

**МЕХАНІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ (131, 132, 133)**

---

УДК 620.22

**ОПАНУВАННЯ ТА МОДЕРНІЗАЦІЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ СИНТЕЗУ  
ОКСИДНИХ СПОЛУК ЗІ СТРУКТУРОЮ ПІРОХЛОРИ**

Канд. техн. наук В. О. Чишкала, доктори техн. наук С. В. Литовченко, Е. С. Геворкян,  
канд. техн. наук В. П. Нерубацький, аспіранти Б. О. Мазілін, О. М. Морозова

**MASTERING AND MODERNIZATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROCESSES OF  
SYNTHESIS OF OXIDE COMPOUNDS WITH STRUCTURE OF PYROCHLORINE**

PhD (Tech.) V. O. Chyshkala, Dr. Sc. (Tech.) S. V. Lytovchenko, Dr. Sc. (Tech.) E. S. Gevorkyan,  
PhD (Tech.) V. P. Nerubatskyi, postgraduate B. O. Mazilin, postgraduate O. M. Morozova

***Анотація.** Досліджено процеси синтезу, структурні характеристики і структурно-фазові процеси в багатокомпонентних металокерамічних оксидних матеріалах, фізико-хімічні механізми процесу синтезу багатоелементних оксидних сполук  $Y_2Zr_2O_7$  зі структурою пірохлору при консолідації і спіканні оксидів ітрію та цирконію, механізми формування та еволюції структури отриманих матеріалів, структурно-фазові характеристики матеріалів з різним хімічним складом. Досліджено структурно-фазову еволюцію при синтезі нових речовин та консолідації сполук системи  $Y_2O_3-ZrO_2$ . Отримано зразки оксидних спеків з часткою пірохлорної фази  $Y_2Zr_2O_7$  до 41 %. Встановлено, що кінетика збільшення частки пірохлорної фази в зразках свідчить про бажане підвищення активності хімічної реакції, чого можливо досягти підвищенням температури синтезу до температур утворення евтектики або збільшенням реакційної поверхні порошків.*

***Ключові слова:** багатокомпонентні оксиди, пірохлори, ультра- та нанодисперсні порошки, консолідовані матеріали, компактування, спікання.*

***Abstract.** Modern scientific and technological development of society, further intensification of production together with the provision of proper safety of human life and preservation of the environment necessitate the search for new solutions in the creation of new materials and technologies. The creation of effective materials for the latest and future technologies and technical devices is based on new scientific data on the definition and analysis of specific mechanisms of physicochemical processes that implement the desired structural and phase state of solids with the desired set of properties. In recent decades, the most effective way to control the properties of solid materials is the use of nanotechnology and nanomaterials, which have recently been increasingly used in almost all areas of new technologies.*

*The article investigates synthesis processes, structural characteristics and structural-phase processes in multicomponent metal-ceramic oxide materials, physicochemical mechanisms of synthesis of multielement oxide compounds  $Y_2Zr_2O_7$  with pyrochlor structure during consolidation and sintering of yttrium and zirconium oxides, structure formation -phase characteristics of materials with different chemical composition. The structural-phase evolution in the synthesis of new substances and the consolidation of compounds of the  $Y_2O_3 - ZrO_2$  system have been studied. Samples of oxide heat with the proportion of pyrochlorine phase  $Y_2Zr_2O_7$  up to 41 % were obtained. It is*

*established that the kinetics of increasing the proportion of pyrochlorine phase in the samples indicates a desirable increase in the activity of the chemical reaction, which can be achieved by increasing the synthesis temperature to the temperatures of eutectic formation or increasing the reaction surface of powders.*

**Keywords:** *multicomponent oxides, pyrochlores, ultra- and nanodisperse powders, consolidated materials, compaction, sintering.*

**Вступ.** Сучасний науково-технологічний розвиток суспільства, подальша інтенсифікація виробництва разом з забезпеченням належної безпеки життєдіяльності людей і збереження довкілля зумовлюють необхідність пошуку нових рішень при створенні нових матеріалів і технологій. Створення ефективних матеріалів для новітніх та майбутніх технологій і технічних пристроїв базується на нових наукових даних визначення та аналізу конкретних механізмів фізико-хімічних процесів [1, 2], що реалізують потрібний структурно-фазовий стан твердих тіл з бажаним комплексом властивостей. В останні десятиліття найефективнішим шляхом керування властивостями твердотільних матеріалів є застосування нанотехнологій та наноматеріалів, які останнім часом все активніше застосовуються практично у всіх сферах новітніх технологій [3, 4].

Суттєвою перешкодою для впровадження новітніх матеріалів є недостатня база фундаментальних даних та результатів практичних експериментальних досліджень про чутливість як взагалі твердотільних об'єктів, так і композитних дисперсно зміцнених матеріалів зокрема до радіаційного, корозійного, термічного впливу, що ініціює розвинення дефектів та обумовлює перехід атомарної структури до нового стану. Окремі варіанти таких процесів розглянуто в роботах [5, 6]. Вагомими є дослідження можливості використання керамічних оксидних нанопорошків для зміцнення конструкційних матеріалів [7, 8], хоча досі залишаються невирішеними проблеми, що виникають як при отриманні цих сталей [9] та керамічних нанопорошків для них [9, 10],

так і при оптимізації їхнього структурно-фазового стану [11].

Створення, удосконалення чи застосування перспективних сучасних та революційних майбутніх технологічних процесів базується на наявності матеріалів з певним рівнем заданих властивостей і зберіганням цих властивостей на належному рівні під руйнівною дією низки зовнішніх факторів. Знання та розуміння фундаментальних загальнофізичних закономірностей утворення та еволюції структури твердих тіл від макро- до нанорівня є невід'ємною складовою при створенні нових чи удосконаленні відомих матеріалів для реалізації у них нових, раніше недосяжних характеристик.

Для традиційних однорідних матеріалів максимально можливі фізичні властивості (механічні, термічні, корозійні, радіаційні та інші) вже практично реалізовані. Отримати новий рівень особливих, конкретно обумовлених властивостей можливо у матеріалах нової структурної будови, які здебільшого є структурно неоднорідними. В таких матеріалах властивості та експлуатаційні можливості залежать як від окремих складових, так і від загальних структурно-фазових композиційних характеристик. Сьогодні більшість матеріалів, що створюються для експлуатації в екстремальних умовах комплексної дії низки руйнівних факторів (корозії, опромінення, температури, механічних навантажень), є саме такими об'єктами. Це, безперечно, стосується і перспективних матеріалів сучасної ядерної галузі та насамперед матеріалів для майбутніх ядерних та термоядерних пристроїв.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Об'ємні матеріали з ультра- чи

нанодисперсною мікроструктурою можна отримувати як безпосередньо з кристалічних або аморфних твердих тіл, так і методами порошкової технології, яка передбачає попереднє диспергування матеріалів різними способами та за необхідності – їхню наступну консолідацію для реалізації бажаних властивостей. Дисперсні матеріали і без консолідації та компактування можуть бути складовими композитів металевої та неметалевої природи для забезпечення спеціальних властивостей матеріалів [12], зокрема для дисперсійного зміцнення [13].

Робота продовжує дослідження, виконані авторами в попередні роки, і базується на результатах та науковому доробку, частково опублікованих у роботах [14, 15]. Визначення особливостей синтезу складних багатоелементних оксидів на базі простих подвійних сполук (звичайних оксидів перехідних металів) є першим кроком у визначенні фізичних закономірностей створення певних структурно-фазових станів твердотільних композитів з новим комплексом властивостей, що забезпечуються цими станами (корозійної та радіаційної стійкості, жаро- та термостійкості, міцності) [16, 17].

Наступний етап – опанування можливостей корегуванням технологічних факторів керувати різномасштабними елементами структури твердотільних матеріалів, визначати оптимальну для певних умов використання будову матеріалів та реалізовувати її шляхом певних технологічних прийомів. Кінцевим результатом має бути розробка методів керованого впливу на структурно-фазовий стан матеріалів, що надасть можливість спрямовано отримувати матеріали з підвищеними та наперед заданими експлуатаційними властивостями.

Цирконій належить до рідкісних металів, причому це єдиний метал з цієї групи, світове споживання якого становить сотні тисяч тонн. Більше 85 % виробленої цирконієвої сировини використовується у

формі природного мінералу циркону, що містить 65...66 %  $ZrO_2$ . Цирконовий концентрат (речовина, де вже 98...99 % циркону) широко застосовується у виробництві будівельної і санітарно-технічної, технічної кераміки, вогнетривів, ливарному виробництві. Близько 10 % циркону піддається переробці для отримання безпосередньо діоксиду цирконію та його сполук, 5 % припадає на метал і сплави [18].

