

## Изменение свойств нанокристаллического порошка в системе $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—Al_2O_3—CoO$ при термической обработке в интервале температур 500—1200 °С

В. В. Цукренко, Е. В. Дудник

*Исследованы свойства нанокристаллического порошка состава (% (мол.))  $86ZrO_2—2,8Y_2O_3—0,7CeO_2—0,3CoO—10Al_2O_3$ , полученного при гидротермальной обработке в щелочной среде смеси совместно осажденных гидроксидов исходных компонентов. Определено, что в процессе термической обработки происходит низкотемпературный фазовый переход  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , удельная поверхность порошка уменьшается от 95 до 1,1 м<sup>2</sup>/г, размер первичных частиц изменяется от 8 до 17 нм. После термической обработки при 1200 °С порошок приобретает ярко-голубую окраску в результате образования алюмокобальтовой шпинели.*

**Ключевые слова:** диоксид циркония, гидротермальная обработка, нанокристаллический порошок, алюмокобальтовая шпинель.

### Введение

Биоинертные имплантаты на основе  $ZrO_2$  разработаны как альтернатива имплантатам из  $Al_2O_3$ . Одна из основных причин использования  $ZrO_2$  в ортопедической хирургии — его высокая химическая устойчивость к воздействию агрессивной среды живого организма и повышенные прочностные свойства, которые являются результатом действия механизма трансформационного упрочнения. Как следствие, предел прочности материалов на основе  $ZrO_2$  в два—четыре раза превышает этот показатель у материалов на основе  $Al_2O_3$ . Кроме того, вязкость разрушения материалов на основе  $ZrO_2$  приблизительно в два раза выше, чем у  $Al_2O_3$ . Предел прочности при изгибе материалов на основе  $ZrO_2$  составляет 900—1200 МПа, а предел прочности при сжатии — 2000 МПа [1].

Трансформационное упрочнение — это увеличение вязкости разрушения материала в результате мартенситного превращения диоксида циркония тетрагональной модификации в диоксид циркония моноклинной модификации ( $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ ), происходящего в поле напряжений вокруг вершины возникшей и распространяющейся трещины. Мартенситное превращение — это кооперативная перестройка атомов, при которой атомы не обмениваются местами, а смещаются друг относительно друга на расстояния, не превышающие межаутомные. Лимитирующей стадией превращения является образование зародышей, так как возникающие кристаллы вырастают практически мгновенно ( $\sim 10^{-7}$  с). Превращение довольно быстро останавливается при исчерпании мест зародышеобразования и для его возобновления нужен термодинамический стимул [2]. Для реализации трансформационного упрочнения в материале должна быть метастабильная фаза, способная к превращению под действием напряжения; превращение должно быть фактически мгновенным и

связанным с изменением формы и/или объема, а хрупкость образующейся фазы не должна быть выше исходной [3].

Соответственно концепции структурной инженерии материалов [4], научно обоснованный подход к каждому этапу получения материалов на основе  $ZrO_2$ , от синтеза исходных порошков до спекания, выбор, контролируемость и надежность комплексных технологических процессов является необходимым условием формирования их оптимальной структуры и обеспечения необходимого высокого уровня физико-механических свойств.

Главная особенность создания материалов на основе  $ZrO_2$  состоит в том, чтобы сохранить метастабильное состояние  $T-ZrO_2$ , способного к превращению под действием приложенной нагрузки. Это возможно в том случае, если в процессе синтеза порошка, его формования и термической обработки соблюдаются следующие основные требования: 1) при синтезе исходных порошков осуществлено их оптимальное легирование необходимым количеством добавок, гомогенно распределенных в  $ZrO_2$ ; 2) при компактировании получены образцы (не обязательно высокоплотные) с "регулярной" ненапряженной микроструктурой, обладающие равномерным распределением пор по объему, размер которых должен быть соизмерим с размерами частиц исходного порошка; 3) режим термической обработки выбран таким образом, чтобы спекание заготовок протекало в узком температурном интервале, как правило, при температурах, не превышающих 1200—1300 °C; при этом ограничивается аномальный рост зерен и диффузия легирующих добавок и примесей на их границы, формируются "чистые" границы зерен с низкой концентрацией возможных дефектов (силикатных пленок, газовых включений, трещин и т. д.). При соблюдении этих условий получают материалы с минимально возможным уровнем остаточных напряжений, вызывающих зарождение микротрещин при эксплуатации материалов [5].

