

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 544.6.018.42-16

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ФОРМИРОВАНИЯ  
ОБЪЕМНЫХ КОМПАКТОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКА  
ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2020 г. Е. Г. Калинина<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Российская академия наук, Уральское отделение, Институт электрофизики, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: jelen456@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.12.2019 г.

После доработки 03.02.2020 г.

Принята к публикации 11.02.2020 г.

Изучена возможность формирования методом электрофоретического осаждения (ЭФО) объемных компактов с использованием нанопорошка на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ). Исследованы особенности кинетики роста массы, изменения сопротивления ячейки и возникающих изменений в морфологии осадка при продолжительном времени осаждения с использованием различной геометрии противоэлектрода ячейки ЭФО (плоская и коническая). Проведено ЭФО при ступенчатом увеличении напряженности электрического поля. Установлено, что форма противоэлектрода не оказывает существенного влияния как на кинетику изменения тока и роста сопротивления ячейки, так и на долю твердой фазы в сыром компакте в суспензии с достаточно низкой проводимостью (~22.2 мкСм/м). Выявлено незначительное увеличение массы сырого и сухого компакта на 8–10% и тока на 10.5% при применении конической формы противоэлектрода по сравнению с плоской. Проведено численное моделирование в двумерном приближении, благодаря которому удалось установить влияние геометрии противоэлектрода на локальное распределение электрического потенциала и плотности тока вблизи электрода.

**Ключевые слова:** электрофоретическое осаждение (ЭФО), компактирование наночастиц, стабилизированный иттрием оксид циркония (YSZ), кинетика осаждения

**DOI:** 10.31857/S0044453720090113

Одно из направлений современного материаловедения — разработка и совершенствование технологии изготовления высокопрочных керамических материалов на основе диоксида циркония [1–3]. Керамика на основе  $ZrO_2$  обладает уникальными свойствами, среди которых, помимо прочности и твердости, выделяют устойчивость к воздействию агрессивных сред, высокую температуру плавления, биологическую совместимость и др., что открывает перспективность ее применения в различных областях промышленности и медицины [4]. В качестве других применений развития керамических технологий можно выделить создание высокопористых керамических пен, применяемых в качестве теплоизолирующих материалов [5, 6].

Особенность диоксида циркония — его полиморфизм. Так, данный материал существует в трех кристаллических модификациях: моноклинная, тетрагональная, кубическая, которые взаимно обратимы и переходят одна в другую при определенной температуре [7]. В течение последних

трех десятилетий для стабилизации высокотемпературных модификаций с целью предотвращения полиморфных превращений вводят стабилизирующие добавки (оксиды металлов —  $Y_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ), которые образуют с диоксидом циркония твердые растворы [8–10]. Высокими прочностными показателями и трещиностойкостью обладает конструкционная керамика на основе диоксида циркония  $ZrO_2$ , стабилизированного оксидом иттрия  $Y_2O_3$  (YSZ) [11]. Керамика YSZ нашла свое применение в качестве несущего твердого электролита ТОТЭ [12, 13], и в тонкопленочном исполнении (толщина электролита 1–10 мкм) [14, 15], где несущей основой служит либо анод, либо катод, а также в сочетании с оксидом алюминия при формировании функционально градиентных композитов YSZ/ $Al_2O_3$  [16–18] и ламинированных 80-слойных микрокомпозитов YSZ/ $Al_2O_3$  (каждый слой толщиной 2 мкм) [18]. Объемную керамику и керамические покрытия получают в основном методами химического осаждения из паровой фазы (CVD), физического

осаждения из паровой фазы (PVD), литьем пленок, прессованием и др. [19–21]. Серия работ В.В. Иванова посвящена получению керамики магнитно-импульсным прессованием наноразмерных порошков [22, 23].

Перспективным, не требующим дорогостоящего технологического оборудования, адаптированным к массовому производству коллоидным методом является электрофоретическое осаждение (ЭФО) [24–26]. Особенности подготовки устойчивых суспензий для ЭФО-покрытий и объемных образцов на основе различных порошковых материалов наиболее полно отражены в обзоре [26]. Следует отметить, что использование слабоагрегированных нанопорошков со сферической формой частиц, полученных методом лазерного испарения с последующей конденсацией (ЛИК) [27], позволяет упростить приготовление седиментационно устойчивых суспензий для ЭФО, не требующих дополнительной стабилизации (например, введение дисперсантов, неорганических и органических кислот, оснований и молекулярного йода). Недавние работы нашей научной группы посвящены получению и исследованию стабильных суспензий с применением нанопорошков ЛИК [28, 29], а также изучению влияния степени деагрегирования наночастиц YSZ в суспензиях на процесс электрофоретического осаждения [30]. В работе [31] рассмотрены закономерности совместного формирования композитных керамических ЭФО-покрытий из смешанных неводных суспензий нанопорошков YSZ и  $Al_2O_3$  на поверхности плотных проводящих керамических подложек и исследована динамика спекания полученных пленок.