Матеріали на основі діоксиду цирконію є дуже перспективними для застосування у різних галузях науки, техніки та технологій. Такі матеріали широко використовуються при отриманні вогнетривких виробів, високотемпературних нагрівачів, жаростійких емалей, тугоплавкого скла, різних видів кераміки, керамічних пігментів, твердих електролітів, термозахисних покриттів, каталізаторів, штучних дорогоцінних каменів і абразивних матеріалів. Останніми роками діоксид цирконію почав широко застосовуватися у волоконній оптиці, виробництві напівпровідників та іншої спеціальної кераміки для електроніки, а також у медицині при виготовленні медичного інструменту, штучних тазостегнових суглобів, стоматологічних протезів. Значно поширилися сфери використання діоксиду цирконію в машинобудуванні (гальмівні диски, різальний інструмент) та ракетно-космічній техніці, в ядерно-фізичних технологіях та нових елементах електронних пристроїв [19].

Діоксид цирконію був відкритий ще у 1789 році, а його поліморфізм – у 1929 році [20]. Відомо, що чистий діоксид цирконію утворює три кристалічні модифікації: низькотемпературну моноклінну ( $\alpha$ -фаза, просторова група  $P2_1/C$ , параметри ґратів  $a = 5,169 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,232 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,341 \text{ \AA}$ , об'єм елементарної комірки  $144,44 \text{ \AA}^3$ ), проміжну тетрагональну ( $\beta$ -фаза, просторова група  $P42/nmc$ , параметри ґратів  $a = b = 3,629 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,297 \text{ \AA}$ , об'єм елементарної комірки  $69,76 \text{ \AA}^3$ ), високотемпературну кубічну ( $\gamma$ -фаза, просторова група  $Fm\bar{3}m$ , параметри

гратів  $a = 5,139 \text{ \AA}$ , об'єм елементарної комірки  $135,62 \text{ \AA}^3$ ). Зазначені кристалічні структури зберігають свою стабільність у певних температурних інтервалах.

Таким чином, з проведеного огляду можна зробити висновок, що питання синтезу багатоеlementних оксидних сполук  $Y_2Zr_2O_7$  зі структурою пірохлору є невирішеним.

**Визначення мети та завдання дослідження.** Метою роботи є дослідження процесів синтезу, структурних характеристик, а також структурно-фазових процесів у багатокомпонентних металокерамічних оксидних матеріалах, фізико-хімічних механізмів процесу синтезу багатоеlementних оксидних сполук  $Y_2Zr_2O_7$  зі структурою пірохлору при консолідації і спіканні оксидів ітрію та цирконію, опанування та модернізація фізико-хімічних процесів синтезу оксидних сполук зі структурою пірохлору.

Для досягнення мети було поставлено такі завдання:

- для синтезу оксидних сполук зі структурою пірохлору використати спосіб змішування промислових оксидів цирконію та ітрію, а також знайти метод, що дозволить би значно підвищити температуру синтезу суміші оксидів до плавлення;
- удосконалити процес синтезу при плавленні, підвищити його ефективність;
- дослідити можливості синтезу пірохлору  $Y_2Zr_2O_7$  термічним розкладанням нітратів ітрію при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфері кисню (без азоту).

**Основна частина дослідження.**

Кубічна модифікація  $ZrO_2$  (структура типу флюориту) є стабільною до температури плавлення  $2870 \text{ K}$ . При збільшенні тиску можуть утворюватися ромбічна ( $\delta$ ) модифікація [21, 22], а також високобарна тетрагональна структура (рис. 1).

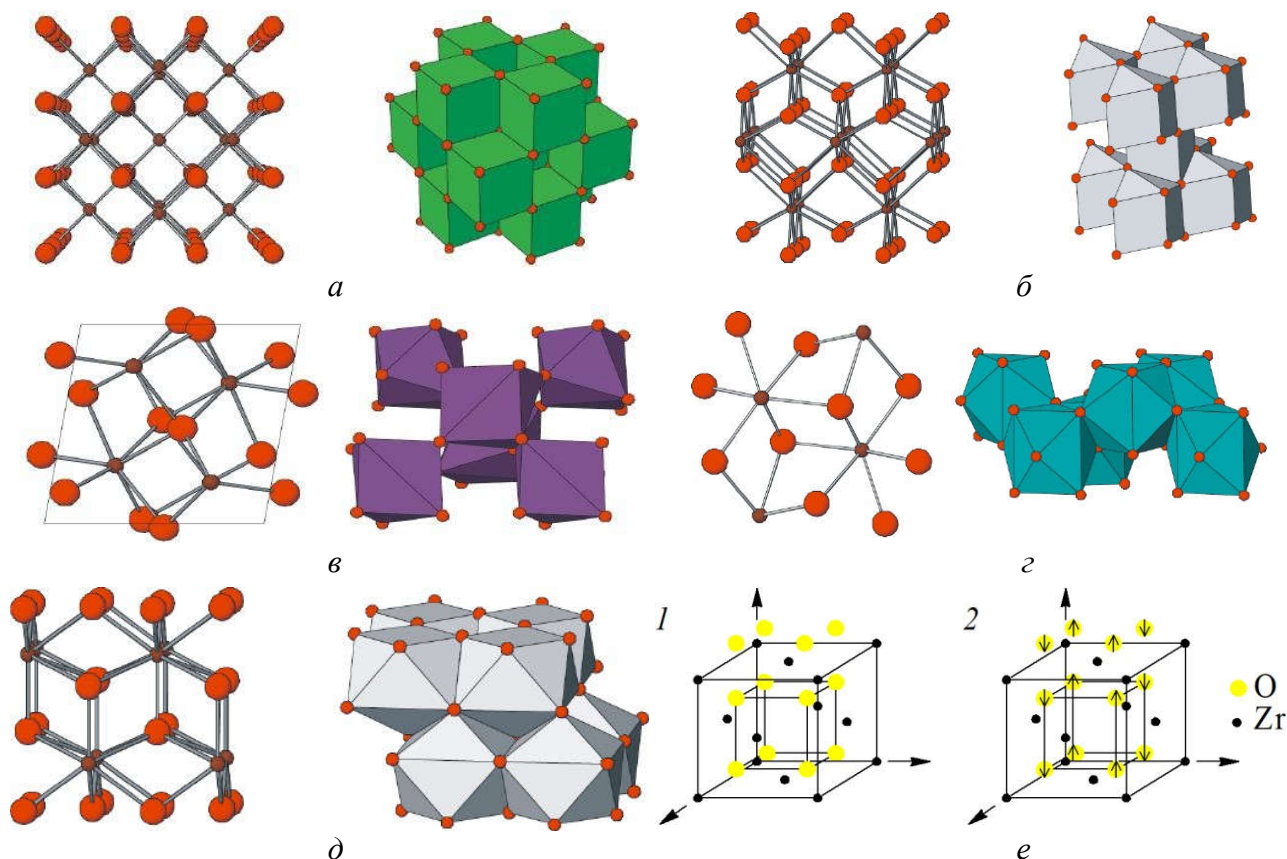


Рис. 1. Будова ґратів  $ZrO_2$  різної модифікації [23]:

$a$  – кубічні ( $c\text{-}ZrO_2$ ),  $b$  – тетрагональні ( $t\text{-}ZrO_2$ ),  $c$  – моноклінні ( $m\text{-}ZrO_2$ ),  $d$  – орторомбичні ( $r\text{-}ZrO_2$ ),  $e$  – високобарні тетрагональні,  $e$  – кубічні ґрати флюориту (1) та їхня перебудова при структурному перетворенні (2)

Дослідженню структурного стану  $ZrO_2$  [24, 25] та можливості його корегування [26, 27] приділяється значна увага. Не менше уваги приділено опису та уточненню рівноважної діаграми стану

$Zr-O$  [28, 29], діаграмам цього оксиду з іншими сполуками [30, 31], зокрема з тими, що є стабілізаторами кубічної кристалічної ґратки [32], та властивостям таких складних речовин (рис. 2) [33, 34].