Сохранение метастабильного  $T-ZrO_2$  в композитах на основе  $ZrO_2$  определяется целым рядом факторов: содержанием стабилизатора [6, 7], расположением локальных напряжений в окружающей матрице, формой и размером частиц. Так, в системе  $ZrO_2-Y_2O_3$  критический размер частиц составляет 0,3 мкм, а в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  он может изменяться от 0,6 до 1 мкм [8]. Кроме этого, на вероятность возникновения  $M-ZrO_2$  влияют условия хранения порошков на основе  $ZrO_2$  [9].

Для создания биоинертных имплантатов на основе  $ZrO_2$  перспективна система  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ . Материалы, разработанные в этой системе, отличаются повышенной устойчивостью к процессу "старения" в агрессивной среде живого организма [10]. Развитие исследований в этой области направлено на создание не только белых, но и окрашенных биоинертных имплантатов, для того чтобы повысить контрастность имплантатов на фоне операционного поля. В качестве красителей используют соединения переходных (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Fe) и редкоземельных элементов. При образовании твердых растворов оксида кобальта с оксидами различных металлов можно получать изделия, окрашенные в синий, зеленый, розовый и другие цвета. Для того чтобы придать керамическим изделиям синюю окраску, используют тенарову синь — шпинель состава  $CoAl_2O_4$ . Окрашивание создается за счет диспер-

гирования частиц красителя в массе для изготовления композита. [11]. Поэтому для микроструктурного проектирования окрашенных биоимплантатов применяли пятикомпонентную систему  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ .

Микроструктура и свойства материалов на основе  $ZrO_2$  в значительной мере определяются характеристиками исходных порошков, которые, в свою очередь, зависят от метода их получения [12]. С нашей точки зрения, в качестве исходных порошков для микроструктурного проектирования биоинертных имплантатов на основе  $ZrO_2$  эффективно применять гидротермальные порошки, полученные при обработке смеси совместно осажденных гидроксидов исходных компонентов в щелочной среде [13—15]. Синтезированные порошки отличаются большой удельной поверхностью, обусловленной развитой внутренней пористостью агломератов. [5].

Цель настоящего исследования — изучить изменения свойств нанокристаллического порошка состава (% (мол.))  $86ZrO_2-2,8Y_2O_3-0,7CeO_2-0,3CoO-10Al_2O_3$  при термической обработке в интервале температур 500—1200 °С.

### Экспериментальная часть

Исходными веществами выбраны оксинитрат циркония  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , нитраты иттрия  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , церия  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , алюминия  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и кобальта  $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Все реактивы квалификации “х.ч.”.

Совместное осаждение проведено методом обратного осаждения смеси водных растворов исходных солей, взятых в необходимом соотношении. Осадитель — водный раствор  $NH_4OH$ . Процесс осуществляли в магнитной мешалке с последующим кипячением суспензии в течение 3—4 ч. После кипячения образовалась матовая полупрозрачная гелеобразная смесь гидроксидов, которую многократно декантировали в дистиллированной воде.

Гидротермальную обработку провели в лабораторном автоклаве при температуре 210 °С в течение 3 ч. После дегидратации в гидротермальных условиях образовалась четкая граница раздела между маточным раствором и суспензией-осадком. Полученный осадок отделили и многократно промыли в дистиллированной воде. После этого осадок отфильтровали на вакуум-фильтре и высушили при температуре 90—95 °С в течение 8 ч на воздухе в сушильном шкафу.

Для изучения изменения свойств полученного нанокристаллического порошка высушенные пробы обожгли при температурах 500, 550, 700, 900 и 1200 °С с 1,5-часовой выдержкой при каждой температуре. Процессы, происходящие в нанокристаллических порошках при термической обработке, изучали методами рентгенофазового (РФА), электронно-микроскопического и микроструктурного анализов. Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре ДРОН-1,5 ( $CuK_\alpha$ -излучение, скорость сканирования 1—4 град/мин). Размер первичных частиц определен по формуле Шеррера. Электронно-микроскопические исследования проведены на приборе Camebax SX-50. Микроструктурный и фазовый анализы осуществляли петрографическим методом на микроскопе МИН-8 с использованием стандартных наборов иммерсионных жидкостей (увеличение 60—620). Удельная поверхность нанокристаллических порошков после получения и термической обработки определена по методу тепловой адсорбции азота (БЭТ).

