

Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Обзор

Обзорная статья

УДК 546.831 + 666.3 + 548.5

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

Диоксид циркония. Обзор

П. П. Федоров✉, * Е. Г. Яроцкая

Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, ГСП-1, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Представлен обзор по диоксиду циркония ZrO_2 , нахождению соединений циркония в природе, рассмотрены важнейшие мировые месторождения. Приведены физические и химические свойства ZrO_2 , рассмотрен полиморфизм оксида циркония, фазовые диаграммы систем с его участием. Выделены области применения его соединений: в автомобильной промышленности, электронной промышленности, энергетике и промышленной экологии, производстве оборудования и машиностроении, в производстве огнеупоров на основе циркония, а также керамики, эмалей, стёкол, в качестве сверхтвёрдого материала, в медицине, атомной энергетике и многих других областях человеческой деятельности. Кубическая модификация диоксида циркония, стабилизированная оксидами редкоземельных элементов, представляет собой ювелирный камень (фианит). Частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ) представляет собой универсальный конструкционный материал с очень высокой устойчивостью к распространению трещин. Твердые растворы оксидов РЗЭ, особенно скандия, обладают высокой кислородной проводимостью, что используется в сенсорах для измерения парциального давления кислорода и в топливных элементах. Уделено внимание термостойким оксидным керамическим материалам с низкой теплопроводностью, которые используются в качестве термостойких покрытий. Значительное внимание уделено второму по значению минералу диоксида циркония – бадделейту (ZrO_2). Бадделейт находит широкое применение в производстве огнеупоров. Его добывают для получения металлического циркония. Приведены достижения советских и российских ученых по разработке технологий производства фианита и искусственного бадделейта.

Ключевые слова: фианит, бадделейт, циркон, керамика, твердые растворы, оксиды редкоземельных элементов, фазовые диаграммы, ядерное топливо с инертной матрицей

Благодарности: авторы признательны М. А. Борику, Ю. И. Головину, В. В. Гусарову, О. В. Альмяшевой, Е. В. Полянскому за обсуждение и Е. В. Черновой за помощь в оформлении рукописи.

Для цитирования: Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

For citation: Fedorov P. P., Yarotskaya E. G. Zirconium dioxide. A review. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex

© Федоров П. П., Яроцкая Е. Г., 2021



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Оксид циркония ZrO_2 был синтезирован в 1789 году. В 1892 на Шри-Ланке и в Бразилии был найден минерал бадделеит, а с 1900 года стабилизированная двуокись циркония уже широко использовалась в качестве тела накаливания для калильного освещения («колпачки Нернста»). С 20-х годов XX века тонны двуокиси циркония используются в качестве тугоплавкой керамики [1–7]. В настоящее время материалы на основе оксида циркония находят широкое применение в качестве монокристаллов, керамики – конструкционной и функциональной, пленочных покрытий, микроволокон и нанопорошков, композиционных материалов [8–35].

Крупные прозрачные кристаллы кубического диоксида циркония, стабилизированные примесями оксидов P3Э, кальция или других металлов, благодаря высокому показателю преломления и дисперсии применяются в ювелирном деле в качестве имитации алмазов. В СССР такие кристаллы получили название фианитов, сокращенное от названия Физического института Академии наук СССР, где они были синтезированы посредством оригинальной методики холодного тигля [9]. Частично стабилизированный двухфазный диоксид циркония (ЧСЦ) с небольшой концентрацией стабилизирующей добавки представляет собой материал с очень высокой трещиностойкостью, вследствие чего он используется, например, для изготовления режущих инструментов [10, 11].

Керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2) – это универсальный конструкционный материал разнообразного назначения (<https://www.ceramtec.ru>), отличающийся тугоплавкостью и высокой коррозионной стойкостью [8, 12–18]. Заметим, что керамические изделия с диоксидом циркония значительно дороже, чем детали из керамики на основе оксида алюминия. Таким образом, циркониевая керамика используется для изготовления ответственных деталей, например, в атомной промышленности [36], в металлургии для желобов, стаканов при непрерывном разливе сталей, тиглей для плавки платиновых и редкоземельных элементов [19], труб, при изготовлении волоочильных инструментов для формования изделий из проволоки, в автомобилестроении для изготовления тормозных дисков высококлассных машин.

В авиационной и космической отрасли он незаменим – благодаря ему корабли выдерживают очень высокие температурные воздейст-

вия [16–17, 20–21, 28–31]. Применяется он и в медицине, например, для эндопротезирования головки искусственных тазобедренных суставов. И, наконец, в стоматологии он может проявить все свои самые лучшие качества в роли зубных протезов [22–23].

Твердые растворы на основе ZrO_2 со структурой флюорита являются твердыми электролитами, при нагревании обладают высокой кислородной электропроводностью, что делает эти материалы рабочим телом для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [10, 24–26]. Также они используются в других электрохимических устройствах, например, в сенсорах для измерения парциального давления кислорода. Высокая ионная проводимость коррелирует с низкой теплопроводностью [27], и пленки твердых растворов на основе ZrO_2 используются для создания теплоизолирующих (термобарьерных) покрытий, сочетающих термостойкость, очень низкую теплопроводность и высокую прочность [28–31].

Разрабатывается широкий ассортимент композиционных материалов различного типа с участием диоксида циркония [8, 13, 32–35]. Керамометаллические материалы используются, например, для соединения керамических и стальных деталей.

В последние годы возрос интерес к термостойким волокнам теплоизоляционного назначения (<https://www.ceramtec.ru>), [20, 37, 38] а также к нанопорошкам оксида циркония [39–41]. Нанопорошки являются гидрофильными, их поверхность покрыта адсорбированной водой [42]. Фирма NanoFormula (Эстония) выпускает нанопорошки NZirconiumOxide-01 (чистый ZrO_2 моноклинной структуры, средний размер частиц 20 нм, удельная поверхность 25 м²/г) и NZirconiumOxide-02 (тетрагональная сингония, стабилизирован 3–8 % Y_2O_3 , средний размер частиц 40 нм, удельная поверхность 40 м²/г). Области их применения обширны: функциональная керамика, высокочистые пигменты, фарфор, глазури, пирооптические элементы, в конденсаторах большой емкости, оптических носителях, в элементах, воспроизводящих изображения, в оптических затворах, в стеклах для стереотелевидения, в запоминающих устройствах, в абразивных материалах, изоляторах, в огнезащитных материалах, в рентгеновской технике, в высокотемпературных и коррозионноустойчивых компонентах, в соплах, в тиглях, в пьезоэлектрических элементах, в ионном обмене, фильтрах, в передающих элементах, в нагревающих

элементах, в ювелирных украшениях, в качестве добавок в топливо, в аккумуляторы (*nanoformula.tiu.ru*).

В данном обзоре рассмотрен диоксид циркония, его минералы, нахождение в природе, области применения, химические свойства, особенности изоморфизма и материалы на его основе.

2. Распространение в природе

Соединения циркония широко распространены в литосфере. По разным данным кларк (числа, выражающие среднее содержание химических элементов в земной коре, гидросфере, Земле, космических телах, геохимических или космохимических системах и др., по отношению к общей массе этой системы) циркония составляет от 170 до 250 г/т. Концентрация в морской воде $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Цирконий — литофильный элемент. В природе известны его соединения исключительно с кислородом в виде оксидов и силикатов. Несмотря на то, что цирконий — рассеянный элемент, насчитывается около 40 минералов циркония: циркон ($ZrSiO_4$) (67.1 % ZrO_2), бадделейт (ZrO_2), эвдиалит $(Na, Ca)_5(Zr, Fe, Mn)[O, OH, Cl][Si_6O_{17}]$ и др. Во всех месторождениях цирконию сопутствует гафний, который изоморфно замещает цирконий [43].

Циркон является самым распространенным циркониевым минералом. Он встречается во всех типах пород, но главным образом в гранитах и сиенитах. Наиболее крупные месторождения циркония расположены на территории США, Австралии, Бразилии, Индии. В России, на долю которой приходится 10 % мировых запасов циркония (3-е место в мире после Австралии и ЮАР), основными месторождениями являются: Ковдорское коренное бадделейт-апатит-магнетитовое в Мурманской области, Туганское россыпное циркон-рутил-ильменитовое в Томской области, Центральное россыпное циркон-рутил-ильменитовое в Тамбовской области, Лукояновское россыпное циркон-рутил-ильменитовое в Нижегородской области, Катугинское коренное циркон-пироксид-криолитовое в Читинской области и Улуг-Танзекское коренное циркон-пироксид-колумбитовое. Практически неограниченные запасы циркония сосредоточены в щелочных сиенитах Хибинского массива на Кольском полуострове, где этот металл входит в состав многих минералов, в частности эвдиалита. В промышленности исходным сырьём для производства циркония являются циркониевые концентраты с массовым содержанием диоксида

циркония не менее 60–65 %, получаемые обогащением циркониевых руд [1–6].

3. Полиморфизм

Диоксид циркония (ZrO_2) с температурой плавления около 2700 °С является одним из наиболее тугоплавких оксидов металлов. Его плотность равна 5.68 г/см³ при 20 °С. Он существует в трёх кристаллических формах: стабильной при стандартных условиях моноклинной (*m*) модификации (пр. гр. $P2_1/c$, $Z = 4$), встречающейся в природе в виде минерала бадделейта [44, 45]; среднетемпературной тетрагональной (*t*) модификации (пр. гр. $P4_2/nmc$, $Z = 4$), метастабильной в нормальных условиях, и высокотемпературной кубической (*c*) типа флюорита (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) [46]. Данные о температурах фазовых переходов, определенные в различных работах, существенно отличаются (сводку см. в [47]). Области термодинамической стабильности фаз можно считать интервалы < 1170; 1170–2370; 2370–2680 °С [48]. Однако схема полиморфизма ZrO_2 до сих пор является предметом дискуссий [49].

Как моноклинная, так и тетрагональная структуры представляют собой искажения кубической структуры типа флюорита с координационными числами 7, 8 и 8 для этих структурных типов. Переход тетрагональной фазы в моноклинную является обратимым атермальным (т. е. не характеризующимся какой-то определенной температурой перехода) мартенситным превращением, связанным с большим температурным гистерезисом (~ 200 °С), изменением объема (~ 7 %) и большой сдвиговой деформацией (~ 15 %). При охлаждении превращение может носить взрывообразный характер [1, 50]. Это имеет очень существенное негативное значение с точки зрения технологии материалов на основе диоксида циркония. Как высокотемпературная кубическая, так и среднетемпературная тетрагональная модификации легко стабилизируются различными примесями.

