
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ ZrO_2 –3 МОЛ. % Y_2O_3 С РАЗЛИЧНОЙ
СТЕПЕНЬЮ ТЕТРАГОНАЛЬНОСТИ И ИССЛЕДОВАНИЕ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕГРАДАЦИИ

© 2021 г. М. В. Калинина¹, Н. Ю. Федоренко¹, М. Ю. Арсентьев¹,
П. А. Тихонов^{1, *}, О. А. Шилова^{1, 2, 3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: tikhonov_p-a@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 04.02.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Получены нанокристаллические керамические образцы состава ZrO_2 –3 мол. % Y_2O_3 с различной степенью тетрагональности c/a (1.4337 и 1.0425). Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии исследован процесс низкотемпературной деградации керамики. Установлено, что образцы с высокой степенью тетрагональности более устойчивы к воздействию влажной среды, при этом фазовый состав в объемной части образцов практически не изменяется, превращение t - ZrO_2 → m - ZrO_2 происходит в основном в поверхностных слоях, не оказывая существенного влияния на механические свойства керамики.

Ключевые слова: диоксид циркония, нанокристаллические керамические образцы, степень тетрагональности, низкотемпературная деградация, механические свойства

DOI: 10.31857/S0132665121040090

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония обладают уникальными свойствами: высокой прочностью при изгибе и трещиностойкостью в сочетании с химической инертностью и твердостью, что делает их широко востребованными в качестве конструкционной и функциональной керамики [1]. Наиболее высокие механические характеристики имеет керамика в системе ZrO_2 – Y_2O_3 на основе тетрагональной модификации диоксида циркония (t - ZrO_2), которая в соответствии с диаграммой состояния при нормальном давлении существует в температурном диапазоне 1200–2370°C [2]. Легирование диоксида циркония 3–5 мол. % Y_2O_3 позволяет сохранить высокотемпературную тетрагональную фазу в метастабильном состоянии до комнатной температуры [3]. Существенным недостатком данной керамики и композитов на ее основе является низкотемпературная деградация при температурах <300°C во влажной среде, которая происходит в результате самопроизвольного превращения t - ZrO_2 в моноклинную модификацию (m - ZrO_2), которое сопровождается увеличением объема материала и возникновением микротрещин на поверхности

керамики, что, в свою очередь, приводит к ухудшению механических свойств материала [4, 5].

На фазовую стабильность циркониевой керамики влияют следующие факторы. Размер зерна тетрагональной модификации диоксида циркония не должен превышать 100 нм. Температура спекания $\leq 1400^\circ\text{C}$, так как в противном случае наблюдается сегрегация иттрия к границам зерна, что приводит к дестабилизации тетрагональной фазы. Плотность спеченной керамики должна быть близка к теоретической (это затрудняет проникновение OH^- -групп в глубь зерна и делает керамику более устойчивой к фазовой деградации) [6, 7]. Из вышесказанного следует, что для получения стабильной к тетрагонально-моноклинному превращению керамики на основе ZrO_2 необходимо найти компромисс между указанными факторами с помощью выбора условий синтеза и спекания керамики. В [8, 9] установлено, что прочность частично стабилизированного диоксида циркония и его устойчивость к воздействию влаги определяется степенью тетрагональности (c/a) фазы $t\text{-ZrO}_2$, локализованной на поверхности керамического образца. Чем больше c/a , тем выше прочность и трещиностойкость керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ во влажной среде.