Процесс ЭФО сопровождается изменением общего сопротивления ячейки для осаждения за счет изменения проводимости суспензии и роста сопротивления осадка, что существенно влияет на кинетику роста массы и плотность формируемого осадка [32]. Вероятно также образование неоднородного покрытия в краевой зоне электрода вследствие локального увеличения напряженности электрического поля [33]. Для компенсации краевой неоднородности осадка возможно применение сегментированных электродов [34], эффективность данного решения требует проверки в конкретных экспериментальных условиях, в частности, определения возможности компенсации краевой неоднородности осадка за счет применения профилированного противоэлектрода.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей электрофоретического формирования объемных компактов наночастиц YSZ, а именно исследованию кинетики роста массы, изменения сопротивления ячейки и возникающих изменений в морфологии осадка при продолжительном

времени осаждения с использованием различной геометрии противоэлектрода ячейки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанопорошок YSZ получен в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики УрО РАН методом лазерного испарения с последующей конденсацией (ЛИК) при нагреве мишени излучением импульсного  $CO_2$ -лазера [35]. Мишень для испарения представляла собой цилиндр диаметром 60 мм и высотой 20 мм, которая была спрессована из крупнозернистого порошка с последующим отжигом при температуре  $1300^\circ C$  в течение 3 ч. Согласно данным электронных микрофотографий, частицы порошка имели сферическую форму. Распределение частиц по размерам, полученное методом графического анализа (4013 частиц) микрофотографий нанопорошка, имеет логнормальный вид и описывается функцией следующего вида:

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln d - \ln \mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

где  $\mu = 2.24$  нм,  $\sigma = 0.52$  ( $\mu$  и  $\sigma$  – параметры логнормального распределения,  $\ln \mu$  – среднее значение  $\ln d$ ;  $\sigma$  – среднее квадратичное отклонение величины  $\ln d$ ). Среднечисловой диаметр наночастиц, вычисленный из распределения (1), составил 11 нм. Удельная поверхность YSZ была определена методом БЭТ ( $S_{уд} = 54.6$  м<sup>2</sup>/г).

Для сферических частиц значение удельной поверхности позволяет рассчитать средний диаметр частиц по формуле:

$$d_{БЭТ} = \frac{6}{\rho S_{уд}}, \quad (2)$$

где  $S_{уд}$  – удельная поверхность порошка,  $\rho$  – плотность материала ( $\rho_{YSZ} = 6.1$  г/см<sup>3</sup>). Средний диаметр частиц YSZ, вычисленный по формуле (2), составил 18 нм. По данным РФА, образец нанопорошка YSZ был однофазным. Так, нанопорошок содержал одну кристаллическую фазу – твердый раствор на основе кубической формы  $ZrO_2$  с параметрами решетки:  $a = 5.145(2)$  Å, ОКР = 25(2) нм.

Для получения объемных образцов (компактов) методом ЭФО необходимо приготовление устойчивых суспензий нанопорошка YSZ. Для получения суспензий YSZ использовали изопропиловый спирт (“ос.ч.”). Исходную суспензию концентрацией 50 г/л готовили по точной навеске нанопорошка и обрабатывали ультразвуком с помощью ультразвуковой ванны УЗВ-13/150-ТН в течение 125 мин. Удаление неразрушенных крупных агрегатов при ультразвуковой обработке в суспензии YSZ проводили методом центрифугирования с помощью центрифуги Hermle Z383

со скоростью 10000 об./мин в течение 3 мин. Шприцем снимали суспензию с осадка. Концентрация деагрегированной суспензии составляла 44 г/л. В результате были получены седиментационно устойчивые суспензии, для которых значение  $\zeta$ -потенциала и рН составили +22 мВ и 5.0 соответственно. Положительное значение  $\zeta$ -потенциала означает, что в процессе ЭФО наночастицы в суспензиях YSZ будут двигаться к отрицательно заряженному электроду (катоде), на котором будет происходить формирование компакта.

Электрофоретическое осаждение выполняли на специализированной компьютеризированной установке, обеспечивающей режимы постоянства напряжения, которая была разработана и изготовлена в ИЭФ УрО РАН. ЭФО выполняли, используя ячейку с вертикальным расположением электродов, при котором осаждение осуществляется в горизонтальном направлении. Катодом, на котором формировался объемный компакт, служил диск из алюминиевой фольги площадью 1 см<sup>2</sup>, анодом – либо плоский диск из нержавеющей стали, либо конической формы, расстояние между электродами составляло 1 см.

