

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.50.Ks, 62.23.Pq, 81.07.Wx, 81.10.Dn, 81.30.Kf, 81.40.Cd

## Нанокристалічні порошки на основі $ZrO_2$ для виготовлення композитів, стійких до процесу старіння

І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, М. І. Даниленко, О. В. Дуднік

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3,  
03142 Київ, Україна*

Гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанокристалічні порошки твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (мол.%):  $97ZrO_2-3Y_2O_3$ ,  $90ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  та досліджено зміну їхніх властивостей при термічному обробленні в інтервалі температур 400–1300°C. Для дослідження властивостей порошків використано методи рентгенофазового, диференційно-термічного та хімічного аналізів, електронної мікроскопії та метод БЕТ. Встановлено, що після гідротермального синтезу в порошках формується термодинамічно нерівноважна система, до складу якої входить суміш низькотемпературного метастабільного кубічного твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (F- $ZrO_2$ ) та тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (T- $ZrO_2$ ). Розмір первинних частинок не перевищує 10–15 нм. Питома поверхня порошків змінюється від 1 до 99 м<sup>2</sup>/г.

Nanocrystalline powders of solid solutions based on  $ZrO_2$  (mol.%),  $97ZrO_2-3Y_2O_3$ ,  $90ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ , are fabricated by the hydrothermal synthesis in an alkaline medium. The powder-properties' variations are investigated after heat treatment in the temperature range 400–1300°C. X-ray diffraction methods, differential-thermal and chemical analyses, electron microscopy and BET method are used for the investigation of the powder properties. The formation of thermodynamically nonequilibrium system, which includes a mixture of low-temperature metastable cubic solid solution based on  $ZrO_2$  (F- $ZrO_2$ ) and tetragonal solid solution based on  $ZrO_2$  (t- $ZrO_2$ ), is revealed after the hydrothermal synthesis of powders. The primary-particles' size is less than 10–15 nm. Specific surface of powders is varying from 1 to 99 m<sup>2</sup>/g.

Гідротермальним синтезом в щелочной среде получены нанокристаллические порошки твёрдого раствора на основе  $ZrO_2$  (мол.%):  $97ZrO_2-3Y_2O_3$ ,  $90ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  и исследованы изменения их свойств при термической обработке в интервале температур 400–1300°C. Для иссле-

довання свойств використані методи рентгенофазового, дифференціально-термічного і хімічного аналізів, електронної мікроскопії і метод БЭТ. Установлено, що після гідротермального синтезу в порошках формується термодинамічно не рівноважна система, в склад якої входить суміш низкотемпературного метастабільного кубічного твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (F- $ZrO_2$ ) і тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (Т- $ZrO_2$ ). Розмір первичних частинок не перевищує 10–15 нм. Удельна поверхня порошоків змінюється від 1 до 99 м<sup>2</sup>/г.

**Ключові слова:** діоксид цирконію, оксид ітрію, оксид церію, гідротермальний синтез, твердий розчин на основі  $ZrO_2$ , процес старіння.

**Key words:** zirconia, yttrium oxide, cerium oxide, hydrothermal synthesis,  $ZrO_2$ -based solid solution, ageing.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, оксид иттрия, оксид церия, гидротермальный синтез, твердый раствор на основе  $ZrO_2$ , процесс старения.

*(Отримано 30 листопада 2016 р; після доопрацювання — 13 грудня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Матеріали на основі  $ZrO_2$  мають унікальні поєднання властивостей: високої міцності та в'язкості руйнування, стійкості до впливу агресивних хімічних середовищ, низької теплопровідності, вогнетривкості, йонної провідності, біоінертності.

Істотною проблемою при використанні композитів на основі  $ZrO_2$  є процес старіння, який відбувається шляхом поступового неконтрольованого перетворення мартенситного типу твердого розчину на основі діоксиду цирконію тетрагональної модифікації у діоксид цирконію моноклінної модифікації ( $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ ) на поверхні матеріалу у присутності води. Це неминуче впливає на знос головок ендопротезу кульшового суглоба, оскільки поява шорсткості збільшує швидкість стирання на поверхні частин протезу, що приводить до кришіння біоімплантату на основі діоксиду цирконію [1].

