

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  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  ( $x = 0.003–0.045$ ,  $y = 0.005–0.03$ ). 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. %  $Y_2O_3$ , широко используются в качестве электролитов в высокотемпературных ТОТЭ, поскольку они имеют высокую кислород-ионную проводимость при  $\sim 1000^\circ C$  [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  $ZrO_2$ , легированные  $\sim 3$  мол. %  $Y_2O_3$ , которые обладают высокими механическими свойствами и приемлемой проводимостью при высоких температурах [10, 11]. Известно также, что кубические твердые растворы системы  $ZrO_2-Sc_2O_3$  обладают максимальной ионной проводимостью среди всех материалов на основе диоксида циркония [6, 12].

**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	

Традиционно твердые растворы на основе диоксида циркония получают различными методами 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 являлся 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 ин-

дуктора 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 характеризации. 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.е. твидовая структура, которая состоит из элементов, пересекающихся под углами, близкими к  $80^\circ$ – $90^\circ$ . Подобная морфология поверхности наблюдалась 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  $c/\sqrt{2}a = 1.014$ – $1.015$  для  $t$ -фазы и  $c/\sqrt{2}a = 1.004$ – $1.005$  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.

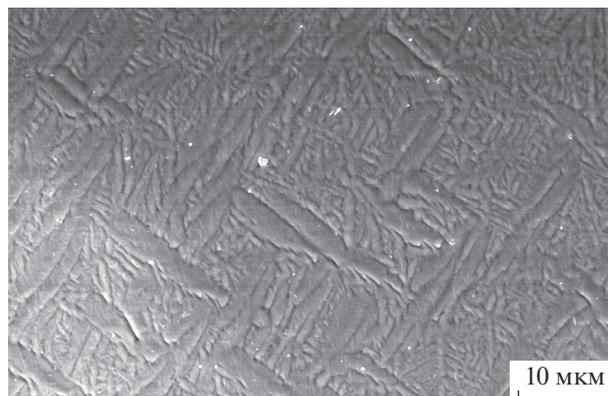


Рис. 1. Микроструктура поверхности граней кристаллов  $1.2Sc2.5YSZ$ .

Формирование двойниковой структуры происходит при охлаждении исходного кубического монокристалла вследствие кубически-тетрагонального перехода и сопровождается релаксацией термодинамических 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 со-

