

УДК 541.1.621.762

**М. Ю. Смирнова-Замкова, В. П. Редько, О. К. Рубан, О. В. Дуднік**  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України  
3 Кржижанівського вул., м. Київ, 03142, Україна,  
e-mail: smirnovazamkova@ukr.net

### **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ СИСТЕМИ $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , ОДЕРЖАНИХ КОМБІНОВАНИМ МЕТОДОМ**

Система  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$  перспективна для створення композитів різноманітного призначення: конструкційного, функціонального, медичного. ZTA – композити – матеріали цієї системи – належать до трансформаційно-зміцнених композитів, матриця яких на основі  $Al_2O_3$ , зміцнена частинками твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Введення частинок твердого розчину на основі  $ZrO_2$ , комплексно стабілізованого  $Y_2O_3$  і  $CeO_2$ , у крихку матрицю на основі  $Al_2O_3$  дозволяє змінювати характеристики в'язкості ZTA-композитів. Відомо, що мікроструктура і властивості ZTA – композитів, значною мірою визначаються характеристиками вихідних порошків.

Нанокристалічні ZTA- порошки, із вмістом 20-30 % (мас.)  $ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$ , одержані комбінованим методом гідротермального синтезу у лужному середовищі / механічним змішуванням. Для вивчення закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей отриманих порошків термічно оброблені в інтервалі температур 400-1450°C з 2-х годинною витримкою при кожній температурі. Методи дослідження – рентгено-фазовий (РФА) та диференціально-термічний аналізи (ДТА), метод БЕТ та скануюча електронна мікроскопія (СЕМ). За результатами РФА, фазовий перехід F -  $ZrO_2 \rightarrow$  Т -  $ZrO_2$  завершується в інтервалі 850-1000°C. В процесі термічної обробки до 1000 °C M- $ZrO_2$  у порошках не утворюється. При термічній обробці одержаних порошків їх морфологія змінюється топологічно безперервно: округла, близька до сферичної, форма агломератів I-го та II-го порядку зберігається при наступній термічній обробці, а їх щільність зростає. Фазові переходи  $ZrO_2$  і спікання агломератів відображаються на характері залежності питомої поверхні від температури обробки порошків.

Загальні закономірності зміни фізико-хімічних властивостей нанокристалічних порошків різного складу в системі  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$  відкривають шлях до створення матеріалів з необхідною мікроструктурою та комплексом властивостей при досить низькій (1450 °C) температурі спікання.

**Ключові слова:** ZTA, комбінований метод,  $Al_2O_3$ , гідротермальний синтез, система  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$

ZTA (zirconia toughened alumina) – композити з матрицею на основі оксиду алюмінію, зміцненою частинками діоксиду цирконію (5 - 45% об.  $ZrO_2$ ) – відомі з 1975 року [1] і широко досліджені, проте їм і надалі приділяють велику увагу в останні три десятиріччя [2-5]. Це пояснюється тим, що система  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  відкриває широкі можливості для створення різноманітних за властивостями матеріалів в межах однієї і тієї ж хімічної композиції [6].

До переваг ZTA – композитів у першу чергу, можна віднести високу міцність, в'язкість руйнування, високі значення модулю Юнга та біоінертність. Мікроструктура композитів ZTA відповідає мікроструктурі дисперсно-зміцнених

композитів: у матриці  $Al_2O_3$  дисперговано частинки  $ZrO_2$ . Введення частинок твердого розчину на основі  $ZrO_2$  в крихку матрицю  $\alpha-Al_2O_3$  дозволяє збільшити в'язкість руйнування матеріалів. Механічні властивості ЗТА залежать, в основному, від кількості  $ZrO_2$ , його розміру зерна, відносного вмісту Т- $ZrO_2$  (тетрагонального твердого розчину на основі  $ZrO_2$ ) та М- $ZrO_2$  (моноклінного  $ZrO_2$ ) та їх локалізації в матриці. В'язкість руйнування ЗТА досягає  $17 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0,5}$ ,  $\sigma_{\text{вип.}}$  – до 1700 МПа. Високі характеристики міцності ЗТА-кераміки обумовлено дією декількох механізмів зміцнення – трансформаційного, відхилення - розгалуження тріщин, мікротріщинуватості, модульного перенесення навантаження [7-8].