Цель работы – синтез керамики состава ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 с различной степенью тетрагональности и исследование влияния процесса низкотемпературной деградации на структуру и свойства данной керамики.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр D8-Advance фирмы Bruker, с монокроматическим CuK_α -излучением) использовали для определения структурных характеристик образцов (сингония, параметры элементарной ячейки и др.) и фазового состава порошков. Съемку проводили в интервале углов 2θ от 20° до 60° при комнатной температуре. Средний размер кристаллитов (d_k) и зерен (d_z) рассчитывали из уширения дифракционных максимумов по формуле Селякова–Шеррера $d = \lambda / (2\beta \sin(\theta))$, где d – размер кристаллита (или зерна); λ – длина волны рентгеновского излучения; β – полуширина рентгеновского рефлекса; θ – значение угла дифракции [10]. Величина погрешности при расчете d_k и d_z не превышала 3 нм. Идентификацию фаз осуществляли с помощью международной базы данных ICDD-2006. Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки рассчитывали с помощью программы EVA-12.0.0.0, величина погрешности составляла $\pm 0.0005 \text{ \AA}$. Структуру порошков-прекурсоров и керамических образцов изучали методом электронной микроскопии на приборе ЭМ-125 ($U_{\text{уск}} = 75 \text{ кВ}$). Порошки перед просмотром фиксировали на опорной сетке с помощью коллоидной пленки. Просмотр спеченной керамики осуществляли стандартным методом целлулоидно-угольной реплики, которая позволяет получать информацию о структуре поверхности образца. Термическую обработку порошков и спрессованных компактов проводили в интервале температур $100-1400^\circ\text{C}$ (сушильный шкаф SNOI, электрическая печь фирмы Nabertherm). Расчет геометрической плотности спеченных образцов проводили путем измерения их линейных размеров ($\rho = m/V$, где m – масса образца, г; V – объем образца, см^3). Методом гидростатического взвешивания определяли открытую пористость керамических образцов (ГОСТ 2409-2014). Методом индентирования оценивали твердость по Виккерсу и трещиностойкость (тврдомер ПМТ-3М, ГОСТ Р 8.777-2011), в качестве индентора использовали алмазную четырехгранную пирамидку Виккерса. Устойчивость тетрагональной фазы диоксида циркония после низкотемпературной деградации определяли согласно требованиям ISO 13356-2008 [11, 12]. Объемную долю фазы $m\text{-ZrO}_2$ (V_m), образующуюся при гидротермальной обработке вычисляли по соотношению интегральных интенсивностей дифракционных максимумов I

Таблица 1. Условия синтеза ксерогелей и характеристики порошков твердого раствора ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3

Обозначение образца	Условия получения ксерогелей	Размер агломератов, нм	Характеристики порошков после обжига при 700°C (1 ч)			
			сингония	параметры элементарной ячейки, Å	степень тетрагональности (c/a)	средний размер кристаллитов, нм
ZY-1	Совместное осаждение гидроксидов + замораживание осадка при -25°C (24 ч)	100–200	Тетрагональная	$a = 3.6076$ $c = 5.1498$	1.4275	9
ZY-2	Совместное осаждение гидроксидов + обжиг при 150°C (1 ч)	1500–1800	Тетрагональная	$a = 5.1235$ $c = 5.2839$	1.0314	28

(111) тетрагональной фазы и суммы интенсивностей I (111) + I (-111) моноклинной фазы при помощи формулы [13]:

$$Vm = [Im(111) + Im(-111)] / (Im(111) + Im(-111) + I(111)) \times 100\%.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ксерогелей и порошков состава ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3

Синтез осуществляли методом совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия. Метод позволяет достичь высокой степени гомогенности компонентов на ионно-молекулярном уровне и снизить температуру синтеза порошков по сравнению с технологиями, основанными на процессах твердофазного синтеза [14]. В качестве исходных реагентов использовали 0.1 М водные растворы солей $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, которые осаждали NH_4OH (~1 М). Технологические особенности данного метода, которые необходимо учитывать при синтезе порошков ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 , подробно описаны в работах [15, 16]. Осадок из $ZrO(OH)_2$ и $Y(OH)_3$ был разделен на две части, одна часть выдержана в морозильной камере при -25°C (24 ч), другая часть термообработана при 150°C (1 ч); в дальнейшем будут использованы обозначения ксерогелей и порошков, приведенные в табл. 1.

По данным РФА, ксерогель ZY-1, полученный после обработки при -25°C (24 ч), представляет собой смесь рентгеноаморфного вещества и кристаллической фазы, в отличие от ксерогеля ZY-2, который является полностью рентгеноаморфным. Электронно-микроскопическое исследование (рис. 1а), позволяет констатировать, что замораживание осадка приводит к значительному уменьшению размеров агломерированных частиц в ксерогеле ZY-1 (приблизительно в 8–10 раз) по сравнению с ZY-2 (рис. 1в, табл. 1). Это можно объяснить тем, что при высушивании осадка на воздухе (150°C) происходит постепенное испарение воды из межчастичных пространств образующегося ксерогеля ZY-2, при этом силы капиллярного давления стягивают первичные частицы осадка, способствуя их агломерации, напротив при быстром замораживании действие капиллярных сил незначительно, поэтому первичные частицы осадка остаются более разориентированными, что препятствует их росту и образованию крупных агломератов [17], в результате чего при их дальнейшей термообработке процесс роста кристаллов в порошках замедляется [18]. Следует отметить, что в ксерогеле ZY-1 присутствуют закристаллизованные частицы, размер которых составляет ~10 нм (рис. 1б). Эти частицы можно классифицировать как зародыши псевдокубической фазы на основе ZrO_2 [15]. В связи с этим можно предположить, что обработка ксерогеля