## Результаты и их обсуждение

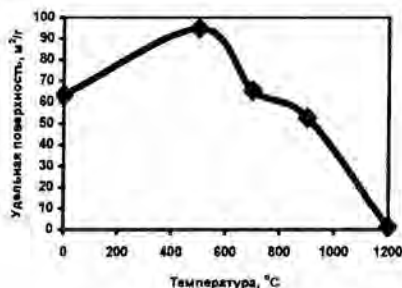
Нанокристаллический порошок состава (% (мол.))  $86\text{ZrO}_2-2,8\text{Y}_2\text{O}_3-0,7\text{CeO}_2-0,3\text{CoO}-10\text{Al}_2\text{O}_3$  — это микрогетерогенная термодинамически неустойчивая система с сильно развитой внутренней поверхностью раздела между фазами, обладающая избытком свободной энергии. Свойства этого порошка закладываются на всех стадиях процесса его получения. Так, метод совместного осаждения позволяет достичь на молекулярном уровне высокой степени гомогенности исходных смесей. Использование свежеприготовленных растворов солей минимизирует влияние процессов комплексообразования и полимеризации на гомогенность исходной смеси гидроксидов. Кроме того, на стадии совместного осаждения формируется система, в которой свойства отдельных компонентов индивидуально не проявляются. В результате образуются сложные полимерные гидроксиды с равномерным распределением ионов циркония, иттрия, церия, алюминия и кобальта. В процессе последующей гидротермальной обработки сохраняется высокая степень гомогенности и активности полученной смеси.

После гидротермальной обработки в нанокристаллическом порошке сформировался низкотемпературный метастабильный кубический твердый раствор на основе диоксида циркония ( $\text{F-ZrO}_2$ ). Метастабильная форма  $\text{F-ZrO}_2$  образуется, согласно ориентационно-размерному соответствию Данкова, в результате наибольшего соответствия кубической модификации  $\text{ZrO}_2$  структуре комплексов, содержащих цирконий, в смеси совместно осажденных гидроксидов.

По результатам микроструктурного анализа определено, что порошок содержит две изотропные фазы: прозрачную вмещающую и мелкозернистую с более высоким показателем преломления, чем вмещающая. Удельная поверхность порошка —  $64 \text{ м}^2/\text{г}$  (рис. 1). В основном порошок содержит “мягкие” агломераты округлой формы, которые состоят из первичных частичек размером 8 нм. Структура агломератов сложная: агломераты первого порядка размером до 1 мкм собраны в агломераты второго порядка размером до 5 мкм (рис. 2, а).

После обжига при температуре  $500^\circ\text{C}$  в порошке продолжают процессы кристаллизации, содержание вмещающей фазы существенно уменьшается. Фазовый состав и размер первичных частиц не изменяются. Удельная поверхность порошка увеличивается (рис. 1), что, по-видимому, обусловлено увеличением пористости агломератов первого-второго порядка. Форма агломератов сохраняется, но средний размер агломератов второго порядка возрастает до 10 мкм (рис. 2, б). Агломераты характеризуются “молочной” поляризацией.

Рис. 1. Изменение удельной поверхности нанокристаллического порошка состава (% (мол.))  $86\text{ZrO}_2-2,8\text{Y}_2\text{O}_3-0,7\text{CeO}_2-0,3\text{CoO}-10\text{Al}_2\text{O}_3$  при термической обработке в интервале температур  $500-1200^\circ\text{C}$ .



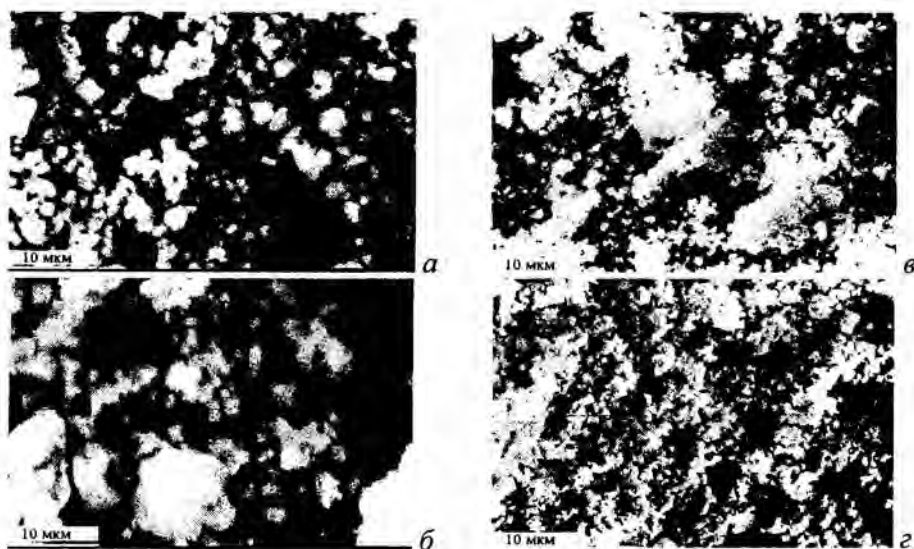


Рис. 2. Морфология нанокристаллических порошков после гидротермальной (а) и термической обработок при 500 (б), 900 (в) и 1200 °С (г).

