

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.Hk, 81.05.Zx, 81.07.Wx, 81.10.Dn, 81.20.-n, 87.85.J-

## **Нанокристаллические оксидные порошки для микроструктурного проектирования материалов**

Е. В. Дудник, С. Н. Лакиза, В. В. Цукренко, Я. С. Тищенко,  
А. К. Рубан, В. П. Редько

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3,  
03142 Киев, Украина*

Выяснена роль диаграмм состояния тугоплавких оксидных систем в микроструктурном проектировании оксидных композитов. Показана важность научно обоснованного подхода к каждому этапу получения материалов, — от синтеза исходных порошков до спекания, — с целью создания оптимальной структуры и обеспечения высокого уровня физико-механических свойств высокотехнологичных керамических материалов в системе  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ . Варьирование условий гидротермального синтеза (кислая/щелочная среда) и использование комбинированного метода синтеза исходных нанокристаллических порошков при постоянном химическом составе системы позволяют изменять фазовый состав композитов в широком температурном интервале и создавать оксидные композиты с различной микроструктурой и определённым комплексом свойств.

З'ясовано роль діаграм стану тугоплавких оксидних систем у микроструктурному проектуванні оксидних композитів. Показано важливість науково обґрунтованого підходу до кожного етапу одержання матеріалів, — від синтезу вихідних порошків до спікання, — з метою створення оптимальної структури та забезпечення високого рівня фізико-механічних властивостей високотехнологічних керамічних матеріалів у системі  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ . Варіювання умов гідротермальної синтезу (кисле/лужне середовище) та використання комбінованої методи синтезу вихідних нанокристалічних порошків при постійному хемічному складі системи уможливають змінювати фазовий склад композитів у широкому температурному інтервалі та створювати оксидні композити з різною микроструктурою та наперед визначеним комплексом властивостей.

The role of phase diagrams of refractory oxide systems in a microstructure design of oxide composites is presented. The importance of scientifically grounded approach to each stage of the materials fabrication from the synthesis of initial powders to the sintering is shown in order to create the optimal struc-

ture and to ensure the high level of the physical and mechanical properties of high-tech ceramic materials in the  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $Al_2O_3$ - $CoO$  system. The variation of the hydrothermal synthesis conditions (acidic/alkaline medium) and the using of combined method for the initial nanocrystalline powders' synthesis at constant chemical composition of the system allow to change the phase composition of composites in a wide temperature range and to create oxide composites with various microstructure and predefined properties.

**Ключевые слова:** микроструктурное проектирование, фазовые диаграммы, нанокристаллический порошок, гидротермальный синтез,  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Ln_2O_3$ ,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $Al_2O_3$ - $CoO$ .

**Ключові слова:** мікроструктурне проектування, фазові діаграми, нанокристалічний порошок, гідротермальний синтез,  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Ln_2O_3$ ,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $Al_2O_3$ - $CoO$ .

**Key words:** microstructural design, phase diagrams, nanocrystalline powder, hydrothermal synthesis,  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $Ln_2O_3$ ,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $Al_2O_3$ - $CoO$ .

*(Получено 30 ноября 2016 г.; после доработки — 24 декабря 2016 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Микроструктурное проектирование материалов — направление, которое в настоящее время активно развивается при создании металлических [1] и оксидных композитов [2, 3], покрытий [4].

В соответствии с концепцией структурной инженерии материалов [5], обоснованный выбор состава композитов, знание основных закономерностей фазовых превращений исходных компонентов с повышением температуры, выбор оптимальной последовательности их обработки, позволяет целенаправленно осуществлять микроструктурное проектирование материалов с необходимым уровнем свойств. Воспроизводимая и надёжная технология получения материалов требует научно-обоснованного понимания каждого процесса, начиная от производства исходных порошков и завершая готовым изделием с необходимым комплексом физико-технических характеристик. Важнейшими компонентами современных конструкционных материалов являются оксиды циркония, алюминия, титана, их твёрдые растворы и разнообразные композиты.

## 2. РОЛЬ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ В МИКРОСТРУКТУРНОМ ПРОЕКТИРОВАНИИ КОМПОЗИТОВ

Для нанокристаллических сред в классическую двухчленную формулу физико-химического анализа состав-свойство [6] вошли

ещё два значения — структура и дисперсность. Поэтому полная, 4-хчленная формула физико-химического анализа для нанодисперсных сред приняла вид: состав → структура → дисперсность → свойство [7]. Диаграммы состояния тугоплавких оксидных систем являются первым необходимым звеном при создании современных оксидных композитов с определённым комплексом свойств, поскольку раскрывают возможные изменения фазового состава композитов в широком температурном интервале.