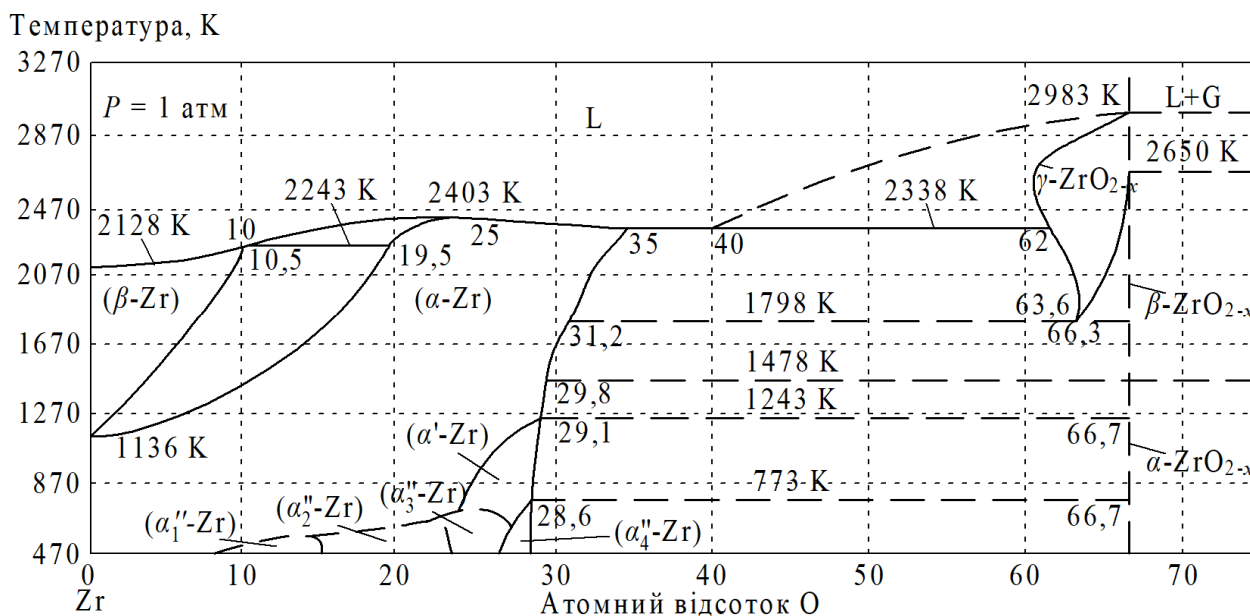


Рис. 2. Рівноважна діаграма стану системи  $Zr-O$  [29]

За даними [35], у системі цирконій–кисень можливе утворення таких фаз: тверді розчини кисню в  $\alpha-Zr$  та  $\beta-Zr$ ,  $Zr_6O$ ,  $Zr_3O$ ,  $Zr_2O$ ,  $ZrO$ ,  $Zr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_3$ ,  $ZrO_5$  і так званій розчин атомів цирконію в  $ZrO_2$ . Більшість з оксидних фаз є нестійкими, через це увагу дослідників присвячено частково сполуці  $ZrO$ , а здебільшого – діоксиду  $ZrO_2$ . Як вже зазначено,  $ZrO_2$  є поліморфною сполукою. Єдиної усталеної думки щодо кількості поліморфних форм, умов їхнього існування та температур переходів немає.

Відомо про існування вже перелічених форм – моноклінної (у природі існує як мінерал бадделеїт), тетрагональної, кубічної, а також інших форм – метатетрагональної, низькотемпературної кубічної, тригональної, високотемпературної моноклінної, склоподібної.

Атомна будова моноклінної форми  $ZrO_2$  має досить високу міцність, про що

свідчить широка температурна область існування фази і рідкісна стійкість бадделеїту в природних умовах. Для  $\alpha \leftrightarrow \beta$  перетворень  $ZrO_2$  є характерною наявність гістерезису, що пояснюється напруженнями в структурі внаслідок об'ємних змін, а також впливом домішок; режиму нагрівання, передісторією отримання проби [29, 36].

Перехід діоксиду цирконію з моноклінної модифікації до тетрагональної відбувається в досить широкому інтервалі температур та супроводжується об'ємними змінами від 7,7 % до 9 %, а також ендотермічним ефектом. Рентгенографічна (справжня) густина  $\alpha$ -фази становить  $5,56 \text{ г/см}^3$ ,  $\beta$ -фази –  $6,1 \text{ г/см}^3$  [37]. За даними різних авторів, початок переходу відбувається за температур  $800 \dots 1193 \text{ }^\circ\text{C}$ , а закінчується процес при  $1070 \dots 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Зворотний перехід (тетрагональної у моноклінну) починається при  $1035 \dots 920 \text{ }^\circ\text{C}$ , а завершується при  $850 \dots 700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Зафіксовані розбіжності пов'язані з конкретною специфікою реалізації процесу фазового перетворення та характеристиками використаних у різних дослідженнях матеріалів, зокрема, на процес перетворення впливають ступінь очищення матеріалу, дисперсність, режим нагрівання та охолодження, методи дослідження зразків та використана апаратура [22, 29].

Тетрагональна фаза утворюється шляхом перебудови кисневої кубічної підґратки. В ході такої перебудови одна частина атомів кисню зміщується відносно іншої і у напрямку зсуву атомів кисню відбувається подовження елементарної комірки на величину близько 2 %.

Фазове перетворення в кристалах  $ZrO_2$  є перетворенням мартенситного типу та відбувається без дифузії шляхом колективного зміщення атомів на зразок зсуву без розриву зв'язків. Таке перетворення починається з границь зерен і просувається всередину зерна зі збільшенням тривалості старіння, а потім поширюється на навколишні зерна [38, 39].

Було доведено існування діоксиду цирконію в кубічній ( $\gamma$ ) формі при температурах  $2285 \pm 15$  °C. Кубічна форма належить до структурного типу флюориту  $CaF_2$ , гістерезис  $\beta \leftrightarrow \gamma$  перетворення діоксиду цирконію перебуває у межах 20...30 °C [40], а зміна об'єму при цьому становить близько 3 %. Точна температура  $\beta \rightarrow \gamma$  перетворення залежить від середовища, в якому відбувається процес [41]. Найповніший перехід зафіксовано при 2350 °C і високому парціальному тиску кисню, густина  $\gamma$ -форми  $ZrO_2$  при цьому дорівнює  $6,27$  г/см<sup>3</sup>.

За деякими даними, кубічна і тетрагональна модифікації діоксиду цирконію за певних умов можуть існувати в метастабільній формі в області температур 300...500 °C [42, 43]. Зафіксовано утворення проміжних форм у процесі термічного розкладання гідроксиду або солей цирконію. При нагріванні до 450 °C та вищих температур метастабільні

модифікації незворотно переходять у моноклінну модифікацію, яка у відповідній температурній області є стабільною. Аналогічний процес може відбуватись і при кімнатній температурі при тривалому зберіганні умов [37]. Утворення метастабільних форм діоксиду цирконію пов'язують з низкою факторів: стабілізацією аніонних вакансій [44], реалізацією правила східчастих переходів Оствальда [45], зміною поверхневої енергії [46], стабілізуючою дією домішок [47].

На поліморфні переходи структури  $ZrO_2$  визначальний вплив мають не тільки концентрація вакансій в катіонній та аніонній підґратках, але і співвідношення цих концентрацій [48, 49].

Для запобігання руйнуванню матеріалів на основі діоксиду цирконію внаслідок об'ємних змін при поліморфних перетвореннях застосовують так звану стабілізацію  $ZrO_2$  – переведення цих матеріалів у порівняно стабільні тверді розчини з різними оксидами.

Іноколи стабілізують тетрагональну фазу  $ZrO_2$ . Загартовуванням необхідного ефекту досягти неможливо, кращий варіант – введення стабілізуючої домішки  $SiO_2$ .

Здебільшого стабілізують високотемпературну кубічну форму  $ZrO_2$ , яка при температурах, трохи нижчих за 1000 °C, переходить спочатку в тетрагональну, а потім в моноклінну модифікації. Основними вимогами до оксидів-стабілізаторів є близькість іонного радіуса катіона домішки до іонного радіуса цирконію, який для  $Zr^{4+}$  дорівнює  $0,87$  Å, а також наявність кубічних кристалічних ґратів [50]. Оптимальними стабілізаторами є дво- та тривалентні катіони, наприклад,  $Ca^{2+}$  (іонний радіус  $1,06$  Å),  $Mg^{2+}$  ( $0,78$ ),  $Y^{3+}$  ( $0,97$ ),  $Sc^{3+}$  ( $0,83$ ). Ще раз зазначимо, що головною вимогою до речовини-стабілізатора є можливість утворення твердого розчину з діоксидом цирконію. Саме ця вимога обмежує число надійних стабілізаторів фактично лише оксидами рідкісноземельних металів ( $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $HfO_2$ ), хоча стабілізуючі

властивості притаманні також оксидам лужноземельних металів, наприклад, MgO, CaO [51].

Відомо, що можливість існування найщільнішої упаковки сфер визначається критичним параметром, який дорівнює відношенню радіусів катіона та аніона. При значеннях, що менші за певний критичний рівень, існування тетрагональних та, відповідно, кубічних ґратів стає неможливим. Таким чином, при збільшенні радіуса катіона можна досягти стабілізації ґратів. Аналогічний ефект спостерігається також при утворенні додаткових вакансій в аніонній підґратці [52].