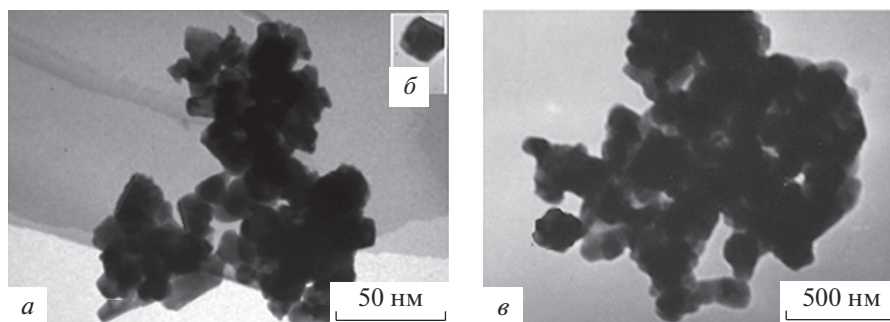


Рис. 1. Микрофотографии порошков прекурсоров ZY-1 (а, б) и ZY-2 (в).

способствует началу процесса кристаллизации порошка ZrO_2 –3 мол. % Y_2O_3 . Структура ксерогелей формируется в процессе синтеза и связана с состоянием гидратной оболочки. Изменяя условия синтеза можно регулировать дисперсность и формирование кристаллической фазы, аналогичные результаты получены авторами работы при варьировании pH-осаждения [19].

Термообработка ксерогелей при 700°C (1 ч) приводит к образованию однофазных порошков твердого раствора t - ZrO_2 (рис. 2а), со средним размером кристаллитов 10 нм (ZY-1) и 28 нм (ZY-2), на формирование тетрагональной фазы диоксида циркония указывает расщепление дифракционных максимумов в области $2\theta = 35^\circ$ – 36° , 50.5° – 51.5° и 60° – 61.5° . Повышение температуры обжига до 1300°C (1 ч) не изменяет кристаллической структуры порошков ZY-1 и ZY-2, при этом средний размер кристаллитов фазы t - ZrO_2 увеличивается до 55 и 80 нм соответственно.

Получение и исследование физико-химических свойств керамических образцов состава ZrO_2 –3 мол. % Y_2O_3

По данным РФА рассчитана главная характеристика фазы t - ZrO_2 , а именно отношение параметра решетки c к параметру a , т.е. степень тетрагональности элементарной ячейки c/a (табл. 1). Можно предположить, что высокое значение величины c/a в порошке ZY-1 по сравнению с порошком ZY-2 связано с технологическими особенностями синтеза. Удаление большей части воды в виде OH^- -групп при замораживании осадка способствует образованию дополнительных вакансий кислорода и специфической перестройке кислородной подрешетки диоксида циркония, при которой одна половина атомов кислорода значительно смещается относительно другой, что приводит к существенному удлинению параметра элементарной ячейки c в направлении смещения атомов кислорода (явление дисторсии [20]) и росту величины c/a .

Компактирование синтезированных порошков t - ZrO_2 осуществляли по технологии одноосного прессования. Образцы в форме дисков с размерами 15×5 мм были получены в пресс-форме с подвижными матрицей и верхним пуансоном на гидравлическом прессе ПГР-400 при давлении 150 МПа. Давление прессования выбрано с учетом данных, приведенных в работе [21], где отмечается, что при 150 МПа можно избежать интенсивной пластической деформации порошков на основе ZrO_2 и достичь наиболее узкого распределения зерен по размерам в спеченной керамике. Спрессованные образцы обжигали в печи при температурах 1300 и 1400°C (изотермическая выдержка 2 ч). После обжига образцы сразу вынимали из печи, поскольку закалка способствует получению образцов с более высокой плотностью. Это связано с обжимающим воз-