Области устойчивости различных модификаций диоксида циркония существенно зависят не только от чистоты реактивов, но и от частичного давления кислорода. Восстановительная атмосфера приводит к образованию широкой области твердого раствора ZrO_{2-x} и стабилизирует кубическую модификацию как вверх, так и вниз по температуре (максимум на кривой плавления при 2800 °С и эвтектическое равновесие при 1460 °С и составе $ZrO_{1.86}$) [47]. Кислород-дефицитные образцы обладают черной

окраской и специфической собственной люминесценцией [51].

При высоком давлении появляется еще одна модификация ZrO_2 структурного типа $PbCl_2$ -котунита (ромбическая сингония, пр. гр. $Pnam$, $Z = 4$) [48].

4. Получение и химические свойства

Диоксид циркония может быть получен окислением металла, окислением тетрахлорида в атмосфере кислорода, прокаливанием термически нестойких соединений – оксихлорида, нитрата, оксалата и др., прокаливанием гидроокисей. В последнем случае сначала образуется аморфная двуокись циркония, превращающаяся в моноклинную при 450–480 °С, причем в качестве промежуточных фаз могут образовываться метастабильные в данных условиях кубическая и тетрагональная модификации [4].

Из водных растворов солей циркония, например, нитрата циркониила $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ легко осаждается гель $ZrO_2 \cdot nH_2O$ [52]. Однако обезвоживание его и освобождение от адсорбированных примесей – непростая задача. Помимо прямой термообработки, она решается методами гидротермальной обработки [53], распылительной сушки [54]. Диоксид циркония со сверхкислотными свойствами получают прокаливанием смеси гидроксида циркония с серной кислотой. Методом электроспиннинга из водного раствора смеси хлороксида циркония с поливиниловым спиртом были получены волокна диаметром 100–200 нм, которые после отжига при температуре выше 800 °С содержали только диоксид циркония [38]. Разработана технология получения ZrO_2 путем переработки цирконового концентрата с использованием фторидов аммония [55].

Сложные составы с участием оксида циркония получают разнообразными методами – сплавления в холодном тигле, спекания, соосаждения [56, 57], гидротермального синтеза [56, 58], плазмохимией [25–33, 40], золь-гель методом [59–61], методом химического горения [62, 63] и т. д.

Диоксид циркония при нагревании не полностью восстанавливается магнием; восстанавливается гидридом кальция до металлического циркония при 800 °С. При нагревании с оксидами кальция, стронция, бария и со щелочами, карбонатами щелочных металлов он дает метацирконаты. Легко растворяется в кипящей плавиковой кислоте с образованием гексафторциркониевой кислоты. Практически не разлагается

холодными и горячими соляной и азотной кислотами. Реакция с соляной кислотой идет, только если двуокись циркония тщательно измельчена. Реагирует с горячей концентрированной серной кислотой. Немного растворим в 50 % КОН. Не реагирует с хлором и бромом даже при высоких температурах. Не реагирует с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов, металлическим натрием, кислородом, серой, селеном, теллуром. Не реагирует с водородом даже при 2000 °С и давлении 150 атм. При 1600 °С не реагирует с бериллием. Не реагирует с фтором при 100 °С, но при 525 °С полностью фторируется до тетрафторида циркония. Выше 300 °С реагирует с тетрахлорметаном, фосгеном с образованием тетрахлорида циркония, выше 600 °С в присутствии углерода – с хлором с образованием тетрахлорида циркония, выше 1400 °С – с углеродом с образованием карбида циркония, при нагревании до 1800 °С реагирует с бором с образованием боридов циркония и оксидов бора, при 550 °С – с безводным фтороводородом с образованием тетрафторида циркония, при 1000 °С – с сероуглеродом с образованием сульфида циркония. В электропечи реагирует с кремнием с образованием силицидов циркония. Не реагирует с расплавленным алюминием при температуре его плавления (660 °С), но при высокой температуре реакция идет с образованием оксида алюминия и интерметаллида циркония и алюминия. При нагревании с тетрахлоридом титана образует тетрахлорид циркония. При нагревании реагирует с гексафторсиликатами, образуя гексафторцирконаты [2–7]. Химическая активность диоксида циркония увеличивается при переходе в наносостояние.

5. Стабилизация кристаллической структуры и фазовые диаграммы

Если моноклинный диоксид циркония нагреть до ~ 1170 °С, то происходит его переход в тетрагональную форму, сопровождающийся заметным уменьшением объема. При охлаждении происходит обратный переход с большим переохлаждением, и формованные изделия, такие как волокна или керамические детали, разрушаются при термоциклировании. Это вызывает техническую необходимость стабилизировать кристаллическую структуру, чтобы исключить фазовые переходы, а именно, превратить моноклинную решетку в тетрагональную или кубическую, устойчивую в широком интервале температур. Стабилизация осуществляется

путем введения легирующих добавок с образованием твердых растворов за счет изоморфных замещений катионов. Такая стабилизация может осуществляться при изовалентном изоморфизме, например, в системе ZrO_2-CeO_2 , см. рис. 1 (диоксид церия кристаллизуется в кубической структуре флюорита и изоструктурен высокотемпературной модификации ZrO_2) [64]. Однако наиболее эффективны гетеровалентные изоморфные замещения [66–88]. В системах ZrO_2-MO ($M = Mg, Ca$) и $ZrO_2-R_2O_3$ (R – редкоземельные элементы) образуются широкие области кубических твердых растворов $Zr_{1-x}M_xO_{2-x}$ и $Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ на основе высокотемпературной модификации ZrO_2 . Область их существования уходит в зону низких температур, в неравновесном состоянии – вплоть до комнатной. Кроме того, в ряде систем образование таких твердых растворов сопровождается и образованием максимумов на кривых плавления, т. е. высокотемпературной стабилизацией. На фазовых диаграммах эти твердые растворы распадаются при охлаждении по эвтектоидной схеме (рис. 2), и при низких температурах они термодинамически неустойчивы. Однако эти превращения (распад) сильно заторможены. Кроме того, в системах ZrO_2-MO и $ZrO_2-R_2O_3$ образуются упорядоченные флюоритоподобные фазы, ограничива-

ющие области флюоритовых твердых растворов, такие как $R_4Zr_5O_{12}$ (R – РЗЭ иттриевой подгруппы), $R_2Zr_2O_7$ типа пирохлора (R – РЗЭ цериевой подгруппы), $Ca_6Zr_{19}O_{44}$, $CaZr_4O_9$. Ряд упорядоченных фаз образуется в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$, состав которых является предметом дискуссии [77, 78, 81]. В системе ZrO_2-CaO образуется также бинарное соединение – цирконат кальция $CaZrO_3$, плавящийся при $2300\text{ }^\circ\text{C}$ [65].

Наибольшее практическое распространение в качестве стабилизаторов получили оксиды CaO, MgO, Y_2O_3 [13]. Возможно совместное промышленное легирование кальцием и магнием при использовании дешевого доломитового сырья [89]. Стабилизация ZrO_2 при температуре обжига $1700-1750\text{ }^\circ\text{C}$ достигается при добавке 10 мол. % CaO или MgO , или 8 мол. % Y_2O_3 . Степень стабилизации ZrO_2 зависит от вида стабилизатора, его количества, температуры стабилизирующего обжига, количества примесей, содержащихся в диоксиде циркония, и других факторов. Уменьшение размеров кристаллитов приводит к расширению областей стабильности. Диоксид циркония, стабилизированный CaO и Y_2O_3 , менее склонен к дестабилизации, чем при стабилизации его оксидом магния. В присутствии влаги дестабилизация ускоряется [88,90].

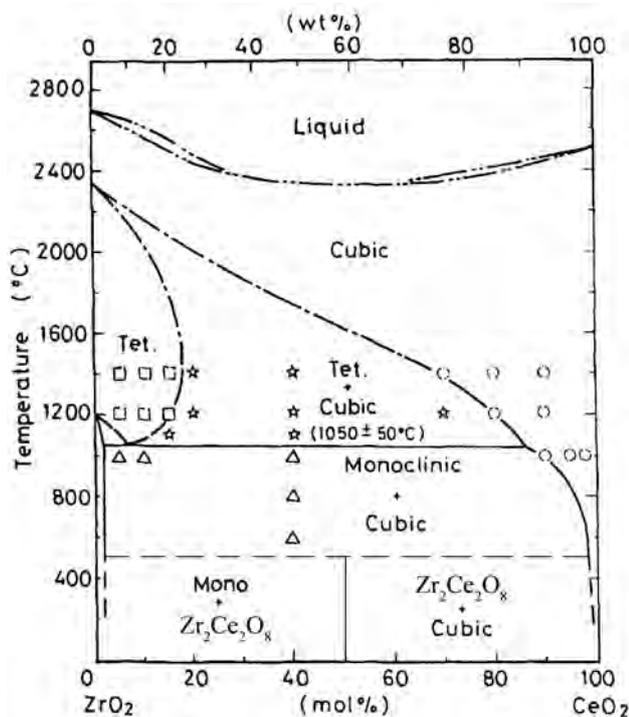


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы ZrO_2-CeO_2 по данным [64, 65]

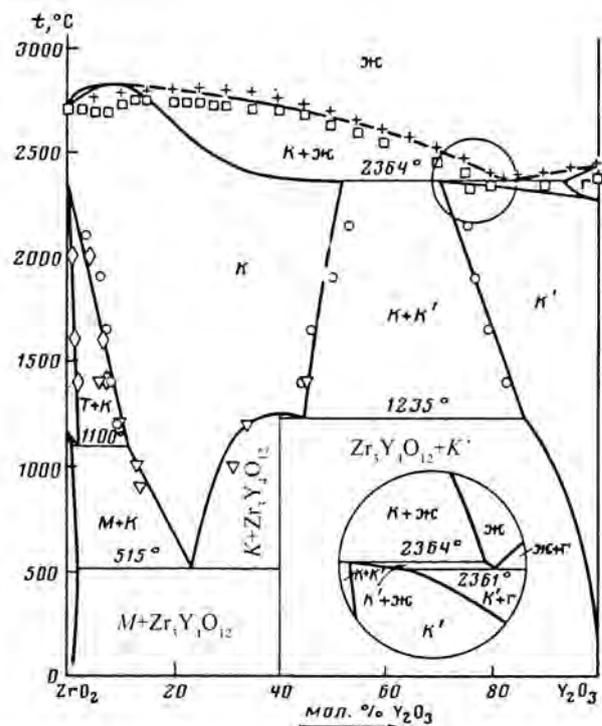


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $ZrO_2-Y_2O_3$ по данным [68]

Острый интерес к системам оксида циркония с оксидами иттрия (рис. 2) и особенно скандия определяется, в том числе, высокой анионной проводимостью флюоритовых твердых растворов, определяющей выбор материалов, основанных на них, в качестве рабочего тела топливных элементов [71–88, 91–93]. Актуальной является проблема устойчивости твердых растворов $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-0.5x}$ и их относительно быстрой деградации (старения) в условиях эксплуатации [85, 91–93]. Для увеличения устойчивости твердого раствора используют солегирование – введение вместе со скандием добавок Y_2O_3 и других оксидов [72].