Структури типу флюориту у своєму складі містять метали здебільшого у вигляді

великих чотиривалентних катіонів. Оскільки іон  $Zr^{4+}$  є замалим для збереження структури флюориту при низьких температурах, для запобігання структурним змінам необхідно реалізувати часткове заміщення цих іонів катіонами більших розмірів, хоча такі катіони зазвичай мають нижчу валентність. Для збереження електронейтральності необхідно створити у структурі кисневі вакансії (рис. 3).

Оскільки в оксидах за високих температур зазвичай наявний надлишок кисневих вакансій, подальше збільшення їхньої концентрації при введенні відповідних добавок уповільнює дифузію, перешкоджає поліморфному переходу і стабілізує фазу [53].

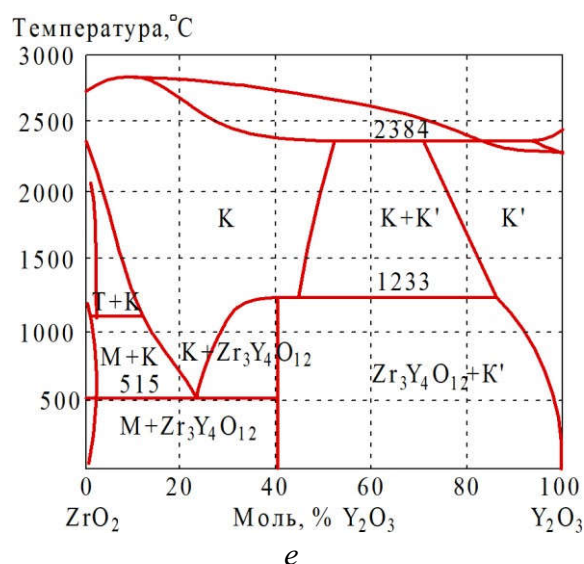
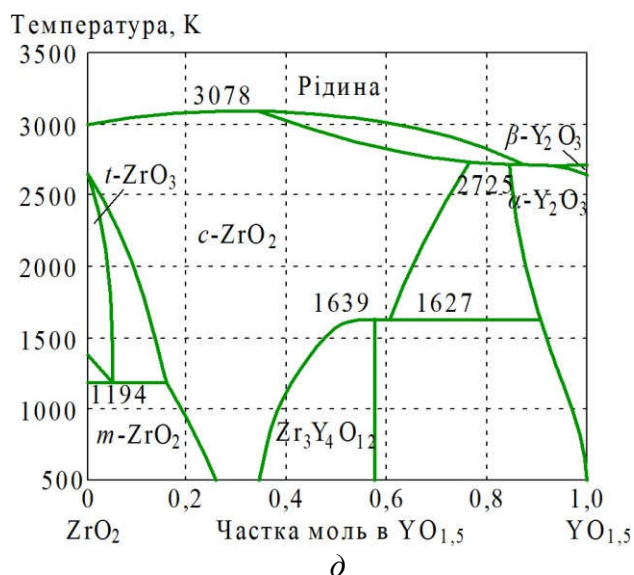
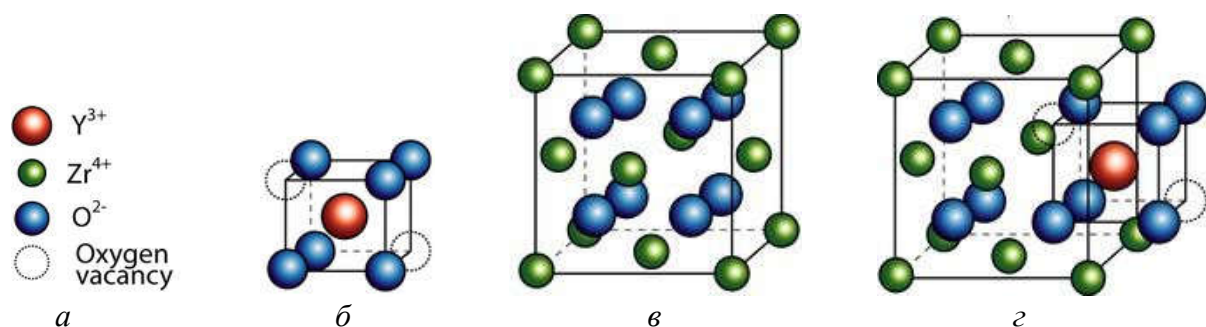


Рис. 3. Структурна перебудова при стабілізації  $ZrO_2$  оксидом ітрію та варіанти фазової діаграми  $ZrO_2 - Y_2O_3$  з різних джерел [54]: *a* – елементи структур; *б* –  $Y_2O_3$ ; *в* –  $ZrO_2$ ; *г* –  $ZrO_2 + Y_2O_3$  (YSZ); *д* – [28]; *е* – [55]

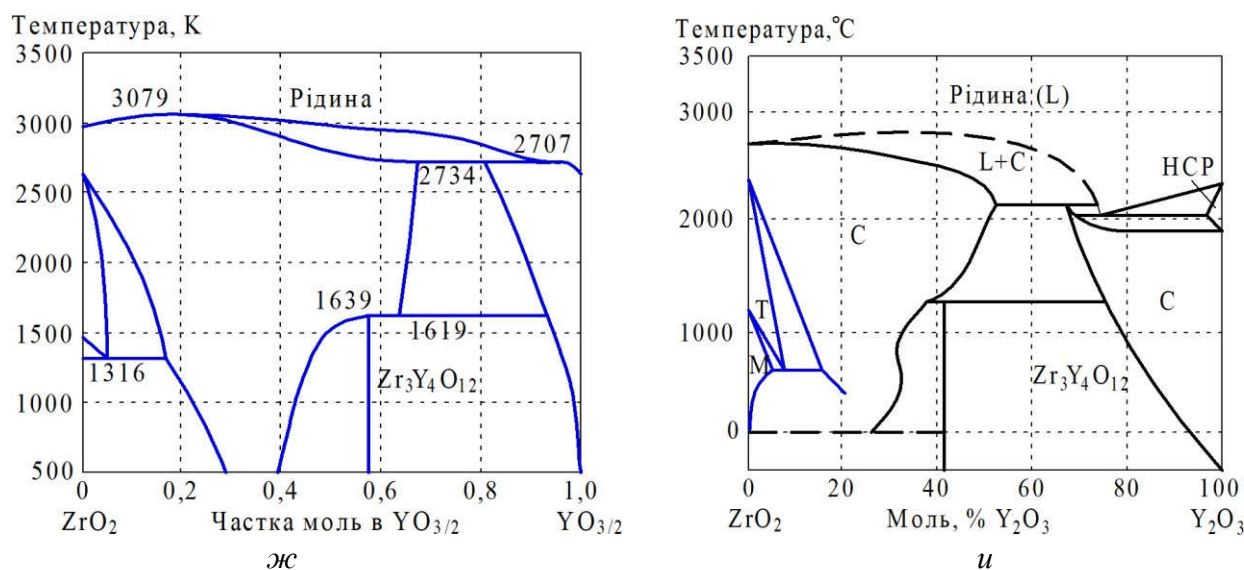


Рис. 3: ж – [56]; и – [57] (закінчення)

Важливою особливістю структури флюориту є можливість підтримувати високий ступінь заміщення, що сприяє іонній провідності. Додавання CaO (або MgO) у кількості 16 моль/% або  $Y_2O_3$  у кількості 8 моль/% достатньо для утворення повністю стабілізованого оксиду цирконію, структура якого стає кубічним твердим розчином без фазових перетворень при нагріванні від кімнатної температури до  $2500\text{ }^\circ\text{C}$ . Необхідно зазначити, що оксид ітрію за комплексом технічних, технологічних, економічних факторів вважається найоптимальнішим стабілізатором для діоксиду цирконію. В даній роботі також застосовували цей оксид.

Побудові та вивченню фазової діаграми  $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$  присвячено багато уваги, відомо більше 30 варіантів цієї діаграми, при цьому результати різних авторів мають суттєві розбіжності (рис. 3), отримані різними авторами експериментальні результати є дуже суперечливими, окремі частини діаграми не можна остаточно вважати надійними.

Розрахунки, що виконані за аналізом приблизно однакових масивів експериментальних даних, показали порівняно близькі результати для

температур, що перевищують  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , хоча температури низки фазових перетворень різняться на декілька десятків чи навіть сотень градусів, а області існування різних фаз – більше ніж на 10 %.

Необхідно зауважити, що гранулометричні показники порошків вихідних оксидів, зокрема, порошку стабілізатора, суттєво впливають на діаграму стану  $Y_2O_3\text{--}ZrO_2$ . За розрахунками, додавання наночастинок оксиду ітрію змінює температури фазових перетворень [58]. Визначено, що зі зростанням температури діапазони  $c\text{--}ZrO_2$  та  $t\text{--}ZrO_2$  розширюються, а область  $m\text{--}ZrO_2$  зменшується.