В отделе 25 «Физико-химии и технологии тугоплавких оксидов» ИПМ НАН Украины проводятся систематические исследования фазовых равновесий в двух и трёхкомпонентных системах, образуемых оксидами  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Al_2O_3$ , РЗЭ,  $TiO_2$  в широком интервале концентраций и температур. Полученные результаты явились научной основой для создания материалов с различным типом микроструктуры, обладающих необходимыми физико-механическими характеристиками [8–10].

Новое направление исследований — построение диаграмм состояния систем  $Al_2O_3-TiO_2-Ln_2O_3$ , где  $Ln = (La, Sm, Nd, Gd, Er, Yb, Y)$ . В состав указанных систем входят двойные соединения со структурой типа пироклора ( $Ln_2Ti_2O_7$ ), граната ( $Ln_3Al_5O_{12}$ ), перовскита ( $LnAl_3$ ), моноклинной структурой ( $Ln_4Al_2O_9$ ), ромбической структурой (тиалит  $Al_2TiO_5$ ), которые перспективны для создания материалов различного назначения: конструкционных с низким коэффициентом термического расширения и огнеупорных керамических материалов (система  $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$ ); накопителей водорода (система  $Al_2O_3-Ti_2-Er_2O_3$ ); функциональных материалов (системы  $Al_2O_3-Ti_2-Er_2O_3$ ,  $Al_2O_3-Ti_2-Gd_2O_3$ ,  $Al_2O_3-Ti_2-Nd_2O_3$ ). Системы  $Al_2O_3-TiO_2-Ln_2O_3$ , где  $Ln = La, Sm, Nd, Gd, Er, Yb, Y$ , перспективны для создания высокотемпературных конструкционных композиционных материалов на основе направлено закристаллизованных двух- и трёхфазных эвтектик [11, 12].

Использование исходных нанокристаллических порошков открывает перспективы для микроструктурного проектирования в пределах одной и той же химической композиции материалов различного назначения с качественно новыми физико-химическими характеристиками и высокими физико-механическими свойствами.

Самоорганизация нанокристаллических термодинамически неравновесных систем, как фактор понижения их свободной энергии, может происходить различными эволюционными путями, выбор которых носит вероятностный характер. Применение комплексных физико-химических приёмов, механического и термического воздействия, начиная с самых первых стадий зарождения исходных нанокристаллических порошков, является необходимым условием управления структурой и свойствами создаваемого материала. Поскольку в материалах наследуются ге-

нетические признаки, присущие порошкам в процессе их синтеза, актуальным является создание эффективной технологии получения исходных нанокристаллических порошков сложного химического состава с узкой функцией распределения частиц по размерам, отличающихся высокой чистотой и повышенной активностью к спеканию [13]. Поэтому при разработке технологии получения нанокристаллических порошков конкретного назначения необходимо принимать во внимание их отличительные особенности, которые и определяют основные функциональные характеристики керамического материала.

### **3. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ**

Для получения нанокристаллических порошков с необходимым уровнем свойств представляют интерес различные варианты гидротермального метода. В силу присущей этой технологии гибкости возможно получать целый спектр высококачественных, чистых порошков комплексного состава с регулируемой дисперсностью, спекающихся при более низких температурах, чем обычные порошки. Максимальное удаление «твёрдых» агломератов в нанокристаллических порошках обеспечивают дополнительные методы дегидратации и сушки. Главное преимущество гидротермальных методов синтеза порошков заключается в гомогенности процессов образования и роста зародышей по механизму «растворение–кристаллизация», протекающих при относительно низких и средних температурах и давлениях, вследствие которого формируются гомогенные первичные частицы, содержащие меньше структурных дефектов, чем полученные традиционными методами. В целом, гидротермальный процесс представляет собой нагрев водного раствора или суспензии в закрытом автоклаве при низких и средних температурах (100–350°C) и давлениях (0,1–21 МПа) в течение времени, необходимого для образования оксидного порошка. В зависимости от вида исходных веществ и значений pH реакционной среды гидротермальный синтез нанокристаллических порошков на основе  $ZrO_2$  базируется на проведении двух типов химических реакций: высокотемпературном гидролизе, который происходит в кислой среде (pH < 2), и гидротермальном разложении/кристаллизации соответствующих гидроксидов, которое происходит в щелочной среде (pH > 9). [14, 15, 16].