Изучение фазовых диаграмм с участием диоксида циркония столкнулось с большими трудностями вследствие тугоплавкости исследуемых объектов. Крупным достижением явилась разработка методики термического анализа с использованием солнечных печей, которая позволила получить достоверную информацию о кривых ликвидуса [94, 95]. Для построения фазовых диаграмм в реакционно-активных системах, содержащих тугоплавкие оксиды, использована оригинальная методика плавки в холодном тигле [36, 96].

В опубликованных вариантах фазовых диаграмм систем с участием диоксида циркония

имеются серьезные противоречия, вызванные в первую очередь недостаточным временем установления равновесия. Энергия активации катионной диффузии в этих системах очень велика и составляет около 400 кДж/моль [97, 98]. Ошибочность многочисленных исследований, посвященных исследованию фазовых равновесий в низкотемпературной области, продемонстрирована японскими исследователями из Tokyo Institute of Technology [73, 100], см. рис. 3. На многочисленных опубликованных «фазовых диаграммах» систем $(Zr,Hf)O_2 - R_2O_3$ при температурах ниже 1600 °C вместо равновесных фазовых областей изображены замороженные состояния (см., например, [76, 99]). В частности, результаты многочисленных исследований системы $ZrO_2 - Sc_2O_3$ в низкотемпературной области крайне противоречивы [71, 77–86]. Использование жидкой фазы (гидротермальный синтез) для ускорения достижения равновесия позволило получить наиболее надежные данные по системам $ZrO_2 - R_2O_3$ ($R = Er, Y, Sc$), $ZrO_2 - CeO_2$ [64, 71, 100].

Реальное поведение материалов в системах на основе диоксида циркония при охлаждении определяется в основном не равновесными фазовыми превращениями, а бездиффузионными

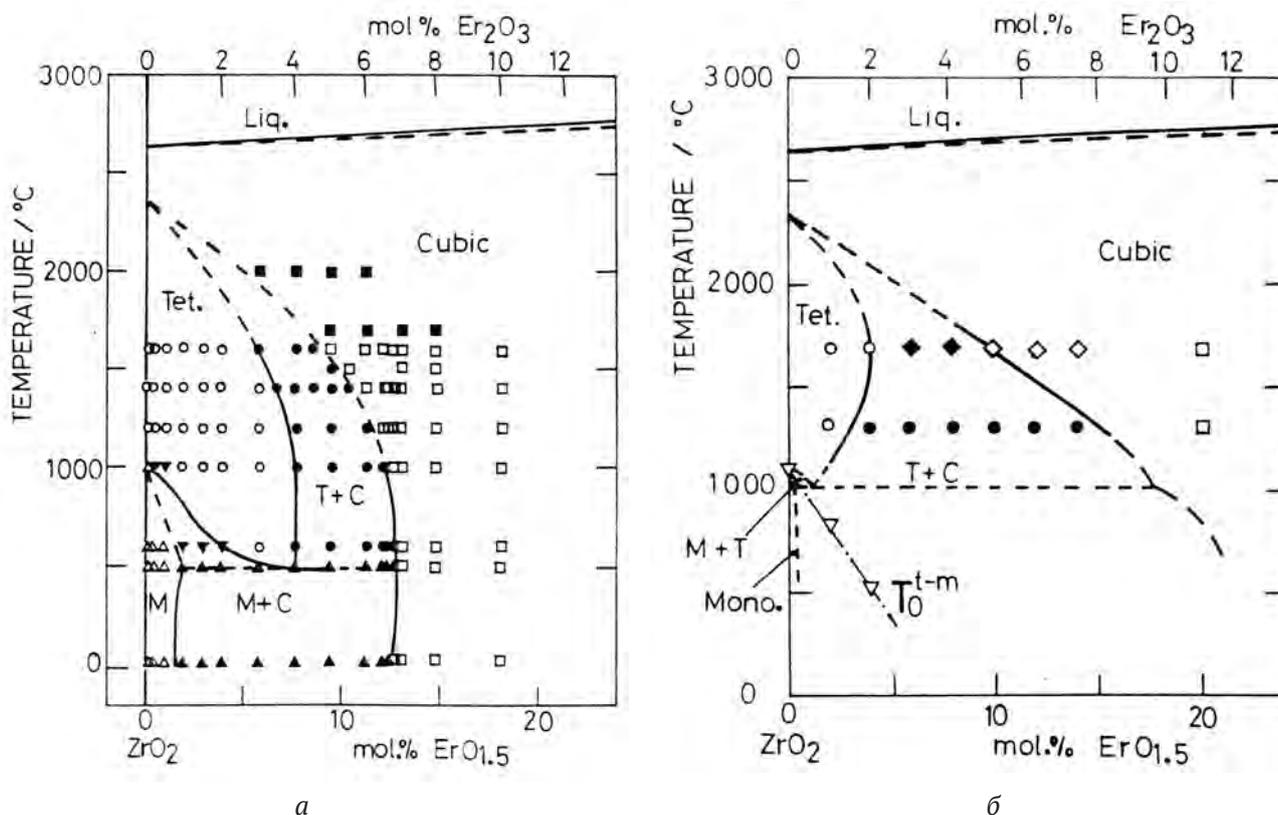


Рис. 3. Некорректный (а) и корректный (б) варианты фазовой диаграммы системы $ZrO_2 - Er_2O_3$ по данным [99] и [100] соответственно

фазовыми переходами. Соответственно огромное значение имеют т. н. метастабильные фазовые диаграммы, в которых вместо двухфазных областей присутствуют линии фазовых превращений мартенситного типа, см. рис. 3б (линия T_0^{t-m}). Эти переходы сопровождаются массовым двойникованием образцов. В охлажденных образцах бинарных оксидов в дополнение к фазам m , t , c , соответствующих полиморфам диоксида циркония, систематически присутствует также вторая тетрагональная фаза t' с малой степенью тетрагональности (отношение параметров элементарной ячейки $c/2a \sim 1.005$), а также фаза t'' , для которой сохраняется метрика кубической решетки ($c/2a = 1.000$) [71]. Тетрагональные искажения, соответствующие пр. гр. $P4_2/nmc$, обуславливаются смещениями в анионной подрешетке и, по-видимому, не затрагивают катионный мотив. Эти фазы появляются при закалке высокотемпературного кубического твердого раствора. Различия фаз t' , t'' и c отчетливо выявляются методом комбинационного рассеяния света [71, 73].

6. Фианиты

Введение двух- и трехвалентных катионов в решетку флюорита при формировании широких областей твердых растворов на основе кубической высокотемпературной модификации ZrO_2 сопровождается образованием анионных вакансий, которые представляют собой структурные дефекты. С увеличением концентрации твердых растворов происходит накопление вакансий, ассоциирующихся с примесными катионами меньшего заряда. Ближний порядок переходит в дальний при формировании упорядоченных флюоритоподобных фаз. Особенности структурных изменений прослеживаются методами рентгеновской дифракции [73], комбинационного рассеяния света [71, 73, 101–103], методом люминесцентной метки [87], высокотемпературной дифракции нейтронов [75], EXAFS [75], просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции [72, 77]. Метод комбинационного рассеяния света более чувствителен к структурным изменениям в решетке твердых растворов, чем метод рентгеновской дифракции [104].

Высокое содержание вакансий в легированных образцах приводит к резкому повышению анионной проводимости соответствующих твердых растворов. Концентрационные зависимости электропроводности проходят через максимум

при содержании около 10 мол. % R_2O_3 , достигая величин $5 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ [71]. Наивысшая электропроводность реализуется в системе $ZrO_2\text{--}Sc_2O_3$. Предложено много вариантов качественного объяснения таких зависимостей, но количественные модели отсутствуют. Заметим, что монокристаллические образцы твердых растворов на основе ZrO_2 имеют более высокую ионную проводимость, чем керамика того же состава. Это справедливо даже для керамики с пренебрежимо малой пористостью, и это – неожиданное обстоятельство, поскольку поверхностная проводимость обычно выше объемной вследствие облегченного движения ионов через межзеренные границы. Этот эффект связывается с отклонением к границам зерен керамики примесей (в частности, кремния) с образованием фаз с низкой электропроводностью [72].

Накопление в структуре как катионных дефектов замещения, так и анионных вакансий, обуславливает эффективное рассеяние фононов в кристаллах, что приводит к драматическому падению теплопроводности твердых растворов с повышением концентрации оксидов РЗЭ. При этом температурные зависимости теплопроводности приобретают вид, характерный для стекол, с монотонным падением при понижении температуры, в отличие от поведения кристаллов, для которых характерно наличие максимума теплопроводности при низких температурах [103, 105–106]. Высокая ионная проводимость коррелирует с низкой теплопроводностью [27]. Оценка теплопроводности образцов – это простейший способ отличить искусственные фианиты от алмазов, обладающих очень высокой теплопроводностью.

Стабилизация высокотемпературной кубической модификации двуокиси циркония с гранцентрированной ячейкой типа флюорита путем образования широких областей твердых растворов, не претерпевающих фазовых превращений до низких температур, позволяет выращивать монокристаллы соответствующего состава из расплава. Максимумы на кривых плавления этих твердых растворов облегчают получение монокристаллов высокого оптического качества. Старое название искусственного кубического ZrO_2 , стабилизированного различными примесями, – аркелит [3].

В 1970–1972 гг. в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР (ФИАН) был осуществлен прорыв в синтезе кристаллических материалов на основе ZrO_2 и HfO_2 , которые получи-

ли название фианитов [9]. Прорыв был достигнут разработкой новой технологии получения высокотемпературных диэлектрических кристаллов путем прямого индукционного плавления в холодном контейнере (skull melting) [107] с использованием радиочастотных генераторов (ВНИИТВЧ, Ленинград).

