

07,14

Особенности моноклинно-тетрагонального перехода в ZrO_2

© В.П. Горелов, С.А. Беляков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gorelov@ihite.ru

Поступила в Редакцию 19 июля 2023 г.

В окончательной редакции 2 октября 2023 г.

Принята к публикации 31 октября 2023 г.

Проведен критический анализ особенностей моноклинно-тетрагонального ($m \leftrightarrow t$) фазового перехода в ZrO_2 с учетом существования трех моноклинных модификаций m , m' и m'' , переходящих одна в другую при повышении температуры, а также состояния материала (монокристалл, керамика, порошок). Экспериментально изучены и обсуждены дилатометрические эффекты, сопровождающие переход на керамических образцах — скачки на кривой и их особенности. Показано, что скачки — следствие растрескивания материала при переходе $m'' \leftrightarrow t$ и самим переходом не являются.

Ключевые слова: ZrO_2 , дилатометрия, ДТА, моноклинные полиморфы.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56774.158

1. Введение

Замечательные качества материалов на основе диоксида циркония ZrO_2 обеспечили им широкое и разнообразное применение в различных областях, и они продолжают активно исследоваться [1–8].

Диоксид циркония обладает сложным полиморфизмом, включая фазы высокого давления. При обычных условиях термодинамически стабильной является моноклинная форма ZrO_2 (бадделейт) с пространственной группой $P2_1/c$ (№ 14). При повышении температуры моноклинная структура (m) переходит в тетрагональную (t) с пространственной группой $P4_2/nmc$ (№ 137). О существовании этого перехода около 1000°C впервые сообщили Ruff и Ebert в 1929 г. [9]. Они же впервые исследовали влияние добавок MgO , CaO , Y_2O_3 и Sc_2O_3 на температуру перехода, а также установили, что высокотемпературная фаза не закаливается даже с температуры плавления ZrO_2 .

Указанный моноклинно-тетрагональный ($m \leftrightarrow t$) переход в ZrO_2 относится к мартенситному типу, как и гексагонально-кубический фазовый переход в металлическом цирконии. Переход сопровождается большими объемными изменениями (плотности моноклинной и тетрагональной фаз составляют 5.65 и 6.10 g/cm^3 , соответственно [10]), что приводит к разрушительным механическим напряжениям и к усложнению картины перехода. В поле напряжений происходит пластинчатое двойникование тетрагональной фазы [11–13], возникновение дислокационных петель [12], могут образовываться орторомбические фазы высокого давления [3,14,15]. Наиболее сложна ситуация на стыке кристаллитов из-за большого разнообразия ориентационных вариантов [16].

Учитывая практическую важность диоксида циркония, $m \leftrightarrow t$ -переход активно изучался многими исследователями на порошках, на керамических образцах и на

монокристаллах с использованием различных высокотемпературных методов [1–8]. Представленные в литературе экспериментальные методы исследования фазового перехода $m \leftrightarrow t$ в ZrO_2 делятся на две группы: прямые структурные методы (рентгеновская дифракция, нейтронография, спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС)) и косвенные методы (дилатометрия, измерения электропроводности, дифференциальный термический анализ (ДТА), высокотемпературная микроскопия). Результаты этих двух групп методов не просто противоречивы, но дают прямо противоположные выводы. Косвенные методы показывали, что изменения в образце, приписываемые фазовому переходу $m \leftrightarrow t$, происходят резко, скачком. В то же время, прямые структурные методы резкого перехода не фиксируют, он протекает непрерывно в широком интервале температур порядка $150\text{--}200^\circ\text{C}$.

Для описания $m \leftrightarrow t$ -перехода наиболее развита модель сдвиговой деформации кристаллов, описывающая набор ориентационных отношений между структурами m и t через плоскость габитуса [6,11,12,16–25]. Проблемы такого описания и сложность картины перехода заставляли некоторых авторов допустить [6,19,26,27], что $m \leftrightarrow t$ -переход может проходить параллельно по мартенситному и немартенситному пути в зависимости от взаимных ориентаций кристаллитов и возникающих механических напряжений. Предполагалось, что свободная поверхность кристаллитов является одним из центров прямого мартенситного перехода [23,24], а на стыке кристаллитов возможно большое разнообразие ориентационных вариантов. При этом благоприятное взаимное расположение кристаллитов способствует прямому $m \leftrightarrow t$ -переходу [6,16,23,24], тогда как неблагоприятное расположение может приводить к образованию ромбических фаз высокого давления [14,26–28].

