, 60, 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2017.03.002>.

[72] Manicone, P.F., Rossi Iommetti, P., Raffaelli, L. (2007). An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*, 35, 819-826. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>.

[73] Manziuc, M.M., Gasparik, C., Burde, A.V., Ruiz-López, J., Buduru, S., Dudea, D. (2022). Influence of manufacturing technique on the color of zirconia restorations: Monolithic versus layered crowns. *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 34, 978-987. <https://doi.org/10.1111/jerd.12897>.

[74] Comba, A., Paolone, G., Baldi, A., Vichi, A., Goracci, C., Bertozzi, G., Scotti, N. (2022). Effects of substrate and cement shade on the translucency and color of CAD/CAM lithium-disilicate and zirconia ceramic materials. *Polymers*, 14, Article 1778. <https://doi.org/10.3390/polym14091778>.

[75] Too, T.D.C., Inokoshi, M., Nozaki, K., Shimizubata, M., Nakai, H., Liu, H., Minakuchi, S. (2021). Influence of sintering conditions on translucency, biaxial flexural strength, microstructure, and low-temperature degradation of highly translucent dental zirconia. *Dental Materials Journal*, 40, 1320-1328. <https://doi.org/10.4012/dmj.2020-448>.

- [76] Lawson, N.C., Frazier, K., Bedran-Russo, A.K., Khajotia, S., Park, J., Urquhart, O. (2021). Zirconia restorations. *The Journal of the American Dental Association*, 152, 80-81.e2. <https://doi.org/10.1016/j.adaj.2020.10.012>.
- [77] Ersoy, N.M., Aydoğdu, H.M., Değirmenci, B.Ü., Çökük, N., Sevimay, M. (2015). The effects of sintering temperature and duration on the flexural strength and grain size of zirconia. *Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica*, 1, 43-50. <https://doi.org/10.3109/23337931.2015.1068126>.
- [78] Juntavee, N., Uasuwan, P. (2020). Flexural strength of different monolithic computer-assisted design and computer-assisted manufacturing ceramic materials upon different thermal tempering processes. *European Journal of Dentistry*, 14, 566-574. <https://doi.org/10.1055/s-0040-1713957>.
- [79] Abdulmajeed, A., Sulaiman, T., Abdulmajeed, A., Bencharit, S., Närhi, T. (2020). Fracture load of different zirconia types: a mastication simulation study. *Journal of Prosthodontics*, 29, 787-791. <https://doi.org/10.1111/jopr.13242>.
- [80] Casolco, S.R., Xu, J., Garay, J.E. (2008). Transparent/translucent polycrystalline nanostructured yttria stabilized zirconia with varying colors. *Scripta Materialia*, 58, 516-519. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.11.014>.
- [81] Jeong, K.-W., Han, J.-S., Yang, G.-U., Kim, D.-J. (2021). Influence of preaging temperature on the indentation strength of 3Y-TZP aged in ambient atmosphere. *Materials*, 14, Article 2767. <https://doi.org/10.3390/ma14112767>.
- [82] Matsui, K. (2008). Grain-boundary structure and microstructure development mechanism in 2–8 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals. *Acta Materialia*, 56, 1315-1325. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.026>.
- [83] Matsui, K., Horikoshi, H., Ohmichi, N., Ohgai, M., Yoshida, H., Ikuhara, Y. (2003). Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 1401-1408. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03483.x>.

[84] Wang, Z.-G., Ouyang, J.-H., Ma, Y.-H., Wang, Y.-J., Xie, L.-Y., Liu, Z.-G., Henniche, A., Wang, Y. (2019). Grain size dependence, mechanical properties and surface nanoeutectic modification of Al₂O₃-ZrO₂ ceramic. *Ceramics International*, 45, 14297-14304. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.140>.

[85] Alves, M.F.R.P., Ribeiro, S., Suzuki, P.A., Strecker, K., Santos, C.D. (2021). Effect of Fe₂O₃ addition and sintering temperature on mechanical properties and translucence of zirconia dental ceramics with different Y₂O₃ content. *Materials Research*, 24, Article e20200402. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2020-0402>.

[86] Soylemez, B., Sener, E., Yurdakul, A., Yurdakul, H. (2020). Fracture toughness enhancement of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics through magnesia-partially stabilized zirconia addition. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 5, 527-534. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.09.003>.

[87] Govila, R.K. (1991). Strength characterization of MgO-partially stabilized zirconia. *Journal of Materials Science*, 26, 1545-1555. <https://doi.org/10.1007/BF00544663>.

[88] Stawarczyk, B., Özcan, M., Hallmann, L., Ender, A., Mehl, A., Hämmerlet, C.H.F. (2013). The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio. *Clinical Oral Investigations*, 17, 269-274. <https://doi.org/10.1007/s00784-012-0692-6>.

[89] Mosele, J.C., Oliveira, A.R., Pizzolatto, G., Benetti, P., Borba, M. (2023). Failure behavior of zirconia crowns subjected to air abrasion with different particle sizes. *Brazilian Dental Journal*, 34, 71-79. <https://doi.org/10.1590/0103-6440202304998>.

[90] Barreto, L.A.L., Grangeiro, M.T.V., Prado, P.H.C.O., Bottino, M.A., Dal Piva, A.M.D.O., Ramos, N.D.C., Tribst, J.P.M., Junior, L.N. (2023). Effect of finishing protocols on the surface roughness and fatigue strength of a

high-translucent zirconia. *International Journal of Dentistry*, 2023, Article ID 8882878. <https://doi.org/10.1155/2023/8882878>.

[91] Zimmermann, M., Ender, A., Mehl, A. (2020). Influence of CAD/CAM fabrication and sintering procedures on the fracture load of full-contour monolithic zirconia crowns as a function of material thickness. *Operative Dentistry*, 45, 219-226. <https://doi.org/10.2341/19-086-L>.

[92] Sanchez, I., Axinte, D., Liao, Z., Gavaldà-Díaz, O., Smith, R. (2023). The effect of high strain rate impact in Yttria stabilized zirconia. *Materials & Design*, 229, Article 111908. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111908>.

[93] Zadeh P.N., Lümekemann, N., Sener, B., Eichberger, M., Stawarczyk, B. (2018). Flexural strength, fracture toughness, and translucency of cubic/tetragonal zirconia materials. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 120, 948-954. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2017.12.021>.

[94] Kongkiatkamon, S., Booranasophone, K., Tongtaksin, A., Kiatthanakorn, V., Rokaya, D. (2021). Comparison of fracture load of the four translucent zirconia crowns. *Molecules*, 26, Article 5308. <https://doi.org/10.3390/molecules26175308>.

[95] Hannink, R.H.J., Stringer, R.K., Swain, M.V. (2014). The development of zirconia transformation toughened ceramics in Australia. *Journal of the Australian Ceramics Society*, 50, 1-14.

[96] Zhang, Y., Ren, C., Zhou, J., Omran, M., Zhang, F., Tang, J., Chen, G. (2024). Influence of microwave heating on grain growth behavior and phase stability of nano Y_2O_3/La_2O_3 co-doped ZrO_2 ceramics. *Ceramics International*, 50, 8733-8741. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.190>.

[97] Xu, P., Chen, C., Chen, S., Lu, W., Qian, Q., Zeng, Y. (2022). Machine learning-assisted design of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings with high bonding strength. *ACS Omega*, 7, 21052-21061. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01839>.

[98] Zhu, Y., Zhou, H., Huang, R., Yan, N., Wang, X., Liu, G., Jia, Z. (2022). Gas-discharge induced flash sintering of YSZ ceramics at room

temperature. *Journal of Advanced Ceramics*, 11, 603-614.
<https://doi.org/10.1007/s40145-021-0561-3>.

[99] Singhal, S. (2000). Advances in solid oxide fuel cell technology. *Solid State Ionics*, 135, 305-313. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00452-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00452-5).

[100] Yamamoto, O. (2000). Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects. *Electrochimica Acta*, 45, 2423-2435.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00330-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00330-3).

[101] Ramamoorthy, R., Dutta, P.K., Akbar, S.A. (2003). Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *Journal of Materials Science*, 38, 4271-4282. <https://doi.org/10.1023/A:1026370729205>.

[102] Gao, L., Shao, Y., Xin, Y., Yang, D., Zhang H., Zhu, M., Zhang, L., Lu, X. (2024). Influence of Y₂O₃ doping on phase evolution and dielectric characteristics of ZrO₂ ceramics. *Micromachines*, 15, Article 938.
<https://doi.org/10.3390/mi15080938>.