Підвищені характеристики міцності сприяють широкому поширенню і впровадженню ЗТА – кераміки у різних галузях промисловості, у тому числі, конструкційної кераміки при криогенних температурах [9], біомедичних приладів і їх компонентів [10, 11], у виробництві ортопедичних імплантів [12 –14], в якості броньованих матеріалів наступного покоління [15]. Слід зазначити, що особливого поширення ЗТА-композити набувають у біомедичних застосуваннях, що дозволяє уникнути недоліків окремих компонентів, а саме, низької ударної в'язкості кераміки на основі  $Al_2O_3$  та чутливості до низькотемпературної деградації властивостей у вологому середовищі (старіння) кераміки на основі  $ZrO_2$  [16, 17].

Літературний огляд за матеріалами, які виробляють у системі  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$  за останні роки показав, що у крихку матрицю на основі  $Al_2O_3$  вводять частинки частково стабілізованого  $ZrO_2$  (PSZ –partially stabilized zirconia ), тетрагонального полікристалічного  $ZrO_2$  (TZP –tetragonal zirconia polycrystals: Y - TZP, Ce – TZP), рідше – нестабілізованого  $ZrO_2$ . До вказаної системи належить ще один клас матеріалів – ATZ (матеріали на основі  $ZrO_2$ , зміцнені  $Al_2O_3$ ). У цьому випадку вміст  $ZrO_2$  складає 70-55 % об. Окремі дослідження присвячені матеріалам цієї системи, у яких вміст  $ZrO_2$  складає 50% об. [3, 16].

Мікроструктура і властивості ЗТА-композитів значною мірою визначаються характеристиками вихідних порошків, які в свою чергу, залежать від методу їх отримання. На сьогоднішній день вихідні нанокристалічні порошки з однорідним розподілом частинок за розміром мають суттєві переваги при отриманні композитів на основі  $Al_2O_3$ , тому що характеризуються підвищеною активністю до спікання, внаслідок відсутності твердих агломератів. Характеристики вихідного порошку впливають на його консолідацію і мікроструктуру спеченого матеріалу. Синтез порошку є першим важливим кроком у загальному виробництві кераміки. Оскільки високотехнологічні керамічні матеріали повинні мати підвищені експлуатаційні властивості, характеризуватись надійністю та довговічністю, якість вихідного порошку необхідно ретельно контролювати, а саме, розміри частинок, розподіл їх за розмірами, форму, стан агломерації, фазовий склад і властивості поверхні. Таким чином, формування властивостей матеріалів починається вже на етапі одержання нанокристалічних порошків, властивості яких забезпечується комбінованими методами синтезу ЗТА-порошків [18,19].

В останні роки перевагу надають «вологим» методам синтезу (золь-гель технологія, гідротермальний синтез, синтез із спалюючими агентами (combusting synthesis) у комбінації з механічним впливом, що сприяє підвищенню активності одержаних нанокристалічних порошків. Перевагою комбінованого методу гідротермального синтезу у лужному середовищі / механічного змішування є висока

якість продукту на виході – чистота, хімічна однорідність, розмір частинок, який легко контролювати [19].

Мета роботи: вивчення фізико-хімічних властивостей нанокристалічних порошоків складу (мас. %)  $80 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  і  $70 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  одержаних комбінованим методом: гідротермальним синтезом у лужному середовищі / механічним змішуванням та визначення закономірностей зміни властивостей одержаних порошоків при термічній обробці в інтервалі  $400-1450^\circ\text{C}$ .

Склад твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  (мол.%):  $90 \text{ ZrO}_2 - 2\text{Y}_2\text{O}_3 - 8\text{CeO}_2$ . По-значимо порошок твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  – (Z), порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – (A), порошок складу (мас.%)  $80 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  – (80AZ), порошок складу (мас.%)  $70 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 30 \text{ ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$  – (70AZ).

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вихідними речовинами обрано оксихлорид цирконію  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , нітрати ітрію  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та церію  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Всі реактиви кваліфікації х.ч. Використано  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  марки Baikalox 23810-1 (виробництва Universal Photonics Incorporated, USA).

Застосування послідовно методів гідротермального синтезу та механічного змішування дозволяє зменшити невизначеність вибору шляхів розвитку властивостей одержаних нанокристалічних порошоків комплексного складу при їх виготовленні та термічній обробці, оскільки усувається вплив фазових перетворень  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на фазові перетворення твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$ .