Однако многократные попытки построить кристаллографическую модель $m \leftrightarrow t$ -перехода успехом не увенчались. Безуспешность таких попыток обусловлена запретом прямого перехода между вышеуказанными пространственными группами моноклинной и тетрагональной модификаций ZrO_2 . Для перехода между ними требуются, как минимум, два промежуточных перехода [29,30].

Согласно Evarestov *et al.* [30], $m \leftrightarrow t$ -переход регулируют три фоновые моды, каждая отдельная мода индуцирует переход из структуры в промежуточную структуру с пространственными группами $C_{2/c}$ (№ 15), $Pbcn$ (№ 60) и $Pcca$ (№ 54).

При многочисленных наблюдениях $m \leftrightarrow t$ -перехода промежуточные фазовые переходы постоянно проявляли себя в экспериментах. Исследователи отмечали и обсуждали структурные изменения, предшествующие переходу. Было даже введено понятие „предпереход (pretransformation)“. Это был вариант, к которому, в частности, вынуждены были прибегнуть Patil и Subbarao в 1970 г. [22] для описания этой области, так как никто не высказывал предположения о существовании промежуточных моноклинных полиморфов. А поскольку „предпереход“ при охлаждении не наблюдался, был сделан вывод, что прямой и обратный переходы происходят по разным механизмам: прямой переход проходит как двухступенчатый, а обратный — как одноступенчатый. Такую точку зрения поддержали авторы работ [31,32], а также Simeone *et al.* [21], которые провели обширное исследование $m \leftrightarrow t$ -перехода в ZrO_2 с использованием порошковой нейтронографии высокого разрешения (Гренобль) от комнатной температуры до 1900 К (1627°C).

Целенаправленное исследование, проведенное нами [33] методами высокотемпературной дилатометрии (до 1500°C), электропроводности и КРС (до 900°C) с анализом экспериментальных кривых методом Suzuki, четко выявило изломы на температурных зависимостях расширения и электропроводности. Эти изломы указывают на фазовые переходы при $350 \pm 20^\circ\text{C}$ и при $730 \pm 20^\circ\text{C}$ — следовательно, на существование двух промежуточных полиморфов ZrO_2 в моноклинной области, предсказанных в работах [29,30]. Спектры КРС, снятые через 50°C в интервале до 900°C , подтвердили, что обнаруженные переходы протекают в рамках моноклинной сингонии.

С учетом результатов работ [29–30,33,34] можно утверждать, что при нормальном давлении в интервале температур от комнатной до плавления ZrO_2 имеет 6 стабильных полиморфных модификаций, переходящих одна в другую при повышении температуры: три моноклинные, две тетрагональные и одну кубическую. По аналогии с принятыми обозначениями t и t' для тетрагональных полиморфов ZrO_2 [34], моноклинные полиморфы мы обозначили m , m' и m'' . Тогда полный $m \leftrightarrow t$ -переход протекает по схеме $m \leftrightarrow m' \leftrightarrow m'' \leftrightarrow t$, и „предпереход“, как промежуточная гибридная структура, исключается.

Обнаружение переходных моноклинных полиморфов m' и m'' заставляет более внимательно проанализировать собственно $m \leftrightarrow t$ -переход — в частности, особенности скачков, отмеченных нами на дилатометрических кривых, сопутствующих переходу. При этом авторы не ставили задачу написать обзор, но лишь сделать корректные выводы, используя надежно выполненные экспериментальные результаты, имеющиеся в литературе.

2. Экспериментальная часть

Керамические образцы в виде брусков длиной 40 мм и сечением 4×4 мм были изготовлены из диоксида циркония особой чистоты 99.999% [35]. Чтобы не загрязнять оксид, порошок перед прессованием не растирали. Прессовки спекали на воздухе при температурах 1300 и 1500°C (3 h) со скоростями нагрева и охлаждения $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Геометрическая плотность образцов, спеченных при 1500°C , составляла $75 \pm 2\%$ от теоретической, равной $5.65 \text{ g}/\text{cm}^3$ [10]. Следует заметить, что измеренная плотность получена после растрескивания образца в результате перехода и не является корректной характеристикой его плотности.