Труднощі експериментальних досліджень структурно-фазових перетворень у системі  $Y_2O_3\text{--}ZrO_2$  обумовлені, по-перше, складністю рентгенівських досліджень при температурах, що перевищують  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ . Більшість результатів було отримано при кімнатних температурах на зразках, що максимально швидко охолоджувались від передплавильних температур. Зрозуміло, що неможливо виключити можливість зміни структурно-фазового стану зразків при охолодженні навіть з максимальними швидкостями. По-друге, при порівняно низьких температурах (менших за  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) дифузія катіонів



настільки уповільнюється, що дуже важко досягти рівноважного стану. По-третє, невизначеність температурних границь мартенситного перетворення ускладнює інтерпретацію мікроструктури зразків. Крім того, треба враховувати вплив методів приготування зразків, гранулометрії, чистоти вихідних матеріалів, термічної обробки та інших технологічних факторів.

За температур, що перевищують температури існування області моноклінної фази, на діаграмі є двофазна область спільного існування моноклінної та тетрагональної форм, за якою наявна область тетрагональної фази, схильної до трансформування. Цей тетрагональний твердий розчин існує в області складів від 0 до 6 мол. % оксиду ітрію та при охолодженні трансформується в моноклінну форму. При більших концентраціях оксиду ітрію існує двофазна область тетрагональної та кубічної фаз. Подальше збільшення концентрації оксиду ітрію призводить до утворення однофазного кубічного твердого розчину.

Кількісний показник вмісту стабілізатора в матеріалі багато в чому має визначальний вплив на властивості кераміки, при цьому надлишок стабілізатора дуже негативно впливає на структурну стабільність діоксиду цирконію, що обумовлено такими причинами:

– нерівномірністю розподілу стабілізатора по перетину вихідних порошків, що зберігається і в кінцевому матеріалі;

– сумісним виділенням як багатойодним стабілізатором фази  $Zr_3Y_4O_{12}$ , так і тетрагональної фази складу  $ZrO_2 - 8,3 \% Y_2O_3$ ;

– перетворенням в моноклінну фазу зерен складу  $ZrO_2 - 1,6 \% Y_2O_3$ ;

– впливом розміру зерен фазових включень, особливо дрібнокристалічних.

Додатковий термічний вплив на матеріал лише підсилює сегрегацію стабілізатора та сприяє ще більшій фазовій неоднорідності матеріалу. Зазначимо, що подолання перелічених ускладнень є завданням оптимізації технологічного процесу формування керамічних порошків для подальшого використання [59].

При додаванні недостатньої кількості стабілізатора виходить частково стабілізований оксид цирконію, що є сумішшю кубічної та метастабільної тетрагональної фаз  $ZrO_2$ . З фазової діаграми виходить, що при концентраціях стабілізуючого оксиду менше 8 моль/% можливе існування тетрагонального твердого розчину діоксиду цирконію. Оскільки верхня температурна межа фазової стабільності цих твердих розчинів є температурою фазового переходу  $t-ZrO_2 \rightarrow c-ZrO_2$  і ця температура нижча за температуру плавлення, то саме такі матеріали і назвали частково стабілізованим діоксидом цирконію [60].

Найсуттєвішим недоліком стабілізації діоксиду цирконію додаванням оксиду ітрію є схильність цього композитного матеріалу до деградації в температурному інтервалі від 25 до 400 °С, яка можлива за наявності пари води та за своєю сутністю є повільною трансформацією структури у моноклінну форму. На кінетику такої трансформації впливають різні технологічні фактори (тиск пари, склад газового середовища, розмір зерна, інші домішки) [61]. Причиною зазначених структурних змін може бути проникнення молекул води на місця кисневих вакансій, що суттєво погіршує дифузію іонів та загальну стабільність матеріалу.

Можливі варіанти синтезу оксидних сполук зі структурою пірохлору було розглянуто в попередньому дослідженні авторів [62]. При виконанні даної роботи для синтезу оксидних сполук зі структурою пірохлору було використано метод змішування промислових оксидів цирконію та ітрію. Хоча методи хімічного осадження суміші цих оксидів є багато в чому привабливішими (в першу чергу внаслідок підвищеної чистоти та однорідності кінцевих продуктів), методику простого змішування обирали з урахуванням набутого досвіду та зроблених висновків при попередніх спробах використання різних вихідних сполук ітрію, а саме:

– при прожарюванні нітрату ітрію та осадженого гідроксиду ітрію при 800 °С в

повітряній атмосфері було одержано лише суміш нітридів та оксидів ітрію, синтезу складних сполук не відбувалося, тобто мети роботи досягнуто не було;

– використання хлоридів ітрію є неможливим, оскільки ці сполуки при нагріванні не розкладаються, а переходять у газовий летючий стан у молекулярній формі;

– використання сульфатів ітрію при терморозкладанні приводить до формування оксидів, хоча кінцевий продукт містить велику кількість шкідливих домішок сульфідів.

Результати попередніх досліджень [62] при використанні технологій вакуумного спікання та гарячого вакуумного

пресування були недостатньо задовільними або практично негативними, через що від зазначених технологій відмовились.

Спікання та синтез сполук здійснювали за температур 1200 °С, 1400 °С та 1500 °С у повітряному середовищі. Тривалість високотемпературної витримки варіювали від 2 до 20 год.

Мікроструктуру та склад зразків визначали з використанням електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу. На рис. 4, *а* наведено мікроструктуру зразка, що був спечений при температурі 1500 °С з тривалістю витримки 5 год, а на рис. 4, *б* – розподіл елементів по поверхні зламу цього зразка.

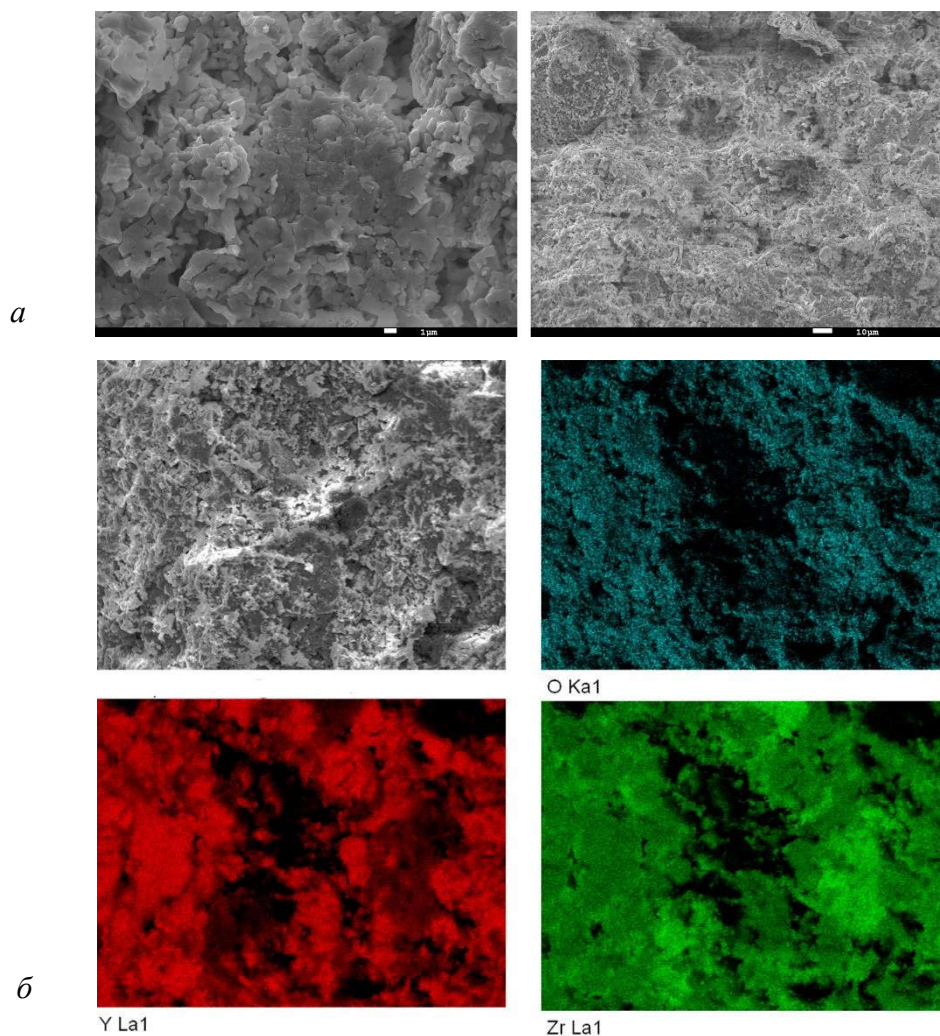


Рис. 4. Мікроструктура зразка  $Y_2O_3-2ZrO_2$ , спеченого при 1500 °С з витримкою 5 год (JSM-700IF) (*а*), розподіл елементів по поверхні зламу зразка (*б*)

Аналіз мікроструктури зразка свідчить, що він утворений кристалітами з розмірами від 100 нм до 1000 нм. Між кристалітами наявна велика кількість пор з аналогічними розмірами. Також у зразку є значна кількість тріщин і окремих великих пор розміром до 10 мкм. Значна кількість пор свідчить про активну дифузію елементів під час спікання та реалізацію реакцій синтезу сполук зі зміною параметрів ґратів та питомого об'єму ґратів утворених сполук. Це може бути причиною, що суттєво ускладнює отримання за зазначених технологічних умов кераміки з великою густиною та щільністю.