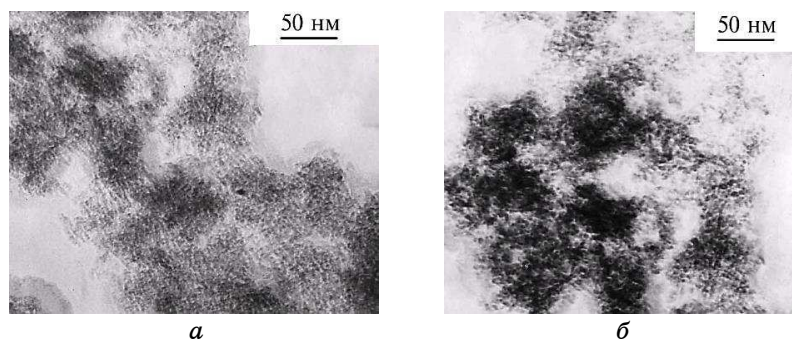
Для получения исходных нанокристаллических оксидных порошков сложного состава представляет интерес комбинированный метод гидротермального синтеза/механического смешивания [17]. Расширяет возможности проектирования материалов обработка, направленная на снижение температуры образования  $\alpha-Al_2O_3$  [18].

#### 4. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИДРОЛИЗ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Высокотемпературный гидролиз эффективен для получения порошков нестабилизированного моноклинного диоксида циркония ( $M\text{-ZrO}_2$ ). Исходными веществами выбраны оксихлорид ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) и оксинитрат  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  циркония. Процесс проведён в лабораторном автоклаве, изготовленном из нержавеющей стали, в интервале температур  $165\text{--}210^\circ\text{C}$ . С целью исключения воздействия агрессивной среды на внутреннюю поверхность автоклава использовано фундаментальное физико-химическое явление, заключающееся в том, что давление насыщенных паров над раствором ниже, чем давление паров над чистым растворителем. Совмещение в замкнутом объеме автоклава водного раствора соли циркония и чистого растворителя, а также несложный дополнительный элемент перераспределения потока насыщенных паров практически полностью устраняют коррозионное воздействие агрессивной среды на внутреннюю поверхность автоклава. В результате практически полностью исключено загрязнение порошка  $M\text{-ZrO}_2$  продуктами коррозии с внутренней поверхности стенок автоклава и возможен более точный контроль полноты протекания реакций разложения солей циркония [19].

Методом высокотемпературного гидролиза в кислой среде получены порошки  $M\text{-ZrO}_2$  с удельной поверхностью  $78\text{--}121\text{ м}^2/\text{г}$  и размером первичных частиц —  $10\text{--}15\text{ нм}$ . Морфология полученных порошков представлена на рис. 1.

Синтезированные нанокристаллические порошки  $M\text{-ZrO}_2$  использованы для упрочнения литых сплавов циркония системы  $\text{Zr-Sn}$ . В литых дисперсно-упрочненных сплавах циркония системы  $\text{Zr-Sn-ZrO}_2$  обнаружен эффект двукратного нанофазного упрочнения базовой матрицы наночастицами  $M\text{-ZrO}_2$ : при  $400^\circ\text{C}$  предел



**Рис. 1.** Морфология порошков  $M\text{-ZrO}_2$ , полученных методом высокотемпературного гидролиза в кислой среде из: *а* — оксихлорида ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) циркония; *б* — оксинитрата ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) циркония.<sup>1</sup>

прочности сплава повысился от 110 МПа до 220 МПа. Полученные результаты открывают новые технологические возможности для повышения жаропрочности новых экспериментальных сплавов на основе циркония [20].

## 5. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Основой наиболее интересных оксидных материалов для создания конструкционной, режущей, функциональной керамики и керамики медицинского назначения являются различные многофазные композиты системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ , лежащие в субсолидусной области и представляющие собой в большинстве случаев композиты из твёрдых растворов на основе тетрагонального ( $T-ZrO_2$ ) и моноклинного ( $M-ZrO_2$ ) твёрдых растворов  $ZrO_2$  и дисперсных частиц  $\alpha-Al_2O_3$ . Свойства материалов в указанной системе определяются совокупностью свойств материалов в двойных и тройных системах, составляющих эту четырёхкомпонентную систему [8].