Термическое расширение было изучено методом оптической дилатометрии на платформе ODP-868 (TA Instruments, США) в горизонтальном режиме в циклах нагрев–охлаждение до 1500°C , а также до 1300°C , со скоростями нагрева и охлаждения $1^\circ\text{C}/\text{min}$ [33].

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) выполнена при помощи микроскопа MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Переход $m'' \leftrightarrow t$ в монокристаллах ZrO_2

Монокристаллы не могут быть бездефектными, но тем не менее являются более совершенными объектами, чем керамика или порошки, поэтому целесообразно рассмотреть особенности протекания $m'' \leftrightarrow t$ -перехода сначала в них, опираясь на литературные данные.

Уникальное исследование термоэффектов, сопровождающих $m \leftrightarrow t$ -переход в ZrO_2 , было выполнено в работе Mitsuhashi и Fujiki [35] на ~ 60 монокристаллах. Монокристаллы были выращены методом флюса, а также гидротермальным методом, и имели размеры, соответственно, 1–3 и 0.4–0.7 мм. При нагреве ДТА фиксировал острый эндотермический пик с вертикальным фронтом. При этом вертикальность фронта не зависела от скорости нагрева в интервале скоростей от 0.625 до $10^\circ\text{C}/\text{min}$, а полуширина пика составляла 0.04°C , что указывает на очень высокую скорость процесса, как и должно быть при бездиффузионном мартенситном переходе. Статистика, набранная в работе, показала, что даже для монокристаллов температура пиков ДТА не является постоянной, а лежит при нагреве в интервале

1160–1190°C с максимумом распределения при 1175°C, и в интервале 1100–1070°C при охлаждении. При измерении сростков кристаллов число пиков ДТА соответствовало числу кристаллов в сростке, подтверждая, что для разных кристаллов даже в строго идентичных условиях температуры пиков разные.

Ясно, что, если провести измерения ДТА на статистически значимом ансамбле таких монокристаллов, то будет наблюдаться интегральный размытый пик протяженностью в 30°C, а метод рентгеновской дифракции зафиксирует растянутый на столько же фазовый переход. Поликристаллы в виде порошков и керамики и составляют такие ансамбли. Но, из-за большего разброса по дефектности, ширина ДТА-пиков для них будет больше. Например, даже для мономодального порошка ZrO_2 с округлыми частицами одинакового размера 80 nm ширина пиков ДТА превышала 60°C [15], а для нанопорошка, имевшего средний размер 50 nm, полученного через гидроксиды, пик ДТА при обратном переходе имел протяженность уже около 170°C [36].

Вернемся к монокристаллам [35]. Микроскопия показывала, что после проведения ДТА монокристаллы растрескивались, превращаясь в поликристаллы. Факт растрескивания указывает на существенную дефектность монокристаллов. Для перестройки структуры при $m'' \leftrightarrow t$ -переходе требуется некоторый перегрев (или переохлаждение при обратном переходе), величина которого зависит от концентрации дефектов и прочности образца (мы используем термин „прочность“ в общепринятом смысле, как способность материала противостоять разрушению).

Такую модель подтверждает высокотемпературная оптическая микроскопия монокристаллов ZrO_2 [11], которая позволила увидеть подробности процесса перехода. При нагреве до $\sim 1100^\circ\text{C}$ никаких изменений не наблюдалось. При более высоких температурах наблюдалось движение интерференционных полос. Выше 1200°C переход становился видимым благодаря быстрому образованию двойниковой субструктуры, сопровождаемому растрескиванием. Из-за растрескивания и подсаживания кристаллов их приходилось зажимать между пластинками из сапфира или MgO. Авторы также отметили, что в случае наблюдения двух монокристаллов, расположенных рядом, их температуры растрескивания не были одинаковыми, различаясь на 35°C.

Из сказанного вытекает, что переход $m'' \leftrightarrow t$ в монокристаллах ZrO_2 происходит одновременно с растрескиванием, которому сопутствуют пики ДТА. Ясно, что растрескиванию будут соответствовать скачки на дилатометрической кривой и на температурной зависимости электропроводности.

В бездефектном монокристалле пик ДТА характеризовал бы теплоту фазового перехода. В реальном монокристалле пик ДТА является суммой тепловых эффектов, обусловленных как фазовым переходом, так и процессом, связанным с растрескиванием и увеличением поверхности образца.