После термической обработки при температуре 700 °С по результатам РФА определено, что изменяется фазовый состав порошка — наряду с F-ZrO<sub>2</sub> идентифицирован тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония (Т-ZrO<sub>2</sub>). Это подтверждается результатами микроструктурного анализа: в порошке отмечены единичные анизотропные зерна ZrO<sub>2</sub>. Размер первичных частиц порошка составляет 9 нм. Удельная поверхность порошка уменьшается (рис. 1), появляются единичные прозрачные агломераты. Это свидетельствует о том, что, наряду с фазовыми переходами, в порошке после термической обработки при 700 °С начинаются процессы спекания.

После термической обработки при температуре 900 °С в порошке идентифицирован только Т-ZrO<sub>2</sub>. По результатам микроструктурного анализа установлено, что в нем присутствуют спекенные агломераты второго порядка округлой формы размером 13—40 мкм. Размер агломератов первого порядка составляет до 0,7 мкм (рис. 2, в), размер первичных частиц — 10 нм.

После термической обработки при 1200 °С порошок активно спекается, образуется “каркасная” структура (рис. 2, г). Размер первичных частиц увеличивается до 17 нм, а удельная поверхность уменьшается до 1,1 м<sup>2</sup>/г. Микроструктурный анализ показал, что, наряду с плотноспеченными и практически непрозрачными агломератами, в порошке содержатся единичные агломераты размером до 20 мкм, состоящие из анизотропных зерен диоксида циркония. Фазовый состав порошка — Т-ZrO<sub>2</sub>.

Интересно отметить, что в интервале температур 500—1200 °С отмечается подобие форм агломератов при уменьшении их размеров. После термической обработки при температуре 1200 °С произошло спекание порошка и сформировались агломераты, форма которых подобна таковой после гидротермальной обработки. Видно, что эти “спеки” состоят из округлых агрегатов размером до 1 мкм (рис. 2, г).

После термической обработки в интервале температур 500—900 °С порошок сохраняет белый цвет. После термической обработки при тем-

пературе 1200 °С цвет порошка становится ярко-голубым, что свидетельствует об образовании в указанных условиях алюмокобальтовой шпинели ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) [16]. Процесс формирования  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  сопровождается увеличением размера первичных частиц  $\text{ZrO}_2$  до 17 нм и уменьшением удельной поверхности порошка (рис. 1).

### Выводы

Определено, что в процессе получения в гидротермальных условиях в порошке состава (% (мол.))  $86\text{ZrO}_2-2,8\text{Y}_2\text{O}_3-0,7\text{CeO}_2-0,3\text{CoO}-10\text{Al}_2\text{O}_3$  формируется низкотемпературный метастабильный F- $\text{ZrO}_2$ , который полностью переходит в T- $\text{ZrO}_2$  после термической обработки при температуре 900 °С. В процессе термической обработки порошок сохраняет нанокристалличность (размер первичных частиц диоксида циркония увеличивается от 8 до 17 нм), а его удельная поверхность уменьшается от 95 до 1,1 м<sup>2</sup>/г. После термической обработки при 1200 °С T- $\text{ZrO}_2$  сохраняется. Следов M- $\text{ZrO}_2$  (диоксида циркония моноклинной модификации) не обнаружено.

Гидротермальный порошок указанного состава является исходным для создания композитов, уровень механических свойств которых будет определяться действием эффекта трансформационного упрочнения.