[103] Winczewski, J.P., Zeiler, S., Gabel, S., Maestre, D., Merle, B., Gardeniers, J.G.E. Susarrey Arce, A. (2024). Additive manufacturing of 3D yttria-stabilized zirconia microarchitectures. *Materials & Design*, 238, Article 112701.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2024.112701>.

[104] Li, Y., Sun, H., Song, J., Zhang, Z., Lan, H., Tian, L., Xie, K. (2023). Effect of two-step sintering on the mechanical and electrical properties of 5YSZ and 8YSZ ceramics. *Materials*, 16, Article 2019.
<https://doi.org/10.3390/ma16052019>.

[105] Fergus, J.W. (2003). Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensors. *Journal of Materials Science*, 38, 4259-4270.
<https://doi.org/10.1023/A:1026318712367>.

[106] Hemberger, Y., Berthold, C., Nickel, K.G. (2012). Wetting and corrosion of yttria stabilized zirconia by molten slags. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 2859-2866.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.005>.

[107] Hwang, K.-J., Shin, M., Lee, M.-H., Lee, H., Oh, M.Y., Shin, T.H. (2019). Investigation on the phase stability of yttria-stabilized zirconia electrolytes for high-temperature electrochemical application. *Ceramics International*, 45, 9462-9467. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.026>.

[108] Kern, F., Osswald, B. (2024). Mechanical properties of an extremely tough 1.5 mol% Yttria-Stabilized Zirconia material. *Ceramics*, 7, 1066-1084. <https://doi.org/10.3390/ceramics7030070>.

[109] Yoo, H., Kim, J., Lee, H., Jo, I., Lee, H. (2023). Phase formation and stabilization behavior of Ca-PSZ by post-heat treatment II: $\text{CaO}_x\text{-ZrO}_2(1-x)$ ($x = 5\text{--}10$ mol%). *Metals*, 13, Article 1659. <https://doi.org/10.3390/met13101659>.

[110] Dudnik, E.V., Glabay, M.S., Kotko, A.V., Korniy, S.A., Marek, I.O., Red'ko, V.P., Ruban, A.K. (2020). Effect of heat treatment on the physicochemical properties of ultrafine $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ powders. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 59, 359-367. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00169-y>.

[111] Li, K., Jiang, Q., Chen, J., Peng, J., Li, X., Koppala, S., Omran, M., Chen, G. (2020). The controlled preparation and stability mechanism of partially stabilized zirconia by microwave intensification. *Ceramics International*, 46, 7523-7530. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.251>.

[112] Li, P., Chen, I., Penner-Hahn, J.E. (1994). Effect of dopants on zirconia stabilization – An X-ray absorption study: II, Tetravalent Dopants. *Journal of the American Ceramic Society*, 77, 1281-1288. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb05403.x>.

[113] Lee, H., Lee, H.-S., Kim, S., Jo, K., Jo, I., Lee, H. (2023). Phase stability and slag-induced destabilization in MnO_2 and CeO_2 -Doped Calcia-Stabilized Zirconia. *Materials*, 16, Article 7240. <https://doi.org/10.3390/ma16227240>.

[114] Yoo, H., Lee, H., Jo, K., Kim, J., Jo, I., Lee, H. (2022). Phase formation and stabilization behavior of Ca-PSZ by post-heat treatment. *Metals*, 12, Article 1479. <https://doi.org/10.3390/met12091479>.

[115] Raja Annamalai, A., Nagaraju, N., Agrawal, D., Muthuchamy, A. (2018). Effect of heating mode on sinterability of YSZ+CeO₂ ceramics. *Metals*, 8, Article 189. <https://doi.org/10.3390/met8030189>.

[116] Ming-qing, Y., Shi-gang, F., Lian-meng, Z., Shu-zhen, S. (2002). Mechanical properties of ZrO₂ ceramic stabilized by Y₂O₃ and CeO₂, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 17, 14-18. <https://doi.org/10.1007/BF02832612>.

[117] Krämer, S., Yang, J., Levi, C.G., Johnson, C.A. (2006). Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) Deposits. *Journal of the American Ceramic Society*, 89, 3167-3175. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01209.x>.

[118] Zhao, L., Huang, Q., Sun, H.Y., Li, X. (2020). Corrosion resistance of partially stabilized zirconia materials to alkaline steel slag. *Key Engineering Materials*, 852, 119-128. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.852.119>.

[119] Wiśniewska, K. (2018). The corrosion of Mg-Partially Stabilized Zirconia during service in continuous casting tundish. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 9, 301-308. <https://doi.org/10.4416/JCST2018-00019>.

[120] Akhlaghi, O., Camposilvan, E., Goharibajestani, Z., Abkenar, S.K., Ow-Yang, C.W., Jorand, Y., Gremillard, L., Garnier, V., Chevalier, J. (2022). Transparent high-strength nanosized yttria stabilized zirconia obtained by pressure-less sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 42, 7187-7195. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.07.027>.

[121] Serivalsatit, K., Kokuoz, B., Yazgan-Kokuoz, B., Kennedy, M., Ballato, J. (2010). Synthesis, processing, and properties of submicrometer-grained highly transparent yttria ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 93, 1320-1325. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03601.x>.

[122] Du Merac, M.R., Bram, M., Malzbender, J., Ziegner, M., Rasinski, M., Guillon, O. (2018). Increasing fracture toughness and transmittance

of transparent ceramics using functional low-thermal expansion coatings. *Scientific Reports*, 8, Article 15644. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-33919-5>.

[123] Klimke, J., Trunec, M., Krell, A. (2011). Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: influence of scattering caused by birefringence: transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 1850-1858. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04322.x>.

[124] Kumar, A., Kumar, P., Dhaliwal, A.S. (2021). Structural studies of zirconia and yttria doped zirconia for analysing its phase stabilization criteria. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 1033, Article 012052. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1033/1/012052>.

[125] Tsai, Y.-Y., Lee, T.-M., Kuo, J.-C. (2021). Hydrothermal-aging-induced lattice distortion in yttria-stabilized zirconia using EBSD technique. *Micron*, 145, 103053. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2021.103053>.

[126] Dobrzański, L.A., Dobrzański, L.B., Dobrzańska-Danikiewicz, A.D. (2020). Manufacturing technologies thick-layer coatings on various substrates and manufacturing gradient materials using powders of metals, their alloys and ceramics. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 1, 14-41. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0014.1598>.

[127] Milewski, J., Kupecki, J., Szczeniak, A., Uzunow, N. (2021). Hydrogen production in solid oxide electrolyzers coupled with nuclear reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 35765-35776. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.11.217>.

[128] Jiang, S.L., Huang, X., He, Z. (2016). Phase transformation and lattice parameter changes of trivalent rare earth doped YSZ as a function of temperature. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25, 4686-4694. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2328-5>.

[129] Pakseresht, A., Sharifianjazi, F., Esmailkhanian, A., Bazli, L., Reisi Nafchi, M., Bazli, M., Kirubaharan, K. (2022). Failure mechanisms and

structure tailoring of YSZ and new candidates for thermal barrier coatings: A systematic review. *Materials & Design*, 222, Article 111044. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111044>.

[130] Mensch, A., Thole, K.A. (2014). Overall effectiveness of a blade endwall with jet impingement and film cooling. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 136, Article 031901. <https://doi.org/10.1115/1.4025835>.

[131] Park, S.Y., Kim, J.H., Kim, M.C., Song, H.S., Park, C.G. (2005). Microscopic observation of degradation behavior in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion. *Surface and Coatings Technology*, 190, 357-365. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.065>.

[132] Peters, M., Schulz, U., Saruhan, B., Fröhlich, M., Braun, R., Renteria, A.F., Leyens, C. (2007). Advanced coatings for rotating aero engine components. Proceedings of First CEAS European Air and Space Conference Deutscher Luft- und Raumfahrt kongress, Berlin.

[133] Zhang, J., Yu, J., Cheng, X., Hou, S. (2012). Thermal expansion and solubility limits of cerium-doped lanthanum zirconates. *Journal of Alloys and Compounds*, 525, 78-81. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.02.077>.

[134] Padture, N.P. (2016). Advanced structural ceramics in aerospace propulsion. *Nature Materials*, 15, 804-809. <https://doi.org/10.1038/nmat4687>.

