

УДК 544.6.018.462.2:544.02

## СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

© 2019 г. Е. А. Агаркова<sup>1</sup>, М. А. Борик<sup>2</sup>, А. В. Кулебякин<sup>2</sup>, И. Е. Курицына<sup>1</sup>, Е. Е. Ломонова<sup>2</sup>, Ф. О. Милович<sup>3</sup>, В. А. Мызина<sup>2</sup>, В. В. Осико<sup>2</sup>, Н. Ю. Табачкова<sup>3</sup>, \*

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

<sup>2</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

<sup>3</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049 Москва, Ленинский пр., 4

\*e-mail: ntabachkova@gmail.com

Поступила в редакцию 31.05.2018 г.

После доработки 22.01.2019 г.

Принята к публикации 24.01.2019 г.

Методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле выращены кристаллы твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  ( $x = 0.003\text{--}0.045$ ,  $y = 0.005\text{--}0.03$ ). Все исследуемые кристаллы представляют собой смесь двух тетрагональных фаз диоксида циркония –  $t$  и  $t'$  – с различной степенью тетрагональности ( $c/\sqrt{2}a$ ), составляющей 1.014–1.015 и 1.004–1.005 для  $t$ - и  $t'$ -фаз соответственно. Все образцы обладали высокой микротвердостью (13.5–15.0 ГПа) и трещиностойкостью (порядка 6–7 МПа м<sup>1/2</sup>). Трещиностойкость образцов уменьшалась с увеличением суммарной концентрации стабилизирующих оксидов, что хорошо согласуется с происходящими при этом изменениями фазового состава, а именно, с увеличением содержания трансформируемой  $t$ -фазы. Значения удельной ионной проводимости для всех исследуемых составов довольно близки и составляют порядка 0.04 См/см при температуре 1173 К.

**Ключевые слова:** твердые электролиты, диоксид циркония, рост кристаллов, ионная проводимость, механические свойства

DOI: 10.1134/S0002337X19070029

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония, а также керамические материалы аналогичного состава имеют широкие перспективы применения в технике и медицине [1–3]. Одним из важнейших технических применений этих материалов является их использование в качестве твердых электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [4–7]. Основные требования, которым должны удовлетворять твердые электролиты для ТОТЭ, подробно изложены в работе [8]. В частности, кислород-ионная проводимость должна составлять не менее 0.1 См/см при рабочей температуре, а величина прочности на изгиб – более 400 МПа. Кроме того, крайне желательно, чтобы они имели высокую микротвердость и трещиностойкость. Последнее требование позволяет уменьшить толщину электролитических мембран до 70–100 мкм, что существенно улучшает энергетические характеристики ТОТЭ.

Кубические твердые растворы диоксида циркония, стабилизированного 8–9 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , широко используются в качестве электролитов в высокотемпературных ТОТЭ, поскольку они имеют высокую кислород-ионную проводимость при  $\sim 1000^\circ\text{C}$  [9]. Однако они являются типичными хрупкими материалами, которые, несмотря на высокую микротвердость, имеют очень низкую трещиностойкость. Альтернативным материалом, который может использоваться в качестве твердых электролитов, являются кристаллы частично стабилизированного  $\text{ZrO}_2$ , легированные  $\sim 3$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , которые обладают высокими механическими свойствами и приемлемой проводимостью при высоких температурах [10, 11]. Известно также, что кубические твердые растворы системы  $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$  обладают максимальной ионной проводимостью среди всех материалов на основе диоксида циркония [6, 12].

Традиционно твердые растворы на основе диоксида циркония получают различными метода-