Детальний аналіз процесу старіння матеріалів на основі  $ZrO_2$  у вологій атмосфері або у воді проведено в [2]. Запропоновано декілька моделей механізму перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$  у присутності води. Деякі експериментальні результати показують, що групи  $OH^-$  проникають у ґратницю  $ZrO_2$  в процесі витримки у вологому середовищі. Припускають, що Оксиген заповнює Оксигенові вакансії, а йони Гідрогену розміщуються в прилеглих міжвузлях. В Y-TZP (тетрагонального полікристалічним  $ZrO_2$  стабілізованого  $Y_2O_3$ ) наявність численних Оксигенових вакансій, що

утворюються внаслідок гетеровалентного заміщення йонів Цирконію йонами Ітрію, підвищує швидкість дифузії води в більшій мірі, ніж в матеріалах іншого хімічного складу на основі  $ZrO_2$ , наприклад, Се-TZP (тетрагонального полікристалічним  $ZrO_2$ , стабілізованого  $SeO_2$ ) [2].

Згідно з [3] перетворення при старінні відбувається шляхом процесів зародкоутворення і росту. Проникнення водних радикалів призводить до стиснення ґратниці і, отже, формування розтягувальних напружень на поверхневих зернах і дестабілізації Т- $ZrO_2$ . У невеликій кількості зерен на поверхні відбувається мартенситне перетворення  $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ . Початкові зародки викликають потім каскад перетворень, що йдуть від одного зерна до іншого таким чином, що перетворення одного зерна, яке супроводжується об'ємним збільшенням, викликає напруження в сусідніх зернах і сприяє мікророзтріскуванню. Цей процес полегшує можливість подальшого проникнення води вглиб кристалічної ґратниці [3].

Для розв'язання проблеми старіння запропоновано подвійну стабілізацію твердого розчину на основі  $ZrO_2$  оксидами ітрію та церію. При цьому поліпшуються механічні властивості композитів [4].

Мікроструктурне проектування матеріалів для створення біоімплантатів на основі  $ZrO_2$  ґрунтується на трьох основних положеннях: використання нанокристалічного порошку  $ZrO_2$ , спільно легованого оксидами церію і ітрію; одержання регулярної мікроструктури зразків з цих порошоків; спікання зразків при зниженій ( $\leq 1300^\circ C$ ) температурі, що забезпечує формування дрібнозернистої структури головок [6].

Мікроструктура і властивості матеріалів значною мірою визначаються характеристиками вихідних порошоків, які, в свою чергу, залежать від способу їх одержання [7]. В якості вихідних порошоків для мікроструктурного проектування біоінертних імплантатів на основі  $ZrO_2$  ефективно застосувати гідротермальні порошки [5–7].

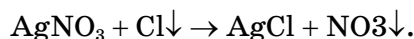
Мета роботи: одержати гідротермальним синтезом у лужному середовищі нанокристалічні порошки твердого розчину на основі  $ZrO_2$  та дослідити їх властивості при термічному обробленні в інтервалі температур  $400\text{--}1300^\circ C$ .

Для дослідження обрано нанокристалічні порошки складу (мол. %):  $97ZrO_2\text{--}3Y_2O_3$  (1),  $90ZrO_2\text{--}2Y_2O_3\text{--}8CeO_2$  (2). Введемо позначення: 1 —  $ZrO_2\text{--}3Y_2O_3$ , 2 —  $ZrO_2\text{--}2Y_2O_3\text{--}8CeO_2$ .

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вихідними речовинами для синтезу нанокристалічних порошоків

обрано оксихлорид цирконію ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ), нітрати ітрію ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) та церію ( $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ). Всі реактиви — кваліфікації ХЧ. Використано оборотний метод осадження суміші розчинів вихідних солей. Під час процесу постійно контролювали  $pH \geq 8-9$ . Для забезпечення високої активності до спікання одержаних порошків необхідне максимальне видалення із суміші йонів Хлору. Тому одержаний осад багаторазово декантували дистильованою водою, а ступінь очищення осаду гідроксидів від йонів Хлору контролювали за якісною реакцією:



Відсутність осаду свідчила про повне видалення йонів Хлору.