[135] Hu, Z., Lan, H., Sun, X., Wu, Y., Sun, Y., Zhang, H., Zhou, J., Zhang, W. (2024). Thermo-physical properties and ferroelastic toughening of non-transformable t'-yttria-stabilized hafnia-zirconia solid solution. *Ceramics International*, 50, 15292-15302. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.005>.

[136] Meier, S.M., Gupta, D.K. (1994). The evolution of thermal barrier coatings in gas turbine engine applications. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 116, 250-257. <https://doi.org/10.1115/1.2906801>.

[137] Yi, H., Che, J., Liang, G., Liu, X. (2021). Effect of rare earth elements on stability and sintering resistance of tetragonal zirconia for advanced thermal barrier coatings. *Crystals*, 11, Article 287. <https://doi.org/10.3390/cryst11030287>.

[138] Zhu, D., Miller, R.A. (2004). Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 1, 86-94. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2004.tb00158.x>.

[139] Loghman-Estarki, M.R., Nejati, M., Edris, H., Shoja Razavi, R., Jamali, H., Pakseresht, A.H. (2015). Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed scandia and yttria co-stabilized nanostructured thermal barrier coatings in the presence of molten sulfate and vanadate salt. *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 693-702. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.029>.

[140] Guo, L., Zhang, C., Xu, L., Li, M., Wang, Q., Ye, F., Dan, C., Ji, V. (2017). Effects of TiO₂ doping on the defect chemistry and thermo-physical properties of Yb₂O₃ stabilized ZrO₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 4163-4169. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.065>.

[141] Khajavi, P., Hendriksen, P.V., Chevalier, J., Gremillard, L., Frandsen, H.L. (2020). Improving the fracture toughness of stabilized zirconia-based solid oxide cells fuel electrode supports: Effects of type and concentration of stabilizer(s). *Journal of the European Ceramic Society*, 40, 5670-5682. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.042>.

[142] Lin, J.-D., Duh, J.-G. (2003). Correlation of mechanical properties and composition in tetragonal CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ ceramic system. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 246-252. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00328-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00328-0).

[143] Lin, J.-D., Duh, J.-G. (2003). Fracture toughness and hardness of ceria- and yttria-doped tetragonal zirconia ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 78, 253-261. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00327-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00327-9).

[144] Lin, J., Duh, J. (1998). Crystallite size and microstrain of thermally aged low-ceria- and low-yttria-doped zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 853-860. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02419.x>.

[145] Khajavi, P., Xu, Y., Frandsen, H.L., Chevalier, J., Gremillard, L., Kiebach, R., Hendriksen, P.V. (2020). Tetragonal phase stability maps of ceria-

yttria co-doped zirconia: From powders to sintered ceramics. *Ceramics International*, 46, 9396-9405. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.199>.

[146] Suresh, A., Mayo, M.J., Porter, W.D., Rawn, C.J. (2003). Crystallite and grain-size-dependent phase transformations in yttria-doped zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 86, 360-362. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb00025.x>.

[147] Gupta, A., Nisar, A., Omar, S., Balani, K. (2018). Densification kinetics of CeO₂ reinforced 8 mol.% Y₂O₃ stabilized ZrO₂ ceramics, *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 70, 1937-1945. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3001-2>.

[148] Jones, R.L., Jones, S.R., Williams, C.E. (1985). Sulfation of CeO₂ and ZrO₂ relating to hot corrosion. *Journal of The Electrochemical Society*, 132, 1498-1501. <https://doi.org/10.1149/1.2114152>.

[149] Jones, R.L., Williams, C.E., Jones, S.R. (1986). Reaction of vanadium compounds with ceramic oxides. *Journal of The Electrochemical Society*, 133, 227-230. <https://doi.org/10.1149/1.2108530>.

[150] Lee, C.H., Kim, H.K., Choi, H.S., Ahn, H.S. (2000). Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*, 124, 1-12. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00517-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00517-4).

[151] Choi, H., Kim, H., Lee, C. (2002). Phase evolutions of plasma sprayed ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coating. *Journal of Materials Science Letters*, 21, 1359-1361. <https://doi.org/10.1023/A:1019720700905>.

[152] Ma, B., Li, Y., Su, K. (2009). Characterization of ceria–yttria stabilized zirconia plasma-sprayed coatings. *Applied Surface Science*, 255, 7234-7237. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.071>.

[153] Laguna-Bercero, M.A. (2012). Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*, 203, 4-16. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>.

[154] Frandsen, H.L., Ramos, T., Faes, A., Pihlatie, M., Brodersen, K. (2012). Optimization of the strength of SOFC anode supports. *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 1041-1052. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.015>.

[155] Klemensø, T., Boccaccini, D., Brodersen, K., Frandsen, H.L., Hendriksen, P.V. (2014). Development of a novel ceramic support layer for planar solid oxide cells. *Fuel Cells*, 14, 153-161. <https://doi.org/10.1002/fuce.201300121>.

[156] Nakajo, A., Kuebler, J., Faes, A., Vogt, U.F., Schindler, H.J., Chiang, L.-K., Modena, S., Van Herle, J., Hocker, T. (2012). Compilation of mechanical properties for the structural analysis of solid oxide fuel cell stacks. Constitutive materials of anode-supported cells. *Ceramics International*, 38, 3907-3927. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.01.043>.

[157] Pećanac, G., Wei, J., Malzbender, J. (2016). Fracture toughness of solid oxide fuel cell anode substrates determined by a double-torsion technique. *Journal of Power Sources*, 327, 629-637. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.103>.

[158] Pawłowski, A., Bućko, M.M., Pędzich, Z. (2002). Microstructure evolution and electrical properties of yttria and magnesia stabilized zirconia. *Materials Research Bulletin*, 37, 425-438. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(01\)00816-9](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00816-9).

[159] Chen, X.J., Khor, K.A., Chan, S.H., Yu, L.G. (2002). Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte. *Materials Science and Engineering: A*, 335, 246-252. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01935-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01935-9).

[160] Ding, W., Shi, Y., Braun, M., Kessel, F., Frieß, M., Bonk, A., Bauer, T. (2021). Compatibility of 3D-printed oxide ceramics with molten chloride salts for high-temperature thermal energy storage in next-generation CSP plants. *Energies*, 14, Article 2599. <https://doi.org/10.3390/en14092599>.

[161] Refractron, (n.d.). <https://refractron.com/oil-gas/>.

[162] He, X., Robb, K.R., Sulejmanovic, D., Keiser, J.R., Qu, J. (2021). Effects of particle size and concentration of magnesium oxide on the lubricating performance of a chloride molten salt for concentrating solar power. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9, 4941-4947. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09123>.

[163] Chen, Z., Li, Z., Li, J., Liu, C., Lao, C., Fu, Y., Liu, C., Li, Y., Wang, P., He, Y. (2019). 3D printing of ceramics: A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 661-687. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013>.

[164] Ji, S.H., Kim, D.S., Park, M.S., Yun, J.S. (2021). Sintering process optimization for 3YSZ ceramic 3D-printed objects manufactured by stereolithography. *Nanomaterials*, 11, Article 192. <https://doi.org/10.3390/nano11010192>.

[165] Ropyak, L., Shihab, T., Velychkovych, A., Dubei, O., Tutko, T., Bilinskyi, V. (2023). Design of a two-layer Al–Al₂O₃ coating with an oxide layer formed by the plasma electrolytic oxidation of Al for the corrosion and wear protections of steel. *Progress in Physics of Metals*, 24, 319-365. <https://doi.org/10.15407/ufm.24.02.319>.

[166] Gaddam, A., Brazete, D.S., Neto, A.S., Nan, B., Ferreira, J.M.F. (2021). Three-dimensional printing of zirconia scaffolds for load bearing applications: Study of the optimal fabrication conditions. *Journal of the American Ceramic Society*, 104, 4368-4380. <https://doi.org/10.1111/jace.17874>.

[167] Zhou, Q., Chang, Q., Lu, Y., Sun, J. (2024). Mussel-inspired construction of silica-decorated ceramic membranes for oil–water separation. *Ceramics*, 7, 250-263. <https://doi.org/10.3390/ceramics7010016>.

[168] Wu, J., Xie, J., He, M., Zhang, J., Li, S. (2024). Yttria-stabilized zirconia composite coating as barrier to reduce hydrogen permeation into steel. *Materials*, 17, Article 3017. <https://doi.org/10.3390/ma17123017>.