В рабочей зоне ростовых установок расположен «холодный» контейнер, представляющий собой водоохлаждаемый цилиндрический тигель, состоящий из нескольких медных пустотелых сегментов (рис. 4). В тигель загружается смесь ZrO_2 и оксида стабилизирующего элемента. Для стартового плавления в центральную часть тигля помещают небольшое количество металла (20–50 г), не загрязняющего расплав, например, Zr или Y. При запуске установки металл разогревается и плавится с образованием электропроводящей жидкой фазы, инициирующей плавление шихты. При этом расплавляется вся шихта, кроме гарниссажа – слоя толщиной 3–5 мм около стенок и у дна водоохлаждаемого тигля. При необходимости в расплав добавляют шихту с помощью специального устройства. С целью стабилизации границы расплав – гарниссаж расплав

обычно выдерживают перед началом кристаллизации в течение 0.1–1 час. Затем включают механизм протяжки и производят вертикальное опускание тигля с расплавом из инфлюэнтного участка электромагнитного поля со скоростью 2–30 мм/ч при таком одновременном снижении мощности генератора, чтобы температура остаточного расплава оставалась в заданных пределах. В результате синтеза образуется слиток кристаллов, покрытый снаружи слоем непроплавленной шихты и сверху стекловидной коркой остаточного расплава. При механическом воздействии слиток легко раскалывается с образованием кристаллов фианита столбчатой формы. Качество и выход бесцветного фианита в большой степени зависит от чистоты компонентов шихты. Из вредных примесей следует отметить SiO_2 . Иногда в бесцветном фианите наблюдается небольшой желтоватый оттенок, который может быть удален путем отжига кристаллов на воздухе при температуре выше 800 °С. Окрашенные кристаллы могут быть синтезированы с использованием в качестве компонента шихты некондиционного бесцветного фианита, предварительно измельченного в порошок. Этот прием особен-

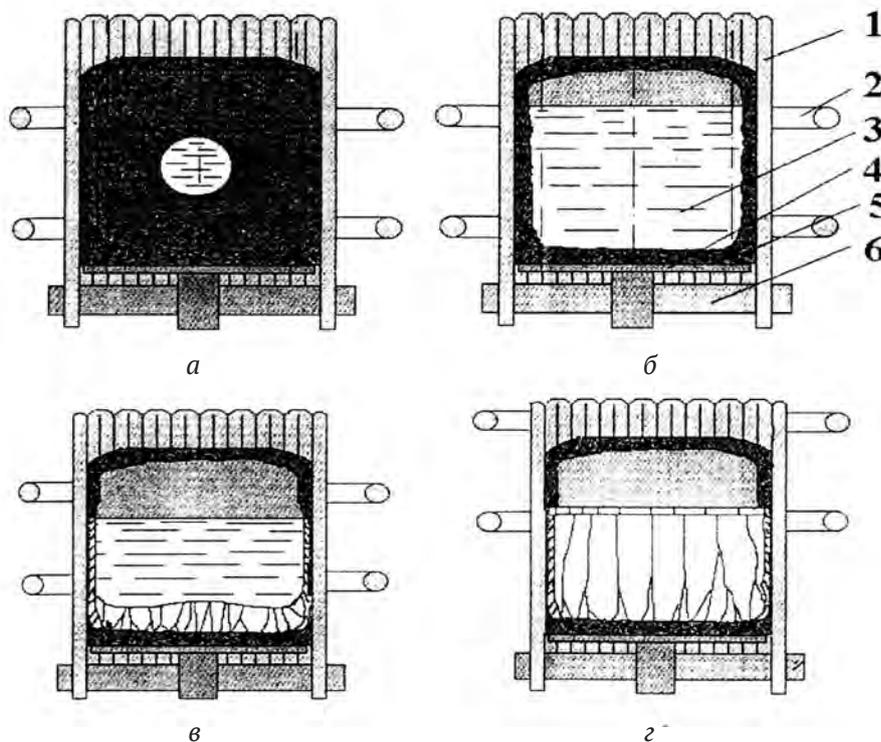


Рис. 4. Стадии синтеза кристаллов направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере с использованием прямого ВЧ-нагрева. а – стартовое плавление; б – наплавление и гомогенизация расплава; в – процесс роста кристаллов; г – полная кристаллизация объема расплава. 1 – стенки холодного контейнера; 2 – индуктор; 3 – расплав; 4 – охлаждаемое дно; 5 – гарниссаж; 6 – изолирующее кольцо

но эффективен при получении густо окрашенных кристаллов и позволяет удешевить производство.

Фианиты различного состава обладают высокой огнеупорностью и химической стойкостью. Температура плавления фианитов 2600–2750 °С. Они не окисляются и не испаряются при температурах более 2500 °С. До 300 °С фианит является диэлектриком, при температуре выше 300 °С приобретает заметную ионную проводимость. Твердость по шкале Мооса 8, микротвердость 14 000–20 000 МН/м², плотность 5.5–6 г/см³, дисперсия 0.059–0.065 [107, 108]. Окраска фианитов и их плотность определяются химическим составом. Черный цвет, имитирующий морион, получается при обжиге фианитов в вакууме или обработкой γ -излучением.

Из фианитов изготавливают оптические линзы, обеспечивающие высокую степень увеличения. Перспективен этот материал в химической промышленности, при изготовлении высокотемпературных нагревателей для работы в окислительных средах. Традиционное использование фианита в качестве ювелирного ограночного сырья основывается на высоких оптических свойствах, твердости и разнообразной окраске камней (табл. 1). Обрабатывают фианит в определенных кристаллографических направлениях, при огранке для повышения «игры» камня верхнюю площадку делают большой, а нижнюю часть камня увеличивают по высоте.

Промышленный выпуск фианита для ювелирных целей был начат в СССР в 1972 г. [9]. Аналогичный фианиту кристаллический материал,

имитирующий драгоценные камни, выпускают за рубежом под названием CZ – cubic zirconia. Названия «диамонеск» (США), «джевалит» (Швейцария), «циркония» (Австрия) устарели. Бытующее в России ювелирное название «циркон» является неграмотным. Большое количество фианитоподобного материала производят в странах Юго-Восточной Азии (Китай, Бирма, Таиланд, Гонконг). Под торговым названием «сиокс» на мировом рынке известны кристаллические материалы на основе ZrO₂ изумрудно-зеленого и сапфирово-синего цветов.

Во ВНИИСИМС (ныне закрытом Всероссийском институте синтеза минерального сырья) [109] были разработаны технологии синтеза фианитов различной окраски, в т. ч. полихромных кристаллов, имеющих в пределах одного кристалла разноокрашенные цветовые зоны. Плавление шихт различных составов производили последовательно в одном контейнере, причем перед плавлением каждого последующего состава шихты происходила частичная кристаллизация расплава шихты предыдущего состава.

7. Частично-стабилизированный диоксид циркония

Отдельным классом материалов на основе ZrO₂ является т. н. частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСЦ) [10, 11]. При введении в диоксид циркония недостаточного для формирования кубической фазы количества стабилизатора формируется материал, содержащий тетрагональную фазу, как правило, вместе с моно-

Таблица 1. Цветовая гамма окрашенных фианитов в зависимости от вводимого хромофора [109]

Хромофор	Содержание, %	Цвет	Имитация природного камня
Y ³⁺	14–44	Бесцветный	Алмаз
Pr ³⁺	2–20	Темно-вишневый	Рубин
Ce ⁴⁺	2–20	Красно-бордовый	Рубин
Ce ³⁺	0.1–2	Желто-оранжевый	Падпараджа
Er ³⁺	1–5	Розовый	Воробьевит
Tb ³⁺	0.01–5	Желтый	Гелиодор
Pr ³⁺	0.1–2	Янтарный	Янтарь
Cu ²⁺	0.5–2	Темно-желтый	Цитрин
Ti ⁴⁺	0.1–2	Желто-коричневый	Гиацинт
Ni ²⁺	0.1–2	Светло-коричневый	Топаз
Ho ³⁺	0.1–5	Зелено-желтый	Демантоид
Fe ³⁺	0.01–0,8	Желто-зеленый	Хризолит
Tm ³⁺	1–5	Бледно-зеленый	Берилл
Nd ³⁺	0.1–1	Серо-зеленый	Гроссуляр
Dy ³⁺	3–5	Салатно-зеленый	Хризопраз
Cr ³⁺	0.1–1	Оливковый	Оливин

клинной или кубической. В системе $ZrO_2-Y_2O_3$ частично-стабилизированный диоксид циркония формируется из расплава при содержании 2–5 мол. % оксида иттрия [110].

Кинг и Яворский [111] впервые заметили, что при нагреве (охлаждении) в стабилизированном оксидом магния двухфазном образце происходит обратимый $t \rightarrow m$ фазовый переход, который сопровождается изменением картины напряжений в зернах или вокруг зерен и влияет на микротвердость. Гарви, Ханнинк и Паски [10] предложили модель индуцированного напряжениями фазового перехода, повышающего прочность таких материалов. Механические напряжения у вершины растущей микротрещины инициируют фазовый переход, сопровождающийся локальным увеличением объема, и, соответственно, давления, возникающие напряжения сжатия ослабляют напряжения растяжения на вершине микротрещины, что стабилизирует трещину, замедляя её рост.

Образцы ЧСЦ обладают тонкой двойниковой доменной структурой, непрозрачны, характеризуются высокой микротвердостью (13.5–15.0 ГПа) и трещиностойкостью (порядка 6–13 МПа м^{0.5}). Аналогичными признаками обладают и материалы, содержащие другие фазы, например, смесь фаз t и t' с различной степенью тетрагональности ($c/2a$), составляющей 1.014–1.015 и 1.004–1.005 для t - и t' -фаз соответственно в системе $ZrO_2-Sc_2O_3-Y_2O_3$ [112]. Трансформируется при нагрузке фаза t .

Варьируя количества вводимого стабилизатора, можно добиться оптических эффектов, имитирующих природный опал. В частности, опалесцирующие полупрозрачные и непрозрачные кристаллы синтезированы в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Gd_2O_3-Sm_2O_3$ [109]. Аналогичный эффект был получен Полянским Е. В. введением в расплав микропримеси углерода [109]. Такие камни обычно обрабатывают в виде кабошонов. При введении в ZrO_2 различных люминофоров могут быть синтезированы опалесцирующие кристаллы соответствующих цветов. Возможно получение полосчатых опалесцирующих камней, в которых наблюдается чередование прозрачных и опалесцирующих слоев, как в природных агатах и ониксах. Образование таких полос связано с созданием в расплаве различных в структурном отношении слоев.

8. Бадделеит

Вторым важным по значению минералом диоксида циркония является бадделеит (ZrO_2).

Впервые найден в 1892 году на Шри-Ланке и в Бразилии. Назван в честь Джозефа Бадделея, описавшего минерал на Шри-Ланке. Бадделеит является акцессорным минералом в месторождениях карбонатитов, где встречается вблизи контактов щелочных пород с известняками. Характерен для карбонатитов Кольского полуострова и Карелии.

Является рудой циркония. Также используется в качестве сырья для керамической промышленности и производства огнеупоров. Добывается в России на Ковдорском месторождении в Мурманской области, в Бразилии и в ЮАР, где расположено крупнейшее месторождение бадделеита — Пхалаборва. Обычные примеси: HfO_2 — до 3 %, Fe_2O_3 — до 2 %, Sc_2O_3 — до 1 %.