Изготовление объемных компактов с использованием электрофоретического осаждения наночастиц проводили в режиме постоянного напряжения циклами, постепенно увеличивая напряженность от 100 до 250 В/см по 15 мин осаждения в каждом с поддержанием одинаковой величины тока в конце каждого цикла. Общее время осаждения составляло 60 мин. Перемешивания суспензии с помощью магнитной мешалки проводили в промежутках между циклами ЭФО. В процессе цикла осаждения перемешивание суспензии не проводили, поскольку это вызывало формирование волнообразного осадка.

Электронные микрофотографии наночастиц YSZ получали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре D8 DISCOVER в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработку выполняли с использованием программы TOPAS-3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров. Удельную поверхность нанопорошков определяли объемным вариантом метода БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота из смеси с гелием на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000. Электрокинетические измерения  $\zeta$ -потенциала электроакустическим методом проводили на анализаторе DT-300 (Dispersion Technology). Измерение силы тока проводили с помощью цифрового мультиметра Master Professional M-890G. Все измерения для суспензий проводили в изотермических условиях

**Таблица 1.** Параметры осаждения объемного образца YSZ в ячейке с плоским электродом при постоянном напряжении (напряженность электрического поля 100, 150, 200 и 250 В/см)

№ цикла	<i>t</i> , мин	<i>m</i> , г	<i>R</i> , МОм	<i>I</i> , мА
0	0	0	0.813(1)	0.123(1)
1	15	0.7541(1)	2.632(1)	0.038(1)
2	30	1.1492(1)	3.750(1)	0.040(1)
3	45	1.4841(1)	5.263(1)	0.038(1)
4	60	1.6950(1)	6.579(1)	0.038(1)

Обозначения: *t* – время осаждения, *m*, *R* и *I* – масса сырого осадка, сопротивление и ток ячейки в конце цикла.

**Таблица 2.** Параметры осаждения объемного образца YSZ в ячейке с коническим электродом при постоянном напряжении (напряженность электрического поля 100, 150, 200 и 250 В/см)

№ цикла	<i>t</i> , мин	<i>m</i> , г	<i>R</i> , МОм	<i>I</i> , мА
0	0	0	0.680(1)	0.147(1)
1	15	0.9304(1)	2.381(1)	0.042(1)
2	30	1.3036(1)	3.947(1)	0.038(1)
3	45	1.5713(1)	5.714(1)	0.035(1)
4	60	1.8380(1)	6.944(1)	0.036(1)

на воздухе при 298 К. Численное решение уравнения для распределения электрического потенциала в ячейке при осаждении осуществляли с использованием свободного программного обеспечения Femm [36].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты ЭФО объемного образца YSZ с использованием плоского и конического электрода в режиме постоянного напряжения (напряженность электрического поля 100, 150, 200 и 250 В/см) приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Из табл. 1 и 2 видно, что режим ступенчатого увеличения напряженности электрического поля от 100 до 250 В/см с шагом 50 В/см на каждом цикле обеспечивал поддержание величины тока приблизительно на одном уровне в конце каждого цикла, при этом сопротивление монотонно увеличивалось. Общее увеличение сопротивления ячейки по завершению процесса осаждения составило: в случае плоского противозэлектрода – в 8.1 раза, а конического – в 10.2 раза.

В начале каждого цикла наблюдался кратковременный резкий рост тока, затем происходили стабилизация и выход на режим с плавным уменьшением тока к концу каждого цикла осаждения (рис. 1). Кратковременное увеличение тока можно связать с проведением перемешивания суспензии между циклами ЭФО. Проведение

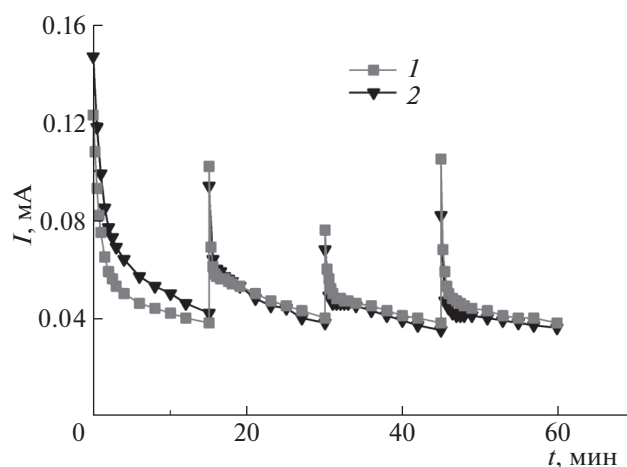


Рис. 1. Изменение тока в ячейке при ЭФО объемного образца YSZ с использованием плоского (1) и конического (2) противоэлектрода.