1. *Manicone P. F., Iommetti P. R., Raffaelli L.* An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications // *J. of Dentistry*. — 2007. — 35. — P. 819—826.
2. *Курдюмов А. В.* Фазовые превращения в материалах // *Неорган. материаловедение*. — К.: Наук. думка, 2008. — Т. 1. — С. 550—567.
3. *Kelly P. M., Francis Rose L. R.* The martensitic transformation in ceramics its role in transformation toughening // *Progress in Materials Science*. — 2002. — 47. — P. 463—557.
4. *Скорород В. В.* Иерархия структурных уровней и структурная инженерия неорганических материалов // *Неорган. материаловедение*. — К.: Наук. думка, 2008. — Т. 1. — С. 339—357.
5. *Шевченко А. В., Дудник Е. В., Рубан А. К. и др.* Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков в системе  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$  // *Порошковая металлургия*. — 2007. — № 1/2. — С. 23—30.
6. *Tsubakino H., Matsuura N.* Relationship between transformation temperature and time-temperature-transformation curves of tetragonal-to-monoclinic martensitic transformation in zirconia—yttria system // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2002. — 85, No. 8. — P. 2102—2106.
7. *Глушкова В. Б., Панова Т. И.* Получение наноразмерных порошков твердых растворов систем  $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2$  и  $\text{HfO}_2-\text{CeO}_2$  // *Неорган. материалы*. — 2006. — 42, № 10. — С. 1182—1189.
8. *Heuer A. H., Claussen N., Kriven W. M. et al.* Stability of tetragonal  $\text{ZrO}_2$  particles in ceramic matrices // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1982. — 65, No. 12. — P. 642—650.
9. *Попов В. В., Петрунин В. Ф.* Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом  $\text{ZrO}_2$  // *Огнеупоры и техн. керамика*. — 2007. — № 8. — С. 8—13
10. *Лашнева В. В., Шевченко А. В., Дудник Е. В.* Керамика на основе диоксида циркония // *Стекло и керамика*. — 2009. — № 4. — С. 25—28.
11. *Соловьева Н. А.* Окрашивание керамических масс. Режим доступа к документу: <http://masters.donntu.edu.ua/2001/feht/soloveva/diss/index.htm>
12. *Шевченко А. В., Рубан А. К., Дудник Е. В.* Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // *Огнеупоры и техн. керамика*. — 2000. — № 9. — С. 2—8.

13. Shevchenko A. V., Ruban A. K., Dudnik E. V. et al. Production of nanocrystalline powders in the system  $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3-CeO_2$  // British Ceramic Proceeding. — 1999. — 2, No. 60. — P. 236—237.
14. Shevchenko A. V., Dudnik E. V., Ruban A. K. et al. Nanocrystalline powders based on  $ZrO_2$  for materials of biomedical applications and power engineering // Порошковая металлургия. — 2002. — № 11/12. — С. 3—8.
15. Дудник Е. В., Шевченко А. В., Рубан А. К. и др. Синтез и свойства нанокристаллического порошка состава 90% (мас.)  $ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$ —10% (мас.)  $Al_2O_3$  // Неорган. материалы. — 2008. — 44, № 4. — С. 477—481.
16. Cava S., Tebcherani S. M., Pianaro S. A. et al. Structural and spectroscopic analysis of  $\gamma-Al_2O_3$  to  $\alpha-Al_2O_3-CoAl_2O_4$  phase transition // Mater. Chem. and Phys. — 2006. — 97. — P. 102—108.

### **Зміна властивостей нанокристалічного порошку у системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ при термічній обробці в інтервалі температур 500—1200 °С**

В. В. Цукренко, О. В. Дудник

*Досліджено властивості нанокристалічного порошку складу (% (мол.))  $86ZrO_2-2,8Y_2O_3-0,7CeO_2-0,3CoO-10Al_2O_3$ , отриманого у гідротермальних умовах у лужному середовищі суміші сумісно осаджених гідроксидів вихідних компонентів. Визначено, що у процесі термічної обробки відбувається низькотемпературний фазовий перехід  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , питома поверхня порошку зменшується від 95 до 1,1 м<sup>2</sup>/г, розмір первинних частинок змінюється від 8 до 17 нм. Після термічної обробки при 1200 °С порошок набуває яскраво-блакитного забарвлення внаслідок утворення алюмокобальтової шпінелі.*

**Ключові слова:** диоксид цирконію, гідротермальна обробка, нанокристалічний порошок, алюмокобальтова шпінель.

### **Properties of nanocrystalline powder in $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ system after heat treatment in the temperature range 500—1200 °С**

V. V. Tsukrenko, O. V. Dudnik

*Properties of the nanocrystalline hydrothermal powders with composition (% (mol.))  $86ZrO_2-2.8Y_2O_3-0.7CeO_2-0.3CoO-10Al_2O_3$  were investigated. The hydrothermal powder was produced after hydrothermal treatment of the co-precipitated hydroxides bland. It was found, that low-temperature phase transformation of  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  resulted from the heat treatment. Specific surface area of powder decreased from 95 to 1,1 m<sup>2</sup>/g, average primary particle size varied from 8 to 17 nm. The powder was become cyan after heat treatment at 1200 °С as a result of the cobalt aluminate spinel formation.*

**Keywords:** zirconia, hydrothermal treatment, nanocrystalline powder, cobalt aluminate spinel.