Сингония бадделеита моноклинная: $C_{2h}^5 - P2_1/c$; параметры решетки: $a = 5.169$, $b = 5.341$, $c = 5.341$ Å; $\beta = 99^\circ 15'$. Кристаллы обыкновенно двойниковые, имеют пластинчатый вид. Кристаллическая структура представляет искаженную структуру CaF_2 . Zr находится по отношению к O в семерной координации при расстояниях Zr—O от 2.04 до 2.26 Å. Параллельно (100) слои из атомов O, расположенных по вершинам слегка искаженного квадратного мотива, чередуются со слоями, в которых атомы O образуют мотив из квадратов и треугольников; при этом атомы Zr находятся в семивершинниках, образуемых при наложении кислородных слоев обоих типов. Расположение атомов O почти по квадрату в одном из слоев столь мало искажено, что при повороте на 180° взаимное положение их практически совпадает; это объясняет частое двойникование кристаллов бадделеита по (100) [44]. Часто наблюдаются сложные двойники.

Образует ориентированные сростания с пироксеном, кристаллы которого эпитактически нарастают на кристаллы бадделеита. Встречается в виде агрегатов, кристаллы частью радиально-волокнистые. Бадделеит имеет различный цвет — от бесцветного до железно-черного. В тонких осколках просвечивает. Твердость бадделеита 6.5. Спайность по (001) совершенная, по (010) и (110) — несовершенная.

При нагревании до 1100–1200 °C обратимо переходит в тетрагональную модификацию (руффит — ruffite); обратный переход осуществляется при 950–850 °C; температура перехода в тетрагональную модификацию повышается при наличии примеси SnO_2 . При 800 °C может растворять до 10 % SnO_2 .

Монокристаллы бадделеита в исследовательских целях могут быть получены при температуре до 1100 °С разными методами, в том числе гидротермальной кристаллизацией [113]. При выращивании из раствора в расплаве в качестве флюса могут быть использованы: фторид свинца, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [114], смеси фторидов щелочных металлов с оксидами ванадия или бора [109]. Кристаллы извлекают путем растворения флюса в кислоте.

ZrO_2 кристаллизуется при температуре около 450 °С из аморфного геля, выпадающего в результате обработки $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ аммиаком. Экзотермический эффект кристаллизации соответствует почти полной дегидратации. Однако при этом образуется метастабильная тетрагональная модификация, стабилизированная остаточной водой. Превращение в моноклинную модификацию связано с полным обезвоживанием и происходит выше 950 °С [115–116]. Во ВНИИСИМС [109] были разработаны практически значимые способы синтеза бадделеита путем одностадийного обжига аморфного ZrO_2 с добавкой минерализатора в атмосфере воздуха. В зависимости от количества минерализатора (фториды элементов II–III групп периодической системы) получаются конечные продукты с разным количеством примесей. Примесь корунда образуется при использовании в качестве минерализатора фторида алюминия. Порошкообразный бадделеит нашел применение в качестве наполнителя в резинах специального назначения и фторопластах для изготовления диэлектрических пленочных материалов.

До недавнего времени технологические керамики получали только из синтетического диоксида циркония, а природный бадделеит считался непригодным даже для получения огнеупоров из-за структурного полиморфизма диоксида циркония. Между тем важным для России является расширение ассортимента продукции, которую можно изготавливать из бадделеита. Головин, Жигачев и др. (Тамбовский ГУ) [8, 117–118] исследовали возможности нейтрализации включений кремния в бадделеите и показали принципиальную возможность синтеза высококачественной конструкционной керамики из отечественного природного диоксида циркония – бадделеита.

В результате ультратонкого помола очищенного бадделеита Ковдорского горно-обогатительного комбината на планетарной мельнице получены порошки с характерным размером кристаллитов, меньшим 20 нм. Измельченный бадделеит содержит до 80 % тетрагональной и

кубической фаз. Таким образом, показана возможность получения оксида циркония, содержащего метастабильные тетрагональную и кубическую фазы, на основе нетрадиционного сырья. Характерно, что тонкий помол синтетического диоксида циркония приводит к частичной аморфизации моноклинной фазы, но не вызывает изменение фазового состава порошка [119].

Исследовано влияние добавки многослойных углеродных нанотрубок на прочность и пластичность керамики с частично стабилизированной оксидом кальция тетрагональной структурой из бадделеита. Показано, что наряду с трансформационным упрочнением в синтезированных композитах эффективно срабатывают дополнительные механизмы торможения трещин, обусловленные армирующим действием углеродных нанотрубок. Получены образцы бадделеитовой керамики, модифицированной углеродными нанотрубками, с высокими эксплуатационными характеристиками, соответствующими требованиям, предъявляемым к высококачественным керамикам, синтезированным из традиционного импортного сырья – синтетического диоксида циркония.

Бадделеитовую керамику активно используют в качестве футеровки ванн для плавки стекла благодаря её химической стойкости и огнеупорности.

9. Атомная энергетика

Еще одна область потенциального применения материалов на основе диоксида циркония – ядерное топливо с инертной матрицей (ЯТИМ), представляющее собой керамическое ядерное топливо, равномерно распределенное в инертной матрице (английское аббревиатура IMF от слов Inert Matrix Fuel) [120–126]. Преимущества ЯТИМ перед традиционным урановым топливом заключаются в возможности более полного использования плутония, увеличении выгорания урана, возможности проводить трансмутацию «минорных» актинидов (Np, Am, Cm), снижении количества высокотоксичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению, и возможности захоронения отходов без их переработки.

Работы по созданию ЯТИМ были начаты в 50–60-х годах в США на основе систем $\text{ZrO}_2\text{-UO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-CaO-UO}_2$. В дальнейшем фазовый состав IMF подвергся корректировке с учетом требований, предъявляемых к материалу инертной матрицы, а именно: низкое сечение захвата нейтронов; высокая температура плавления (2500–

2800 °С); высокая теплопроводность; совместимость с делящейся топливной композицией и материалом оболочки ТВЭЛа; отсутствие фазовых превращений и аморфизации в диапазоне рабочих температур ядерной установки; высокая радиационная стойкость; высокая механическая прочность, достаточная упругость и твердость; низкая растворимость в горячей воде или других теплоносителях; стабильность в условиях захоронения; приемлемая стоимость.

Керамика на основе стабилизированной двуокиси циркония удовлетворяет большинству требований и позволяет получать изделия с высокой плотностью (более 95 % от теоретической). Однако она характеризуется низкой теплопроводностью. Кроме того, термодинамически нестабильные кубические твердые растворы подвержены фазовому разложению в жестких условиях эксплуатации. Перспективным вариантом является использование в качестве IMF фаз со структурной пирохлора типа $Zr_2R_2O_7$, где R – редкоземельные элементы цериевой подгруппы (см. рис. 5).

10. Заключение

ZrO_2 – соединение, на примере которого можно увидеть в концентрированном виде проявление основной материаловедческой триады:

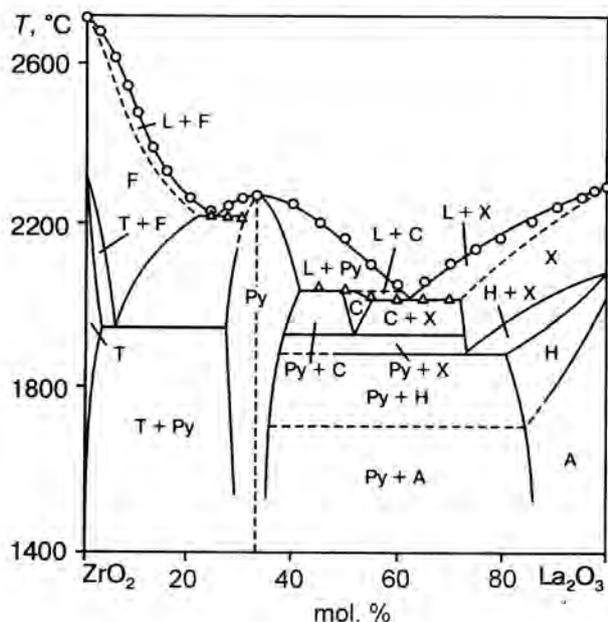


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы ZrO_2 – La_2O_3 по данным [94]. F и C – кубические фазы со структурой флюорита, Py – фаза со структурой пирохлора идеализированного состава $Zr_2La_2O_7$, T – твердый раствор на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , A, H, X – твердые растворы на основе различных модификаций La_2O_3

состав – структура – свойства с последующим применением, причем выявляется важная информационная роль фазовых диаграмм. Фазы на основе диоксида циркония обладают таким сочетанием физико-химических характеристик, которые делают их в полном смысле слова полифункциональными материалами. Уникальным является обратимое преобразование энергии деформации в энергию фазового перехода у частично стабилизированного ZrO_2 , которое обуславливает удивительную стойкость к разрушению, характерную для этого материала. Наноразмер доменов, пронизывающих эти материалы и способствующих реализации индуцированного напряжениями фазового перехода, позволяет говорить о роли нанотехнологии в материаловедении. С точки зрения методологии это свидетельствует о необходимости дополнения триады еще одной переменной – дисперсностью, что было фактически предложено И. В. Тананаевым [127].

Гетеровалентные флюоритовые твердые растворы на основе ZrO_2 с переменным числом ионов в элементарной ячейке в полной мере сочетают признаки фаз с сильной нестехиометрией [128], такие как образование максимумов на кривых плавления [129], высокую ионную проводимость в сочетании с низкой теплопроводностью [27], образование упорядоченных низкотемпературных фаз. В этом они аналогичны фторидным твердым растворам, образующимся в системах MF_2 – RF_3 [130].

Прием стабилизации высокотемпературных модификаций гетеровалентными изоморфными замещениями, который привел к созданию фианитов, использован нами для стабилизации α - GdF_3 [131] и α - Na_2SO_4 [132] с выращиванием лазерных монокристаллов.

К числу нерешенных фундаментальных вопросов относятся фазовые равновесия при низких температурах в системах с ZrO_2 . Поскольку при понижении температуры время установления равновесия, контролируемое катионной диффузией, возрастает экспоненциально [133], исследование низкотемпературных равновесий – весьма сложная, а зачастую и неразрешимая задача. Низкотемпературными можно считать области, для которых время установления равновесия посредством сухого спекания составляет порядка 1 года. Для систем на основе оксидов циркония и гафния это около 1600 °С.