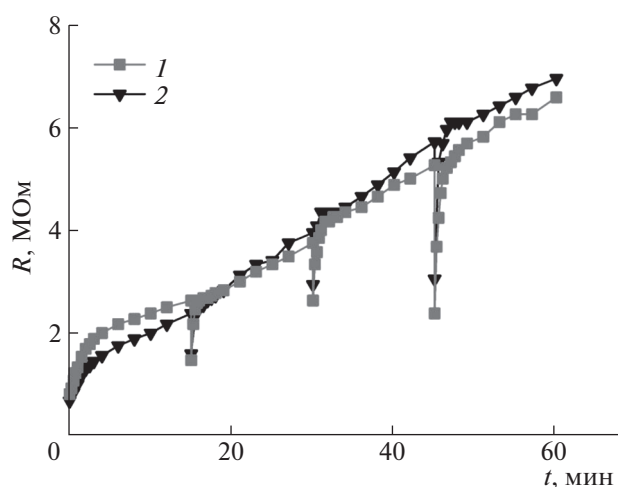


Рис. 2. Изменение сопротивления ячейки при ЭФО объемного образца YSZ с использованием плоского (1) и конического (2) противоэлектрода.

перемешивания суспензии было обусловлено необходимостью устранить расслоение суспензии, которое происходило к концу каждого цикла.

Ступенчатое повышение напряжения по режиму, приведенному выше, компенсировало рост сопротивления ячейки, которое увеличивалось в среднем линейно с течением времени осаждения (рис. 2). Кинетика изменения тока (рис. 1) и роста сопротивления ячейки (рис. 2) при использовании плоского и конического противоэлектродов имела схожий характер, что отражает, вероятно, незначительное влияние формы противоэлектрода на усредненное распределение плотности тока в ячейке в процессе осаждения. Резкое уменьшение сопротивления в начале каждого цикла связано, как было отмечено выше при описании кинетики изменения тока, с перемешиванием суспензии.

Кинетика увеличения массы сырого осадка с течением времени осаждения носила нелинейный характер, наблюдалось незначительное увеличение осажденной массы при применении конической формы противоэлектрода по сравнению с плоской (рис. 3). Соотношение масс сырого и сухого компактов YSZ после ЭФО с плоским и коническим противоэлектродом приведено в табл. 3. Из табл. 3 видно, что доля твердой фазы в сыром компакте практически не зависит от формы противоэлектрода, и вероятно, определяется усредненными значениями напряженности внешнего электрического поля и средней величиной плотности тока в объеме ячейки, на которую изменение формы противоэлектрода не оказало влияния. Для подтверждения данного предположения было проведено численное моделирование распределения плотности тока и напряженности внешнего электрического поля в ячейке во время ЭФО.

В общем случае для электрического потенциала в объеме суспензии справедливо уравнение Нернста–Планка, в котором учитываются процессы переноса носителей заряда, связанные с миграцией во внешнем электрическом поле, диффузией под действием градиента концентрации и конвективным переносом. При проведении моделирования общее изменение физико-химических параметров процесса считаем достаточно плавным и рассматриваем промежуток времени, в котором не успевают существенно измениться концентрация носителей заряда, распределение электрического потенциала и плотности тока, таким образом, процесс считаем квазистационарным. Также предполагаем пространствен-

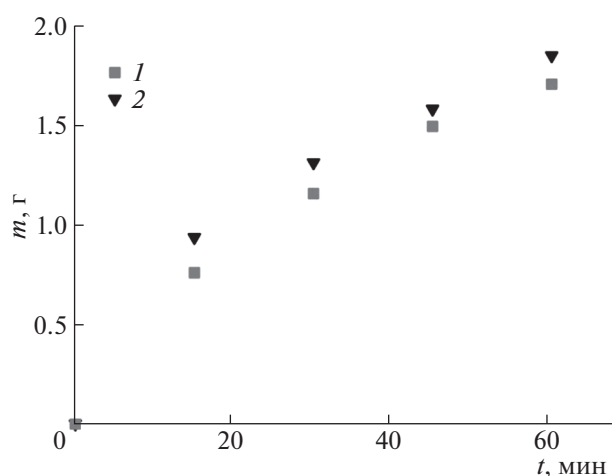


Рис. 3. Масса сырого осадка YSZ в зависимости от времени осаждения при использовании плоского (1) и конического (2) противоэлектрода.