**Таблица 1.** Химический состав, краткое обозначение и описание кристаллов

Химический состав	Обозначение	Суммарная концентрация стабилизирующих оксидов, мол. %	Описание кристаллов
$(\text{ZrO}_2)_{0.972}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.003}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.025}$	0.3Sc2.5YSZ	2.8	Белые непрозрачные кристаллы без трещин
$(\text{ZrO}_2)_{0.972}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.008}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$	0.8Sc2YSZ	2.8	
$(\text{ZrO}_2)_{0.968}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.012}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$	1.2Sc2YSZ	3.2	
$(\text{ZrO}_2)_{0.963}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.012}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.025}$	1.2Sc2.5YSZ	3.7	
$(\text{ZrO}_2)_{0.963}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.017}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$	1.7Sc2YSZ	3.7	
$(\text{ZrO}_2)_{0.96}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.017}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.023}$	1.7Sc2.3YSZ	4.0	
$(\text{ZrO}_2)_{0.96}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$	2Sc2YSZ	4.0	
$(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.02}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$	2Sc3YSZ	5.0	Полупрозрачные кристаллы с трещинами по всему объему
$(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.02}$	3Sc2YSZ	5.0	
$(\text{ZrO}_2)_{0.95}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.045}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.005}$	4.5Sc0.5YSZ	5.0	

ми керамической технологии. Альтернативным методом синтеза таких материалов является их получение путем направленной кристаллизации расплава в холодном тигле. Данный метод позволяет получать кристаллы с максимально высокой плотностью. В отличие от керамики получение материалов в виде кристаллов позволяет исключить влияние на электрофизические характеристики материала таких факторов, как размеры зерен, характер распределения компонентов твердого раствора по объему и границам зерен, межзеренные напряжения, а также изменение этих характеристик в условиях высоких температур, близких к рабочим температурам ТОТЭ. Таким образом, исследование кристаллов позволяет оценить вклад объемный составляющей проводимости твердого электролита, исключая вклад зернограничной проводимости.

Целью настоящей работы являлось получение кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  ( $x = 0.003-0.045$ ,  $y = 0.005-0.03$ ) и исследование их механических и транспортных свойств для оценки перспектив использования этих материалов в качестве электролитических мембран в ТОТЭ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  ( $x = 0.003-0.045$ ,  $y = 0.005-0.03$ ) выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле с использованием высокочастотной установки "Кристалл 407". Выращивание проводили в водоохлаждаемом медном тигле диаметром 120 мм; направленную кристаллизацию расплава осуществляли путем перемещения тигля относительно индуктора со скоростью 10 мм/ч. Масса загрузки составляла 4–5 кг. Подробное описание методики выращивания кристаллов приведено в [13].

Фазовый анализ проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D8

при использовании  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Структуру кристаллов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM–840 фирмы JEOL.

Транспортные характеристики кристаллов изучали в интервале 450–900°C с шагом 50°C на анализаторе Solartron SI 1260 в частотном диапазоне 1 Гц–5 МГц. Измерения были выполнены на пластинах кристаллов размером  $7 \times 7$  мм<sup>2</sup> и толщиной 0.5 мм с симметричными платиновыми электродами. Для этого на пластины наносилась платиновая паста, после чего проводился отжиг при температуре 950°C в течение 1 ч на воздухе. Амплитуда прикладываемого переменного сигнала на образец составляла 24 мВ. Детальный анализ частотного спектра импеданса был проведен с использованием программы ZView.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Составы и описание выращенных кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  приведены в табл. 1.

Кристаллы имели форму и размеры, аналогичные кристаллам, частично стабилизированным только оксидом иттрия. Следует отметить, что при увеличении суммарной концентрации стабилизирующих оксидов ( $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) от 2.8 до 5.0 мол. % наблюдается увеличение количества трещин в объеме. Наличие большого количества трещин существенно затрудняло изготовление образцов для их характеристики. Поэтому дальнейшие исследования проводились на образцах с суммарным содержанием стабилизирующих оксидов до 4.0 мол. %.

На рис. 1 приведена характерная микроструктура ростовой поверхности кристаллов, т.н. твидовая структура, которая состоит из элементов, пересекающихся под углами, близкими к 80°–90°. Подобная морфология поверхности наблюдалась

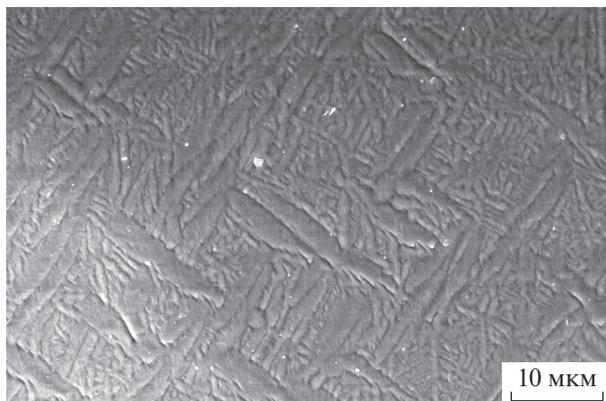


Рис. 1. Микроструктура поверхности граней кристаллов 1.2Sc2.5YSZ.