Использование растворителей, в частности, методики гидротермального синтеза, позволи-

ло существенно продвинулось в область низких температур в системах $ZrO_2-R_2O_3$ и ZrO_2-CeO_2 [64, 65, 71]. Однако в системе ZrO_2-CaO таких экспериментов [66] оказалось недостаточно, чтобы точно определить температуру эвтектоида [89, 134–135]. Термодинамическое моделирование не всегда оказывается надежным. В частности, температура эвтектоидного распада кубической фазы в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ различается по данным разных моделей на сотни градусов [68, 69, 136], а в работе [47] вообще опускается ниже абсолютного нуля, что противоречит третьему закону термодинамики. Можно ожидать, что использование солевых расплавов позволит добиться прогресса в этом вопросе.

Можно констатировать, что мы очень плохо представляем себе образование упорядоченных фаз в системах с ZrO_2 , их составы, структуры, области устойчивости, взаимоотношения с неупорядоченными твердыми растворами. Это отчетливо видно на примере результатов исследований систем ZrO_2-CaO , $ZrO_2-Sc_2O_3$. Как справедливо подчеркивал Беван в 1970 г. [77], мы не знаем истинной структуры и составов упорядоченных фаз, поскольку катионная решетка в исследованных образцах не показывает признаков упорядочения. В то время как анионная подрешетка упорядочивается, катионная за ней не успевает из-за чрезвычайно медленной катионной диффузии. Несмотря на активно проводившиеся за последние 50 лет исследования и накопленные результаты, это утверждение остается справедливым. Можно предположить, что предвестниками низкотемпературных упорядоченных фаз являются неравновесные фазы t' и t'' , систематически появляющиеся в образцах ЧСЦ. Заметим, что в системе $Ce_2O_3-CeO_2$, где упорядочение определяется только анионной диффузией, выявлена целая гомологическая серия упорядоченных фаз [137]. Аналогичные явления надо искать и в системах $ZrO_2-R_2O_3$. Интерес с точки зрения поиска упорядоченных фаз представляет система $ZrO_2-In_2O_3$ [138–139], поскольку оксид индия – кристаллохимический легкоплавкий аналог оксида скандия.

Характер фазовых превращений в низкотемпературных областях систем с ZrO_2 традиционно трактуется через концепцию метастабильных равновесий [71]. Однако вполне возможно, что соответствующие образцы находятся не в метастабильном, а в лабильном состоянии, уход от которого происходит чрезвычайно медленно. Практическая возможность использования

материалов, находящихся в лабильном состоянии, нарушает один из постулатов химической термодинамики [140].

Согласно третьему началу термодинамики понижение температуры приводит к уменьшению энтропии, уменьшению концентрации дефектов, распаду твердых растворов, так что низкотемпературная область может быть источником новых упорядоченных фаз, стехиометрических или близких к ним составов, которые могут стать основой новых функциональных материалов.

Заявленный вклад авторов

Авторы внесли равный вклад в составление обзора.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sabbarao E. C. Zirconia - an overview. In: *Proc. First Int Conf.: Science and Technology of Zirconia*. Cleveland, Ohio; 1981. p. 1–24.
2. Atterer M., Balters H., Banse H., et al. Zirconium. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. Teil 42. Berlin: Springer; 1958.
3. Блюменталь У. Б. *Химия циркония*. М.: ИИЛ; 1963.
4. Коровин С. С., Зимица Г. В., Резник А. М., Букин В. И., Корнюшко В. Ф. / под ред. Коровина С. С. *Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология*. Т. 1. М.: МИСИС; 1996. 376 с.
5. Раков Э. Г. *Цирконий*. Химическая энциклопедия в 5 т. Зефиоров Н. С. (гл. ред.). М.: Большая Российская энциклопедия; 1998(5). с. 384–783.
6. Nielsen R. *Zirconium and zirconium compounds*. Weinheim Germany: Wiley-VCH; 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.a28_543
7. *Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения*. Новосибирск: Изд-во СО РАН; 2010. 246 с.
8. 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* / под общей редакцией Головина Ю. И. М.: Техносфера; 2018. 357 с.
9. Кузьминов Ю. С., Осико В. В. *Фианиты*. М.: Наука; 2001. 280 с.
10. Garvie R. C., Hannink R. H. J., Pascoe R. T. Ceramic Steel? *Nature*. 1975;258(5537): 703–704. <https://doi.org/10.1038/258703a0>

11. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting. In: *Springer Handbook of Crystal Growth*. N.Y.: Springer; 2010. p. 433–477. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1_14
12. Stevens R. Engineering properties of zirconia. In: *Engineered Materials. Handbook, ASM International, Ceramics and Glasses*. 1991;4: 775–786.
13. Bocanegra-Bernal M. H., de la Torre S. D. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal of Materials Science*. 2002;37(23): 4947–4971. <https://doi.org/10.1023/a:1021099308957>
14. Boch P., Niepce J. C. *Ceramic materials: processes, properties and applications*. (eds.) ISTE Ltd; 2007. 573 p. <https://doi.org/10.1002/9780470612415>
15. Геодакян Д. А., Костанян А. К., Геоцкян О. К., Геодакян К. Д. Диоксидциркониевые термостойкие композиции. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2010;6: 11–15. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15483557>
16. Каблов Е. Н., Гращенков Д. В., Исаева Н. В., Солнцев С. С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы. *Российский химический журнал*. 2010;54(1): 20–24. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=14307270>
17. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*. 2012; S: 7–17. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=18084815>
18. Головин Ю. И., Коренков В. В., Разливалова С. С., Родаев В. В. Физико-механические свойства пористых циркониевых керамик. *Деформация и разрушение материалов*. 2018;9: 16–22. <https://doi.org/10.31044/1814-4632-2018-9-16-22>
19. Примаченко В. В., Мартыненко В. В., Шулик И. Г., Кущенко И. А. Высокоогнеупорные тигли из стабилизированного диоксида циркония для индукционной плавки металлов платиновой группы, изготовленные методом вибролитья. *Литье и металлургия*. 2012;3(66): 166–168. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21801425>
20. Зимичев А. М., Соловьева Е. П. Волокно диоксида циркония для высокотемпературного применения (обзор). *Авиационные материалы и технологии*. 2014;3: 55–61. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21875161>
21. Akishin A. I. *Effects of space conditions on materials*. N-Y.: Nova Science Publ.; 2001. 199 p.
22. Kelly J. R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramics: An overview. *Dental Materials*. 2008;24(3): 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>
23. Manicone P. F., Iommetti P. R., Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of Dentistry*. 2007;35(11): 819–826. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>
24. Goodenough J. B. Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research*. 2003;33(1): 91–128. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651>
25. Kendall K. Progress in solid oxide fuel cell materials. *International Materials Reviews*. 2005;50(5): 257–264. <https://doi.org/10.1179/174328005x41131>
26. Fergus J. F. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;162(1): 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>
27. Федоров П. П., Попов П. А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013;4(1): 148–159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18964066>
28. Wu J., Wei X., Padture N. P., Klemens P. G., Gell M., García E., Miranzo P., Osendi M. I. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(12): 3031–3035. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
29. Schulz U., Leyens C., Fritscher K., Peters M., Saruhan-Brings B., Lavigne O., Dorvaux J.-M., Poulain M., Mévrel R., Caliez M. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology*. 2003;7(1): 73–80. [https://doi.org/10.1016/s1270-9638\(02\)00003-2](https://doi.org/10.1016/s1270-9638(02)00003-2)
30. Солнцев С. С. Эрозионностойкие влагозащитные терморегулирующие покрытия многофазной теплозащиты орбитального корабля «Буран». *Авиационные материалы и технологии*. 2013;S1: 94–124. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20423927>
31. Оковитый В. А., Пантелеенко Ф. И., Оковитый В. В., Асташинский В. М., Углов В. В., Шиманский В. И., Черенда Н. Н. Формирование и исследование плазменных порошковых покрытий из оксидной керамики, модифицированной высокоэнергетическими воздействиями. *Наука и техника*. 2018;17(5): 378–389. <https://doi.org/10.21122/2227-1031-2018-17-5-378-389>
32. Альмяшева О. В., Власов Е. А., Хабенский В. Б., Гусаров В. В. Термическая устойчивость и каталитическая активность композита аморфный Al₂O₃-нанокристаллы ZrO₂. *Журнал прикладной химии*. 2009;82(2): 224–229. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44517142>
33. Artemov S. A., Borik M. A., Volkova T. V., Gerasimov M. V., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Y. Influence of growth and heat treatment conditions on lasing properties of ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃

crystals. *Optical Materials*. 2020;99: 109611. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109611>

34. Дресвянников А. Ф., Петрова Е. В., Хайруллина А.И. Технология получения бинарных оксидных систем алюминия и циркония. *Химическая технология*. 2017;18(8): 367–376. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=29867439>

35. Дзясько Ю. С., Беляков В. Н., Стефаняк Н. В., Василюк С. Л. Анионообменные свойства композиционных керамических мембран, содержащих гидратированный диоксид циркония. *Журнал прикладной химии*. 2006;79(5): 778–782. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9219815>

36. Almjashv V. I., Barrachin M., Bechta S.V., Bottomley D., Defoort F., Fischer M., Gusarov V. V., Hellmann S., Khabensky V. B., Krushinov E. V., Lopukh D. B., Mezentseva L. P., Miassoedov A., Petrov Yu. B., Vitol S. A. Eutectic crystallization in the $\text{FeO}_{1.5}\text{-UO}_{2+x}\text{-ZrO}_2$ system. *Journal of Nuclear Materials*. 2009;389(1): 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.01.006>

37. Shidenkenni T. Y. Formation of unstabilized and yttria stabilized ZrO_2 fibers from a suspension of monodispersed ZrO_2 . *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2006;114(1331): 590–593. <https://doi.org/10.2109/jcersj.114.590>

38. Коренков В. В., Родаев В. В., Шуклинов А. В., Столяров Р. А., Жигачев А. О., Тюрин А. И., Ловцов А. Р., Разливалова С. С. Синтез и свойства многофункциональных керамических нановолокон, полученных методом электроспиннинга. *Вестник Тамбовского университета*. 2013;18(6-2): 3156–3159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21106136>

39. Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д. *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. М.: Академкнига; 2006. 309 с.

40. Иванов Ю. Ф., Туманов Ю. М., Дедов Н. В., Хасанов О. Л. Структура и фазовый состав наноструктурированного порошка на основе диоксида циркония, изготовленного методами плазмохимического синтеза. *Физика и химия обработки материалов*. 2012;5: 37–45. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18053701>

41. Пожидаева О. В., Корыткова Э. Н., Романов Д. П., Гусаров В. В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава. *Журнал общей химии*. 2002;72(6): 910–914.

42. Альмяшева О. В., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Термохимический анализ процессов десорбции и адсорбции воды на поверхности наночастиц диоксида циркония. *Журнал прикладной химии*. 2008;81(4): 571–575. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=11517739>

43. *Геологический словарь*: в 2-х томах / под редакцией К. Н. Паффенгольца и др. М.: Недра; 1978.