но однородное распределение концентрации носителей заряда в объеме суспензии, тем самым считаем, что отсутствует их диффузионное и конвективное перераспределение в объеме. Рассматриваем процесс осаждения в начальный период, когда вклад сопротивления осадка в общее сопротивление ячейки незначителен, и основную роль играет проводимость жидкой среды.

При описанных выше допущениях для распределения электрического потенциала внешнего поля  $\varphi$  справедливо уравнение Лапласа:

$$\Delta\varphi = 0 \quad (3)$$

с граничными условиями постоянного потенциала на электродах и нулевой нормальной компоненты плотности тока  $(\bar{\nabla}\varphi)_n$  на непроводящих поверхностях ячейки:

$$\varphi_{\text{анод}} = 100 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{катод}} = 0 \text{ В}, \quad (\bar{\nabla}\varphi)_n = 0. \quad (4)$$

Плотность тока  $j$  определяется следующим образом:

$$j = -\sigma\nabla\varphi, \quad (5)$$

где  $\sigma$  — проводимость суспензии, для которой принято значение 22.2 мкСм/м. Данное значение проводимости суспензии выбрано, исходя из обеспечения расчетного суммарного тока  $\sim 40$  мкА, значение которого наблюдалось экспериментально в первом цикле осаждения на ячейке с плоскими электродами после первоначального периода стабилизации и снижения тока. Проведенные измерения величины тока в ячейке с чистым изопропиловым спиртом показали, что величина тока в ячейке с плоскими электродами составляла 41 мкА при напряжении 100 В. Мы предполагаем, что в первом цикле осаждения основной вклад в сопротивление ячейки вносит сопротивление дисперсионной жидкой среды, при этом в начале процесса осаждения сопротивление осадка незначительно влияет на распределение плотности тока.

Задачу рассматриваем в двумерном приближении, геометрия расчетной области приведена на рис. 4 для плоского и конического электродов. Численное решение уравнения (3) с граничными условиями (4) осуществляли с использованием свободного программного обеспечения Femm, позволяющего решать стационарные задачи распределения электрических и магнитных полей методом конечных элементов.

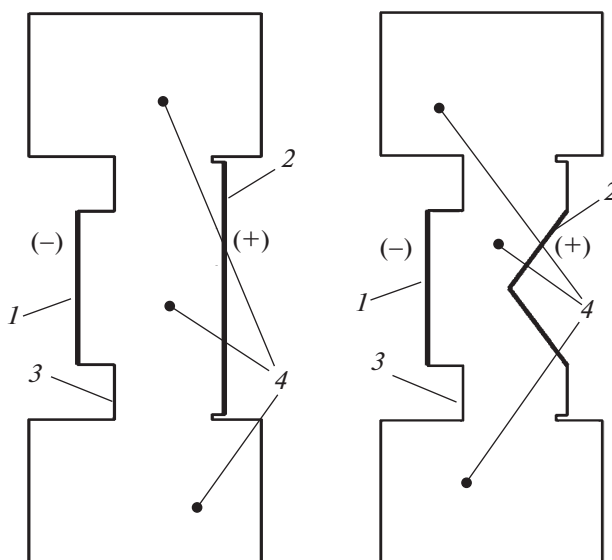
Распределения плотности тока в ячейке с плоским и коническим электродами при постоянном напряжении 100 В и морфология полученного ЭФО осадка приведены на рис. 5. В результате моделирования для суммарного тока в ячейке с коническим противоэлектродом получено значение 48.1 мкА, что указывает на некоторое снижение сопротивления ячейки. Расчетное зна-

**Таблица 3.** Соотношение масс сырого ( $m$ ) и сухого ( $m_1$ ) компактов YSZ после ЭФО с плоским и коническим противоэлектродом ( $q$  — доля твердой фазы в сыром компакте)