Амфотерный характер диоксида циркония и оксида алюминия, основной характер оксидов иттрия и церия обуславливают то, что нанокристаллические порошки сложного состава в системе  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  можно получить исключительно в щелочной среде. С нашей точки зрения для этого наиболее подходит метод гидротермального разложения/кристаллизации соответствующих гидроксидов в щелочной среде ( $pH > 9$ ) [10]. Исходными веществами выбраны оксихлорид ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) и оксинитрат  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  циркония, нитраты иттрия ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), церия ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) и алюминия ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ). Низкотемпературные полиморфные превращения  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  играют существенную роль в процессе создания керамических материалов в системе  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  с необходимым уровнем физико-химических свойств, так как для нанодисперсных порошков сложного состава в системе  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  наиболее вероятен путь эволюции через метастабильные фазы  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$ . [8, 10].

По данным таблицы 1 видно, что после термической обработки при  $400^\circ C$  в порошках системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  сохранился метастабильный низкотемпературный кубический твёрдый раствор на основе  $ZrO_2$  ( $F-ZrO_2$ ), образовавшийся после гидротермальной обработки. Фазовый переход  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  (тетрагональный твёрдый раствор на основе  $ZrO_2$ ) в отсутствие  $Al_2O_3$  происходит при  $850^\circ C$ . В порошках, содержащих  $Al_2O_3$ , завершение фазового перехода  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  происходит при  $1000^\circ C$ . Параллельно с  $T-ZrO_2$  в порошке состава (мол.%) 97  $ZrO_2-3Y_2O_3$  появляются следы  $M-ZrO_2$ , тогда как в порошке 90 мас.%  $Zr(3Y)-10$  мас.%  $Al_2O_3$   $M-ZrO_2$  появляется только после обжига при  $1300^\circ C$ , а в порошке 90 мас.%  $Zr(8Ce_2Y)-10$  мас.%  $Al_2O_3$  — после обжига при  $1000^\circ C$ .

**ТАБЛИЦА 1.** Изменение фазового состава и удельной поверхности порошков в процессе термической обработки.<sup>2</sup>

Состав порошка	Температура термической обработки порошков, °С						
	Фазовый состав порошков						
	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г						
	400	550	700	850	1000	1150	1300
97 мол.% ZrO <sub>2</sub> –3 мол.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Zr(3Y))	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>
	94	73	34	23	6	0,5	0,12
90 мас.% Zr(3Y)–10 мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> следы θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> следы α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub> θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	99	73	42	31	0,26	0,22	0,15
90 мас.% Zr(8Ce2Y)–10 мас.% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , следы θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub> , θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , κ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub> θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>
	63	58	35	32	8	2,8	0,16

*Примечание:* \* состав твёрдого раствора на основе ZrO<sub>2</sub> (мол.%): 90 ZrO<sub>2</sub>–8 CeO<sub>2</sub>–2Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рис. 2. Порошки системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  для обработки имплантатов.<sup>3</sup>

Следовательно, в присутствии  $Al_2O_3$  в порошках отмечается эффект «торможения» кристаллизации, который сопровождается замедлением роста первичных частиц и процессов фазовых переходов  $ZrO_2$ .

Биоинертные имплантаты системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , обладают повышенными физико-механическими характеристиками — длительной фазовой стабильностью, прочностью и износостойкостью [8, 10]. Новое направление исследований для материалов указанной системы — создание гранулированных порошков для обработки имплантатов, необходимых для шлифования и финишной обработки прецизионных изделий, к которым относятся имплантаты и зубные протезы. Индивидуальный подбор материала и зернистости абразива для каждого конкретного материала приводит к улучшению качества обрабатываемой поверхности.

Порошки для абразивной обработки зубных имплантатов представлены на рис. 2.

Разработанный метод позволяет получать монофракционные порошки, размером 50–100 мкм, 100–150 мкм, 200–300 мкм.

Необходимый уровень характеристик оксидных материалов достигается при максимальном сохранении в технологическом переделе «активности», заложенной в исходных нанокристаллических порошках. Из нанокристаллических порошков системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  разработаны композиционные материалы с различным типом микроструктуры [8, 10].

## 6. КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА/МЕХАНИЧЕСКОГО СМЕШИВАНИЯ

Система  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  представляет интерес для создания материалов как на основе  $ZrO_2$ , так и  $Al_2O_3$ . Прежде всего, это —  $Al_2O_3$ , упрочнённый  $ZrO_2$  (ZTA).