Однако для реального монокристалла остается вопрос, исчезают ли после растрескивания все напряжения в образце? По-видимому, нет. Следовательно, момент растрескивания не является завершением фазового перехода $m'' \leftrightarrow t$. Четкая двухступенчатость и растянутость обратного скачка, измеренного на монокристалле ZrO_2 методом электропроводности в работе [37], явно подтверждает это.

3.2. Переход $m'' \leftrightarrow t$ в керамических образцах ZrO_2

Керамический образец можно рассматривать как ансамбль монокристаллов микронного размера, связанных между собой границами. Поэтому поведение керамических образцов ZrO_2 должно быть подобно статистически усредненному поведению ансамбля монокристаллов. Но это не совсем так. Уменьшение монокристаллов на несколько порядков и связывание их границ в керамическом образце приводит к изменению свойств такого ансамбля в отношении фазового перехода $m'' \leftrightarrow t$.

Процессы, происходящие при переходе в керамическом образце ZrO_2 , явно определяются прочностью связывания зерен по границам, то есть зависят от плотности образца. Крайние случаи наблюдаются в пористом и плотном образцах. В достаточно пористом образце (наш случай) слабые границы не могут затормозить изменение габитуса зерен при переходе и зерна не двойнируются из-за напряжений и не разрушаются. Растрескивание образца происходит по слабым границам зерен, что хорошо иллюстрирует микрофотография образца после спекания (рис. 1).

В плотном керамическом образце, как например, в работе [38], когда образец был спечен в вакууме при

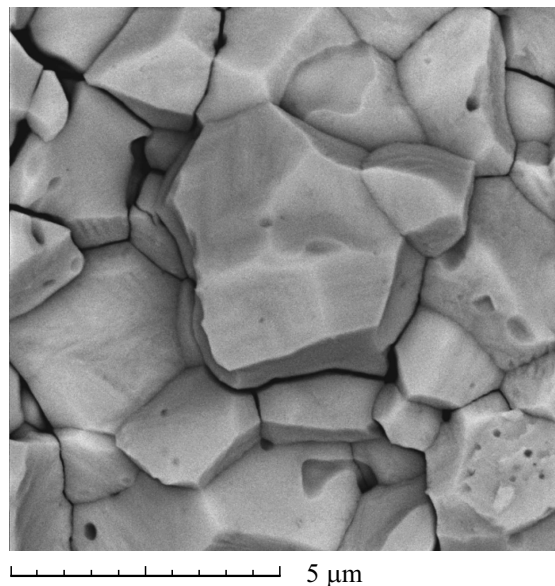


Рис. 1. РЭМ-изображения слома керамического образца ZrO_2 , спеченного при 1500°C (3 h).

2000°C в течение 20 h, плотные границы не позволяют зерну изменить габитус и зерна двойниваются по плоскостям и растрескиваются.

Физическая картина перехода в керамическом образце в целом понятна. И прямой, и обратный $m'' \leftrightarrow t$ -переход в поликристалле должен начинаться с самых мелких зерен, которые имеют наименьшие затруднения при изменении габитуса (с растрескиванием или без). Заканчиваться переход должен в самых крупных зернах, у которых затруднения при изменении габитуса наибольшие и для которых требуется наибольший перегрев (или переохлаждение) для реализации перехода. Это объясняет растянутость $m \leftrightarrow t$ -перехода в поликристалле на 150–200°C.

Напряжения, накапливающиеся в поликристаллическом образце в процессе растянутого перехода при достижении порога прочности, ведут к его резкому растрескиванию. Моменту растрескивания будет соответствовать скачок на дилатометрической кривой или на кривой электропроводности, температура которых превышает начало перехода более чем на 100°C. Однако фазовый переход при этом не завершается, как показывают структурные методы, хотя превышение температуры скачка нельзя назвать существенным [1–8]. Из этой картины можно сделать вывод, что момент растрескивания поликристалла, безусловно, вызывается процессом $m'' \leftrightarrow t$ -перехода, но самим переходом не является, коррелируя с пределом прочности образца.