[169] Fábregas, I.O., Reinoso, M., Otal, E., Kim, M. (2016). Grain-size/(t or c)-phase relationship in dense ZrO₂ ceramics. *Journal of the European*

Ceramic Society, 36, 2043-2049.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.048>.

[170] Kurakhmedov, A.E., Morzabayev, A.K., Tleubay, I., Berguzinov, A., Kozlovskiy, A.L. (2023). Study of the mechanisms of polymorphic transformations in zirconium dioxide upon doping with magnesium oxide, as well as establishing the relationship between structural changes and strength properties. *Ceramics*, 6, 1164-1178. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020070>.

[171] Jin, E., Yuan, L., Yu, J., Ding, D., Xiao, G. (2022). Enhancement of thermal shock and slag corrosion resistance of MgO–ZrO₂ ceramics by doping CeO₂. *Ceramics International*, 48, 13987-13995. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.283>.

[172] Deng, W., Li, Y. (2019). High-temperature electrical properties of polycrystalline MgO-doped ZrO₂. *Materials Research Bulletin*, 113, 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.02.010>.

[173] Wang, J., Chu, D., Ma, H., Fang, S., Chen, Q., Liu, B., Ji, G., Zhang, Z., Jia, X. (2021). Effect of sintering temperature on phase transformation behavior and hardness of high-pressure high-temperature sintered 10 mol% Mg-PSZ. *Ceramics International*, 47, 15180-15185. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.078>.

[174] Nath, S., Bajaj, S., Basu, B. (2008). Microwave-sintered MgO-doped zirconia with improved mechanical and tribological properties. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 5, 49-62. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2008.02201.x>.

[175] Izonin, I., Tkachenko, R., Yemets, K., Havryliuk, M. (2024). An interpretable ensemble structure with a non-iterative training algorithm to improve the predictive accuracy of healthcare data analysis. *Scientific Reports*, 14, Article 12947. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61776-y>.

[176] Ortega, L.A., Cabañas, R., Masegosa, A.R. (2021). Diversity and generalization in neural network ensembles. *ArXiv*, 2110.13786. <https://doi.org/10.48550/ARXIV.2110.13786>.

[177] Mulesa, O., Geche, F., Nazarov, V., Trombola, M. (2019). Development of models and algorithms for estimating the potential of personnel at health care institutions. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4, 52-59. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2019.174561>.

[178] Geche, F., Mitsa, O., Mulesa, O., Horvat, P. (2022, October). *Synthesis of a two cascade neural network for time series forecasting*. Proceedings of the 2022 IEEE 3rd International Conference on System Analysis & Intelligent Computing (SAIC), IEEE, Kyiv, Ukraine, 2022, 1-5. <https://doi.org/10.1109/SAIC57818.2022.9922991>.

[179] Babichev, S., Škvor, J. (2020). Technique of gene expression profiles extraction based on the complex use of clustering and classification methods. *Diagnostics*, 10, Article 584. <https://doi.org/10.3390/diagnostics10080584>.

[180] Trostianchyn, A., Duriagina, Z., Izonin, I., Tkachenko, R., Kulyk, V., Pavliuk, O. (2021). Sm-Co alloys coercivity prediction using stacking heterogeneous ensemble model. *Acta Metallurgica Slovaca*, 27, 195-202. <https://doi.org/10.36547/ams.27.4.1173>.

[181] Trostianchyn, A.M., Izonin, I.V., Duriagina, Z.A., Tkachenko, R.O., Kulyk, V.V., Havrysh, B.M. (2022). Boosting-based model for solving Sm-Co alloy's maximum energy product prediction task. *Archives of Materials Science and Engineering*, 116, 71-80. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0016.1191>.

[182] Izonin, I., Tepla, T., Danylyuk, D., Tkachenko, R., Duriagina, Z., Lemishka, I. Towards an intelligent decision making of Ti-based powders selection for medical manufacturing. Proceedings of the 2020 International Conference on Decision Aid Sciences and Application (DASA), IEEE, Sakheer, Bahrain, 2020, 1-5. <https://doi.org/10.1109/DASA51403.2020.9316866>.

[183] Tepla, T.L., Izonin, I.V., Duriagina, Z.A., Tkachenko, R.O., Trostianchyn, A.M., Lemishka, I.A., Kulyk, V.V., Kovbasyuk, T.M. (2018). Alloys selection based on the supervised learning technique for design of

biocompatible medical materials. *Archives of Materials Science and Engineering*, 93, 32-40. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.6944>.

[184] Bodyanskiy, Y., Vynokurova, O., Savvo, V., Tverdokhlib, T., Mulesa, P. (2016). Hybrid clustering-classification neural network in the medical diagnostics of the reactive arthritis. *International Journal of Intelligent Systems and Applications (IJISA)*, 8, 1-9. <https://doi.org/10.5815/ijisa.2016.08.01>.

[185] Hekler, E.B., Klasnja, P., Chevance, G., Golaszewski, N.M., Lewis, D., Sim I. (2019). Why we need a small data paradigm. *BMC Medicine*, 17, Article 133. <https://doi.org/10.1186/s12916-019-1366-x>.

[186] Izonin, I., Tkachenko, R., Berezsky, O., Krak, I., Kováč, M., Fedorchuk, M. (2024). Improvement of the ANN-Based prediction technology for extremely small biomedical data analysis. *Technologies*, 12, Article 112. <https://doi.org/10.3390/technologies12070112>.

[187] Salazar, A., Vergara, L., Safont, G. (2021). Generative Adversarial Networks and Markov Random Fields for oversampling very small training sets. *Expert Systems with Applications*, 163, Article 113819. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2020.113819>.

[188] Izonin, I., Tkachenko, R., Bliakhar, R., Kovac, M., Bodyanskiy, Y., Chala, O. (2023). An improved ANN-based global-local approximation for small medical data analysis. *EAI Endorsed Transactions on Pervasive Health and Technology*, 9. <https://doi.org/10.4108/eetpht.9.3320>.

[189] Flamant, Q., García Marro, F., Roa Rovira, J.J., Anglada, M. (2016). Hydrofluoric acid etching of dental zirconia. Part 1: etching mechanism and surface characterization. *Journal of the European Ceramic Society*, 36, 121-134. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.021>.

[190] British Standards Institution. (2015). *Dentistry – Ceramic materials (BS EN ISO 6872:2015+A1:2018)*. BSI Standards Publication.

[191] C28 Committee. (n.d.). *Test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/C1327-03>.

[192] ASTM International. (2018). *Standard test methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature (ASTM C1421-18)*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/C1421-18>.

[193] Kübier, J. (2002). Fracture toughness of ceramics using the SEVNB method: from a preliminary study to a standard test method. In J. A. Salem, G. D. Quinn, M. G. Jenkins (Eds.), *Fracture Resistance Testing of Monolithic and Composite Brittle Materials* (pp. 93-106) ASTM International. <https://doi.org/10.1520/STP10473S>.

[194] Lawn, B.R., M.V. Swain, Microfracture beneath point indentations in brittle solids, *J Mater Sci* 10 (1975) 113–122. <https://doi.org/10.1007/BF00541038>.

[195] Lawn, B.R., Fuller, E.R. (1975). Equilibrium penny-like cracks in indentation fracture. *Journal of Materials Science*, 10, 2016-2024. <https://doi.org/10.1007/BF00557479>.

[196] Evans, A.G., Charles, E.A. (1976). Fracture toughness determinations by indentation. *Journal of the American Ceramic Society*, 59, 371-372. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1976.tb10991.x>.

[197] Tanaka, H., Maeda, T., Narikiyo, H., Morimoto, T. (2019). Mechanical properties of partially stabilized zirconia for dental applications. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 7, 460-468. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1665767>.

[198] Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D.P.H. (1982). Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Materials Science Letters*, 1, 13-16. <https://doi.org/10.1007/BF00724706>.

[199] Niihara, K. (1983). A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 2, 221-223. <https://doi.org/10.1007/BF00725625>.

[200] Danilenko, I., Glazunov, F., Konstantinova, T., Yashchyshyn, I., Burkhovetski, V., Volkova, G. (2014). Effect of Ni/NiO particles on structure and

crack propagation in zirconia based composites. *Advanced Materials Letters*, 5, 465-471. <https://doi.org/10.5185/amlett.2014.amwc1040II>.