Аналіз розподілу елементів на поверхні зламу (рис. 4, б) свідчить про належну рівномірність на більшій частині поверхні за виключенням декількох областей (Y та Zr).

Запресовані при тиску 100 МПа та спечені при 1200 °С впродовж 20 год зразки суміші оксидів ітрію та цирконію мали середню відносну густину 3,25 г/см<sup>3</sup>, що становить близько 58 % від теоретичної густини дослідженої суміші оксидів.

Фазовий склад досліджених зразків наведено у таблиці.

Таблиця

Фазовий склад окремих зразків, сформованих за різних температур та тривалостей витримки

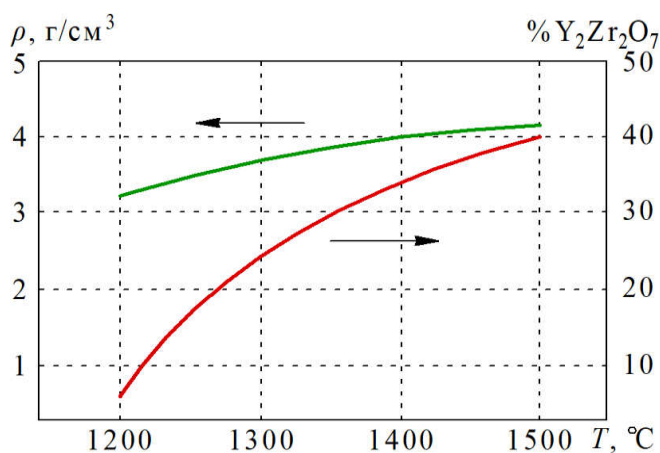
№	Температура та тривалість спікання	Фази	Вагова частка, %	Параметри ґратів, Å
1	1200 °С, 20 год	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48,9	10,602
		Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	18,3	10,407
		ZrO <sub>2</sub> -c	16,1	5,150
		ZrO <sub>2</sub> -t	16,7	a = 3,607; c = 5,175
2	1400 °С, 2 год	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,8	10,596
		Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	30,6	10,424
		ZrO <sub>2</sub> -c	15,9	5,149
		ZrO <sub>2</sub> -t	5,7	a = 3,602; c = 5,173
3	1400 °С, 5 год	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,1	10,601
		Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	33	10,448
		ZrO <sub>2</sub> -c	16,5	5,150
		ZrO <sub>2</sub> -t	7,4	a = 3,606; c = 5,173
4	1500 °С, 2 год	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,5	10,601
		Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	36,7	10,459
		ZrO <sub>2</sub> -c	16	5,151
		ZrO <sub>2</sub> -t	4,8	a = 3,607; c = 5,182
5	1500 °С, 5 год	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,1	10,596
		Y <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	40,9	10,459
		ZrO <sub>2</sub> -c	21,4	5,151
		ZrO <sub>2</sub> -t	6,6	a = 3,604; c = 5,183

Аналіз даних таблиці свідчить про можливість керувати процесом синтезу пірохлору зміною технологічних параметрів високотемпературного спікання. Зокрема, за рентгенівськими даними, в отриманих зразках кількість пірохлорної фази Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

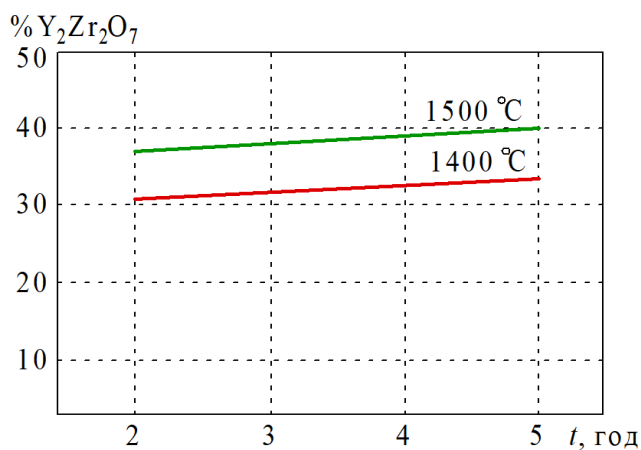
становила від 18 % до майже 41 % (за вагою), при цьому вплив температури є помітно суттєвішим за тривалість високотемпературної витримки (рис. 5, а). Зауважимо, що температура спікання також впливає на густину зразків, хоча цей вплив є

не таким суттєвим, як її вплив на швидкість реакцій синтезу пірохлору, що визначає вміст цієї фази. Вплив температурно-

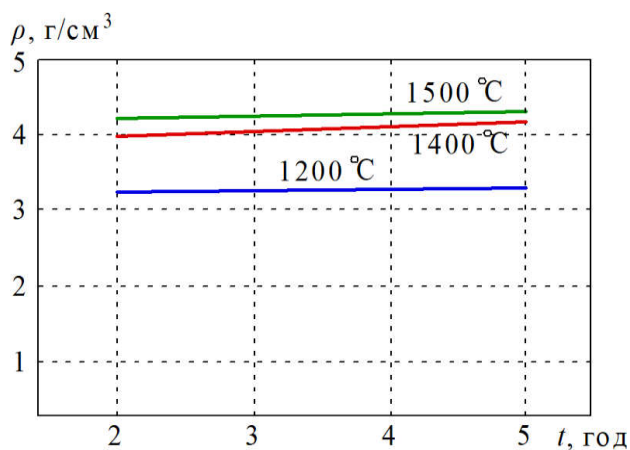
часових параметрів спікання на швидкість синтезу пірохlorної фази наведено на рис. 5, б, а на густину зразків – рис. 5, в.



а



б



в

Рис. 5. Залежність густини спечених зразків та частки пірохлору  $Y_2Zr_2O_7$  від температури спікання:

а – при тривалості високотемпературної витримки 5 год; б – при спіканні за температур 1400 °C та 1500 °C; в – при спіканні за температур 1200 °C, 1400 °C та 1500 °C

Отримані експериментальні дані про швидкість процесів синтезу пірохлору свідчать про принципову можливість реалізації цього процесу за зазначених технологічних умов, однак технологія отримання пірохлору  $Y_2Zr_2O_7$  шляхом випалу суміші оксидів при максимально апробованій температурі спікання  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  не є економічно виправданою, для повної реакції та частки пірохлорної фази більше  $90\%$  потрібний багатогодинний високотемпературний вплив, що, за попередніми оцінками та деякими літературними даними, становитиме декілька сотень годин.

При виконанні роботи було апробовано варіант описаної технології, за яким спікання здійснювали за декілька стадій, при цьому після кожної стадії спікання зразки кераміки знову подрібнювали і пресували, після чого продовжували спікання. Суттєвого ефекту зростання пірохлорної фази не було зафіксовано, а втрати матеріалу при подрібненні у планетарному млині були помітними. Через зазначені причини такий варіант було визнано неприйнятним.

**Висновки.** Для отримання зразків з більшим вмістом пірохлору необхідно:

– значно підвищити температуру синтезу суміші оксидів до плавлення, що може бути реалізовано електронно-променевим методом, або нагріванням у плазмі; доведено можливість здійснення реакції синтезу фази  $Y_2Zr_2O_7$  зі структурою пірохлору при високотемпературному спіканні у повітрі суміші оксидів ітрію та цирконію;

– якщо синтез при плавленні не буде ефективним, треба буде залучити технологію переривання спікання з подрібненням спеку; швидкість реакції синтезу фази  $Y_2Zr_2O_7$  залежить від температурно-часових параметрів спікання, при цьому вплив температури є визначальним;

– синтез пірохлору  $Y_2Zr_2O_7$  можливо реалізовувати термічним розкладанням нітратів ітрію при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  в атмосфері кисню (без азоту); застосовані температури (до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) є недостатніми для необхідної інтенсифікації синтезу фази  $Y_2Zr_2O_7$  та його повного завершення.