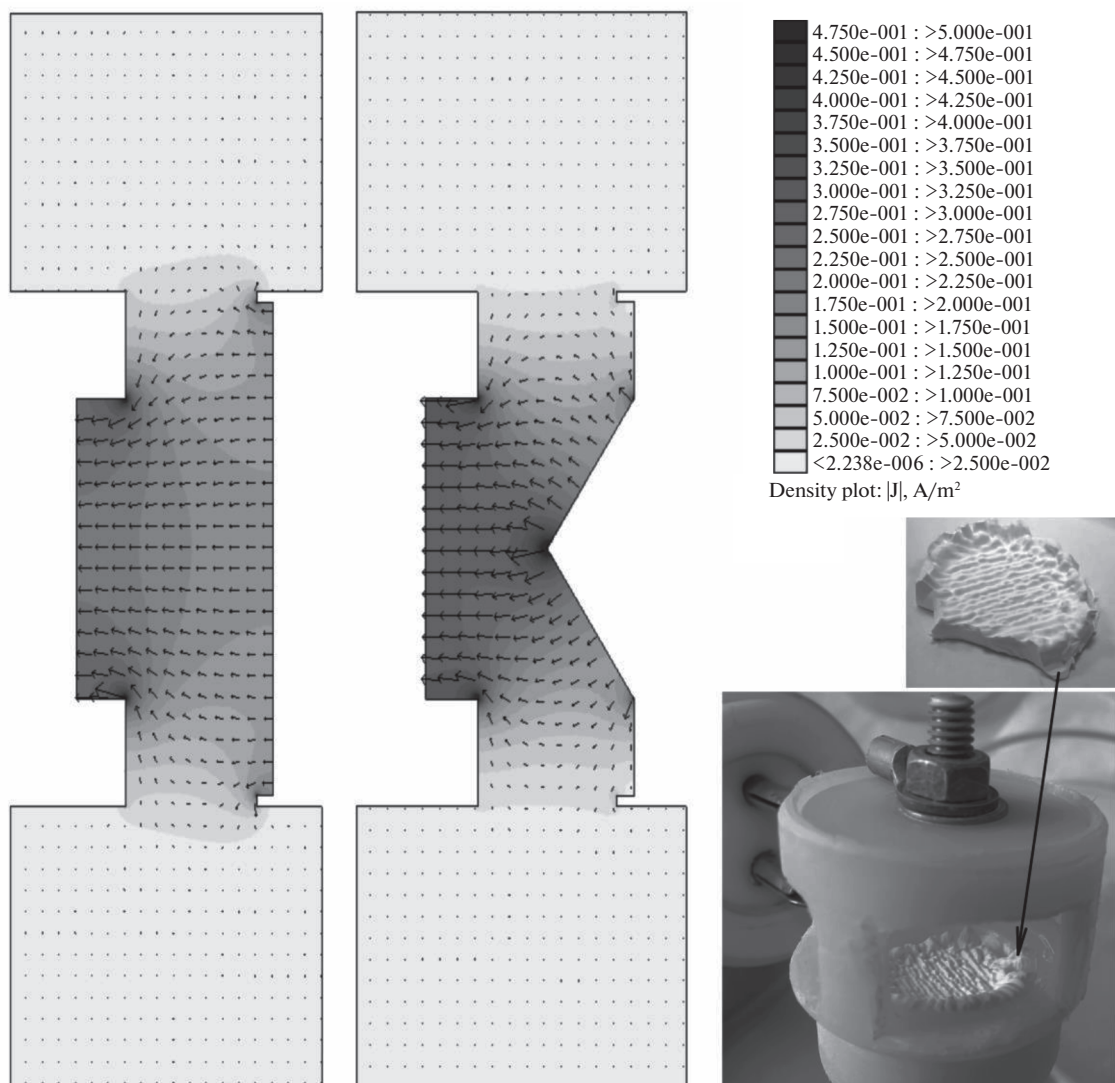
Противо-электрод	$m$ , г	$m_1$ , г	$q$ , %
Конический	1.8380(1)	0.3257(1)	17.7
Плоский	1.6951(1)	0.2918(1)	17.2

чение тока в ячейке с коническим электродом превышает значение тока для ячейки с плоским электродом на 20%. Фактически, в ячейке с коническим электродом также было получено некоторое (на  $\sim 10.5\%$ ) увеличение тока по сравнению со значением тока в ячейке с плоским электродом, тем самым, получено качественное соответствие расчетных и экспериментальных результатов. Можно отметить, что в случае применения конического электрода произошло увеличение массы сырого и сухого компакта на 8–10% по сравнению с конструкцией с плоскими электродами (табл. 3), что согласуется с соответствующими значениями среднего тока в ячейках разной геометрии (табл. 1 и 2).

Полученные расчетные распределения локальной плотности тока (рис. 5) показали следующее: 1) в ячейке с плоскими электродами плотность тока в центре катода — 0.216 А/м<sup>2</sup>, плотность тока на периферии катода — 0.270 А/м<sup>2</sup>; 2) в ячейке с коническим противоэлектродом плотность тока в центре катода — 0.278 А/м<sup>2</sup>, плотность тока на периферии катода — 0.304 А/м<sup>2</sup>.