[201] Grigoriev, O.N., Vinokurov, V.B., Mosina, T.V., Melakh, L.M., Bega, N.D., Koroteev, A.V., Klimenko, L.I., Stepanenko, A.V. (2017). Kinetics of shrinkage, structurization, and the mechanical characteristics of zirconium boride sintered in the presence of activating additives. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 55, 676-688. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9855-y>.

[202] Gogotsi, G.A., Dub, S.N., Lomonova, E.E., Ozersky, B.I. (1995). Vickers and Knoop indentation behaviour of cubic and partially stabilized zirconia crystals. *Journal of the European Ceramic Society*, 15, 405-413. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)91431-M](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)91431-M).

[203] Aswad, M.A. (2014). Comparison of the fracture toughness of high temperature ceramic measured by digital image correlation and indentation method. *Journal of University of Babylon*, 22, 927-937. <https://www.iasj.net/iasj?func=article&aId=99010>

[204] Anstis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R., Marshall, D.B. (1981). A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *Journal of the American Ceramic Society*, 64, 533-538. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb10320.x>.

[205] Lawn, B.R., Evans, A.G., Marshall, D.B. (1980). Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system. *Journal of the American Ceramic Society*, 63, 574-581. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10768.x>.

[206] Blendell, J.E. (1979). The origins of internal stresses in polycrystalline alumina and their effects on mechanical properties. Thesis (Sc.D.)-Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Materials Science and Engineering, MIT Press.

[207] Lankford, J., (1982). Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation

method. *Journal of Materials Science Letters*, 1, 493-495. <https://doi.org/10.1007/BF00721938>.

[208] Li, J., Watanabe, R. (1998). Phase Transformation in Y_2O_3 -partially-stabilized ZrO_2 polycrystals of various grain sizes during low-temperature aging in water. *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 2687-2691. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02677.x>.

[209] Ruiz, L., Readey, M.J. (1996). Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP. *Journal of the American Ceramic Society*, 79, 2331-2340. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08980.x>.

[210] Gautam, C., Joyner, J., Gautam, A., Rao, J., Vajtai, R. (2016). Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications. *Dalton Transactions*, 45, 19194-19215. <https://doi.org/10.1039/C6DT03484E>.

[211] Guazzato, M., Albakry, M., Ringer, S.P., Swain, M.V. (2004). Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dental Materials*, 20, 449-456. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2003.05.002>.

[212] Chintapalli, R., Mestra, A., García Marro, F., Yan, H., Reece, M., Anglada, M. (2010). Stability of nanocrystalline spark plasma sintered 3Y-TZP. *Materials*, 3, 800-814. <https://doi.org/10.3390/ma3020800>.

[213] Li, D., Liu, Y., Zhong, Y., Liu, L., Adolfsson, E., Shen, Z. (2019). Dense and strong ZrO_2 ceramics fully densified in <15 min. *Advances in Applied Ceramics*, 118, 23-29. <https://doi.org/10.1080/17436753.2018.1449580>.

[214] Burger, W., Richter, H.G., Piconi, C., Vatteroni, R., Cittadini, A., Boccari, M. (1997). Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP. *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 8, 113-118. <https://doi.org/10.1023/A:1018562917779>.

[215] Camposilvan, E., Leone, R., Gremillard, L., Sorrentino, R., Zarone, F., Ferrari, M., Chevalier, J. (2018). Aging resistance, mechanical

properties and translucency of different yttria-stabilized zirconia ceramics for monolithic dental crown applications. *Dental Materials*, 34, 879-890. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2018.03.006>.

[216] Ritzberger, C., Apel, E., Höland, W., Peschke, A., Rheinberger, V. (2010). Properties and clinical application of three types of dental glass-ceramics and ceramics for CAD-CAM technologies. *Materials*, 3, 3700-3713. <https://doi.org/10.3390/ma3063700>.

[217] Oh, G.-J., Yun, K.-D., Lee, K.-M., Lim, H.-P., Park, S.-W. (2010). Sintering behavior and mechanical properties of zirconia compacts fabricated by uniaxial press forming. *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 2, 81-87. <https://doi.org/10.4047/jap.2010.2.3.81>.

[218] Zhang, Y., Lee, J.J.-W., Srikanth, R., Lawn, B.R. (2013). Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics. *Dental Materials*, 29, 1201-1208. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.09.004>.

[219] Liu, T., Chen, W., Ju, H., Yan, S., Ma, W. (2020). Characterization of YSZ ceramic nanopowders synthesized at different temperatures via polyacrylamide gel method. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 35, 528-534. <https://doi.org/10.1007/s11595-020-2289-2>.

[220] Hjerpe, J., Vallittu, P.K., Fröberg, K., Lassila, L.V.J. (2009). Effect of sintering time on biaxial strength of zirconium dioxide. *Dental Materials*, 25, 166-171. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.05.011>.

[221] Trunec, M. (2008). Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics. *Ceramics – Silikáty*, 52, 165-171.

[222] Ebeid, K., Wille, S., Hamdy, A., Salah, T., El-Etreby, A., Kern, M. (2014). Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia. *Dental Materials*, 30, e419-e424. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2014.09.003>.

[223] Cattani-Lorente, M., Scherrer, S.S., Ammann, P., Jobin, M., Wiskott, H.W.A. (2011). Low temperature degradation of a Y-TZP dental

ceramic. *Acta Biomaterialia*, 7, 858-865.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.09.020>.

[224] Xia, J., Nian, H., Liu, W., Xu, H., Jiang, D. (2015). Synthesis, sintering behavior, structure, and electrical properties of 5YSZ electrolyte. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24, 3291-3299.
<https://doi.org/10.1007/s11665-015-1575-1>.

[225] Juntavee, N., Attashu, S. (2018). Effect of different sintering process on flexural strength of translucency monolithic zirconia. *Journal of Clinical and Experimental Dentistry*, 10, e821-e830.
<https://doi.org/10.4317/jced.54749>.

[226] Grabowy, M., Wilk, A., Lach, R., Pędzich, Z. (2021). Hydrothermal aging of ATZ composites based on zirconia made of powders with different yttria content. *Materials*, 14, Article 6418. <https://doi.org/10.3390/ma14216418>.

[227] Akimov, Y.G., Chaika, E.V., Marinin, G.A. (2009). Wear and fracture toughness of partially stabilized zirconia ceramics under dry friction against steel. *Journal of Friction and Wear*, 30, 77-79.
<https://doi.org/10.3103/S1068366609020019>.

[228] Gogotsi, G.A., Galenko, V.I., Ozerskii, B.I., Vasil'ev, A.D., Korban, V.I. (2000). Fracture toughness, strength, and other characteristics of yttria-stabilized zirconium ceramics. *Refractories and Industrial Ceramics*, 41, 257-263. <https://doi.org/10.1007/BF02693761>.

[229] Ban, S. (2021). Classification and properties of dental zirconia as implant fixtures and superstructures. *Materials*, 14, Article 4879.
<https://doi.org/10.3390/ma14174879>.

[230] Zhang, F., Van Meerbeek, B., Vleugels, J. (2020). Importance of tetragonal phase in high-translucent partially stabilized zirconia for dental restorations. *Dental Materials*, 36, 491-500.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2020.01.017>.

[231] Zhou, H., Guo, Y., Li, J., Yi, D., Xiao, L. (2012). Microstructure and mechanical properties of 8YSZ ceramics by liquid-phase sintering with CuO-

TiO₂ addition. *Journal of Central South University*, 19, 1196-1201. <https://doi.org/10.1007/s11771-012-1128-9>.

[232] Ghatee, M., Shariat, M.H., Irvine, J.T.S. (2009). Investigation of electrical and mechanical properties of 3YSZ/8YSZ composite electrolytes. *Solid State Ionics*, 180, 57-62. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.10.006>.

[233] Uwanyuze, R.S., Ramesh, S., King, M.K., Lawson, N., Mahapatra, M.K. (2021). Mechanical properties, translucency, and low temperature degradation (LTD) of yttria (3–6 mol%) stabilized zirconia. *Ceramics International*, 47, 15868-15874. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.161>.

[234] Inokoshi, M., Shimizu, H., Nozaki, K., Takagaki, T., Yoshihara, K., Nagaoka, N., Zhang, F., Vleugels, J., Van Meerbeek, B., Minakuchi, S. (2018). Crystallographic and morphological analysis of sandblasted highly translucent dental zirconia. *Dental Materials*, 34, 508-518. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.12.008>.