Відфільтровану суміш гідроксидів висушено при температурі  $80^\circ C$  протягом 24 год. на повітрі. Гідротермальне оброблення (ГТО), — синтез нанокристалічних порошків в лужному середовищі, — проведено в лабораторному автоклаві при температурі  $225^\circ C$  протягом 4 год. Тиск в автоклаві (1,6 МПа) відповідає тиску насиченої пари води при вказаній температурі. Після ГТО одержано однорідну суспензію, об'єм якої зменшився приблизно на 30% порівняно з суспензією до ГТО. Одержану суміш висушено при  $60^\circ C$  протягом 8 год.

Для дослідження властивостей відпал одержаних порошків провели в інтервалі температур  $400-1300^\circ C$ .

Властивості порошків досліджено методами рентгенофазового аналізу (ДРОН-1,5,  $CuK_\alpha$ -випромінювання, швидкість сканування —  $1-4$  град/хв,  $2\theta = 15-90^\circ$ ), диференційно-термічного аналізу (дериватограф Q-1500 D, швидкість нагріву в інтервалі температур  $20-1000^\circ C$  становила  $10^\circ C/хв$ ), електронної мікроскопії (мікроскоп JE M2100 F), хімічного аналізу. За методом теплової адсорбції-десорбції азоту (БЕТ) визначено питому поверхню порошків.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Характер дериватограм сумішей для синтезу порошків  $ZrO_2-3Y_2O_3$  та  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  після гідротермального синтезу подібний (рис. 1). Головна відмінність полягає у інтенсивності ендотермічних ефектів на кривих ДТА, присутності незначного ендотермічного ефекту при температурі  $310^\circ C$  на кривій ДТА порошку  $ZrO_2-3Y_2O_3$  (рис. 1, а) та незначного екзотермічного ефекту при вказаній температурі на кривій ДТА порошку  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  (рис. 1, б). Основна втрата ваги зразків в обох випадках пов'язана з видаленням адсорбовано зв'язаної вологи з максимум при температурі  $110^\circ C$ , що супроводжується відповідними ефектами на кривій ДТГ. Слід зазначити, що при цьому процесі вага

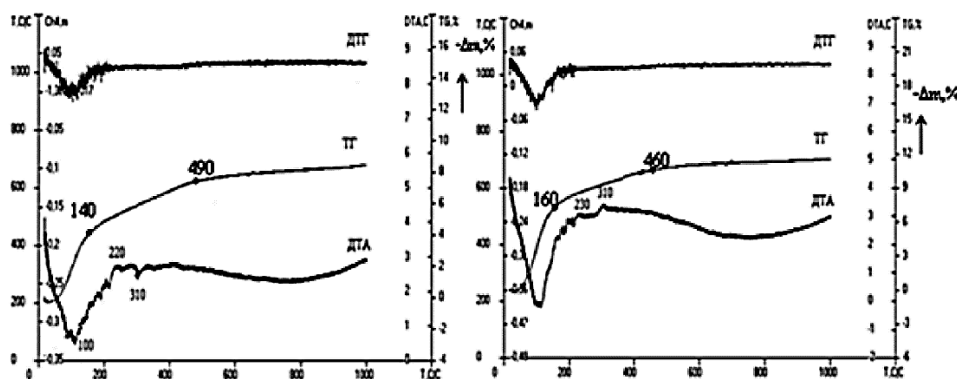


Рис. 1. Дериwатограми нанокристалічних порошків складів  $ZrO_2-3Y_2O_3$  та  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ .<sup>1</sup>

зразку  $ZrO_2-3Y_2O_3$  зменшується на 5,5%, а зразку  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  на 9%. Вище температури 140°C для зразка  $ZrO_2-3Y_2O_3$  (рис. 1, а) та 160°C для зразка  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  (рис. 1, б) швидкість втрати ваги змінюється, але цей процес не супроводжується відповідними ефектами на кривій ДТГ. Тобто в інтервалі температур 140–490°C для зразку  $ZrO_2-3Y_2O_3$ , та 160–460°C для зразку  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  втрата ваги відбувається з постійною швидкістю і досягає 8% для зразку  $ZrO_2-3Y_2O_3$ , та 12% для зразку  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ . Ендотермічний ефект для зразку  $ZrO_2-3Y_2O_3$  в вказаному інтервалі ймовірно пов'язаний з втратою незначної кількості кристалічно зв'язаної вологи. Екзотермічний ефект на кривій ДТА зразку  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ , ймовірно, пов'язаний з кристалізацією залишкової аморфної фази порошку твердого розчину на основі  $ZrO_2$ .