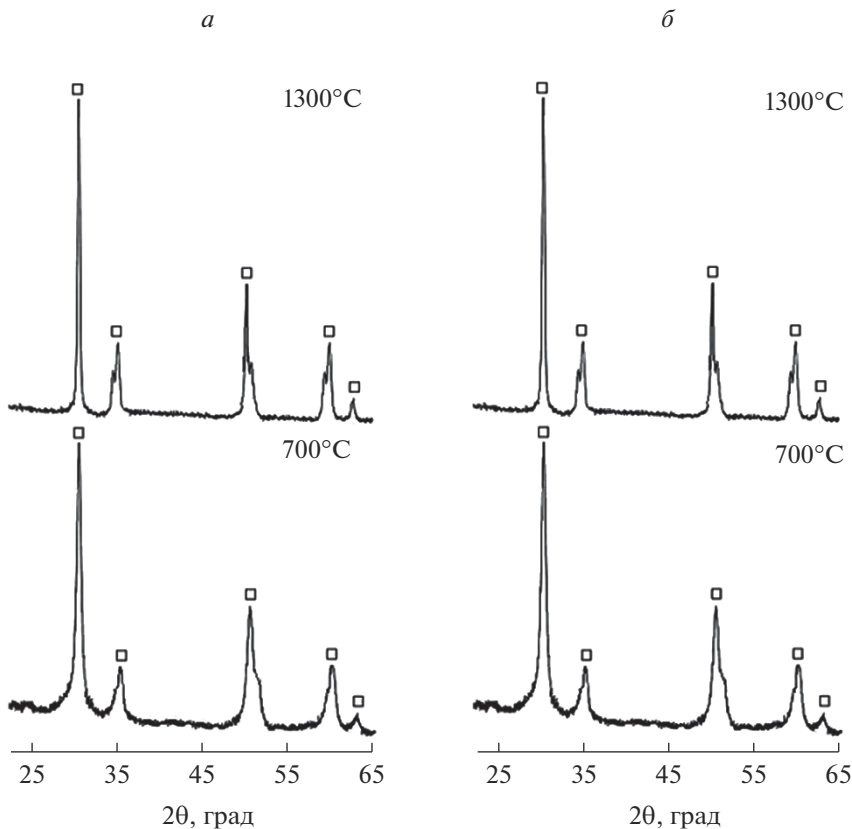


Рис. 2. Дифрактограммы порошков ZY-1 (а) и ZY-2 (б) после термообработки при 700 и 1300°C. Обозначение: □ – $t\text{-ZrO}_2$.

действием наружных слоев материала, которое возникает при быстром охлаждении [22]. Установлено, что при температуре 1300°C керамика ZY-1 спекается лучше, ее открытая пористость не превышала 1%, керамика ZY-2 при этой же температуре имела открытую пористость ~7.5%. По-видимому, это связано с тем, что ксерогель после замораживания при -25°C является менее агломерированным и имеет большую дисперсность (табл. 1). Именно размерные характеристики агломератов в большинстве случаев являются критерием спекаемости порошков на основе ZrO_2 [23]. Для уменьшения открытой пористости образцы ZY-2 спекали при 1400°C. После спекания различия в фазовом составе полученных образцов ZY-1 (1300°C) и ZY-2 (1400°C) не зафиксированы, они однофазны и обладают тетрагональной кристаллической структурой: c/a (ZY-1) = 1.4337, c/a (ZY-2) = 1.0425. На рис. 3а, 4а представлены микрофотографии спеченной керамики состава $\text{ZrO}_2\text{-3 мол. \% Y}_2\text{O}_3$ с различной степенью тетрагональности, средний размер зерен составляет 65 нм для керамики ZY-1 и 95 нм для керамики ZY-2. Микроструктуру образца ZY-1 можно охарактеризовать как плотную упаковку из хорошо сформированных зерен фазы $t\text{-ZrO}_2$ (открытая пористость ~1%), тогда как в образце ZY-2 наблюдаются небольшие межзеренные поры каналообразной формы, открытая пористость данного образца ~3.5%. В табл. 2 приведены физико-химические свойства спеченной керамики состава $\text{ZrO}_2\text{-3 мол. \% Y}_2\text{O}_3$,

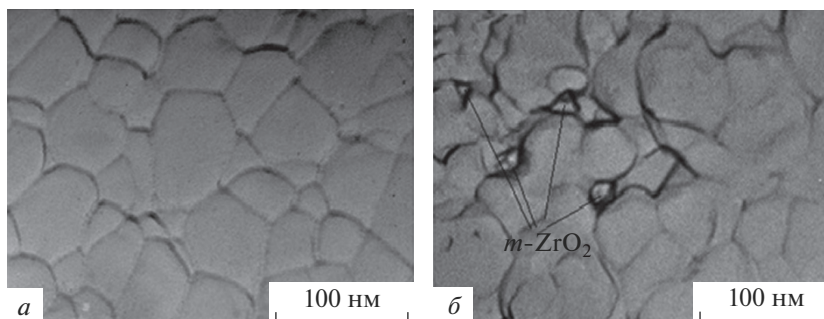


Рис. 3. Микрофотографии объемной части образца ZY-1 после спекания при $1300^{\circ}C$ (а) и после гидротермальной обработки в течение 25 ч (б).

керамика ZY-1 с меньшим размером зерна и большей степенью тетрагональности (1.4337) обладает более высокими значениями твердости по Виккерсу и трещиностойкости. Можно предположить, что высокое значение c/a в твердом растворе ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 сдерживает фазовое превращение $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ и выделение моноклинной фазы диоксида циркония, которая отрицательно влияет на механические свойства керамики [24].