[235] Grambow, J., Wille, S., Kern, M. (2021). Impact of changes in sintering temperatures on characteristics of 4YSZ and 5YSZ. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 120, Article 104586. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104586>.

[236] Matsuzawa, M., Abe, M., Horibe, S., Sakai, J. (2004). The effect of reduction on the mechanical properties of CeO₂ doped tetragonal zirconia ceramics. *Acta Materialia*, 52, 1675-1682. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.12.012>.

[237] Alves, M.F.R.P., de Campos, L.Q.B., Simba, B.G., da Silva, C.R.M., Strecker, K., dos Santos, C. (2022). Microstructural characteristics of 3Y-TZP ceramics and their effects on the flexural strength. *Ceramics*, 5, 798-813. <https://doi.org/10.3390/ceramics5040058>.

[238] Christel, P., Meunier, A., Heller, M., Torre, J.P., Peille, C.N. (1989). Mechanical properties and short-termin vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *Journal of Biomedical Materials Research*, 23, 45-61. <https://doi.org/10.1002/jbm.820230105>.

[239] Kern, F., Gommeringer, A. (2020). Mechanical properties of 2Y-TZP fabricated from detonation synthesized powder. *Ceramics*, 3, 440-452. <https://doi.org/10.3390/ceramics3040037>.

[240] Kosmač, T., Oblak, Č., Jevnikar, P., Funduk, N., Marion, L. (2000). Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research*, 53, 304-313. [https://doi.org/10.1002/1097-4636\(2000\)53:4<304::AID-JBM4>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1097-4636(2000)53:4<304::AID-JBM4>3.0.CO;2-S).

[241] Lee, S.K., Jensen, R.P., Readey, M.J. (2001). Effect of grain size on scratch damage in Y-TZP ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 20, 1341-1343. <https://doi.org/10.1023/A:1010919105658>.

[242] Matsui, K., Ohmichi, N., Ohgai, M., Yoshida, H., Ikuhara, Y. (2006). Effect of alumina-doping on grain boundary segregation-induced phase transformation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal. *Journal of Materials Research*, 21, 2278-2289. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0274>.

[243] Piconi, C., Sprio, S. (2018). Zirconia implants: is there a future?. *Current Oral Health Reports*, 5, 186-193. <https://doi.org/10.1007/s40496-018-0187-x>.

[244] Kim, M.-S., Hong, M.-H., Min, B.-K., Kim, Y.-K., Shin, H.-J., Kwon, T.-Y. (2022). Microstructure, flexural strength, and fracture toughness comparison between CAD/CAM milled and 3D-printed zirconia ceramics. *Applied Sciences*, 12, Article 9088. <https://doi.org/10.3390/app12189088>.

[245] Alsulimani, O., Satterthwaite, J., Silikas, N. (2022). Hot isostatically pressed nano 3 mol% yttria partially stabilised zirconia: effect on mechanical properties. *Materials*, 16, Article 341. <https://doi.org/10.3390/ma16010341>.

[246] Amat, N.F., Muchtar, A., Amril, M.S., Ghazali, M.J., Yahaya, N. (2019). Effect of sintering temperature on the aging resistance and mechanical properties of monolithic zirconia. *Journal of Materials Research and Technology*, 8, 1092-1101. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.07.017>.

[247] Sulaiman, T.A., Abdulmajeed, A.A., Shahramian, K., Lassila, L. (2017). Effect of different treatments on the flexural strength of fully versus partially stabilized monolithic zirconia. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 118, 216-220. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2016.10.031>.

[248] Turon-Vinas, M., Anglada, M. (2018). Strength and fracture toughness of zirconia dental ceramics. *Dental Materials*, 34, 365-375. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.12.007>.

[249] Casellas, D., Cumbreira, F.L., Sánchez-Bajo, F., Forsling, W., Llanes, L., Anglada, M. (2001). On the transformation toughening of Y–ZrO₂ ceramics with mixed Y–TZP/PSZ microstructures. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 765-777. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00273-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00273-9).

[250] Jiang, L., Guo, S., Qiao, M., Zhang, M., Ding, W. (2017). Study on the structure and mechanical properties of magnesia partially stabilized zirconia during cyclic heating and cooling. *Materials Letters*, 194, 26-29. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.135>.

[251] Vasyliv, B., Kulyk, V., Duriagina, Z., Mierzwinski, D., Kovbasiuk T., Tepla, T. (2020). Estimation of the effect of redox treatment on microstructure and tendency to brittle fracture of anode materials of YSZ–NiO(Ni) system. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6, 61-71. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2020.218291>.

[252] Peng, Z., Gong, J., Miao, H. (2004). On the description of indentation size effect in hardness testing for ceramics: Analysis of the nanoindentation data. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 2193-2201. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00641-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00641-1).

[253] Bravo-Leon, A., Morikawa, Y., Kawahara, M., Mayo, M.J. (2002). Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content. *Acta Materialia*, 50, 4555-4562. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00283-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00283-5).

[254] Serbenyuk, T.B., Prikhna, T.O., Sverdun, V.B., Sverdun, N.V., Moshchil', V.Ye., Ostash, O.P., Vasyliv, B.D., Podhurska, V.Ya., Kovylyayev, V.V., Chasnyk, V.I. (2018). Effect of the additive of Y₂O₃ on the

structure formation and properties of composite materials based on AlN–SiC. *Journal of Superhard Materials*, 40, 8-15. <https://doi.org/10.3103/S1063457618010021>.

[255] Quinn, G.D. (2006). Fracture toughness of ceramics by the Vickers indentation crack length method: A critical review. In: R. Tandon, A. Wereszczak, E. Lara-Curzio (Eds.), *Ceramic Engineering and Science Proceedings* (pp. 45-62). John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. <https://doi.org/10.1002/9780470291313.ch5>.

[256] Ćorić, D., Majić Renjo, M., Ćurković, L. (2017). Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 64, 14-19. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2016.12.016>.

[257] Moradkhani, A., Baharvandi, H., Tajdari, M., Latifi, H., Martikainen, J. (2013). Determination of fracture toughness using the area of micro-crack tracks left in brittle materials by Vickers indentation test. *Journal of Advanced Ceramics*, 2, 87-102. <https://doi.org/10.1007/s40145-013-0047-z>.

[258] Kruzic, J.J., Kim, D.K., Koester, K.J., Ritchie, R.O. (2009). Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2, 384-395. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2008.10.008>.

[259] Roebuck, Bryan, Bennett, Eric, Lay, Lewis, Morrell, Roger. (2008). Measurement Good Practice Guide No. 9. *Palmqvist toughness for hard and brittle materials*. National Physical Laboratory Teddington, Middlesex, United Kingdom. <https://eprintspublications.npl.co.uk/1566/1/mgpg9.pdf>.

[260] Tanaka, K. (1987). Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness: The inclusion core model. *Journal of Materials Science*, 22, 1501-1508. <https://doi.org/10.1007/BF01233154>.

[261] Cook, R.F., Pharr, G.M. (1990). Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 73, 787-817. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05119.x>.

[262] Nastic, A., Merati, A., Bielawski, M., Bolduc, M., Fakolujo, O., Nganbe, M. (2015). Instrumented and Vickers indentation for the characterization of stiffness, hardness and toughness of zirconia toughened Al_2O_3 and SiC Armor. *Journal of Materials Science & Technology*, 31, 773-783. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.06.005>.

[263] Din, S., Kaleem, A. (1998). Vickers hardness study of zirconia partially stabilized with lanthanide group oxides. *Materials Chemistry and Physics*, 53, 48-54. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)02057-9](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)02057-9).

[264] Feighery, A.J., Irvine, J.T.S., Fagg, D.P., Kaiser, A. (1999). Phase relations at 1500°C in the ternary system $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 143, 273-276. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.8108>.

[265] Aoyama, T., Kurata, N., Hirota, K., Yamaguchi, O. (1995). Formation of PbZrO_3 by transformation of cubic ZrO_2 solid solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 3163-3164. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb09105.x>.

[266] Qadri, S.B., Gilmore, C.M., Quinn, C., Skelton, E.F., Gossett, C.R. (1989). Phase stability of $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ thin films deposited by magnetron sputtering. *Physical Review B*, 39, 6234-6237. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.6234>.

[267] Maleki, H., Bertola, V. (2024). Co–Ce–Al–O mesoporous catalysts for hydrogen generation via ammonia decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 51, 267-275. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.021>.