**Рис. 4.** Геометрия расчетной области ячеек с плоским (слева) и коническим электродами (справа); 1 — катод (-), 2 — анод (+), 3 — изолятор, 4 — суспензия.



**Рис. 5.** Распределения плотности тока в ячейке с плоским (слева) и коническим (в центре) электродами при постоянном напряжении 100 В и морфология осадка в ячейке после ЭФО (справа).

В ячейке с плоскими электродами плотность тока на периферии катода превышает значение в центре катода в 1.25 раза, в то время как в ячейке с коническим противозэлектродом имеется превышение в 1.09 раза плотности тока на периферии катода относительно значения в центре. Таким образом, применение профилированного конического противозэлектрода вместо плоского позволило несколько снизить неравномерное распределение локальной плотности тока, но существенного влияния на среднее значение плотности тока в объеме суспензии не оказало.

Морфология осадка после проведения ЭФО (рис. 5) характеризовалась как краевым увеличением толщины, так и значительной локальной неоднородностью, что может указывать на определенную неустойчивость процесса осаждения и

формирования осадка вследствие возможного искажения локального распределения напряженности электрического поля образовавшимся неоднородностями покрытия [37, 38]. Определенное влияние также может оказывать конвективный перенос и диффузионное перераспределение концентрации частиц в суспензии.

Согласно данным, приведенным в табл. 3, доля твердой фазы в сыром компакте составила ~17%, что указывает на существенный вклад в общую массу сырого компакта сольватных слоев жидкой среды вокруг частиц. Необходимо отметить, что существенного влияния геометрии ячейки на долю твердой фазы в сыром компакте не было обнаружено, что указывает на определяющую роль усредненных значений плотности тока в объеме ячейки. Низкая проводимость сус-

пензии (22.2 мкСм/м) обуславливает незначительное влияние формы противоэлектродов на усредненные значения тока в объеме суспензии при применении используемой ячейки, и, возможно, что при изменении проводимости суспензии влияние геометрии ячейки на кинетику тока и плотность осадка будет более выраженным.

Рассмотренная теоретическая модель качественно описывает влияние геометрии противоэлектрода на распределение электрического потенциала и плотности тока в объеме суспензии, однако, на полученную морфологию и форму поверхности, плотность осадка, возможно, оказывают влияние локальные процессы коагуляции частиц вблизи электрода [39] и сопряженные процессы ионного переноса и электрохимических реакций на электродах [40]. Полученные результаты указывают на необходимость поиска оптимальных решений по конструкции ячейки и условиям осаждения. Представляется важным развитие методов физико-химического моделирования, что позволит целенаправленно управлять параметрами получаемых структур в процессе ЭФО и расширить область применения данной технологии при формировании функциональной и конструкционной керамики.

Таким образом, методом ЛИК получен нанопорошок диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), и на его основе приготовлена устойчивая суспензия в изопропиловом спирте, пригодная для проведения ЭФО. Электрофоретическое осаждение, проведенное в режиме ступенчатого увеличения напряженности электрического поля от 100 до 250 В/см с шагом 50 В/см на каждом цикле, обеспечило поддержание величины тока приблизительно на одном уровне в конце каждого цикла: в среднем ~38–40 мкА для плоского и 35–42 мкА для конического электродов. Показано, что форма противоэлектрода не оказала существенного влияния как на кинетику изменения тока и роста сопротивления ячейки, так и на долю твердой фазы в сыром компакте. Выявлено увеличение массы сырого и сухого компакта на 8–10% при более высоком значении тока (на 10.5%) в случае конической формы противоэлектрода по сравнению с плоской. В результате проведения численного моделирования установлено, что расчетное значение тока в ячейке с коническим электродом превышает значение тока для ячейки с плоским электродом на 20%. Согласованность расчетных и экспериментально полученных результатов качественно подтверждена. Показано, что применение профилированного конического противоэлектрода вместо плоского несколько снижает неравномерное распределение локальной плотности тока вблизи края электрода, но существен-

ного влияния на среднее значение плотности тока в объеме суспензии не оказывает.