Тому процес одержання порошоків 80AZ і 70AZ розділено на два етапи: гідротермальний синтез твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  (Z) і механічне змішування порошка Z з порошком  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (A).

Перший етап – спільне осадження гідроксидів для одержання твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  проводили із суміші водних розчинів вихідних солей. Осаджувач – водний розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Використано метод зворотнього осадження, що дозволяє досягти високого ступеня гомогенності одержаної суміші внаслідок уникнення поетапного осадження складових гідроксидів. Процес здійснено при постійному перемішуванні з наступним кип'ятінням протягом 30 хв. (процес «старіння» осаду). Після кип'ятіння утворився напівпрозорий гелеподібний осад, який багаторазово декантували у дистильованій воді. Гідротермальну обробку проведено в лабораторному автоклаві при температурі  $220^\circ\text{C}$  протягом 4 годин. Після гідротермального синтезу утворилась система прозорий маточний розчин/осад. Осад відфільтровано від маточного розчину та висушено на повітрі при температурі  $80^\circ\text{C}$ , 8 год.

До готового нанокристалічного порошку Z додали порошок A. Механічне змішування виконано у кульовому млині протягом 8 годин у середовищі ізопропілового спирту. Після змішування суміш висушено на повітрі при  $80^\circ\text{C}$  протягом 24 годин.

Для вивчення властивостей одержані нанокристалічні порошки термічно оброблені при температурах  $400, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300$  і  $1450^\circ\text{C}$  з 2-х годинною витримкою при кожній температурі.

Методи дослідження: диференціально-термічний аналіз (дериватограф Q-1500 Derivatograph Q – 1500 D; System F.Paulik, J. Paulik, L. Erday; Made in

Hungary, швидкість нагрівання зразків становила 10 °С/хв.), рентгенофазовий аналіз (дифрактометр ДРОН-1,5 ( $Cu_{K\alpha}$  – випромінювання, Ni-фільтр, швидкість сканування 1-4 град/хв в інтервалі кутів  $2\theta$  від 15 до 90 град), електронна мікроскопія (скануючий електронний мікроскоп з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И) та метод БЕТ (сорбтометр MPP 2 (Sumperk, Slovakia). Регулятор витрат газу (Gas Flow Controller) – ЕК-21.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ І ЇХ АНАЛІЗ

У табл. 1 приведено властивості вихідних порошків та одержаних сумішей.

Таблиця 1

### Властивості вихідних порошків та одержаних сумішей

Порошок	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Фазовий склад
A	5	$\alpha-Al_2O_3$
Z	94	F-ZrO <sub>2</sub>
AZ80	15	$\alpha-Al_2O_3 + F-ZrO_2$
AZ70	41	$\alpha-Al_2O_3 + F-ZrO_2$

Після гідротермальної обробки суміші спільно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію та церію при синтезі порошку Z (табл. 1) утворився низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO<sub>2</sub> (F-ZrO<sub>2</sub>) з розміром первинних частинок ~ 10 нм (розраховано за рівнянням Шеррера) та питомою поверхнею ~ 94 м<sup>2</sup>/г. Після спільного осадження сумішей на основі ZrO<sub>2</sub> утворюються агрегати зі структурою аморфного ZrO<sub>2</sub> з площинами (111) флюоритової решітки [20] згідно з принципом орієнтаційно-розмірних відповідностей Данкова, відповідно до якого у системі з найбільшою швидкістю утворюються такі фази, структура яких найменше відрізняється від структури вихідної речовини. Крім того, відповідно до правила Оствальда, речовина має перейти з аморфного стану спочатку у високотемпературну кристалічну форму, а потім послідовно у більш низькотемпературні аж до утворення стабільної за даних умов фази [20]. Це пояснює утворення низькотемпературного F-ZrO<sub>2</sub> у сумішах AZ80 і AZ70.

Морфологію вихідного нанокристалічного порошку A представлено на рис. 1а. Видно, що у порошку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переважає фракція агломератів першого порядку розміром 1-2 мкм, які утворено первинними частинками розміром ~ 10 нм. Агломерати першого порядку об'єднуються в агломерати другого порядку округлої, наближеної до сферичної форми, діаметром 5-10 мкм. Крім того, присутні агломерати діаметром до 15 мкм.