[268] Mehta, A., Vasudev, H., Singh, S. (2024). Development and characterization of YSZ/ Al_2O_3 / CeO_2 plasma spray coatings. *Materials Today: Proceedings*, 113, 325-330. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.10.161>.

[269] Massachusetts Institute of Technology, (2023). https://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf.

[270] Anderson, T.L.(2017). *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications* (4th ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315370293>.

[271] François, D., Pineau, A., Zaoui, A., François, D. Mechanical behaviour of materials. 2: Viscoplasticity, damage, fracture and contact mechanics. (1998). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

[272] Yasui, K., Hamamoto, K. (2023). Theoretical upper limit of dislocation density in slightly-ductile single-crystal ceramics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 35, Article 455701. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aced31>.

[273] German, R.M. (2016). Sintering trajectories: description on how density, surface area, and grain size change. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 68, 878-884. <https://doi.org/10.1007/s11837-015-1795-8>.

[274] Romaniv, O.M., Vasylyv, B.D. (1998). Some features of formation of the structural strength of ceramic materials. *Materials Science*, 34, 149-161. <https://doi.org/10.1007/BF02355530>.

[275] Barsoum, M.W. (2019). *Fundamentals of Ceramics* (2nd ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781498708166>.

[276] Yasui, K., Hamamoto, K. (2024). Possibility of high ionic conductivity and high fracture toughness in all-dislocation-ceramics. *Materials*, 17, Article 428. <https://doi.org/10.3390/ma17020428>.

[277] Singhal, Y., Jain, A., Batra, S., Varshney, Y., Rathi, M. (2018). *Review of Bagging and Boosting classification performance on unbalanced binary classification*. IEEE 8th International Advance Computing Conference (IACC), IEEE, Greater Noida, India, 338-343. <https://doi.org/10.1109/IADCC.2018.8692138>.

[278] Agarwal, S., Chowdary, C.R. (2020). A-Stacking and A-Bagging: Adaptive versions of ensemble learning algorithms for spoof fingerprint detection. *Expert Systems with Applications*, 146, Article 113160. <https://doi.org/10.1016/j.eswa.2019.113160>.

[279] Basystiuk, Oleh, Melnykova, Nataliia. (2022). *Multimodal approaches for natural language processing in medical data*. CEUR Workshop Proceedings, Lyon, France. <https://ceur-ws.org/Vol-3302/short10.pdf>.

[280] Tolstyak, Y., Chopyak, V., Havryliuk, M. (2023). An investigation of the primary immunosuppressive therapy's influence on kidney transplant survival at one month after transplantation. *Transplant Immunology*, 78, Article 101832. <https://doi.org/10.1016/j.trim.2023.101832>.

[281] Tolstyak, Yaroslav, Havryliuk, Myroslav. (2022). An assessment of the transplant's survival level for recipients after kidney transplantations using cox proportional-hazards model. CEUR Workshop Proceedings, Lyon, France. <https://ceur-ws.org/Vol-3302/short12.pdf>.

[282] Izonin, I., Tkachenko, R., Gregus ml., M., Zub, K., Tkachenko, P. (2021). A GRNN-based approach towards prediction from small datasets in medical application. *Procedia Computer Science*, 184, 242-249. <https://doi.org/10.1016/j.procs.2021.03.033>.

ДОДАТКИ

Додаток А

Таблиця А1. Механічні властивості цирконієвих керамік залежно від хімічного та фазового складу, розміру зерен, густини та режиму спікання, зокрема температури спікання

№ з/п	Хімічний склад, мол.%									Фазовий склад			Температура спікання, °С	Розмір зерен, мкм	Густина, г/см ³	Механічні властивості		
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	MgO	CeO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	HfO ₂	SiO ₂	Додаткові оксиди	Моноклінна фаза	Тетрагональна фаза	Кубічна фаза				Міцність, МПа	Мікротвердість, ГПа	В'язкість руйнування, МПа м ^{1/2}
1	95	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1350	0,40	5,94	552	4,35	12,23
2	95	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1400	0,71	5,86	522	3,61	12,14
3	95	5	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1450	0,92	5,83	494	3,57	12,27
4	97	3	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1450	0,41	6,07	1040	5,10	13,80
...																		
<i>i</i>	98	2	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1250	0,26	6,08	1365	5,90	12,99
...																		
<i>n</i>	98	2	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	1300	0,27	6,08	1600	6,30	12,50

Додаток Б.**Список опублікованих праць за темою дисертації:**

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Kulyk, V., Duriagina, Z., Kostryzhev, A., Vasyliv, B., Vavruk, V., & Marenych, O. (2022). The effect of yttria content on microstructure, strength, and fracture behavior of yttria-stabilized zirconia. *Materials*, 15(15), 5212. <https://doi.org/10.3390/ma15155212> (Scopus та Web of Science, кuartиль Q2)
2. Kulyk, V., Duriagina, Z., Vasyliv, B., Vavruk, V., Kovbasiuk, T., Lyuty, P., & Vira, V. (2022). The effect of sintering temperature on the phase composition, microstructure, and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia. *Materials*, 15(8), 2707. <https://doi.org/10.3390/ma15082707> (Scopus та Web of Science, кuartиль Q2)
3. Kulyk, V. V., Duriagina, Z. A., Vasyliv, B. D., Vavruk, V. I., Lyuty, P. Y., Kovbasyuk, T. M., & Holovchuk, M. Y. (2021). Effects of yttria content and sintering temperature on the microstructure and tendency to brittle fracture of yttria-stabilized zirconia. *Archives of Materials Science and Engineering*, 109(2), 65–79. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0015.2625> (Scopus, кuartиль Q3)
4. Kulyk, V., Izonin, I., Vavruk, V., Tkachenko, R., Duriagina, Z., Vasyliv, B., & Kováčová, M. (2023). Prediction of hardness, flexural strength, and fracture toughness of ZrO₂ based ceramics using ensemble learning algorithms. *Acta Metallurgica Slovaca*, 29(2), 93-103. <https://doi.org/10.36547/ams.29.2.1819> (Scopus та Web of Science, кuartиль Q3)
5. Kulyk, V., Vasyliv, B., Duriagina, Z., Lyuty, P., Vavruk, V., & Kostryzhev, A. (2024). The effect of sintering temperature on phase-related peculiarities of the microstructure, flexural strength, and fracture toughness of fine-grained ZrO₂–Y₂O₃–Al₂O₃–CoO–CeO₂–Fe₂O₃ ceramics. *Crystals*, 14(2), 175. <https://doi.org/10.3390/cryst14020175> (Scopus та Web of Science, кuartиль Q2)
6. Kulyk, V. V., Duriagina, Z. A., Vasyliv, B. D., Lyuty, P. Ya., Klimczyk, P., Vavruk, V. I., Efremenko, V. G., Kostryzhev, A., Trostianchyn, A. M., &

Kovbasiuk, T. M. (2024). The effect of sintering modes on the crystal lattice parameters and the morphology of the $ZrO_2-nY_2O_3$ ($n = 3-8$ mol%) ceramic microstructure components. *Archives of Materials Science and Engineering*, 128(1), 5–22. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0054.8015> (Scopus, квартиль Q3)

7. Vavrukh, V. (2022). Effects of the yttria content and sintering temperature on the phase evolution in yttria-stabilized zirconia. *Ukrainian Journal of Mechanical Engineering and Materials Science*, 8(1), 12–19. <https://doi.org/10.23939/>.