На основе оксида алюминия для электронно-лучевого испарения



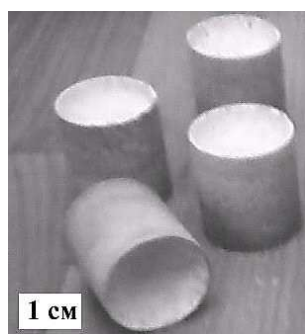


Рис. 3. Испарители для оксида железа на основе оксида алюминия.<sup>4</sup>

оксида железа с целью создания направленных носителей лекарства в живом организме получены испарители из исходных нанокристаллических порошков, полученных комбинированным методом гидротермального синтеза/механического смешивания. Требования к материалу испарителя: инертность к материалу что испаряется; высокая огнеупорность (испаритель должен обеспечивать не только получение расплава, но и его испарение в режиме кипения); высокая термостойкость (испаритель должен выдерживать зональный перепад температуры от ванны расплава к охладителю). Всем этим критериям отвечает композит состава (масс. %)  $80 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  из которого изготовлены испарители (рис. 3). Благодаря добавке твёрдого раствора на основе  $\text{ZrO}_2$  к оксиду алюминия увеличивается как химическая стойкость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к расплаву оксида железа, так и термическая стойкость  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счёт увеличения механической прочности и пластичности. Полученные испарители использованы в экспериментах по электронно-лучевому испарению оксида железа в Институте электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины.

Дополнительные широкие возможности для создания разнообразных по свойствам материалов открывает система  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ . Получение синей окраски композитов в указанной системе обеспечивает образование алюмината кобальта состава  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  «тенаровой сини» [17]. В результате введения микродобавок, образующих с матрицей химические соединения, достигается значительная активность композитов. Оставаясь в нерастворённом состоянии, образовавшиеся включения препятствуют диффузионным потокам вакансий от мелких кристаллитов к крупным, предотвращая тем самым рекристаллизацию материала при спекании [21].

Сложный химический состав нанокристаллических порошков системы  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , многовариантность фазовых превращений  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и вероятность образования комплексных

соединений кобальта во время синтеза исходных порошков и в процессе их дальнейшей термической обработки приводят к тому, что в данном случае эффективно применить комбинированный метод гидротермального синтеза/механического смешивания. В этом случае гидротермальным синтезом в щелочной среде получен порошок твёрдого раствора на основе  $ZrO_2$ , состава (мол.%)  $95ZrO_2-3Y_2O_3-2CeO_2$ . Для того чтобы исключить влияние фазовых переходов  $Al_2O_3$  и процессов комплексообразования на закономерности изменения свойств нанодисперсных порошков в указанной системе, при получении исходного порошка готовый порошок  $\alpha-Al_2O_3$  смешан механическим методом с полученным нанодисперсным порошком твёрдого раствора на основе  $ZrO_2$ . Микродобавка оксида кобальта введена также в исходную смесь механическим смешиванием в виде нитрата кобальта параллельно с дополнительным количеством  $\alpha-Al_2O_3$ , необходимым для образования  $CoAl_2O_4$ . Таким образом, при получении исходного порошка использованы два способа активации — введение микродобавки и механический [17].

Исходными веществами выбраны оксихлорид циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , нитраты иттрия ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ), церия ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) и кобальта ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). Все реактивы — марки «хч». Использован  $\alpha-Al_2O_3$  марки Baikaloх 23810-1 (производство Universal Photonics Incorporated, USA) с удельной поверхностью  $5,25 \text{ м}^2/\text{г}$ . Свойства порошков после получения и после отжига в интервале  $400-1300^\circ\text{C}$  приведены в табл. 2.