При прямом $m'' \leftrightarrow t$ -переходе происходит уменьшение объема тетрагональной решетки, что облегчает сдвиговую деформацию внутри моноклинной матрицы. Нейтронографическое исследование подтверждает, что зерна t -фазы ZrO_2 при их возникновении в начале перехода имеют минимальные микронапряжения [39]. Следовательно, температура появления первых тетрагональных зерен, может быть принята в качестве температуры, близкой к равновесной термодинамической для $m'' \leftrightarrow t$ -перехода в ZrO_2 . Излом на дилатометрической кривой в этой области [38], соответствующий началу перехода, позволяет считать, что эта температура не выше 1050°C.

3.3. Дилатометрические особенности $m'' \leftrightarrow t$ -перехода в ZrO_2

Характерная особенность дилатометрических кривых для ZrO_2 в области исследуемого фазового перехода — наличие ярко выраженных скачков при нагреве и охлаждении: см., например, [38]. Такой вид имеют и наши дилатометрические кривые: при нагреве наблюдается скачок при $1208 \pm 10^\circ\text{C}$ и обратный скачок — приблизительно на 150°C ниже (рис. 2). При нагреве скачок сопровождается уменьшением размеров образца, при охлаждении — увеличением.

Кривые охлаждения в дилатометрическом цикле нагрев–охлаждение всегда идут ниже кривых нагрева (рис. 2), что обусловлено спеканием (усадкой) образца

на высокотемпературном участке выше скачка. Спекание особенно хорошо проявляется в первом цикле нагрева–охлаждения при съемке до 1500°C (рис. 2, *a*). Постепенное спекание отчетливо видно при съемке до 1300°C (рис. 2, *b*): после скачка при нагреве кривые идут вниз, а не вверх, как должно быть при тепловом расширении материала, что свидетельствует об усадке образца. При этом величина усадки уменьшается с каждым последующим циклом.

Образцы перед измерениями были спечены, соответственно, при 1500 и 1300°C в течение 3 h, поэтому значительная усадка ниже температур спекания не должна была наблюдаться. Отсюда следует, что спекание провоцируется энергией механических напряжений, которые создаются в образце в результате перехода. О „заживлении“ трещин в керамических образцах ZrO_2 уже при 1200°C указывается в работе [40]. При обратном скачке спекшиеся образцы снова растрескиваются.

При нагреве начало и завершение скачков, наблюдающихся на кривых, закруглены (рис. 2). Можно было бы предположить, что эти закругления обусловлены неоднородностью температурного поля, но при охлаждении скачки начинаются очень резко, видны острые углы около 1040°C , хотя завершение обратных скачков тоже закруглено. Следовательно, закругления не связаны с неоднородностью температурного поля. Они явно обусловлены тем, что фазовый переход начинается до скачка и завершается после него. Такой вид характерен для кривых деформации материалов под нагрузкой при приближении к пределу прочности.

Однако вернемся к острому углу для обратного скачка около 1040°C . Его наличие указывает на асимметрию процессов прямого и обратного переходов, которая безусловно существует и определяется самой природой фаз. При нагреве возникающая t -фаза уменьшается в объеме и склонна к двойникованию, тогда как при охлаждении возникающая m'' -фаза увеличивается в объеме, испытывая сильные сжимающие напряжения и к двойникованию не склонна [5]. Известно, что материалы на основе стабилизированной t -фазы имеют феноменальную прочность [41]. Если высокая прочность сохраняется и для недопированной тетрагональной модификации, то выделение зерен m'' -фазы из тетрагональной матрицы при охлаждении будет сильно затруднено. По-видимому, наблюдающийся огромный гистерезис $m'' \leftrightarrow t$ -перехода и острый угол на скачке при охлаждении следует приписать именно проявлению особой прочности t -фазы.

На дилатометрических кривых, снятых при нагреве до 1500°C , вертикальные участки прямого и обратного скачка ровные и не имеют особенностей (рис. 2, *a*). Это указывает, что на этих участках растрескивание образца происходит без остановок и задержек, как единый процесс. Если же съемка ведется с нагревом до 1300°C , то вид обратного скачка меняется: он становится двухступенчатым и существенно более пологим (рис. 2, *b*). И эта картина воспроизводится при неоднократном повторении съемки. Хорошо выраженную