Поведінка кривих ДТА на обох дериватограмах при температурі вище 490°C для  $ZrO_2-3Y_2O_3$  (рис. 1, а) та 460°C для  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  (рис. 1, б) обумовлена з фазовими перетвореннями в твердих розчинах на основі  $ZrO_2$ .

Морфологія нанодисперсних порошків після гідротермального синтезу представлено на рис. 2. У порошках утворилися первинні частинки округлої форми розміром від 5 до 10 нм. Первинні частинки утворюють агрегати розміром 50–100 нм, які зібрано у м'які агломерати округлої форми розміром до 5 мкм.

Рентгенограми порошків після гідротермального синтезу у лужному середовищі представлено на рис. 3. Видно (рис. 3), що у порошках  $ZrO_2-3Y_2O_3$  та  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  утворилися термодинамічно нерівноважні системи, до складу яких входять низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі діоксиду цирконію (F- $ZrO_2$ ), та T- $ZrO_2$ .

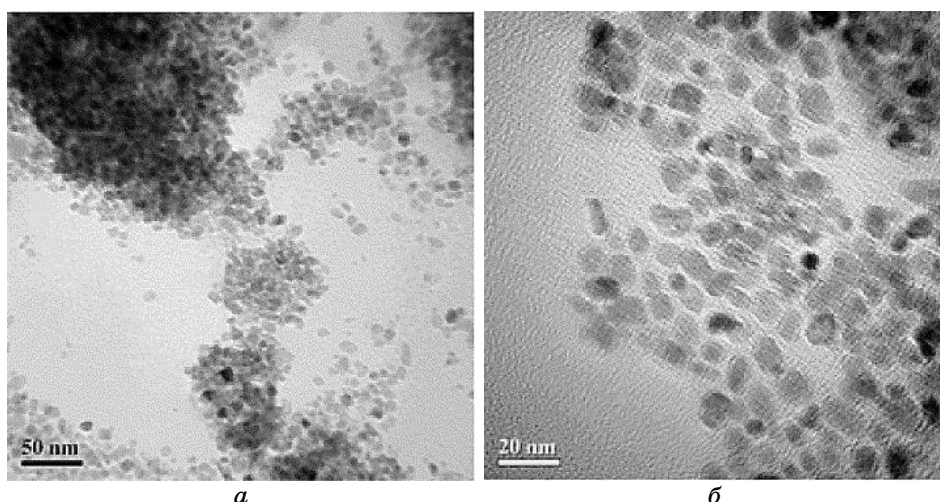


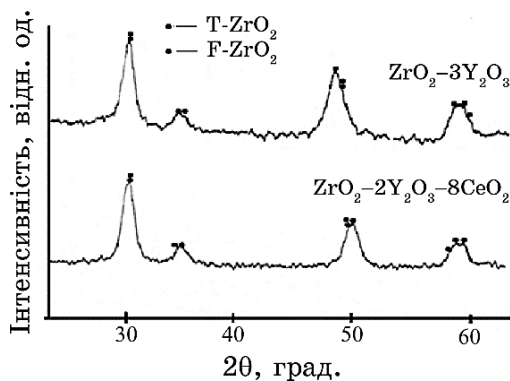
Рис. 2. Морфологія нанодисперсних порошоків системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ .<sup>2</sup>

Процес термічної обробки вказаних складів в інтервалі температур 400–1300°C супроводжується фазовими перетвореннями  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  та спіканням одержаних порошоків. Фазове перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  у порошках обох складів завершилося при температурі 700°C.