Эксперименты по низкотемпературной деградации спеченных образцов ZY-1 и ZY-2, отполированных алмазной пастой (до 1 мкм), проводили в гидротермальном реакторе с небольшим количеством дистиллированной воды при температуре $134 \pm 2^{\circ}C$ и давлении насыщенных водяных паров ~ 2 атм. со временем выдержки 5, 10, 15, 20, 25 и 30 ч. Один час выдержки при этих условиях, согласно данным [25], соответствует 3–4 годам старения в естественных условиях. После гидротермальной обработки в течение каждого временного интервала образцы ZY-1 и ZY-2 проверяли на содержание моноклинной фазы ZrO_2 как на поверхности, так и в объемной части. Согласно [11], количество $m-ZrO_2$ в тетрагональном твердом растворе состава ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 не должно превышать 25%, чтобы избежать разрушения керамики. Установлено, что в объемной части образцов ZY-1 и ZY-2 при низкотемпературной деградации сохраняется кристаллическая структура, соответствующая фазе $t-ZrO_2$, а в поверхностных слоях протекает фазовое превращение $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ (рис. 5, 6).

Таблица 2. Физико-химические свойства спеченной керамики ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3

Свойство	ZY-1	ZY-2
Температура спекания керамики, $^{\circ}C$	1300	1400
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 3.6025$ $c = 5.1650$	$a = 5.4778$ $c = 5.3467$
Степень тетрагональности, c/a	1.4337	1.0245
Средний размер зерна, нм	65	95
Плотность, $г/см^3$	5.95	5.81
Открытая пористость керамики, %	1	3.5
Твердость по Виккерсу (H_v), ГПа	14	12
Трещиностойкость (K_{Ic}), МПа $м^{-1/2}$	11	8

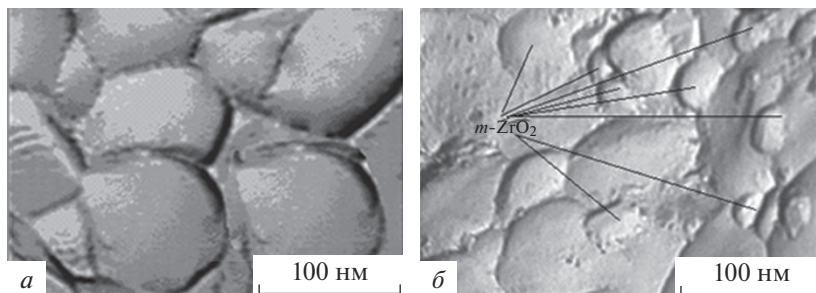


Рис. 4. Микрофотографии объемной части образца ZY-2 после спекания при 1400°C (а) и после гидротермальной обработки в течение 25 ч (б).

На основании данных РФА рассчитано количество фазы $m\text{-ZrO}_2$ в поверхностном слое для образцов ZY-1 и ZY-2 при каждой выдержке в гидротермальных условиях (рис. 7). Выявлено, что в диапазоне от 0 до 15 ч характер увеличения количества моноклинной фазы в составе твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-3 мол. \% Y}_2\text{O}_3$ носит некоторый пропорциональный характер как для образца ZY-1, так и для образца ZY-2, что свидетельствует о некоторой постоянной скорости деградации в исследуемых образцах. В течение последующих 15 ч количество образовавшейся фазы $m\text{-ZrO}_2$ увеличивается незначительно, что позволяет предположить, что низкотемпературная деградация протекает более активно в первой половине временного интервала гидротермальной обработки.

Механизм низкотемпературной деградации образцов ZY-1 и ZY-2 можно представить следующим образом. Во влажной атмосфере происходит заполнение кислородных вакансий, присутствующих в поверхностном слое твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-3 мол. \% Y}_2\text{O}_3$, гидроксил-ионами, что вызывает изменение локальной атомной конфигурации иона Zr^{4+} и уменьшение разницы свободной химической энергии тетрагональной и моноклинной фаз. Результатом данного процесса являются внутренние растягивающие напряжения, величина которых достигает 300–500 МПа, что приводит к дестабилизации фазы $t\text{-ZrO}_2$ на поверхности образцов и ее превращению в фазу $m\text{-ZrO}_2$ [26]. Объемное расширение, сопровождающее $t \rightarrow m$ трансформацию, является причиной растрескивания зерен поверхностного слоя вдоль границ, образовавшиеся трещины облегчают дальнейшее проникновение паров воды в глубь материала, последнему способствуют растягивающие напряжения в приповерхностном слое [27]. При этом деструктивное действие влаги в большей степени проявляется на образце ZY-2 (рис. 7), следовательно, образец ZY-1 проявляет большее сопротивление к процессу низкотемпературной деградации.