ранее на кристаллах, частично стабилизированных оксидом иттрия; она зависит от кристаллической структуры материала и отражает условия как кристаллизации, так и формирования реальной структуры кристалла [14].

Изучение фазового состава кристаллов методом рентгеновской дифрактометрии показало, что все исследуемые кристаллы представляют собой смесь двух тетрагональных фаз диоксида циркония –  $t$  и  $t'$ , принадлежащих к пр. гр.  $P4_2/mnc$ . В кристаллах 0.8Sc2YSZ обнаружено также незначительное количество моноклинной фазы  $m$ . Степень тетрагональности незначительно изменялась с изменением химического состава кристаллов и составляла  $c/\sqrt{2a} = 1.014–1.015$  для  $t$ -фазы и  $c/\sqrt{2a} = 1.004–1.005$  для  $t'$ -фазы. Тетрагональная  $t$ -фаза является трансформируемой, т.е. под действием механических напряжений может подвергаться мартенситному переходу в моноклинную форму, в то время как  $t'$ -фаза “нетрансформируемая” и не испытывает тетрагонально-моноклинного перехода, индуцируемого механическими напряжениями. При увеличении суммарной концентрации стабилизирующих оксидов наблюдалось увеличение содержания  $t'$ -фазы и уменьшение содержания  $t$ -фазы. Аналогичные результаты фазового анализа были получены ранее для кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  ( $x = 0.028–0.04$ ) [11, 15].

Исследование методом ПЭМ показало, что структура всех частично стабилизированных кристаллов двойниковая – областей, свободных от двойникования, не наблюдали. Изображения двойников для кристаллов 1.2Sc2YSZ, 1.2Sc2.5YSZ, 1.7Sc2YSZ, 1.7Sc2.3YSZ приведены на рис. 2.

Как следует из рис. 2, при увеличении суммарной концентрации стабилизирующих оксидов размеры двойников незначительно уменьшаются. Двойникование происходит по плоскостям типа  $\{110\}$ , наклонным к оси четвертого порядка – оси  $C$ . Двойникование может проходить по плоскостям  $(101)$  и  $(011)$  и не может по плоскости  $(110)$ , параллельной оси  $C$ , которая является плоскостью симметрии. Двойниковые области в кристалле

могут быть слабо разориентированы друг относительно друга. Углы разориентации, определенные по электронограммам, не превышали  $2^\circ$ , что соответствует малоугловым границам в кристалле. Формирование двойниковой структуры происходит при охлаждении исходного кубического монокристалла вследствие кубически-тетрагонального перехода и сопровождается релаксацией термоупругих напряжений в кристалле. При этом кристалл сохраняет ориентационное соотношение кубического монокристалла [3].

В табл. 2 приведены результаты измерений плотности, микротвердости и трещиностойкости кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  различных составов.

Все исследуемые образцы обладали высокой микротвердостью, значения которой находятся в диапазоне 13.5–15.0 ГПа. При этом наблюдалась слабо выраженная тенденция к увеличению микротвердости с увеличением суммарной концентрации стабилизирующих оксидов. Более выраженная противоположная зависимость наблюдалась для трещиностойкости образцов: она уменьшается с увеличением суммарной концентрации стабилизирующих оксидов. Для большинства исследуемых кристаллов характерны высокие значения трещиностойкости (порядка 6–7 МПа  $m^{1/2}$ ), что обусловлено механизмом трансформационного упрочнения, при котором под действием механических напряжений происходит мартенситное превращение термодинамически метастабильной  $t$ -фазы в стабильную  $m$ -фазу [13].