### Список використаних джерел

1. Borman V. D., Kargin N. I. Conference of Physics of Nonequilibrium Atomic Systems and Composites. 2015 and Conference of Heterostructures for Microwave, Power and Optoelectronics: Physics, Technology and Devices. *Physics Procedia, Physics Procedia*. 2015. Vol. 72. 552 p.
2. Lee J.-S. Moving from convergence to divergence: the future of nanotechnology. *Nanotechnology Reviews*. 2014. Vol. 3, No. 5. P. 411–412.
3. Nerubatskyi V., Plakhtii O., Hordiienko D., Khoruzhevskiy H. Prospects for the development of power electronics by application of technologies for production of power semiconductor switches based on silicon carbide. *International scientific journal «Industry 4.0»*. 2020. Vol. 5, No. 4. P. 170–173.
4. Gevorkyan E. S., Nerubatskyi V. P., Gutsalenko Yu. H., Morozova O. M. Some features of ceramic foam filters energy efficient technologies development. *Modern engineering and innovative technologies*. 2020. Issue 14. Part 1. P. 46–60. DOI: 10.30890/2567-5273.2020-14-01-014.
5. Bai X.-M. Efficient Annealing of Radiation Damage Near Grain Boundaries via Interstitial Emission. *Science Mag*. 2010. Vol. 327. P. 1631–1634.
6. Allen G. B., Kerr M. Measurement and modeling of strain fields in zirconium hydrides precipitated at a stress concentration. *J. Nucl. Mater*. 2012. Vol. 430. P. 27–36.
7. Gevorkyan E. S., Rucki M., Kagramanyan A. A., Nerubatskiy V. P. Composite material for instrumental applications based on micro powder  $Al_2O_3$  with additives nano-powder SiC. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2019. Vol. 82. P. 336–339. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.05.010.

8. Arzhavitin V. M. Study of the influence of alloying with nanostructured  $ZrO_2$  oxides on the properties of steel X18H10T. *VANT*. 2013. Vol. 5 (87). P. 58–65.
9. Skuratov V. A., Sohatsky A. S., O'Connell J. H. Swift heavy ion tracks in  $Y_2Ti_2O_7$  nanoparticles in EP450 ODS steel. *J. Nucl. Mater.* 2015. Vol. 456. P. 111–114.
10. Геворкян Е. С., Нерубацький В. П. Моделювання процесу гарячого пресування  $Al_2O_3$  при прямому пропусканні змінного електричного струму з частотою 50 Гц. *Зб. наук. праць Укр. держ. акад. залізнич. трансп.* Харків: УкрДАЗТ, 2009. Вип. 110. С. 45–52.
11. Melnikov P., Nascimento V. A., Consolo L. Z., Silva A. F. Mechanism of thermal decomposition of yttrium nitrate hexahydrate,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  and modeling of intermediate oxynitrates. *J. of Therm. Analysis and Calorimetry*. 2013. Vol. 111, No. 1. P. 115–119.
12. Мікроструктура аустенітної сталі 08X18H10T, механічно легованої наноксидами системи  $Y_2O_3-ZrO_2$  / С. В. Старостенко, В. М. Воеводін, М. А. Тихоновський, М. І. Даніленко, О. С. Кальченко, О. М. Великодний, Н. Ф. Андрієвська. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2015. Вип. 51. № 6. С. 70–74.
13. Beresnev V. M., Toryanik I. N., Pogrebnyak A. D., Sobol O. V., Kolesnikov D. A., Lytovchenko S. V., Turbin P. V. Structure and physical and mechanical properties of nanocomposite (Zr–Ti–Cr–Nb)N and (Ti–Zr–Al–Nb–Y)N coatings, obtained by vacuum–arc evaporation method. *Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology and Applications. Springer Proceedings in Physics*. 2014. Vol. 5. P. 75–84.
14. Litovchenko S. High-temperature silicides: properties and application. *East Eur. J. Phys.* 2016. Vol. 3, No. 3. P. 4–24.
15. Gevorkyan E., Nerubatskyi V., Gutsalenko Yu., Melnik O., Voloshyna L. Examination of patterns in obtaining porous structures from submicron aluminum oxide powder and its mixtures. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 6 (108). P. 41–49. DOI: 10.15587/1729-4061.2020.216733.
16. Інтегровані технології обробки матеріалів: підручник / Е. С. Геворкян, Л. А. Тимофеева, В. П. Нерубацький, О. М. Мельник. Харків: УкрДУЗТ, 2016. 238 с.
17. Azarenkov N. A., Litovchenko S. V., Beresnev V. M., Chishkala V. A., Veliev Yu. I. Condensation of silicide films from pure components. *VANT. Series: Vacuum, pure materials, superconductors*. 2014. Vol. 1 (89). P. 180–183.
18. Arkhipova N. A. Zirconium: state and development prospects of the world market. *GIREDMET: «Economics and Management»*. 2002. Vol. 5. P. 66–70.
19. Нові матеріали та технології їх отримання: підручник / Е. С. Геворкян, Г. Д. Семченко, Л. А. Тимофеева, В. П. Нерубацький. Харків: Діса плюс, 2015. 344 с.
20. Ruff O., Ebert F. Zum der Keramischen Hoch fenerfest Stoffe. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemic*. 1929. Vol. 180, No. 1. P. 19–41.
21. Inamura E. Ya. Refractories and their application: Per. from japan. *Metallurgy*. 1984. 72 p.
22. Block S., Yornada J. A., Piermarini G. J. Pressure – Temperature Phase Diagram of Zirconia. *J. Amer. Cer. Soc.* 1985. Vol. 68, No. 9. P. 497–490.
23. Okovityi V. V. Choice of oxides for stabilizing zirconium dioxide in the preparation of heat-protective coatings. *Science and Technology*. 2015. Vol. 5. P. 26–32.
24. Геворкян Э. С., Нерубацький В. П., Мельник О. М. Горячее пресование нанопорошков состава  $ZrO_2-5\%Y_2O_3$ . *Зб. наук. праць Укр. держ. акад. залізнич. трансп.* Харків: УкрДАЗТ, 2010. Вип. 119. С. 106–110.
25. Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal–Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons learned and future trends. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92, No. 9. P. 1901–1920.
26. Нові керамічні композиційні матеріали інструментального призначення: монографія / Р. В. Вовк, Е. С. Геворкян, В. П. Нерубацький, М. М. Прокопів, В. О. Чишкала, О. М. Мельник. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2018. 200 с.

27. Hannink R. H., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation Toughening in Zirconia: Containing Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 83, No. 3. P. 461–487.
28. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L. Thermodynamic modeling of the  $ZrO_2$ – $YO_{1.5}$  system. *Solid State Ionics*. 2014. Vol. 170. P. 255–274.
29. Ondic H. M., McMurdie H. F. Phase Diagrams for Zirconium and Zirconia Systems. *Hardcover*. 1998. 525 p.
30. Banerjee S., Mukhopadhyay P. Phase Transformation: Examples from Titanium and Zirconium Alloys, *Pergamon Press*. 2007. P. 6–11.
31. Alisin V. V., Borik M. A., Kulebyakin A. V. Investigation of the mechanical properties of crystals of partially stabilized zirconium dioxide by the method of kinetic microindentation. *Inorganic materials*. 2015. Vol. 6 (51). P. 609–613.
32. Christel P., Meunier A., Heller M., Torre J., Peille C. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J. Biomed. Mater. Res.* 1989. Vol. 23. P. 45–61.
33. Borik M. A., Volkova T. V., Kulebyakin A. V., Lomonova E. Ye., Kulebyakin A. V., Milovich F. O., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu., Chabushkin A. N. Phase composition and spectral-luminescent properties of crystals of zirconia partially stabilized with yttrium, doped with  $Nd_2O_3$  and  $CeO_2$ . *Springer Verlag, Optics and Spectroscopy*. 2015. Vol. 6 (118). P. 949–955.
34. Borik M. A., Bublik V. T., Vilkovala M. Yu. Structure, phase composition and mechanical properties of  $ZrO_2$  crystals partially stabilized by  $Y_2O_3$ . *Materials of electronic technology*. 2014. Vol. 1 (65). P. 58–64.
35. Toropov N. A., Barzakovsky V. P., Bondar I. A., Udalov Yu. P. State diagrams of silicate systems. Directory. Second edition. Metal – oxygen compounds of silicate systems. *Ed. «Science»*. 1970. Vol. 2. 372 p.
36. Voronko Yu. K., Ignatov B. V., Lomonova E. E. Investigation of high-temperature phase transitions in solid solutions based on  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  by the method of Raman light scattering. *Solid State Physics*. 1980. Vol. 22, No. 4. P. 1034–1038.
37. Rutman D. S., Toropov Yu. S., Pliner S. Yu. Highly refractory materials from zirconium dioxide. *Metallurgy*. 1985. 136 p.
38. Harushige T., Yoshihide K., Masahito N. Surface relief associated with yttria ceramics observed by atomic force microscopy. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1999. Vol. 82, No. 10. P. 2921–2923.
39. Behrens G., Dransmann G. W., Heuer A. H. On the isothermal martensitic transformation in 3Y – TZP. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1993. Vol. 76, No. 4. P. 1025–1030.
40. Rauh E. G., Garg S. P. The  $ZrO_{2-x}$  (cubic) –  $ZrO_{2-x}$  (cubic + tetragonal) Phase Boundary. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1980. Vol. 63. P. 239–240.
41. Collonques R., Revcolevsci A., Foex M. Phase transformation of zirconium dioxide. *Collog. Ine CNRS*. 1972. Vol. 205. P. 241–246.
42. Tae M. Y., Kyu P. H., Kyung K. D., Hee K. C. Preparation of monodisperse and spherical zirconia powders by heating of alcohol – aqueous salt solutions. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78, No. 10. P. 2690–2694.
43. Srinivasan R., Rice L., Davis B. Critical particle size and phase transformation in zirconia: transmission electron microscopy and X-ray diffraction studies. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1990. Vol. 73, No. 11. P. 3528–3530.
44. Sukharevsky B. Ya., Alapin B. G., Gavrish A. M. On the peculiarities of the kinetics of the polymorphic transformation of zirconium dioxide upon cooling. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1964. Vol. 156, No. 3. P. 677–680.
45. Meyer K. Physico-chemical crystallography: Per. with him. *Metallurgy*. 1972. 480 p.