По результатам электронной микроскопии определено, что в процессе гидротермальной обработки происходит увеличение среднего размера зерна фазы $t\text{-ZrO}_2$ в поверхностном слое – до 75 нм (ZY-1) и до 115 нм (ZY-2) (рис. 3б, 4б), границы зерен в образце ZY-2 становятся более размытыми в отличие от образца ZY-1, где форма зерна имеет более четкую форму. Также в поверхностных слоях образцов подтверждается наличие фазы $m\text{-ZrO}_2$, размер зерен которой составляет <10 нм (ZY-1) и 15–30 нм (ZY-2). После гидротермальной обработки в течение 30 ч их механические характеристики образцов (H_v и K_{IC}) уменьшаются незначительно (табл. 3). Это можно объяснить трансформационным упрочнением, происходящим в результате мартенситного фазового перехода $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$.

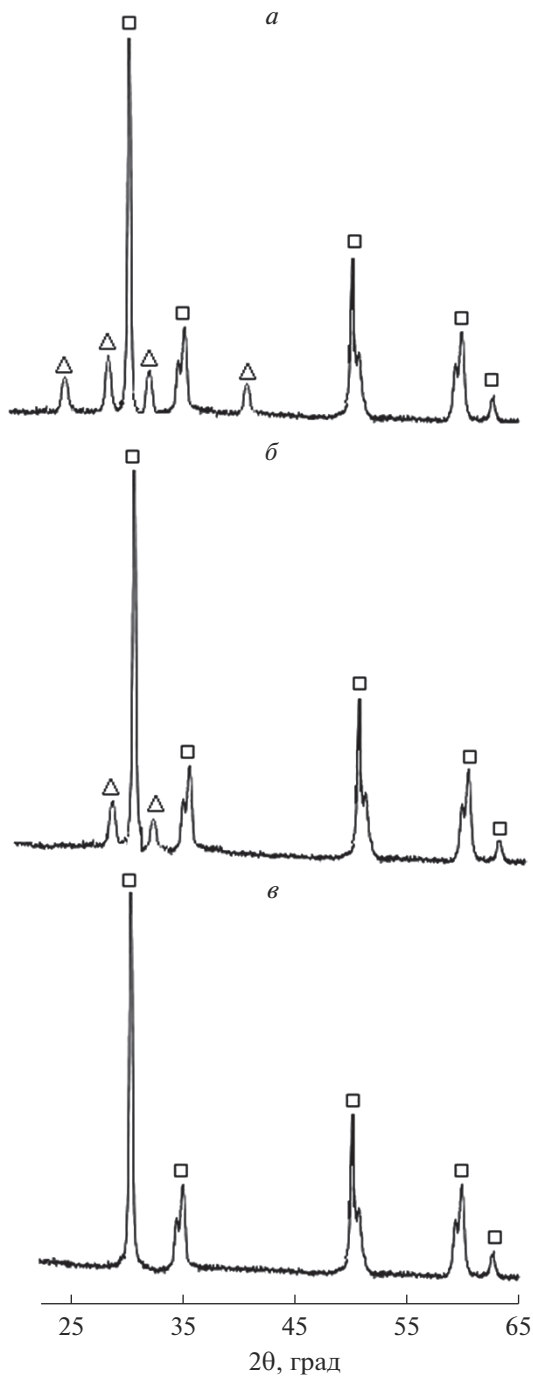


Рис. 5. Дифрактограммы образца ZY-1: объем образца после гидротермальной обработки (30 ч) (а), поверхность образца после гидротермальной обработки (30 ч) (б), образец после спекания при 1300°C (в). Обозначения: \square – t - ZrO_2 , Δ – m - ZrO_2 .