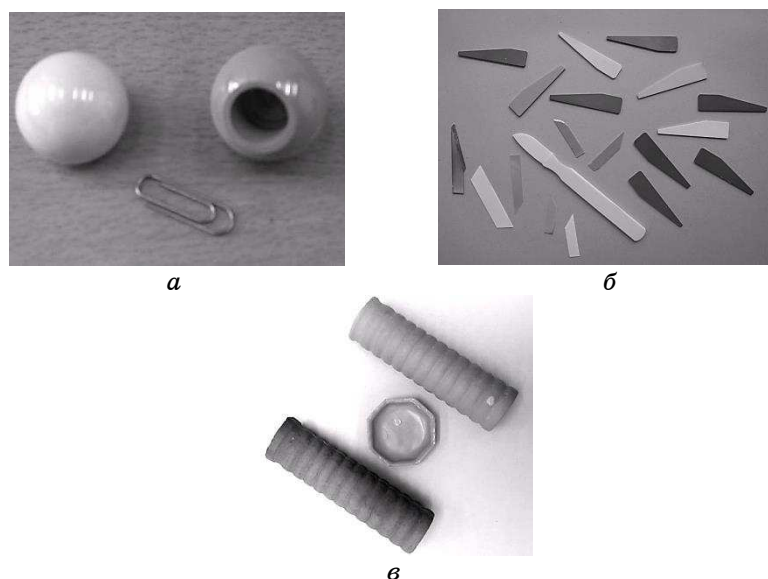
По данным таблицы 2 видно, что в порошке  $Z$  фазовое превращение  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  завершается в интервале температур  $850-1000^\circ\text{C}$ , а в порошке  $ZA$  указанное фазовое превращение завершается в интервале температур  $1000-1150^\circ\text{C}$ , т.е. при добавке готового  $\alpha-Al_2O_3$  температурный интервал фазового превращения  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  увеличивается на  $150^\circ\text{C}$  по сравнению с порошком  $Z$ . В порошках  $1C-5C$  фазовое превращение  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  завершается также в интервале температур  $850-1000^\circ\text{C}$ . Таким образом, в нанокристаллических порошках системе  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$  в присутствии микродобавки  $CoO$ , которую вводили путём механического смешивания, нивелируется влияние  $Al_2O_3$  на температуру фазового превращения  $ZrO_2$ , стабилизированного  $Y_2O_3$  и  $CeO_2$ .

Порошок  $1C$  при термической обработке в интервале температур  $400-1150^\circ\text{C}$  сохранил белую окраску, тогда как порошок  $5C$  после выдержки при температуре  $1150^\circ\text{C}$  приобрёл голубую окраску. После термической обработки при температуре  $1300^\circ\text{C}$  порошки характеризовались разной интенсивностью цвета — от практически белого в  $1C$  к ярко-синему — в  $5C$ , что связано с разным количеством  $CoAl_2O_4$ , который образовался.

Изменение удельной поверхности полученных порошков (см. табл. 2) показывает, что с увеличением количества микродобавки  $CoO$  снижается температура спекания исследуемых нанопорошков.

**ТАБЛИЦА 2.** Изменение фазового состава и удельной поверхности порошков, полученных комбинированным методом, в процессе термической обработки в интервале 400–1300°C.<sup>5</sup>

Состав порошка	Температура термической обработки порошков, °C						
	Фазовый состав порошков						
	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г						
	400	550	700	850	1000	1150	1300
(мол.%) 95ZrO <sub>2</sub> -3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2CeO <sub>2</sub> (ZrYCe)	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , следы <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>
	95	80	44	28	11	0,68	0,18
(мас.%) 90ZrYCe-10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ZA)	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub> и <i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> ,	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	100	90	72	50	26	3	1,53
(мас.%) 99,8ZA-0,1CoO- 0,1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1C)	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>
	78	73	64	40	24	2,3	1,49
(мас.%) 99,8ZA-0,5CoO- 0,5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5C)	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>F</i> -ZrO <sub>2</sub> , <i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>T</i> -ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , следы <i>M</i> -ZrO <sub>2</sub>
	77	68	57	29	15	1,69	1,19



**Рис. 4.** Изделия из нанокристаллических порошков системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ , полученных комбинированным методом: *a* — фотография головок эндопротезов тазобедренного сустава; *б* — режущий медицинский инструмент; *в* — заготовки для изготовления ювелирных изделий.<sup>6</sup>

Это можно объяснить активацией процесса спекания свободно насыпанных порошков вследствие прохождения твердофазной реакции образования алюмокобальтовой шпинели ( $CoAl_2O_4$ ) в процессе термической обработки.

Из порошков на основе  $ZrO_2$  системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ , полученных комбинированным методом, разработаны биоинертные имплантаты, режущий инструмент, заготовки для ювелирных изделий (рис. 4).

Проведённые исследования показали сложность и неоднозначность процессов, происходящих при термической обработке порошков системы  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ . Полученные результаты открывают пути создания мелкозернистых материалов с необходимым комплексом свойств при относительно низких ( $1300-1350^{\circ}C$ ) температурах спекания.