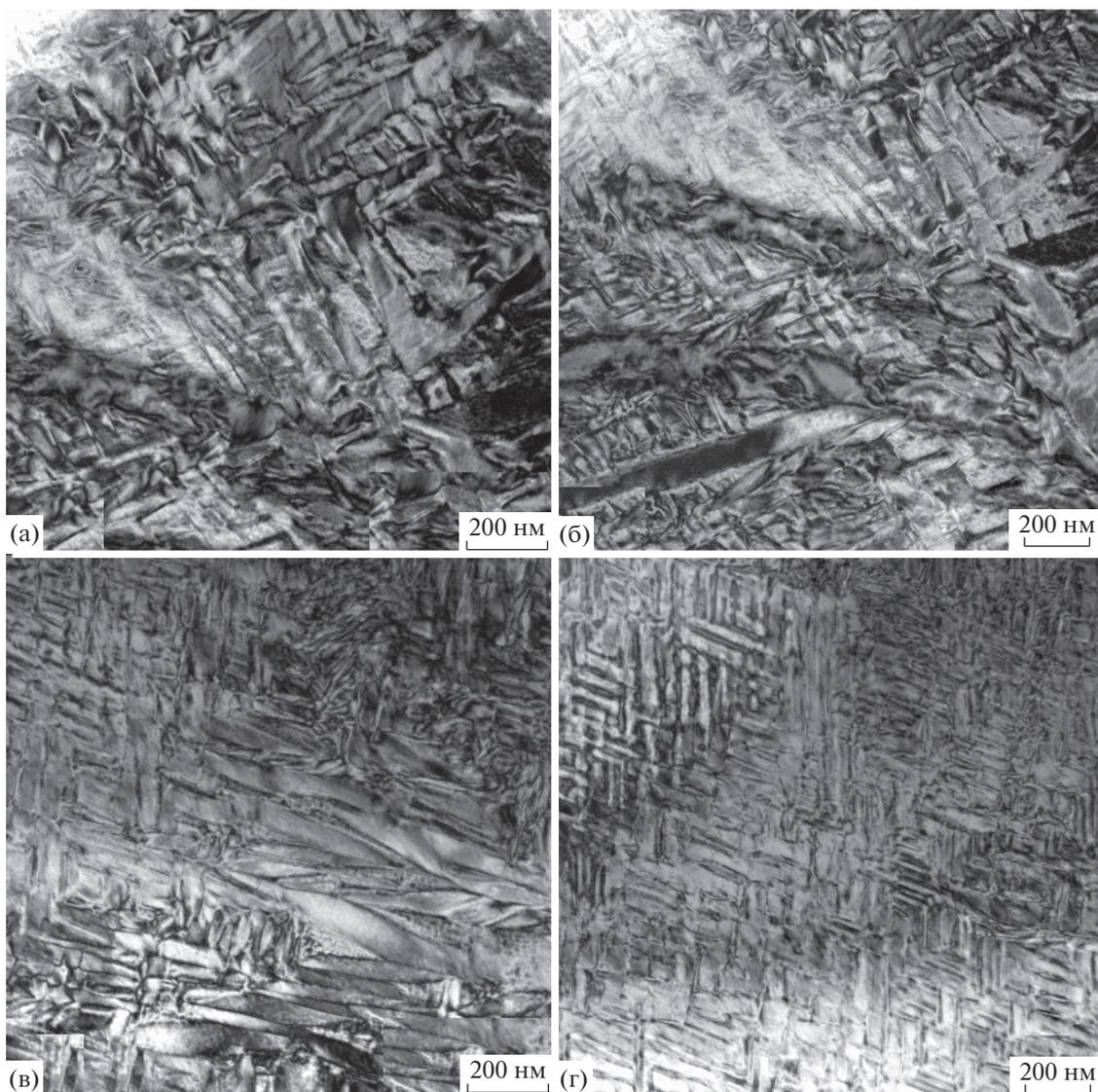


Рис. 2. ПЭМ-изображения двойников в кристаллах 1.2Sc2YSZ (а), 1.2Sc2.5YSZ (б), 1.7Sc2YSZ (в) и 1.7Sc2.3YSZ (г).

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

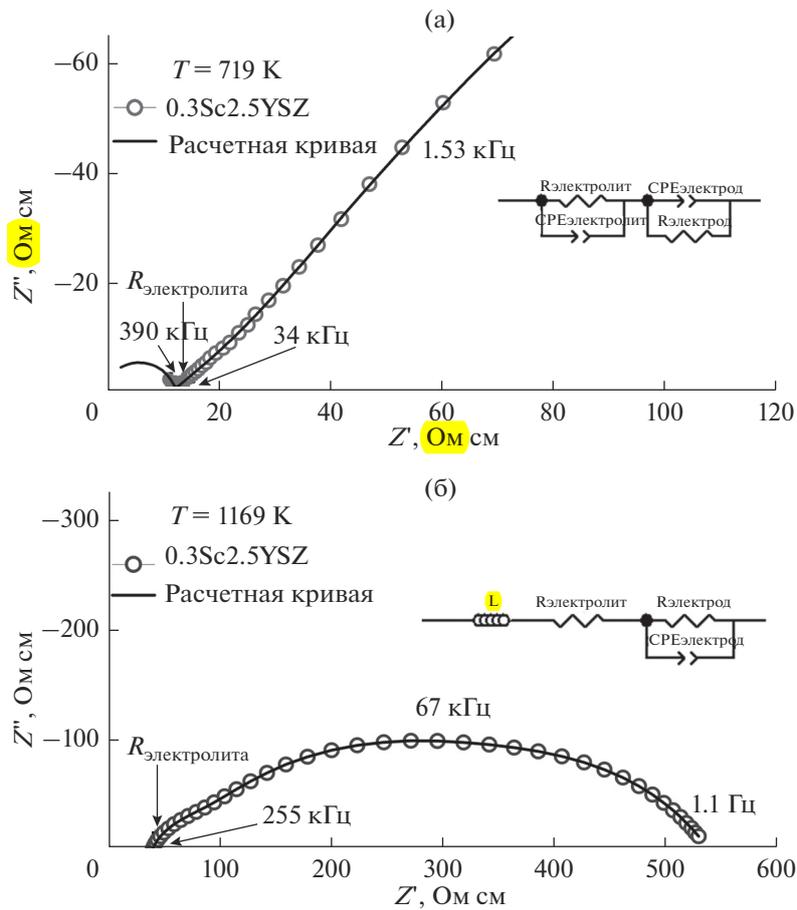


Рис. 3. Импедансные спектры образца 0.3Sc<sub>2</sub>.5YSZ, полученные при температуре 719 (а) и 1169 К (б).

держания 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 0.8Sc<sub>2</sub>YSZ не укладываются в описанные выше 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 низкоча-

стотную 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.

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

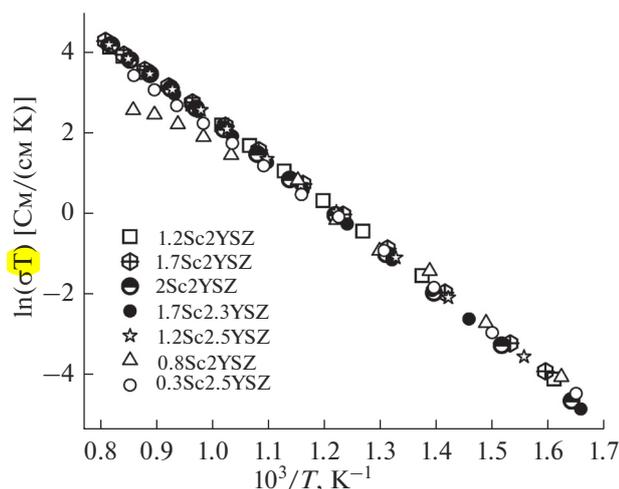


Рис. 4. Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ .

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., Maccauro 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., Imanishai N.* Electrical Conductivity of the  $ZrO_2-Ln_2O_3$  (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., Войцицкий В.П., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Осико В.В., Панов В.А.* Получение и свойства кристаллов  $ZrO_2$ , частично стабилизированного  $Y_2O_3$  // *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  $Y_2O_3$  // *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 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