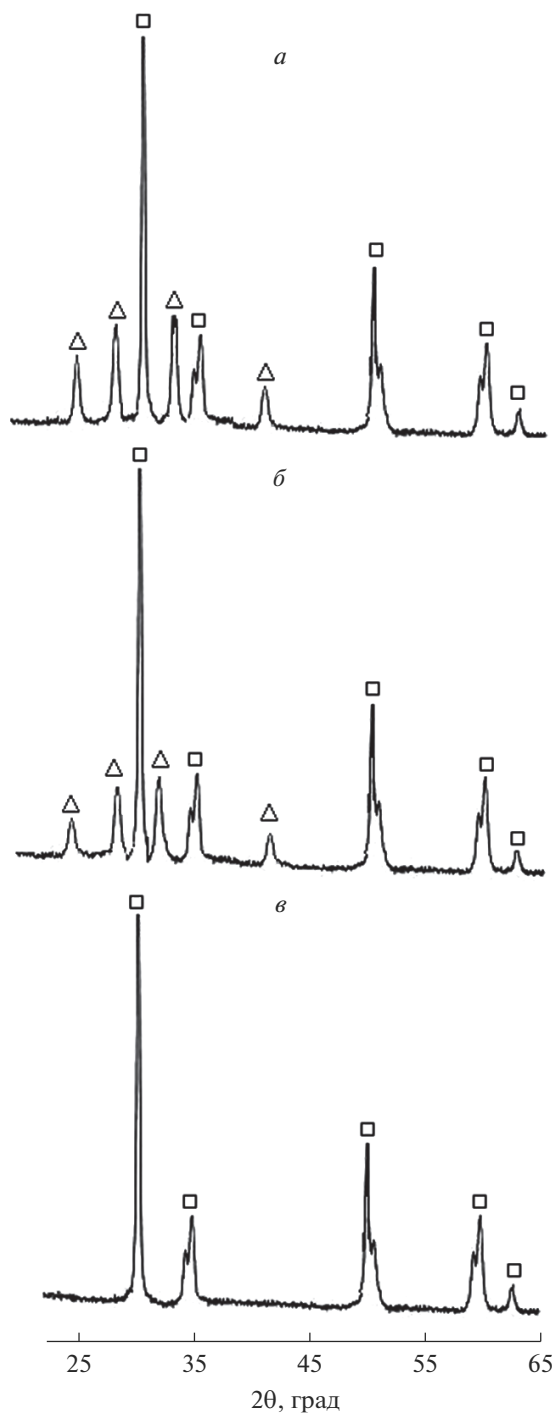


Рис. 6. Дифрактограммы образца ZY-2: объем образца после гидротермальной обработки (30 ч) (*a*), поверхность образца после гидротермальной обработки (30 ч) (*b*), образец после спекания при 1400°C (*v*). Обозначения: \square – *t*-ZrO₂, Δ – *m*-ZrO₂

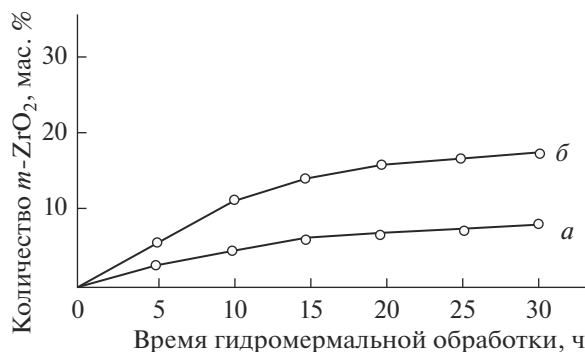


Рис. 7. Изменение содержания фазы $m-ZrO_2$ в объеме и поверхностном слое образцов ZY-1 (a) и ZY-2 (б) в процессе гидротермальной обработки в течение 30 ч.

Таблица 3. Физико-химические свойства спеченной керамики ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 после низкотемпературной деградации ($140^\circ C$, 30 ч)

Свойство	ZY-1	ZY-2
Сингония	Тетрагональная + моноклинная	Тетрагональная + моноклинная
Средний размер зерна, нм	75	115
Открытая пористость керамики, %	3	5.5
Твердость по Викерсу (H_v), ГПа	14	11
Трещиностойкость (K_{Ic}), МПа $m^{-1/2}$	10.5	7

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что керамика состава ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 , при синтезе которой было использовано замораживание осадка гидроксидов циркония и иттрия, спекается при более низкой температуре ($1300^\circ C$) до практически теоретической плотности, имеет степень тетрагональности 1.4337 и обладает более высокими механическими свойствами (твердость по Викерсу и трещиностойкость).

Выявлено, что степень развития низкотемпературной деградации керамических образцов ZY-1 и ZY-2 различается в зависимости от значений c/a , высокая степень тетрагональности керамики ZrO_2-3 мол. % Y_2O_3 позволяет снизить деградацию в гидротермальных условиях, сохранив при этом механические свойства без существенных изменений.

Количественно определено, что фазовое превращение $t-ZrO_2 \rightarrow m-ZrO_2$ при низкотемпературной деградации происходит в поверхностном слое образцов, однако количественной оценки толщины слоя, претерпевшего превращение, в этом слое не проводилось.

Полученные результаты могут быть использованы для создания керамических материалов на основе ZrO_2 с повышенной стабильностью к низкотемпературной фазовой деградации, а также для прогнозирования времени эксплуатации циркониевой керамики в гидротермальных условиях.