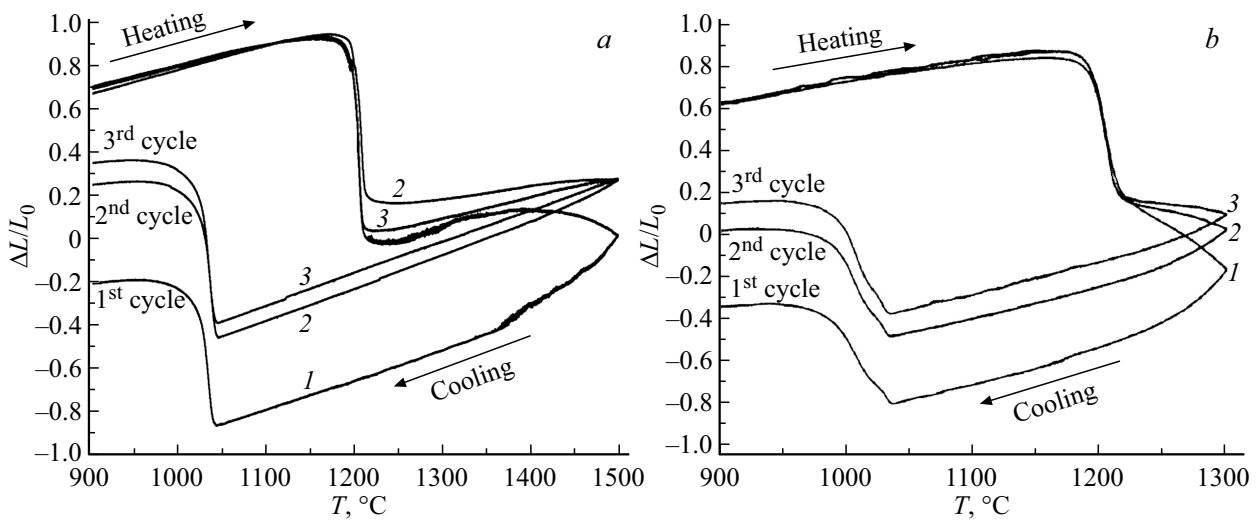


Рис. 2. Участки дилатометрических кривых, снятых до а) 1500°C и б) 1300°C на керамических образцах ZrO_2 при трех последовательных циклах измерений. Образцы спечены при 1500 и 1300°C соответственно.

двухступенчатость обратного скачка также наблюдали методом электропроводности и на монокристалле ZrO_2 (99.85%) в работе [37] после максимальной температуры нагрева около 1150°C . Заметим, что и двоянный пик ДТА при охлаждении наблюдался на порошке ZrO_2 после съемки до 1300°C [15].

Двухступенчатость обратного скачка и его пологость означают, что какие-то стадии прямого фазового перехода $m'' \leftrightarrow t$ не завершились при температуре 1300°C и эти незавершенные стадии тормозят обратный скачок вплоть до появления ступеньки (рис. 2, б). Нагрев же до 1500°C достаточен для завершения этих стадий.

Можно сделать три предположения о возможных незавершенных стадиях: 1) в образце сохраняются напряжения после $m'' \leftrightarrow t$ -перехода, 2) $m'' \leftrightarrow t$ -переход не завершился и в образце присутствует моноклинная фаза, 3) высокие напряжения в образце вызывают появление фаз высокого давления, если принять во внимание данные [3, 14, 26–28].

Первое предположение очевидно, так как именно напряжения, которые после перехода, безусловно, будут оставаться в образце, и приводят к растрескиванию. Однако напряжения могут объяснить уширение обратного скачка, но не его ступенчатость. Наличие ступеньки — это существование какой-то дополнительной структуры в образце. Например, остатков моноклинной фазы.

Но второе предположение о присутствии моноклинной фазы выше 1300°C следует отбросить, так как дифракционные исследования показывают, что $m \rightarrow t$ -переход завершается при температурах не выше 1230°C . Например, тщательное нейтронографическое исследование на порошках ZrO_2 с размером частиц $10\ \mu\text{m}$ [21] подтверждает, что линии моноклинной фазы наблюдаются не выше $1500\ \text{K}$ (1227°C).

Не исключено, что именно третья причина ответственна за появление ступеньки. Это предположение ре-

ализуется, вероятно, в работе [39], результаты которой, также полученные нейтронографическим методом высокого разрешения, резко выпадают из общего ряда. Авторы провели съемку $m \rightarrow t$ -перехода в ZrO_2 до $1800\ \text{K}$ (1527°C) и сообщают, что наблюдали моноклинную фазу практически вплоть до максимальной температуры, то есть регистрировали её почти на 300 градусов выше, чем прочие исследователи. Такое огромное отклонение предполагает наличие либо специфических свойств у образца, либо ошибку в методике.