## 7. ВЫВОДЫ

При постоянном химическом составе системы варьирование условий гидротермального синтеза исходных порошков, методов их обработки и консолидации приводит к получению композитов с

различной микроструктурой. Необходимый уровень характеристик оксидных композитов достигается при максимальном сохранении в технологическом переделе «активности», заложенной в исходных нанокристаллических порошках. Микроструктурное проектирование оксидных композитов — это научно обоснованный подход к каждому этапу получения материалов от синтеза исходных порошков до спекания с целью создания оптимальной структуры и обеспечения высокого уровня физико-механических свойств высокотехнологичных керамических материалов в системе  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $CeO_2$ – $Al_2O_3$ – $CoO$  в результате комплексного действия различных механизмов упрочнения.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. C. W. Ahn, M. Kim, B. D. Hahn, I. Hong, W. Kim, G. Moon, H. Lee, K. Jung, Y. C. Park, and J. H. Choi, *J. of Power Sources*, **329**: 50 (2016).
2. M. A. Mattoni, J. Y. Yang, C. G. Levi, F. W. Zok, and L. P. Zawada, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2**, No. 2: 133 (2005).
3. A. Borrell, I. Álvarez, R. Torrecillas, V. G. Rocha, and A. Fernández, *Mater. Sci. Eng. A*, **534**: 693 (2012).
4. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, *Prog. Mater. Sci.*, **51**: 1032 (2006).
5. В. В. Скороход, *Неорганическое материаловедение* (Киев: Наукова думка: 2008), т. 1, с. 339.
6. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, *Основные начала физико-химического анализа* (Москва–Ленинград: АН СССР: 1947).
7. И. В. Тананаев, В. Б. Федоров, И. Д. Морохов, Л. В. Малюкова, *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер.*, **20**, № 6: 1026 (1984).
8. E. V. Dudnik, A. V. Shevchenko, A. K. Ruban, V. P. Red'ko, and L. M. Lopato, *Powder Metal.*, **49**, Nos. 09–10: 528 (2011).
9. A. V. Shevchenko, E. V. Dudnik, V. V. Tsukrenko, and L. M. Lopato, *Powder Metal.*, **51**, Nos. 11–12: 724 (2013).
10. E. V. Dudnik, S. N. Lakiza, Ya. S. Tishchenko, A. K. Ruban, V. P. Red'ko, A. V. Shevchenko, and L. M. Lopato, *Powder Metal.*, **53**, Nos. 5–6: 303 (2014).
11. S. Hayun and A. Navrotsky, *Solid State Chem.*, **18**: 70 (2012).
12. T. M. Pana, P. Y. Liao, K. Y. Chang, and L. Chi, *Electrochim. Acta*, **89**: 798 (2013).
13. Ю. Д. Третьяков, *Вестник АН СССР*, **2**: 98 (1987).
14. S. Somiya and R. Roy, *Bull. Mater. Sci.*, **23**, No. 6: 453 (2000).
15. Е. В. Дудник, *Порошковая металлургия*, **3/4**: 146 (2009).
16. А. В. Шевченко, *Неорганическое материаловедение. Основы науки о материалах* (Киев: Наукова думка: 2008), т. 2, с. 272.
17. В. В. Цукренко, А. К. Рубан, В. П. Редько, Е. В. Дудник, *Порошковая металлургия*, **1/2**: 41 (2016).
18. Е. В. Дудник, Я. С. Тищенко, В. В. Цукренко, А. К. Рубан, В. П. Редько, В. М. Верещака, *Порошковая металлургия*, **7/8**: 79 (2015).
19. А. В. Шевченко, А. К. Рубан, Е. В. Дудник, В. А. Мельникова,

- Порошковая металлургия*, 7/8: 74 (1997).
20. В. Г. Ткаченко, А. И. Кондрашев, Е. В. Дудник, П. М. Романко, М. С. Глабай, *Наноструктурное материаловедение*, 3/4: 49 (2014).
  21. Ю. Д. Третьяков, В. И. Пугляев, *Введение в химию твердофазных материалов* (Москва: Наука: 2006).