Работа проведена в рамках темы НИР “Неорганический синтез и исследование керамических и органо-неорганических композиционных материалов и покрытий” (№ гос. регистрации (ЦИТ и С): АААА-А19-119022290091-8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
2. Stubican V.S., Hink R.C., Ray S.P. Phase Equilibria and Ordering in the System ZrO_2 - Y_2O_3 // J. Amer. Ceram. Soc. 1978. Т. 6. № 1–2. С. 17–21.
3. Кульков С.Н., Буякова С.П. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1–2. С. 119–132.
4. Lugh V., Sergo V. Low Temperature Degradation -Aging- of Zirconia: A Critical Review of the Relevant Aspects in Dentistry // Dental Materials. 2010. V. 8. P. 807–820.
5. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. № 9. P. 1901–1920.
6. Eichler J., Rodel J., Ulrich E., Mark H. Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Submicrometer 3Y-TZP: Fracture Strength and Hydrothermal Degradation // J. Am. Ceram. Soc. 2007. V. 90. № 9. P. 2830–2836.
7. Hannink R.H., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 3. P. 461–487.
8. Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Тимченко В.М. Влияние модификаций тетрагональной фазы поверхностных слоев керамики на основе диоксида циркония на ее прочность // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 11. С. 1978–1880.
9. Chevalier J., Gremillard L., Deville S. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants // Annu. Rev. Mater. Res. 2007. V. 37. № 1. P. 1–32.
10. Гусев А.И., Курлов А.С. Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
11. ISO 13356. Implants for surgery – Ceramic materials based on yttria stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP) / ISO copyright office. 2015–09. P. 16.
12. Guo X. Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by Low-Temperature Defect Reaction with Water Molecules // Chem. Mater. 2004. V. 16. № 21. P. 3988–3994.
13. Togaya H., Yoshimura M. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO_2 System by X-ray Diffraction / J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 6. P. C. 119–121.
14. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия. 1980. 208 с.
15. Морозова Л.В., Калинина М.В., Панова Т.И., Арсентьев М.Ю., Хамова Т.В., Дроздова И.А., Шилова О.А. Синтез и исследование мезопористых ксерогелей и нанопорошков метастабильного твердого раствора $0.97ZrO_2$ - $0.03Y_2O_3$ для получения носителей катализаторов // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 3. С. 385–394.
16. Morozova L.V., Kalinina M.V., Koval'ko N.Yu., Shilova O.A. Preparation of Zirconia-Based Nanoceramics with a High Degree of Tetragonality // Glass Physics and Chemistry. 2014. V. 40. № 3. P. 352–355.
17. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология. М.: Академкнига, 2006. 325 с.
18. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5–8.
19. Иванова А.С., Федотов М.А., Литвак Г.С., Мороз Э.М. Формирование высокодисперсных образцов на основе диоксида циркония // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 4. С. 440–446.
20. Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония // Физика твердого тела. 2006. Т.48. № 2. С. 343–347.
21. Карбань О.В., Хасанов О.Л., Канунникова О.М. Микроструктура керамики ZrO_2 // Журн. структурной химии. 2004. Т.45. Приложение. С.149–155.
22. Дудник Е.В., Зайцева З.А., Шевченко А.В., Лопато Л.М. Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония // Порошковая металлургия. 1995. № 5–6. С. 43–56.
23. Чухарев В.Ф., Студеникин Г.В., Мохонов Т.В., Лукашенко Г.В., Устюгов А.В., Крылова О.Е., Суворова Э.А., Гречко М.В., Ефремова И.Г. Особенности переработки нанопорошков YSZ и электропроводность керамики на их основе // Технология неорганических веществ и материалов. 2005. № 7. С.58–71.
24. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Tabachkova N.Y. Phase Composition, Structure and Mechanical Properties of PSZ (Partially Stabi-

- lized Zirconia) Crystals as a Function of Stabilizing Impurity Content // J. Alloys and Compounds. 2013. V. 586. Suppl. 1. P. S231–S235.
25. *Gremillard L., Chevalier J., Epicier T.* Modeling the Aging Kinetics of Zirconia Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 3483–3489.
26. *Schubert H., Frey F.* Stability of Y-TZP During Hydrothermal Treatment: Neutron Experiments and Stability Considerations // J. Europ. Ceram. Soc. 2005. V. 25. № 9. P. 1597–1604.
27. *Дмитриевский А.А., Жигачева Д.Г., Ефремова Н.Ю., Умрихин А.В.* Стойкость фазового состава и механических свойств наноструктурированных композиционных керамик на основе CaO – ZrO_2 к гидротермальным воздействиям // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 3–4. С. 39–45.