Наблюдаемая зависимость трещиностойкости от суммарной концентрации стабилизирующих оксидов хорошо согласуется с результатами фазового анализа кристаллов. Как уже отмечалось ранее, увеличение суммарной концентрации стабилизирующих оксидов приводит к уменьшению содержания  $t$ -фазы, а вклад трансформационного упрочнения в трещиностойкость пропорционален объемной доле  $t$ -фазы [16]. Следовательно, наблюдаемая тенденция уменьшения трещиностойкости с увеличением суммарной концентрации стабилизирующих оксидов обусловлена уменьшением содержания трансформируемой  $t$ -фазы. Эти результаты согласуются с ранее опубликованными работами по механическим свойствам кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированных оксидом иттрия. Так, при увеличении концентрации  $Y_2O_3$  от 2.8 до 4.0 мол. % наблюдалось снижение трещиностойкости от 12.0 до 8.0 [11]. Следует отметить, что частичное замещение  $Y_2O_3$  на  $Sc_2O_3$  приводит к существенному снижению трещиностойкости. Тем не менее, трещиностойкость кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  все равно остается заметно выше, чем трещиностойкость кристаллов полностью стабилизированного (кубического) диоксида циркония (1–2 МПа  $m^{1/2}$ ) [17]. Следует также отметить, что приведенные в табл. 2 данные по трещиностойкости кристаллов 0.8Sc2YSZ не укладываются в описанные выше