Автор выражает благодарность О.М. Саматову за помощь в проведении работ по получению нанопорошка YSZ. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ИЭФ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kelly J.R., Denry I. // *Dental Materials*. 2008. V. 24. P. 289.  
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>
2. Basu B., Lee J., Kim D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2004. V. 87. № 9. P. 1771.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01771.x>
3. Hirvonen A., Nowak R., Yamamoto Y. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006. V. 26. № 8. P. 1497.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.232>
4. El-Ghany O.S.A., Sherief A.H. // *Future Dental Journal*. 2016. V. 2. P. 55.  
<https://doi.org/10.1016/j.fdj.2016.10.002>
5. Huo W.-L., Zhang X.-Y., Chen Y.-G. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 11. P. 3512.  
<https://doi.org/10.1111/jace.14555>
6. Moritz K., Aneziris C.G. // *Key Engin. Mater.* 2015. V. 654. P. 101.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.654.101>
7. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. № 3. P. 461.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
8. Li J., Peng J., Guo S. et al. // *Ceram. Int.* 2012. V. 38. P. 2743.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.11.043>
9. Borik M.A., Borichevskij V.R., Bublik V.T. et al. // *Modern Electronic Materials*. 2017. V. 3. P. 142.  
<https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.11.004>
10. Śnieżek E., Szczerba J., Stoch P. et al. // *Materials and Design*. 2016. V. 99. P. 412.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.106>
11. Чусовитина Т.В. Керамические материалы из диоксида циркония. Екатеринбург: Наука, 1994. 90 с.
12. Cebollero J.A., Lahoz R., Laguna-Bercero M.A. et al. // *ECS Trans.* 2015. V. 68. № 1. P. 2129.  
<https://doi.org/10.1149/06801.2129ecst>
13. Ruiz-Morales J.C., Marrero-López D., Peña-Martínez J. et al. // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. P. 516.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.017>
14. Das D., Bagchi B., Basu R.N. // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 693. P. 1220.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.088>
15. Chauoon S., Meepho M., Chuankrerkkul N. et al. // *Thin Solid Films*. 2018. V. 660. P. 741.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.03.082>
16. Maca K., Hadraba H., Cihlar J. // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. № 6. P. 843.  
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00209-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00209-8)
17. Sarkar P., Huang X., Nicholson P.S. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1993. V. 76. № 4. P. 1055.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05335.x>

18. *Sarkar P., Huang X., Nicholson P.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. № 10. P. 2907.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05531.x>
19. *Хокинг М., Васантасри В., Сидки П.* Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение. М.: Мир, 2000. 518 с.
20. *Cheng Z., Yang J., Shao F. et al.* // Coatings. 2019. V. 9. P. 464.  
<https://doi.org/10.3390/coatings9080464>
21. *Chang H., Yan J., Chen H. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 9866.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.026>
22. *Иванов В.В., Хрустов В.Р., Паранин С.Н. и др.* // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 4. С. 625.
23. *Ivanov V., Parani S.N., Khrustov V.R.* // The Physics of Metals and Metallography. 2002. V. 94. № 1. P. S98.
24. *Besra L., Liu M.* // Progr. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 1–61.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07>
25. *Azmat I., Mah J.C.W., Mughtar A. et al.* // Zhejiang Univ.-Sci. A (Appl. Phys. Eng.). 2018. V. 19. № 11. P. 811.  
<https://doi.org/10.1631/jzus.A1700604>
26. *Калинина Е.Г., Пикалова Е.Ю.* // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. № 12. P. 1179.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4889>
27. *Ivanov M., Kotov Yu., Lisenkov V. et al.* // Adv. Sci. and Techn. 2006. V. 45. P. 291.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.45.291>
28. *Kalinina E.G., Pikalova E.Y., Menshikova A.V. et al.* // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 110.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.12.008>
29. *Калинина Е.Г., Саматов О.М., Сафронов А.П.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 922.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16080091>
30. *Kalinina E.G., Efimov A.A., Safronov A.P.* // Thin Solid Films. 2016. V. 612. P. 66–71.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.039>
31. *Калинина Е.Г., Ефимов А.А., Сафронов А.П.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1379.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16110051>
32. *Ferrari B., Moreno R., Cuesta J.A.* // Key Engin. Mater. 2006. V. 314. P. 175. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.314.175.
33. *Pascall A.J., Sullivan K.T., Kuntz J.D.* // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. № 6. P. 1702.  
<https://doi.org/10.1021/jp306447n>
34. *Keller F., Nirschl H., Dörfler W. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. № 9. P. 2619.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.02.031>
35. *Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г. и др.* // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72. № 11. С. 76.
36. Finite Element Method Magnetics:  
<http://www.femm.info/wiki/HomePage> (дата обращения: 17.11.2019).
37. *Grillon F., Fayeulle D., Jeandin M.* // J. Mater. Sci. Lett. 1992. V. 11. № 5. P. 272.
38. *Ferrari B., Moreno R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. № 5. P. 1069.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.022>
39. *Koelmans H., Overbeek J.T.G.* // Discuss. Faraday Soc. 1954. V. 18. P. 53–63.  
<https://doi.org/10.1039/df9541800052>
40. *De D., Nicholson P.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 11. P. 3031–3036.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02198.x>