8. Vavrukh, V., Klimczyk, P., Priakhin, V., Petryk, V., & Momot, K. (2023). Applicability assessment of the Vickers indentation for determining the fracture toughness of yttria-stabilized zirconia. *Ukrainian Journal of Mechanical Engineering and Materials Science*, 9(3), 48–59. <https://doi.org/10.23939/ujmeme2023.03.048>

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів дисертації:

9. Kulyk, V., Duriagina, Z., Vasyliv, B., Kovbasiuk, T., Lyutyty, P., Vira, V., & Vavrukh, V. (2022). Effect of sintering temperature on crack growth resistance characteristics of yttria-stabilized zirconia. In Proceedings of the International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering (OMEE 2021), *Acta Physica Polonica A*, 141(4), 323–327. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.141.323> (Scopus)

10. Kulyk, V. V., Vasyliv, B., Duriagina, Z. A., Vavrukh, V. I., Lyutyty, P. Ya., Kovbasiuk, T. M., Tepla, T. L., & Holovchuk, M. Ya. (2023). Estimation of the role of nanosized stabilizing powders in gaining high-level crack growth resistance of partially stabilized zirconia. In O. Fesenko & L. Yatsenko (Eds.), *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications (NANO2021)*, Springer Proceedings in Physics, Springer, Cham, vol. 279, pp. 311–330. https://doi.org/10.1007/978-3-031-18096-5_18 (Scopus)

11. Kulyk, V. V., Duriagina, Z. A., Vasyliv, B. D., Vavrukh, V. I., Kovbasiuk, T. M., Lyutyty, P. Ya., & Vira, V. V. (2023). The effect of rare-earth metal oxide additives on crack growth resistance of fine-grained partially stabilized zirconia. In O. Fesenko & L. Yatsenko (Eds.), *Nanoelectronics, Nanooptics, Nanochemistry and*

Nanobiotechnology, and Their Applications (NANO 2022), Springer Proceedings in Physics, Springer, Cham, vol. 297, pp. 263–279. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42708-4_17 (Scopus)

12. Kulyk, V. V., Duriagina, Z. A., Vasyliv, B. D., Vavrukh, V. I., Lyuty, P. Y., Kovbasiuk, T. M., Vira, V. V., & Vynar, V. A. (2023). Study of the effects of MgO additive and sintering temperature on mechanical behavior of fine-grained ZrO₂–MgO ceramics. In O. Fesenko & L. Yatsenko (Eds.), Nanostructured Surfaces, Nanocomposites and Nanomaterials, and Their Applications (NANO2022), Springer Proceedings in Physics, Springer, Cham, vol. 296, pp. 227–244. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42704-6_17 (Scopus)

13. Vavrukh, V., Hebda, M., & Lyuty, P. (2022). Phase balance in yttria-stabilized zirconia depending on the content of the stabilizing additive and sintering temperature. In Proceedings of the 2nd International Conference on Environment, Technology and Management (ICETEM), 13-15 October 2022, Niğde, Turkey, 131.

14. Vavrukh, V.I., Kulyk, V.V., Duriagina, Z.A., Vasyliv, B.D. (2022) Fracture toughness of zirconia ceramic doped with 3-8 mol% Y₂O₃. I International Scientific and Practical Conference “Development and design of modern materials and products”, 27-28 October, Dnipro, Ukraine, 11.

15. Vavrukh, V. I. (2023). Effect of sintering temperature on the phase composition and properties of zirconia ceramics doped with Y, Co, Ce, Fe oxides. International Conference “Materials Innovations in Surface Engineering” (MISE2023), 29-31 October, University of Queensland, Brisbane, Australia, 25.

Додаток В. Акти використання



АКТ про використання результатів дисертаційної роботи Ваврух Валентини Іванівни, представленої на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Отримані в дисертаційній роботі Ваврух В.І. результати досліджень закономірностей зміни складу та механічних властивостей цирконієвої кераміки залежно від температури спікання та вмісту стабілізуючих оксидів, а також розроблені алгоритми машинного навчання для моделювання механічних властивостей (твердості, міцності і в'язкості руйнування) цирконієвої кераміки є актуальними та можуть бути використані з навчальною метою та у науково-дослідній роботі кафедр Львівського національного медичного університету імені Данила Галицького.

Результати таких досліджень є цінними, оскільки цирконієва кераміка широко застосовується в різних галузях сучасної медицини. Такі властивості як висока міцність, тривкість до зношування (завдяки високій твердості) і тріщиностійкість робить її одним із ключових матеріалів для виготовлення стоматологічних ортопедичних конструкцій зокрема.

Важливим та необхідним завданням сьогодення також є розробка керамічних матеріалів з підвищеною зносостійкістю, що сприяє довговічності користування протезними конструкціями. Можливість прогнозування властивостей керамік з різним вмістом стабілізуючих добавок, базуючись на найсучасніших досягненнях науки, а особливо з використання технології машинного навчання дозволяє швидше та дешевше створювати керамічні елементи імплантатів, що здатні витримувати значні механічні навантаження, зберігаючи свою цілісність і функціональність впродовж тривалого часу.

В.о. завідувача кафедри ортопедичної стоматології
Львівського національного медичного
університету імені Данила Галицького
к.мед.н., доцент

_____ Н.Р. Ключковська

ВИРОБНИЧО-НАУКОВЕ ПІДПРИЄМСТВО «СПЕЦАРМ»

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ-

Місце здійснення діяльності: Україна, 79019, м. Львів, вул.Замарстинівська, 31 А

Тел./факс: (032) 252-01-64. ЄДРПОУ 43900010.

E-mail: spetsarm@mail.lviv.ua

"ЗАТВЕРДЖУЮ"

Директор ТОВ Виробничо-
наукового підприємства

«СПЕЦАРМ»

№43900010

09

УКРАЇНА

Товбелов С.С.
2024 р.

Акт про використання наукових результатів дисертації Ваврух Валентини Іванівни

Встановлені в дисертаційній роботі Ваврух Валентини Іванівни закономірності зміни хімічного та фазового складу, режимів спікання, мікроструктури та механічних властивостей (мікротвердості, міцності та в'язкості руйнування) цирконієвої кераміки, а також розроблені алгоритми машинного навчання можуть бути використані у ВНП «СПЕЦАРМ» при розробленні комплексного підходу до створення багатофункціональних керамічних матеріалів з врахуванням хімічного та фазового складу, режимів спікання, мікроструктури (розмір зерен та пористість) для забезпечення необхідних експлуатаційних властивостей з використанням методів комп'ютерного моделювання. Передбачається, що такий підхід дозволить значно здешевити та скоротити процес модернізації технології виготовлення компонентів кульових кранів чи іншого високотехнологічного устаткування нафтохімічної промисловості, до яких ставлять підвищені вимоги щодо твердості, міцності та тріщиностійкості у складних експлуатаційних умовах.

Директор ВНП «СПЕЦАРМ»



С.С. Товбелов



“ЗАТВЕРДЖУЮ”

Проректор з науково-педагогічної роботи
Національного університету
«Львівська політехніка»

к.т.н., доц. Олег ДАВИДЧАК

2024 р.

про використання в навчальному процесі
у Національному університеті «Львівська політехніка»
результатів дисертації “Вплив легування на стабілізацію фазового стану та властивостей
оксидної кераміки на основі ZrO_2 ”
аспірантки кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів
Ваврух Валентини Іванівни

Комісія у складі зав. кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів, д.т.н., проф. Дурягіної З.А., професора кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів, д.т.н., доц. Тростянчина А.М., доцента кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів, к.т.н., доц. Теплої Т.Л., доцента кафедри матеріалознавства та інженерії матеріалів, к.х.н. Лютого П.Я. розглянула питання про використання наукових і практичних результатів дисертаційної роботи Ваврух В.І. у навчальному процесі Національного університету «Львівська політехніка».

Даний акт складений про те, що результати дисертації використано в навчальному процесі для проведення лекційних та лабораторних занять на кафедрі матеріалознавства та інженерії матеріалів. Студенти першого та третього освітньо-кваліфікаційних рівнів, що навчаються за спеціальністю 132 “Матеріалознавство”, вивчають закономірності зміни властивостей цирконієвої кераміки залежно від різних чинників та методи визначення механічних властивостей кераміки, зокрема характеристик тріщиностійкості, під час викладання дисциплін “Неметалеві матеріали”, “Механічні властивості матеріалів та методи їх визначення”, “Методи дослідження в матеріалознавстві”. Результати дисертації щодо моделювання, зокрема використання ансамблевих методів машинного навчання для прогнозування механічних властивостей керамічних матеріалів з використанням коротких наборів даних, а також агрегування результатів роботи чотирьох методів машинного навчання для досягнення найвищої точності прогнозування властивостей використано під час викладання дисципліни “Моделювання виробів та оптимізація їх властивостей” для аспірантів, що навчаються за спеціальністю 132 “Матеріалознавство”.

Голова комісії:
зав. кафедри МІМ,
д.т.н., професор

Зоя ДУРЯГІНА

Члени комісії:
Професор кафедри МІМ,
д.т.н., доцент

Андрій ТРОСТЯНЧИН

Доцент кафедри МІМ,
к.т.н., доцент

Тетяна ТЕПЛА

Доцент кафедри МІМ,
к.х.н.

Павло ЛЮТИЙ