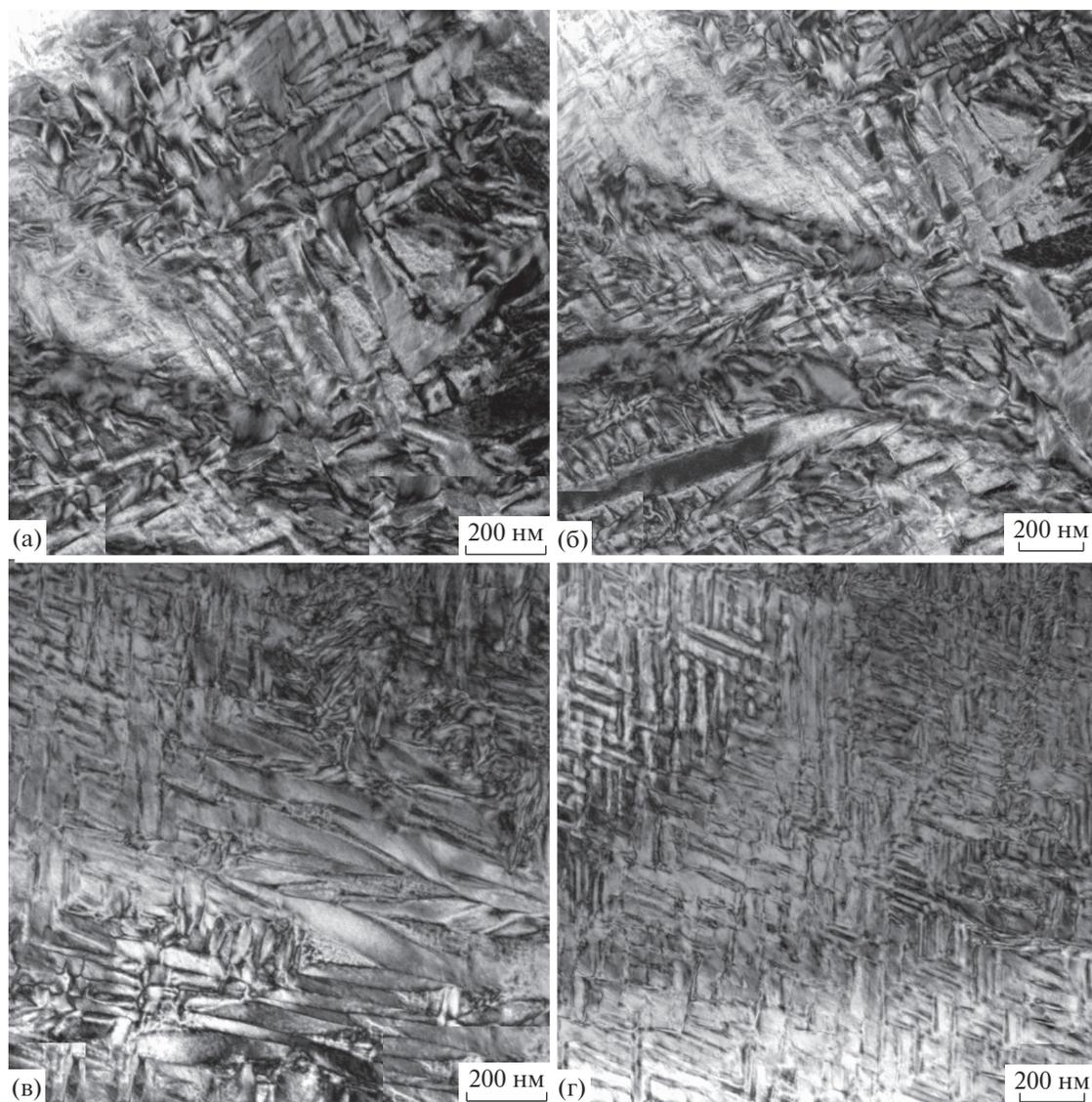


Рис. 2. ПЭМ-изображения двойников в кристаллах 1.2Sc2YSZ (а), 1.2Sc2.5YSZ (б), 1.7Sc2YSZ (в) и 1.7Sc2,3YSZ (г).

Таблица 2. Плотность, микротвердость и трещиностойкость кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$

Образец	Суммарная концентрация стабилизирующих оксидов, мол. %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, $K_{IC}$ , МПа м <sup>1/2</sup>
0.3Sc2.5YSZ	2.8	6.090(3)	13.55 ± 0.25	7.2 ± 0.3
0.8Sc2YSZ	2.8	6.059(3)	13.84 ± 0.25	9.5 ± 0.3
1.2Sc2YSZ	3.2	6.020(2)	14.14 ± 0.20	6.2 ± 0.3
1.2Sc2.5YSZ	3.7	6,055(2)	13.78 ± 0.45	7.0 ± 0.3
1.7Sc2YSZ	3.7	6.040(3)	13.90 ± 0.15	6.5 ± 0.3
1.7Sc2.3YSZ	4.0	6.034(3)	14.66 ± 0.26	7.0 ± 0.3
2Sc2YSZ	4.0	6.032(1)	14.96 ± 0.20	5.7 ± 0.3
2Sc3YSZ	5.0	6.009(3)	15.10 ± 0.25	4.8 ± 0.3

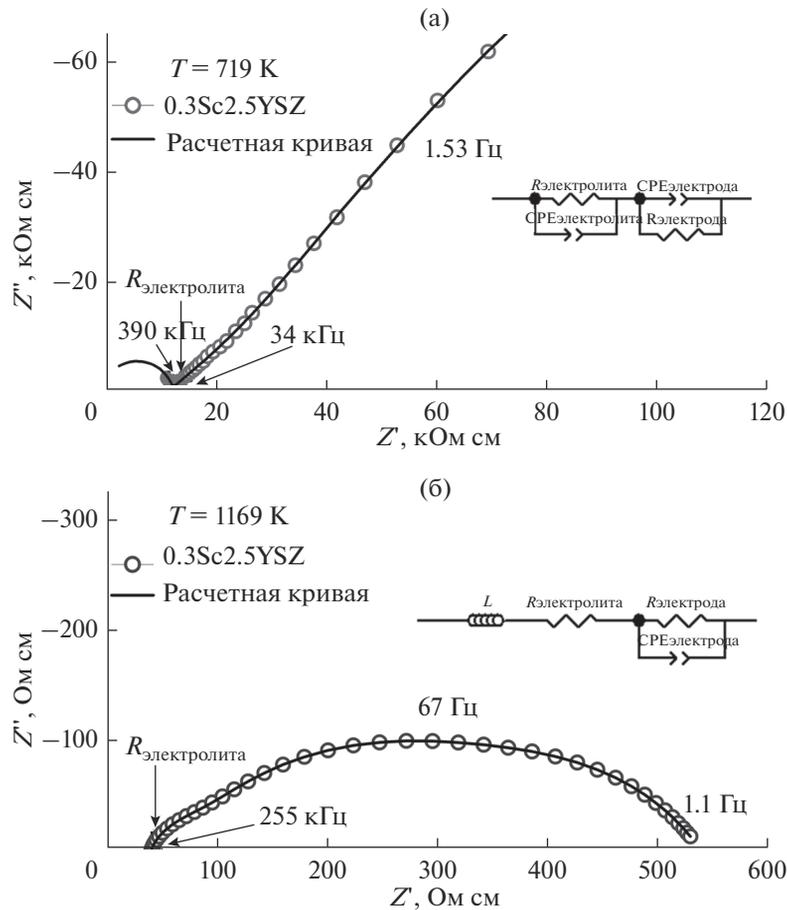


Рис. 3. Импедансные спектры образца 0.3Sc<sub>2</sub>.5YSZ, полученные при температуре 719 (а) и 1169 К (б).