44. Белов Н. В. Кристаллическая структура бадделеита (моноклинной ZrO_2). *Кристаллография*. 1960;5(3): 460–461.

45. Smith D. K., Newkirk H. W. The crystal structure of baddelyite (monoclinic ZrO_2) and its relation to the polymorphism of ZrO_2 . *Acta Crystallographica*. 1965;18(6): 983–991. <https://doi.org/10.1107/s0365110x65002402>

46. French R. H., Glass S. J., Ohuchi F. S., Xu Y.-N., Ching W. Y. Experimental and theoretical studies on the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO_2 . *Physical Review B*. 1994;49(8): 5133–5142. <https://doi.org/10.1103/physrevb.49.5133>

47. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L. J. Thermodynamic modeling of the $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ system. *Solid State Ionics*. 2004;170(3-4): 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.017>

48. Haines J., Leger J.M., Atouf A. Crystal structure and equation of state of cotunnite-type zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1995;78(2): 445–448. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08822.x>

49. Горелов В. П. Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO_2 . *Физика твердого тела*. 2019;61(7): 1346–1351. <https://doi.org/10.21883/FTT.2019.07.47849.383>

50. Chevalier J., Gremillard L., Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009;92(9): 1901–1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>

51. Ashraf S., Irfan M., Kim D., Jang J.-H., Han W.-T., Jho Y.-D. Optical influence of annealing in nano and submicron-scale ZrO_2 powders. *Ceramics International*. 2014;40(6): 8513–8518. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.063>

52. Ivanov V. K., Kopitsa G. P., Baranchikov A. Ye., Sharp M., Pranzas K., Grigiriev S. V. Mesostructure, fractal properties and thermal decomposition of hydroxy zirconia and hafnia. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2009;54(15): 2091–2106. <https://doi.org/10.1134/s0036023609140022>

53. Альмяшева О. В., Федоров Б. А., Смирнов А. В., Гусаров В. В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2010;1(1): 26–36. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15648758>

54. Лямина Г. В., Илела А. Э., Качаев А. А., Амантай Д., Колосов П. В., Чепрасова М. . Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки. *Бутлеровские сообщения*. 2013;33(2): 119–123. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18938977>

55. Смороков А. А., Крайденко Р. И. Получение диоксида циркония с использованием фторидов аммония. *Ползуновский вестник*. 2017;3: 126–130. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=30502289>
56. Веселова В. О., Юрлов И. А., Рябочкина П. А., Белова О. В., Дудукина Т. Д., Егорышева А. В. Синтез и люминесцентные свойства нанокристаллических твердых растворов $(1-x)\text{ZrO}_2-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0.015-0.5$). *Журнал неорганической химии*. 2020;65(9): 1168–1173. <https://doi.org/10.31857/s0044457x20090214>
57. Oliveira A. P., Torem M. L. Influence of some precipitin variables on thermal behavior of $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$ precipitated gels. *Journal of Materials Science*. 2000;35: 667–672. <https://doi.org/10.1023/a:1004796931837>
58. Смирнов А. В., Федоров Б. А., Томкович М. В., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. Наночастицы со строением “ядро–оболочка”, формирующиеся в системе $\text{ZrO}_2-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях. *Доклады академии наук*. 2014;456(2): 171–173. <https://doi.org/10.7868/s0869565214140138>
59. Asadi S., Abdizadeh H., Vahidshad Y. Effect of crystalline size on the structure of copper doped zirconia nanoparticles synthesized via sol-gel. *Journal of Nanostructures*. 2012;2(2): 205–212. <https://doi.org/10.7508/JNS.2012.02.008>
60. Kicio H., Komameni S., Roy R. Preparation of $\text{La}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$ by sol-gel route. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(2): 422–424. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06899.x>
61. Nandi C., Jain D., Grover V., Krishnan K., Banerjee J., Prakash A., Khan K. B., Tyagi A. K. $\text{ZrO}_2-\text{NdO}_{1.5}$ system: Investigations of phase relation and thermophysical properties. *Materials & Design*. 2017;121: 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.030>
62. Жуков А. В., Мин Т., Чижевская С. В., Меркушин А. О. Получение нанопорошков диоксида циркония. *Успехи химии и химической технологии*. 2013;27(6): 33–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20382880>
63. Abdala P. M., Craievich A. F., Fantini M. C. A., Temperini M. L. A., Lamas D. G. Metastable phase diagram of nanocrystalline $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$ solid solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009;113(13): 18661–18666. <https://doi.org/10.1021/jp904584e>
64. Somiya Sh., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Revised phase diagram of the system $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$ below 1400 C. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66(7): 506–510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x>
65. Thomson J. B., Armstrong A. R., Bruce P. G. An oxygen-rich pyrochlore with fluorite composition. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;148(1): 56–62. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8347>
66. Stubican V. S., Ray S. P. Phase equilibria and ordering in the system ZrO_2-CaO . *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(11-12): 534–537. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14100.x>
67. Stubican V. S., Hink R. C., Ray S. P. Phase equilibria and ordering in the system $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1978;61(1-2): 17–21. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1978.tb09220.x>
68. Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф. Расчет фазовой диаграммы в системе $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$. *Журнал физической химии*. 1987;61(3): 617–622.
69. Du Y., Jin Z., Huang P. Thermodynamic assessment of the $\text{ZrO}_2-\text{YO}_{1.5}$ system. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(7): 1569–1577. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07142.x>
70. Андриевская Е. Р. *Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов*. Киев: Наукова думка; 2010.471 с.
71. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*. 1996;86-88: 1131–1149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00386-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00386-4)
72. Borik M. A., Bredikhin S. I., Bublik V.T., et al. Structure and conductivity of yttria and scandia-doped zirconia crystals grown by skull melting. *Journal of the American Ceramic Society*. 2017;100(1-12): 5536–5547. <https://doi.org/10.1111/jace.15074>
73. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998;81(110): 2885–2893. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02710.x>
74. Arachi Y. High-temperature structure of Sc_2O_3 -doped ZrO_2 . *Solid State Ionics*. 2004;175(1-4): 119–121. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.025>
75. Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Wang B.-H., Zhou Y., Li J. Preparation and thermophysical properties of $\text{Nd}_{1-x}\text{Zr}_{x/2}\text{O}_{2-x/2}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;466: 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.147>
76. Pascual C., Duran P. Subsolidus Phase Equilibria and ordering in the system $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66(1): 23–28. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09961.x>
77. Thornber M. R., Bevan D. J. M., Summerville E. Mixed oxides of the type MO_2 fluorite- M_2O_3 . V. Phase studies in the systems $\text{ZrO}_2-\text{M}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Dy}$). *Journal of Solid State Chemistry*. 1970;1(3-4): 545–553. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
78. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popilskii R. Ya. On the phase relations and the electrical conductivity in the system $\text{ZrO}_2-\text{Sc}_2\text{O}_3$. *Solid State Ionics*. 1970;2(3):

430–438. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90102-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90102-7)

79. Ruh R., Garrett H. J., Domagala R. F., Patel V. A. The system zirconia-scandia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(9-10): 399–403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15521.x>

80. Шевченко А. В., Майстер И. М., Лопато Л. М. Взаимодействие в системах $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при высоких температурах. СССР. *Неорганические материалы*. 1987;23: 1320–1324.

81. Зырин А. В., Редько В. П., Лопато Л. М., Шевченко А. В., Майстер И. М., Зайцева З. А. Упорядоченные фазы в системах $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$. Известия Академии наук СССР. *Неорганические материалы*. 1987;23: 1325–1329.

82. Sheu T.-S., Xu J., Tien T.-Y. Phase relationships in the $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993;76(8): 2027–2032. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb08328.x>

83. Hirano M., Kato E. Transformation of Sc_2O_3 -doped tetragonal zirconia polycrystals by aging under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Science*. 1999;34(6): 1399–1405. <https://doi.org/10.1023/A:1004583023044>

84. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering. *Journal of Applied Physics*. 2002;91(10): 6493–6498. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>

85. Du K., Kim C.-H., Heuer A. H., Goettler R., Liu Zh. Structural evolution and electrical properties of Sc_2O_3 -stabilized ZrO_2 -aged at 850 C in air and wet-forming gas ambient. *Journal of the American Ceramic Society*. 2008;91(5): 1626–1633. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02138.x>

86. Borik M. A., Bredikhin S. I., Kulebyakin A. V., Kuritsyna I. E., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Panov V. A., Ryabochkina P. A., Seryakov S. V., Tabachkova N. Yu. Melt growth, structure and properties of $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ solid solution crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2016;443: 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.004>

87. Agarkov D. A., Borik M. A., Volkova T. V., Eliseeva G. A., Kulebyakin A. V., Larina N. A., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu. Phase composition and local structure of scandia and yttria stabilized zirconia solid solution. *Journal of Luminescence*. 2020;222: 117170. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117170>

88. Guo X., Schober T. Water incorporation in tetragonal zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87(4): 746–748. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00746.x>

89. Serena S., Sainz M. A. de Aza S., Caballero A. Thermodynamic assessment of the system $\text{ZrO}_2\text{-CaO-MgO}$ using new experimental results: Calcula-

tion of the isoplethal section MgO-CaO-ZrO_2 . *Journal of the European Ceramic Society*. 2005;25(5): 681–694. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.011>

90. Guo X. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. *Chemistry of Materials*. 2004;16(21): 3988–3994. <https://doi.org/10.1021/cm040167h>

91. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Beta-cubic phase transition of Scandia-doped zirconia solid solution calorimetry, X-ray diffraction, and Raman scattering. *J. Appl. Phys.*, 2002;91: 6493–6498. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>

92. Hirano M., Kato E. Transformation of Sc_2O_3 -doped tetragonal zirconia polycrystals by aging under hydrothermal conditions. *Journal of Materials Science* 1999;34: 1399–1405. <https://doi.org/10.1023/A:1004583023044>

93. Haering C., Roosen A., Schichl H., Schnoller M. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part. II: Scandia-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*. 2005;176(3-4): 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.039>

94. Rouanet A. Contribution a l'etude des systems zircon-oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion. *Rev. Int. Hautes et Refract*. 1971;8: 161–180.