## REFERENCES

1. C. W. Ahn, M. Kim, B. D. Hahn, I. Hong, W. Kim, G. Moon, H. Lee, K. Jung, Y. C. Park, and J. H. Choi, *J. of Power Sources*, **329**: 50 (2016).
2. M. A. Mattoni, J. Y. Yang, C. G. Levi, F. W. Zok, and L. P. Zawada, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2**, No. 2: 133 (2005).
3. A. Borrell, I. Álvarez, R. Torrecillas, V. G. Rocha, and A. Fernández, *Mater. Sci. Eng. A*, **534**: 693 (2012).
4. P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, and H. Clemens, *Prog. Mater. Sci.*, **51**: 1032 (2006).
5. V. V. Skorokhod, *Neorganicheskoe Materialovedenie* (Kiev: Naukova Dumka: 2008), vol. **1**, p. 339 (in Russian).
6. V. Ya. Anosov and S. A. Pogodin, *Osnovnyye Nachala Fiziko-Khimicheskogo Analiza* (Moscow–Leningrad: AN SSSR: 1947) (in Russian).
7. I. V. Tananaev, V. B. Fedorov, I. D. Morokhov, and L. V. Malyukova, *Izv. AN SSSR. Ser. Neorgan. Mater.*, **20**, No. 6: 1026 (1984) (in Russian).
8. E. V. Dudnik, A. V. Shevchenko, A. K. Ruban, V. P. Red'ko, and L. M. Lopato, *Powder Metal.*, **49**, Nos. 09–10: 528 (2011).
9. A. V. Shevchenko, E. V. Dudnik, V. V. Tsukrenko, and L. M. Lopato, *Powder Metal.*, **51**, Nos. 11–12: 724 (2013).
10. E. V. Dudnik, S. N. Lakiza, Ya. S. Tishchenko, A. K. Ruban, V. P. Red'ko, A. V. Shevchenko, and L. M. Lopato, *Powder Metal.*, **53**, Nos. 5–6: 303 (2014).
11. S. Hayun and A. Navrotsky, *Solid State Chem.*, **18**: 70 (2012).
12. T. M. Pana, P. Y. Liao, K. Y. Chang, and L. Chi, *Electrochim. Acta*, **89**: 798 (2013).
13. Yu. D. Tretyakov, *Vestnik AN SSSR*, **2**: 98 (1987) (in Russian).
14. S. Somiya and R. Roy, *Bull. Mater. Sci.*, **23**, No. 6: 453 (2000).
15. E. V. Dudnik, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 3/4: 146 (2009) (in Russian).
16. A. V. Shevchenko, *Neorganicheskoe Materialovedenie. Osnovy Nauki o Materialakh* (Kiev: Naukova Dumka: 2008), vol. **2**, p. 272 (in Russian).
17. V. V. Tsukrenko, A. K. Ruban, V. P. Redko, and E. V. Dudnik, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 1/2: 41 (2016) (in Russian).
18. E. V. Dudnik, Ya. S. Tishchenko, V. V. Tsukrenko, A. K. Ruban, V. P. Redko, and V. M. Vereshchaka, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 7/8: 79 (2015) (in Russian).
19. A. V. Shevchenko, A. K. Ruban, E. V. Dudnik, and V. A. Melnykova, *Poroshkovaya Metallurgiya*, 7/8: 74 (1997) (in Russian).
20. V. G. Tkachenko, A. I. Kondrashev, E. V. Dudnik, P. M. Romanko, M. S. Glabai, *Nanostrukturnoe Materialovedenie*, 3/4: 49 (2014) (in Russian).
21. Yu. D. Tretyakov and V. Y. Putliaev, *Vvedeniye v Khimiyu Tverdogfaznykh*

*Materialov* (Moscow: Nauka: 2006) (in Russian).

---

*I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine,  
3, Krzhizhanovsky Str.,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> **Fig. 1.** Powders' morphology of  $M\text{-ZrO}_2$  obtained by high-temperature hydrolysis in acidic medium. Initial solution: *a*—zirconium oxychloride ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ); *б*—zirconium oxynitrate ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

<sup>2</sup> **TABLE 1.** The phase composition and specific surface area of powders *via* heat treatment.

<sup>3</sup> **Fig. 2.** The powders in the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  system for polish of implants.

<sup>4</sup> **Fig. 3.** Alumina evaporators for iron oxide.

<sup>5</sup> **TABLE 2.** The phase composition and specific surface area of powders obtained *via* combined method during heat treatment at 400–1300°C.

<sup>6</sup> **Fig. 4.** Products based on nanocrystalline powders in the  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  system obtained *via* combined method: *a*—the femoral head implants; *б*—cutting medical instrument; *в*—preform for the manufacture of jewellery.