46. Polezhaev Yu. M. Low-temperature cubic and tetragonal forms of zirconium dioxide. *ZhFKh*. 1967. Vol. 41, No. 11. P. 2958–2959.
47. Glushkova V. B. Rare earth metals, alloys and compounds. *Science*. 1973. P. 206–217.
48. Gavrish A. M., Sukharevsky B. Ya., Krivoruchko P. P. Influence of heating rate on temperature characteristics of diffusionless transformation of zirconium dioxide. *Reports of the USSR Academy of Sciences*. 1967. Vol. 4. P. 886–889.
49. Belyakov A. V. Stabilization of polymorphic phases in oxides. Polymorphic transformations. *Glass and ceramics*. 1999. Vol. 2. P. 16–17.
50. Sukharevsky B. Ya., Gavrish A. M., Alapin B. G. Polymorphic transformations of zirconium dioxide. *Coll. scientific. tr. UNIO*. 1968. Vol. 9. P. 5–28.
51. Virkar A. V., Clarke D. R. The tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons learned and future trends. *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. Vol. 92, No. 9. P. 1901–1920.
52. Krogstad J. A., Lepple M., Gao Y., Lipkin D. M., Levi G. G. Effect of Yttria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters. *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 94. P. 4548–4554.
53. Gevorkyan E. S., Nerubatskyi V. P., Chyshkala V. O., Morozova O. M. Cutting composite material based on nanopowders of aluminum oxide and tungsten monocarbide. *Modern engineering and innovative technologies*. 2021. Iss. 15. Part 2. P. 6–14. DOI: 10.30890/2567-5273.2021-15-02-020.
54. Sikarwar S., Yadav B. C., Singh S., Dzhardimalieva G. I., Pomogailo S. I., Golubeva N. D., Pomogailo A. D. Fabrication of nanostructured yttria stabilized zirconia multilayered films and their optical humidity sensing capabilities based on transmission. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2016. Vol. 232. P. 283–291.
55. Degtyarev S. A., Voronin G. F. Solution of ill-posed problems of thermodynamics of phase equilibria. *Journal. physical chemistry*. 1987. 611 p.
56. Fabrichnaya O., Aldinger F. Assessment of the Thermodynamic Parameters in the System  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $Al_2O_3$ . *Zeitschrift fur Metallkunde*. 2004. Vol. 95 (1). P. 27–39.
57. Wang L., Zhong X. H., Zhao Y. X., Tao S. Y., Zhang W., Wang Y., Sun X. G. Design and optimization of coating structure for the thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying via finite element method. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 2014. Vol. 2. P. 102–116.
58. Asadikiya M., Sabarou H., Chen M., Zhong Y. Phase Diagram for Nano Yttria–Stabilized Zirconia System. *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, No. 21. P. 17438–17445.
59. Геворкян Е. С., Нерубацький В. П. До питання отримання тонкодисперсних структур з нанопорошків оксиду алюмінію. *Зб. наук. праць Укр. держ. акад. залізнич. трансп.* Харків: УкрДАЗТ, 2009. Вип. 111. С. 151–167.
60. Hannink R. H., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2004. Vol. 83, No. 3. P. 461–487.
61. Gevorkyan E. S., Morozova O. M., Sofronov D. S., Nerubatskyi V. P., Ponomarenko N. S. The formation of  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ -nanoparticles from fluoride solutions. Abstracts of the II International Advanced Study Conference on Condensed Matter and Low Temperature Physics 2021 «*CM&LTP 2021*» (6–12 June 2021, Kharkiv). Kharkiv: FOP Brovin O. V., 2021. P. 190.
62. Синтез та структурні характеристики оксидів системи  $Y_2O_3$ – $Zr_2O_3$ – $TiO_2$  : звіт про НДР (остаточ.): 40–16 / Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна; кер. М. Азаренков; викон. С. Литовченко та ін. Харків, 2016. 32 с.

---

Чишкала Володимир Олексійович, кандидат технічних наук, доцент кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Тел.: +38 (097) 242-05-56. E-mail: vchishkala@ukr.net. ORCID iD: 0000-0002-8634-4212.

Литовченко Сергій Володимирович, доктор технічних наук, професор кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Тел.: +38 (050) 694-33-21. E-mail: s.lytovchenko@karazin.ua. ORCID iD: 0000-0002-3292-5468.

---



Геворкян Едвин Спартаківич, доктор технічних наук, професор кафедри інженерії вагонів та якості продукції Українського державного університету залізничного транспорту. Тел.: +38 (050) 596-32-16.

E-mail: edsgev@gmail.com. ORCID iD: 0000-0003-0521-3577.

Нерубацький Володимир Павлович, кандидат технічних наук, доцент кафедри електроенергетики, електротехніки та електромеханіки Українського державного університету залізничного транспорту.

Тел.: +38 (057) 730-10-76. E-mail: NVP9@i.ua. ORCID iD: 0000-0002-4309-601X.

Мазилін Богдан Олександрович, аспірант кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Тел.: +38 (099) 714-89-05.

E-mail: mazilin@karazin.ua. ORCID iD: 0000-0003-1576-0590.

Морозова Оксана Миколаївна, аспірантка кафедри інженерії вагонів та якості продукції Українського державного університету залізничного транспорту. Тел.: +38 (097) 170-62-95.

E-mail: oksanabakan2012@gmail.com. ORCID iD: 0000-0001-7397-2861.

Chyshkala Volodymyr Oleksiyovych, PhD (Tech.), Associate Professor, Department of Reactor Construction Materials and Physical Technologies, V. N. Karazin Kharkiv National University. Tel.: +38 (097) 242-05-56.

E-mail: vchishkala@ukr.net. ORCID iD: 0000-0002-8634-4212.

Lytovchenko Serhii Volodymyrovych, D. Sc. (Tech.), Professor, Department of Reactor Construction Materials and Physical Technologies, V. N. Karazin Kharkiv National University. Tel.: +38 (050) 694-33-21.

E-mail: s.lytovchenko@karazin.ua. ORCID iD: 0000-0002-3292-5468.

Gevorkyan Edwin Spartakovych, D. Sc. (Tech.), Professor, Department of Wagon Engineering and Product Quality, Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: +38 (050) 596-32-16. E-mail: edsgev@gmail.com.

ORCID iD: 0000-0003-0521-3577.

Nerubatskyi Volodymyr Pavlovych, PhD (Tech.), Associate Professor, Department of Electrical Energetics, Electrical Engineering and Electromechanics, Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: +38 (057) 730-10-76.

E-mail: NVP9@i.ua. ORCID iD: 0000-0002-4309-601X.

Mazilin Bogdan Olexandrovych, postgraduate student, Department of Reactor Construction Materials and Physical Technologies, V. N. Karazin Kharkiv National University. Tel.: +38 (099) 714-89-05. E-mail: mazilin@karazin.ua.

ORCID iD: 0000-0003-1576-0590.

Morozova Oksana Mykolaivna, Postgraduate, Department of Wagon Engineering and Product Quality, Ukrainian State University of Railway Transport. Tel.: +38 (097) 170-62-95. E-mail: oksanabakan2012@gmail.com.

ORCID iD: 0000-0001-7397-2861.

Статтю прийнято 16.09.2021 р.