95. Noguchi T., Mizuno M., Yamada T. The liquifus curve of the $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system as measured by a solar furnace. *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1970;43(8): 2614–2616. <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.2614>

96. Almjashev V. I., Barrachin M., Bechta S. V., Bottomley D., Defoort F., Fischer M., Gusarov V. V., Hellmann S., Khabensky V. B., Lopukh D. B., Mezentseva L. P., Miassoedov A., Petrov Yu. B., Vitol S. A. Phase equilibria in the $\text{FeO}_{1+x}\text{-UO}_2\text{-ZrO}_2$ system in the FeO_{1+x} -enriched domain. *Journal Nuclear Materials*. 2010;400(2): 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.02.020>

97. Sakka Y., Oishi Y., Ando K. Zr-Hf interdiffusion in polycrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-(Zr+Hf)O}_2$. *Journal of Materials Science*. 1982;17(11): 3101–3105. <https://doi.org/10.1007/BF01203471>

98. Сазонова Л. В., Глушкова В. Г., Кржижановская В. А. Синтез цирконатов неодима и празеодима. *Неорганические материалы*. 1990;26(9): 1630–1633.

99. Duran P. The system erbia-zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(11-12): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14095.x>

100. Yashima M., Ishizawa N., Nama T., Yoshimura M. Stable and metastable phase relationships in the system $\text{ZrO}_2\text{-ErO}_{1.5}$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(3): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04052.x>

101. Александров В. И., Воронько Ю. К., Игнатьев Б. В., Ломонова Е. Е., Осико В. В., Соболев А. А. Исследование структурных превращений в твердых растворах на основе двуокиси циркония и гафния методом комбинационного рассеяния света. *Физика твердого тела*. 1978;20(2): 528–534.
102. Воронько Ю. К., Соболев А. А., Шукшин В. Е. Моноклинно-тетрагональный фазовый переход в оксиде гафния: исследования методом высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света. *Физика твердого тела*. 2007;49(10): 1871–1875. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20319985>
103. Агарков Д. А., Борик М. А., Кораблева Г. М., Кулебякин А. В., Курицына И. Е., Ломонова Е. Е., Милович Ф. О., Мызина В. А., Попов П. А., Рябочкина П. А., Табачкова Н. Ю. Влияние термообработки на теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 , стабилизированных оксидами скандия и иттрия. *Физика твердого тела*. 2020;62(12): 2093–2100. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.12.50213.160>
104. Vasilevskaya A., Almjashaeva O. V., Gusarov V. V. Peculiarities of structural transformations in zirconia nanocrystals. *Journal of Nanoparticle Research*. 2016;18: 188. <https://doi.org/10.1007/s11051-016-3494-y>
105. Попов П. А., Соломенник В. Д., Ломонова Е. Е., Борик М. А., Мызина В. А. Теплопроводность монокристаллических твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 в интервале температур 50–300 К. *Физика твердого тела*. 2012;54(3): 615–618. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20322383>
106. Борик М. А., Волкова Т. В., Кулебякин А. В., Курицына И. Е., Ломонова Е. Е., Мызина В. А., Милович Ф. О., Рябочкина П. А., Табачкова Н. Ю., Зенцова А. И., Попов П. А. Теплопроводность кубических монокристаллов ZrO_2 , стабилизированных оксидом иттрия. *Физика твердого тела*. 2020;62(1): 191–195. <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.01.48759.571>
107. Кузьминов Ю. С., Ломонова Е. Г., Осико В. В. *Тугоплавкие материалы из холодного тигля*. М.: Наука; 2004. 372 с.
108. Корнилов Н. И., Солодова Ю. П. *Ювелирные камни*. М.: Недра; 1986. 282 с.
109. Голенко В. П., Полянский Е. В., Яроцкая Е. Г., Яроцкий В. Г. *Бадделеит и флюорит. Синтез минералов*. Александров: ВНИИСИМС; 2000(2). 136–141.
110. Borik M. A., Lomonova E. E., Osiko V. V., Papanov V. A., Porodnikov O. E., Vishnyakova M. A., Voron'ko Yu. K., Voronov V. V. Partially stabilized single crystals: growth from the melt and investigation of the properties. *Journal of Crystal Growth*. 2005;275(1-2): e2173–e2179. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.244>
111. King A. G., Yavorsky P. J. Stress relief mechanisms in magnesia and yttria-stabilized zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1968;51(1): 38–42. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1968.tb11825.x>
112. Агаркова Е. А., Борик М. А., Кулебякин А. В., Курицына И. Е., Ломонова Е. Е., Милович Ф. О., Мызина В. А., Осико В. В., Табачкова Н. Ю. Структура, механические и транспортные свойства кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированного оксидами скандия и иттрия. *Неорганические Материалы*. 2019;55(7): 793–798. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19070029>
113. Кузнецов В. А., Сидоренко О. В. *Кристаллизация ZrO_2 - HfO_2 в гидротермальных условиях*. Кристаллография. 1968;13: 748–749.
114. Вильке К.-Т. *Выращивание кристаллов*. Л.: Недра; 1977. 600 с.
115. Альмяшева О. В., Уголков В. Л., Гусаров В. В. Термохимический анализ процессов десорбции и адсорбции на поверхности наночастиц диоксида циркония. *Журнал прикладной химии*. 2008;81(4): 571–575. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11517739>
116. Альмяшева О. В., Денисова Т. А. Состояние воды в нанокристаллах диоксида циркония, полученных в гидротермальных условиях, и ее влияние на структурные превращения. *Журнал общей химии*. 2017;87(1): 3–10. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=28922459>
117. Головин Ю. И., Фарбер Б. Я., Коренков В. В., Тюрин А. И., Шуклинов А. В., Столяров Р. А., Жигачев А. О. Синтез и характеристика физико-механических свойств стабилизированной циркониевой керамики из природного бадделеита. *Вестник ТГУ*. 2012;17(3): 875–879. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17839540>
118. Жигачев А. О., Головин Ю. И. Наноструктурированная циркониевая керамика на основе отечественного сырья – бадделеита. *Российские нанотехнологии*. 2017;12(7-8): 71–79.
119. Scian A. N., Aglietti E. F., Caracoche M. C., Rivas P. C., Pasquevich A. F., Lopez Garcia A. R. Phase transformation in monoclinic zirconia caused by milling and subsequent annealing. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994;77(6): 1525–1530. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb09752.x>
120. Degueldre C., Paratte J. M. Concepts for an inert matrix fuel, an overview. *Journal of Nuclear Materials*. 1999;274(1-2): 1–6. [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(99\)00060-4](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(99)00060-4)
121. Pöml P., Konings R. J. M., Somers J., Wiss T., de Haas G. J. L. M., Klaassen F. C. Inert matrix fuel. In: *Comprehensive Nuclear Materials*. 2012;3: 237–256. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-056033-5.00057-4>
122. Degueldre C. Zirconia inert matrix for plutonium utilization and minor actinides disposition in

- reactors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;444: 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.203>
123. Ewing R. C., Weber W. J., Lian J. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Journal of Applied Physics*. 2004;95(11): 5949–5971. <https://doi.org/10.1063/1.1707213>
124. Nästren C., Jardin R., Somers J., Walter M., Brendebach B., Actinide incorporation in a zirconia based pyrochlore ($Nd_{1-x}An_{0.2}Zr_2O_{7+x}$ ($An = Th, U, Np, Pu, Am$)). *Journal of Solid State Chemistry*. 2009;182: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.09.017>
125. Nandi C., Jain D., Grover V., Krishnan K., Banerjee J., Prakash A., Khan K. B., Tyagi A. K. ZrO_2 – $NdO_{1.5}$ system: Investigations of phase relation and thermophysical properties. *Materials & Design*. 2017;121: 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.030>
126. Nandi C., Jain D., Grover V., Dawar R., Kaity S., Prakash A., Tyagi A. ZrO_2 – $70 [Y_{1-x}Nd_x]O_{3.00185}$ as a potential candidate for inert matrix fuel: Structural and thermophysical property investigations. *Journal of Nuclear Materials*. 2018;510: 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.08.008>
127. Тананаев И. В., Федоров В. Б., Морохов И. Д., Малюкова Л. В. Основы физикохимии веществ в метастабильном ультрадисперсном состоянии и перспективы их использования. *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1984;20(6): 1026–1033.
128. Fedorov P. P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2000;45: S268–S291. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=13360696>
129. Федоров П. П., Соболев Б. П. Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(4): 1038–1040.
130. Sobolev B. P. The rare earth trifluorides. Pt. 1. *The high-temperature chemistry of the rare earth trifluorides*. Barcelona: Inst. d’estudies catalans; 2000. 520 p.
131. Kaminskii A. A., Agamalyan N. R., Denisenko G. A., Sarkisov S. E., Fedorov P. P. Spectroscopy and laser emission of disordered GdF_3 - CaF_2 : Nd^{3+} trigonal crystals. *Physica Status Solidi (a)*. 1982;70(2): 397–406. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.2210700206>
132. Цветков В. Б., Пройдакова В. Ю., Кузнецов С. В., Субботин К. А., Лис Д. А., Япрынцева А. Д., Иванов В. К., Федоров П. П. Выращивание монокристаллов $Yb:Na_2SO_4$ и исследование их спектрально-люминесцентных характеристик. *Квантовая электроника*. 2019;49(11): 1008–1011. <http://dx.doi.org/10.1070/QEL17107>
133. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
134. Yin Y., Argent B. B. Phase diagrams and thermodynamics of the systems ZrO_2 – CaO and ZrO_2 – MgO . *Journal of Phase Equilibria*. 1993;14(4): 439–450. <https://doi.org/10.1007/bf02671962>
135. Wang K., Li Ch. H., Gao Y. H., Lu X. G., Ding W. Z. Thermodynamic reassessment of ZrO_2 – CaO system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009;92(5): 1098–1104. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.02942.x>
136. Jacobson N. S., Liu Z.-K., Kaufman L., Zhang F. Thermodynamic modeling of $YO_{1.5}$ – ZrO_2 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87(8): 1559–1566. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01559.x>
137. Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F. Thermodynamic modeling of the cerium-oxygen system. *Solid State Ionics*. 2006;177(11–12): 989–1001. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.044>
138. Морозова Л. В., Тихонов П. А., Гушкова В. Б. Фазовые соотношения в системе ZrO_2 – In_2O_3 , синтез и физико-химические свойства твердых растворов. *Доклады Академии наук СССР*. 1983;183: 140–143.
139. Артамонова О. В., Альмяшева О. В., Миттова И. Я., Гусаров В. В. Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе ZrO_2 – In_2O_3 . *Перспективные материалы*. 2009;9: 91–94. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=11779849>
140. Fedorov P. P. Nanotechnology and material science. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(3): 314–315. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-314-315>

Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, главный научный сотрудник Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: ppfedorov@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>.

Яроцкая Евгения Григорьевна, к. х. н., н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Российская Федерация; e-mail: yar461@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-6704-1964>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Поступила в редакцию 28.12.2020; одобрена после рецензирования 30.03.2021; принята к публикации 15.05.2021; опубликована онлайн 25.06.2021.