закономерности, что, возможно, обусловлено наличием в этих образцах моноклинной фазы.

На рис. 3 приведены типичные спектры импеданса кристалла 0.3Sc<sub>2</sub>.5YSZ при температурах 446 и 896°C. Спектр при температуре 356°C имеет

дугу в высокочастотной области, которая соответствует объемной проводимости, и низкочастотную дугу, отражающую поляризационное сопротивление электродов. Промежуточная дуга, которая соответствует проводимости по границам зерен, отсутствует. Подобные спектры были получены и для кристаллов ScYSZ других составов. Эти данные дают основание полагать, что межфазные и двойниковые границы, которые имеются в кристаллах ScYSZ, не вносят вклад в их общую проводимость.

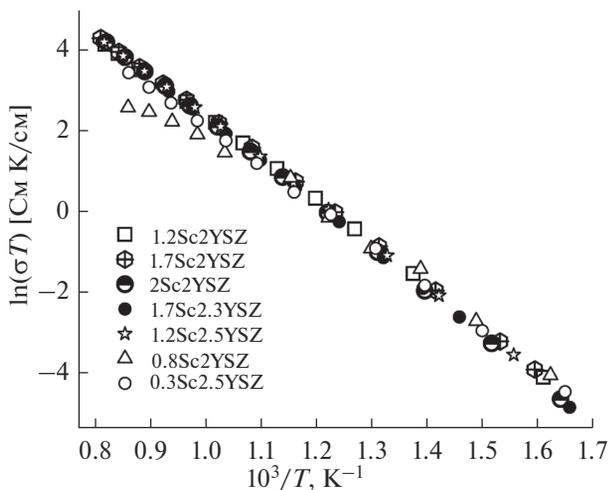


Рис. 4. Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$

На рис. 4 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ . Значения проводимости для всех исследуемых составов за исключением образца 0.8Sc<sub>2</sub>YSZ довольно близки и составляют порядка 0.04 См/см при температуре 1173 К. Проводимость кристаллов 0.8Sc<sub>2</sub>YSZ при этой же температуре заметно ниже, что, вероятно, связано с присутствием в них моноклинной фазы. При сопоставимых концентрациях стабилизирующих оксидов проводимость кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  приблизительно в 1.5 раза выше проводимости кристаллов  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  [10]. Значения энергии активации были близки для всех составов и составляли

0.93–0.95 и 0.85–0.87 эВ для температурных интервалов 673–823 и 973–1173 К соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле выращены кристаллы твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$  ( $x = 0.003\text{--}0.045$ ,  $y = 0.005\text{--}0.03$ ). Изучение фазового состава кристаллов методом рентгеновской дифрактометрии показало, что они представляют собой смесь двух тетрагональных фаз диоксида циркония –  $t$  и  $t'$  – с различной степенью тетрагональности ( $c/\sqrt{2}a$ ), составляющей 1.014–1.015 и 1.004–1.005 для  $t$ - и  $t'$ -фаз соответственно. Все кристаллы имели четко выраженную двойниковую структуру. При увеличении суммарной концентрации стабилизирующих оксидов размеры двойников незначительно уменьшались. Все исследуемые образцы обладали высокой микротвердостью (13.5–15.0 ГПа) и высокой трещиностойкостью (порядка 6–7 МПа м<sup>1/2</sup>). Наблюдаемая тенденция уменьшения трещиностойкости образцов с увеличением суммарной концентрации стабилизирующих оксидов хорошо согласуется с происходящими при этом изменениями фазового состава, а именно, с увеличением содержания трансформируемой  $t$ -фазы.

Значения удельной проводимости для всех исследуемых кристаллов довольно близки и составляют порядка 0.04 См/см при температуре 1173 К.