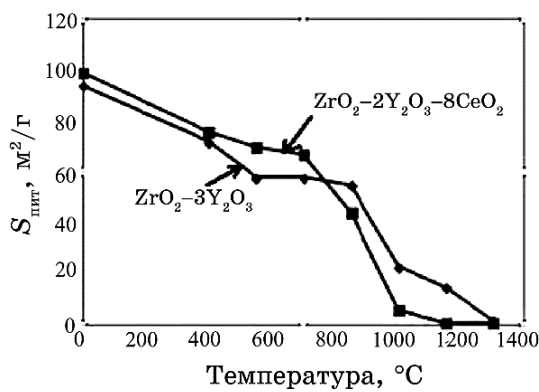
Залежність питомої поверхні одержаних порошоків від температури термічної обробки представлено на рис. 4. Видно, що у характері зміни питомої поверхні досліджених порошоків спостерігається декілька етапів. Для порошку складу  $ZrO_2-3Y_2O_3$  інтенсивне зниження питомої поверхні спостерігається в інтервалі 400–550°C. У інтервалі 550–850°C процес уповільнюється, а при 850–1300°C прискорюється. Для порошку складу  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  відзначено 3 етапи: до температури 700°C в інтервалі 700–1000°C та в інтервалі 1000–1300°C. У вказаних інтервалах зміна питомої поверхні проходить з різною швидкістю. Вказаний характер зміни питомої поверхні порошоків пов'язаний як з фазовими перетвореннями твердого розчину на основі  $ZrO_2$ , так і з спіканням вільно насипаних порошоків.

За даними хімічного аналізу встановлено, що в складі  $ZrO_2-3Y_2O_3$  основа — це  $ZrO_2$  (не менше 93%) та  $Y_2O_3$  (не менше 3%), а домішки ( $CaO$ ,  $HfO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ) — в сумі не більше 1 мас.%; в складі  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  основа — це  $ZrO_2$  (не менше 90%),  $Y_2O_3$  (не менше 2%),  $CeO_2$  (не менше 8%), а домішки ( $CaO$ ,  $HfO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ) — в сумі не більше 1 мас.%.

Одержані порошки буде використано при мікроструктурному проектуванні композитів на основі  $ZrO_2$ , стійких до процесу ста-



**Рис. 3.** Рентгенограми нанодисперсних порошків після ГТС складів  $ZrO_2-3Y_2O_3$  та  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ .<sup>3</sup>



**Рис. 4.** Залежність питомої поверхні від температури термічного оброблення порошків.<sup>4</sup>

ріння у вологому середовищі.

#### 4. ВИСНОВОК

Досліджено нанокристалічні порошки системи  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , одержані гідротермальним синтезом в лужному середовищі. Формування після гідротермального синтезу в зразках суміші низькотемпературного тетрагонального твердого розчину (Т- $ZrO_2$ ), та низькотемпературного метастабільного кубічного розчину (F- $ZrO_2$ ), свідчить про утворення термодинамічно нерівноважних активних порошків. Одержані порошки буде використано при мікроструктурному проектуванні композитів на основі  $ZrO_2$ , стійких до процесу старіння у вологому середовищі.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Е. В. Дудник, *Физико-химические основы разработки материалов в системах на основе  $ZrO_2$*  (Дис. ... докт. хим. наук) (Киев: Институт проблем материаловедения НАНУ: 2010); O. V. Dudnik, *Fiziko-Khimichni Osnovy Rozrobky Materialiv v Systemakh na Osnovi  $ZrO_2$*  (Dis. ... Dr. Chem. Sci.) (Kyiv: Institute for Problems of Materials Science, N.A.S.U.: 2010).
2. J. Chevalier, L. Gremillard, and S. Deville, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **37**: 1 (2007).
3. H. Schubert, *Ceram. Soc.*, **25**: 1597 (2005).
4. V. Lughì and V. Sergo, *CENMAT, Materials and Natural Resources Dept.* (Italy: 2010).
5. K. H. Bangi, U. K. H. Bangi, C. Park, S. Baek, and H. Park, *Powder Technology*, **239**: 314 (2013).
6. M. Cattani-Lorentè and S. S. Scherrer, *Dental Materials*, **30**: 16 (2014).
7. Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, А. К. Рубан, *Порошковая металлургия*, **11**: С3 (2010); A. V. Shevchenko, E. V. Dudnik, and A. K. Ruban, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **11**: 3 (2002).
8. F. Zhang, K. Vanmeensel, and M. Inokoshi, *Journal of the European Ceramic Society*, **34**: 2453 (2014).

---

*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. Thermograms of the  $ZrO_2-3Y_2O_3$  and  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  systems' nanocrystalline powders.

<sup>2</sup> Fig. 2. The morphology of the  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  system nanopowders.

<sup>3</sup> Fig. 3. XRD patterns of nanopowders with compositions  $ZrO_2-3Y_2O_3$  and  $ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$  after hydrothermal synthesis.

<sup>4</sup> Fig. 4. Effect of heat treatment on the specific surface area of powders.