Как бы то ни было, температура $1800\ \text{K}$ слишком высока для сохранения моноклинной структуры ZrO_2 . Не может так сильно повлиять на температуру фазового перехода и возможная примесь нескольких процентов HfO_2 . Наиболее вероятно, что картину фазового перехода искажает присутствие орторомбической фазы высокого давления, которую при ее невысоком содержании трудно отличить от моноклинной. Действительно, по данным авторов, объем элементарной ячейки тетрагональной фазы непрерывно увеличивается до $1800\ \text{K}$ (1527°C), тогда как на температурной зависимости объема моноклинной ячейки авторы наблюдают излом около $1500\ \text{K}$ (1227°C), то есть при температуре, до которой обычно и наблюдается моноклинная фаза. При дальнейшем повышении температуры объем элементарной ячейки моноклинной фазы не меняется. Такое поведение согласуется со свойствами фазы высокого давления типа котуннита $PbCl_2$, образование которой сопровождается уменьшением объема, и она стабильна до 1800°C и $24\ \text{GPa}$ [4].

4. Заключение

Моноклинно-тетрагональный ($m \leftrightarrow t$) фазовый переход в ZrO_2 происходит как последовательность пе-

реходов между полиморфами $m \leftrightarrow m' \leftrightarrow m'' \leftrightarrow t$, при этом стадия $m'' \leftrightarrow t$ сопровождается возникновением значительных напряжений в образцах, которые приводят к растрескиванию как монокристаллов, так и керамических образцов. Растрескивание не завершает фазовый переход, но ему соответствуют скачки на дилатометрических кривых и на зависимостях электропроводности.

Прочность связи зерен по границам керамического образца определяет степень их двойникования при переходе: чем связь прочнее, тем сильнее двойникование и растрескивание.

Двухступенчатость обратного скачка при дилатометрических измерениях до 1300°C обусловлена, вероятно, присутствием фаз высокого давления после прямого фазового перехода.

Для объяснения значительного гистерезиса при $m'' \leftrightarrow t$ -переходе предложена модель затруднений при выделении m'' -структуры из прочной тетрагональной матрицы.

Проведена оценка термодинамической температуры прямого $m'' \leftrightarrow t$ -перехода, которая не превышает 1050°C.