Таким образом, сравнительно высокая высокотемпературная удельная проводимость кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ , в сочетании с их высокими механическими свойствами делает перспективным использование этих материалов в качестве планарных электролитических мембран ТОТЭ. Наиболее предпочтительными для этих целей являются составы с суммарной концентрацией оксидов скандия и иттрия 3.7–4.0 мол. %.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН № 32 “Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий” и гранта РФФИ № 16-02-00742.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *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. doi 10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x
2. *Piconi C., Maccaro G.* Zirconia as a Ceramic Biomaterial // *Biomaterials.* 1999. V. 20. P. 1–25. doi 10.1016/S0142-9612(98)00010-6
3. *Осико В.В., Ломонова Е.Е.* Полифункциональные материалы на основе наноструктурированных кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония // *Вестн. РАН.* 2012. Т. 82. № 9. С. 790–800.
4. *Goodenough J.B.* Oxide-ion electrolytes // *Ann. Rev. Mater. Res.* 2003. V. 33. P. 91–128. doi 10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651
5. *Kharton V.V., Marques F.M.B., Atkinson A.* Transport Properties of Solid Oxide Electrolyte Ceramics: a Brief Review // *Solid State Ionics.* 2004. V. 174. P. 135–149. doi 10.1016/j.ssi.2004.06.015
6. *Badwal S.P.S., Ciacchi F.T., Milosevic D.* Scandia-Zirconia Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Operation // *Solid State Ionics.* 2000. V. 136–137. P. 91–99. doi 10.1016/S0167-2738(00)00356-8
7. *Badwal S.P.S.* Materials for Solid Oxide Fuel Cells // *Materials Forum* 21. 1997. P. 187–224.
8. *Basu R.N.* Materials for Solid Oxide Fuel Cells. New Delhi: Anamaya Publishers, 2007.
9. *Yamamoto O., Arachi Y., Sakai H., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y.* Zirconia Based Oxide Ion Conductors for Solid Oxide Fuel Cells // *Ionics.* 1998. V. 4. P. 403–408. doi 10.1007/BF02375884
10. *Borik M.A., Bredikhin S.I., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu., Volkova T.V.* The Impact of Structural Changes in  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  Solid Solution Crystals Grown by Directional Crystallization of the Melt on Their Transport Characteristics // *Mater. Lett.* 2017. V. 205. P. 186–189. doi 10.1016/j.matlet.2017.06.059
11. *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 Stabilized Zirconia) Crystals as a Function of Stabilizing Impurity Content // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 586. P. S231–S235. doi 10.1016/j.jallcom.2013.01.126
12. *Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N.* Electrical Conductivity of the  $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$  (Ln – Lanthanides) System // *Solid State Ionics.* 1999. V. 121. P. 133–139. doi 10.1016/S0167-2738(98)00540-2
13. *Борик М.А., Вишнякова М.А., Войццкий В.П., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Осико В.В., Панов В.А.* Получение и свойства кристаллов  $\text{ZrO}_2$ , частично стабилизированного  $\text{Y}_2\text{O}_3$  // *Неорган. материалы.* 2007. Т. 43. С. 1359–1365.
14. *Борик М.А., Вишнякова М.А., Жигалина О.М., Кулебякин А.В., Лаврищев С.В., Ломонова Е.Е., Осико В.В.* Исследование микро- и наноструктуры кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония // *Российские нанотехнологии.* 2008. Т. 3. № 11–12. С. 76–81.
15. *Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Seryakov S.V., Tabachkova N.Y.* Change in the Phase Composition, Structure and Mechanical Properties of Directed Melt Crystallised Partially Stabilised Zirconia Crystals Depending on the Concentration of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. V. 35. P. 1889–1894. doi 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.012
16. *Evans G., Cannon R.M.* Toughening of Brittle Solids by Martensitic Transformations // *Acta Metall.* 1986. V. 34. № 5. P. 761–800. doi.org/10.1016/0001-6160(86)90052-0
17. *Mercer C., Williams J.R., Clarke D.R., Evans A.G.* On a Ferroelastic Mechanism Governing the Toughness of Metastable Tetragonal-Prime ( $t'$ ) Yttria-Stabilized Zirconia // *Proc. R. Soc. A.* 2007. V. 463. P. 1393–1408. doi 10.1098/rspa.2007.1829