Финансирование работы

Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования „Состав вещества“ ИВТЭ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Block, J.A.H. Da Jornada, G.J. Piermarini. *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 9, 497 (1985).
- [2] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. *Solid State Ionics* **86–88, Part 2**, 1131 (1996).
- [3] E.H. Kisi, C.J. Howard. *Key Eng. Mater.* **153–154**, 1 (1998).
- [4] O. Ohtaka, H. Fukui, T. Kunisada, T. Fujisawa, K. Funakoshi, W. Utsumi, T. Irifune, K. Kuroda, T. Kikegawa. *Phys. Rev. B* **63**, 17, 174108 (2001).
- [5] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke. *J. Am. Ceram. Soc.* **92**, 9, 1901 (2009).
- [6] G. Trolliard, D. Mercurio, J.M. Perez-Mato. *Z. Kristallogr.* **226**, 3, 264 (2011).
- [7] H. Wu, Y. Duan, K. Liu, D. Lv, L. Qin, L. Shi, G. Tang. *J. Alloys Comp.* **645**, 352 (2015).
- [8] H. Fukui, M. Fujimoto, Y. Akahama, A. Sano-Furukawa, T. Hattori. *Acta Crystallographica B* **75, Part 4**, 742 (2019).
- [9] C. Ruff, F. Ebert. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **180**, 1, 19 (1929).
- [10] C. Sun, R. Hui, W. Qu, S. Yick. *J. Corrosion Sci.* **51**, 11, 2508 (2009).
- [11] S.T. Buljan, H.A. McKinstry, V.S. Stubican. *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 7–8, 351 (1976).
- [12] I.-W. Chen, Y.-H. Chiao. *Acta Metallurgica* **33**, 10, 1827 (1985).
- [13] D.A. Ward, E.I. Ko. *Chem. Mater.* **5**, 7, 956 (1993).
- [14] Y.-H. Chiao, I.-W. Chen. *Acta Metallurgica. Materialia* **38**, 6, 1163 (1990).
- [15] M.R. Gauna, M.S. Conconi, S. Gomez, G. Suárez, E.F. Aglietti, N.M. Rendtorff. *Ceramics — Silikáty* **59**, 4, 318 (2015).
- [16] J.C. Thomas, A. Van der Ven. *Phys. Rev. B* **96**, 13, 134121 (2017).
- [17] G.M. Wolten. *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 9, 418 (1963).
- [18] G.M. Wolten. *Acta* **17**, 6, 763 (1964).
- [19] G.K. Bansal, A.H. Heuer. *Acta Metallurgica* **22**, 4, 409 (1974).
- [20] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 3, 461 (2000).
- [21] D. Simeone, G. Baldinozzi, G. Gosset, M. Dutheil, A. Bulou, T. Hansen. *Phys. Rev. B* **67**, 6, 064111 (2003).
- [22] R.N. Patil, E.C. Subbarao. *Acta Crystallographica A* **26**, 5, 535 (1970).
- [23] I. Kasatkin, F. Girgsdies, T. Ressler, R.A. Caruso, J.H. Schattka, J. Urban, K. Weiss. *J. Mater. Sci.* **39**, 6, 2151 (2004).
- [24] S. Deville, G. Guenin, J. Chevalier. *Acta Materialia* **52**, 19, 5697 (2004).
- [25] M. Mamivand, M.A. Zaem, H. El Kadiri, L.-Q. Chen. *Acta Materialia* **61**, 14, 5223 (2013).
- [26] S.-H. Guan, X.-J. Zhang, Z.-P. Liu. *J. Am. Ceram. Soc.* **137**, 25, 8010 (2015).
- [27] M.-H. Chen, J.C. Thomas, A.R. Natarajan, A. Van der Ven. *Phys. Rev. B* **94**, 5, 054108 (2016).
- [28] E.H. Kisi, C.J. Howard, R.J. Hill. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 9, 1757 (1989).
- [29] Ю.Э. Китаев, А.Г. Панфилов, E.S. Tasci, M.I. Aroyo. *ФТТ* **57**, 11, 2228 (2015). [Yu.E. Kitaev, A.G. Panfilov, E.S. Tasci, M.I. Aroyo. *Phys. Solid State* **57**, 11, 2297 (2015).]
- [30] R.A. Evarestov, Yu.E. Kitaev. *J. Appl. Cryst.* **49**, 5, 1572 (2016).
- [31] F. Frey, H. Boysen, T. Vogt. *Acta Crystallographica B* **46**, 6, 724 (1990).
- [32] H. Boysen, F. Frey, T. Vogt. *Acta Crystallographica B* **47**, 6, 881 (1991).
- [33] В.П. Горелов, С.А. Беляков, Р.К. Абдурахимова. *ФТТ* **65**, 3, 472 (2023). [V.P. Gorelov, S.A. Belyakov, R.K. Abdurakhimova. *Phys. Solid State* **65**, 3, 461 (2023).]
- [34] В.П. Горелов. *ФТТ* **61**, 7, 1346 (2019). [V.P. Gorelov. *Phys. Solid State* **61**, 7, 1288 (2019).]
- [35] T. Mitsushashi, Y. Fujiki. *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 11, 493 (1973).
- [36] A. Vasilevskaya, O.V. Almjashaeva, V.V. Gusarov. *J. Nanopart. Res.* **18**, 7, 188 (2016).
- [37] M. Ali, S.J.H. Bukhari, K.A. Shoaib, F.H. Hashmi. *Physica Status Solidi A* **35**, 1, 181 (1976).
- [38] L.L. Fehrenbacher, L.A. Jacobson. *J. Am. Ceram. Soc.* **48**, 3, 157 (1965).
- [39] H.S. Maiti, K.V.G.K. Gokhale, E.C. Subbarao. *J. Am. Ceram. Soc.* **55**, 6, 317 (1972).
- [40] O.H. Kwon, C. Jang, J. Lee, H.Y. Jeong, Y. Kwon, J.H. Joo, H. Kim. *Ceram. Int.* **43**, 8236 (2017).
- [41] *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing* / Eds J.F. Shackelford, R.H. Doremus. Springer, N.Y. (2008). 202 p.

Редактор Е.В. Толстякова