Морфологія нанокристалічного порошку Z після ГТС представлено на рис. 1б. Видно, що переважають агломерати двох фракцій: агломерати розміром ~ 5 мкм і тривимірні утворення неправильної форми з округлими кутами, розміром 15-20 мкм.

У сумішах AZ80 і AZ70 (рис. 1 в, г) сформувалися «м'які» агломерати округлої форми зі складною ієрархією. Первинні частинки, розміром ~ 10 нм, зібрані в агломерати першого порядку, розмір яких досягає у всіх порошках 1-2 мкм. Ці агломерати, в свою чергу, формують агломерати другого порядку розміром

3–10 мкм. В порошку AZ80 переважає фракція агломератів другого порядку розміром 3–5 мкм, а в порошку AZ70 – розміром 3-10 мкм.

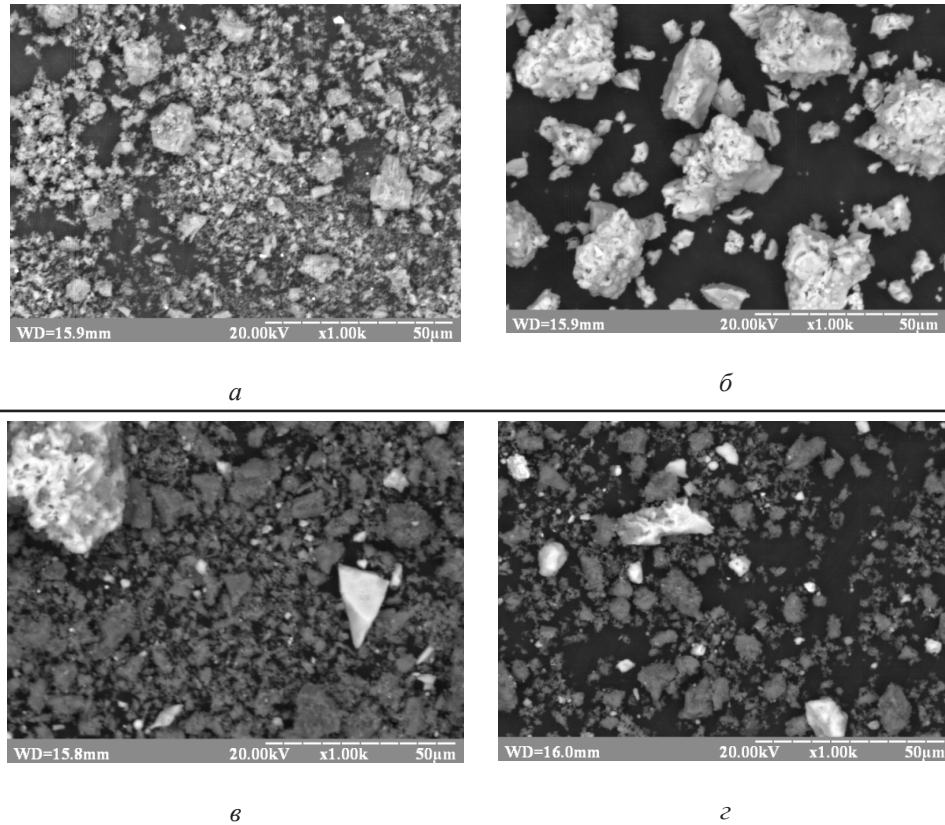
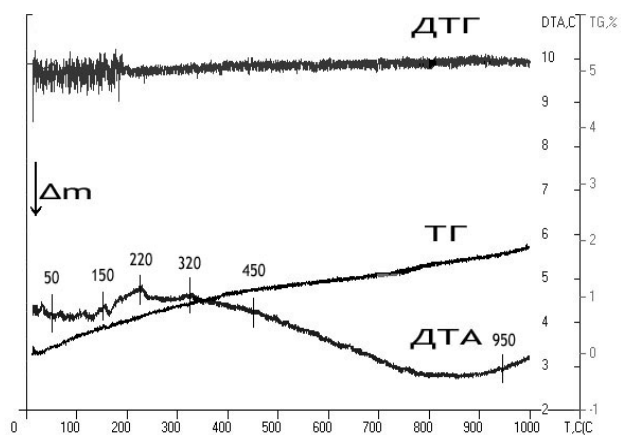


Рис. 1. Морфологія порошків А (а), Z (б), AZ80 (в), AZ70 (г)

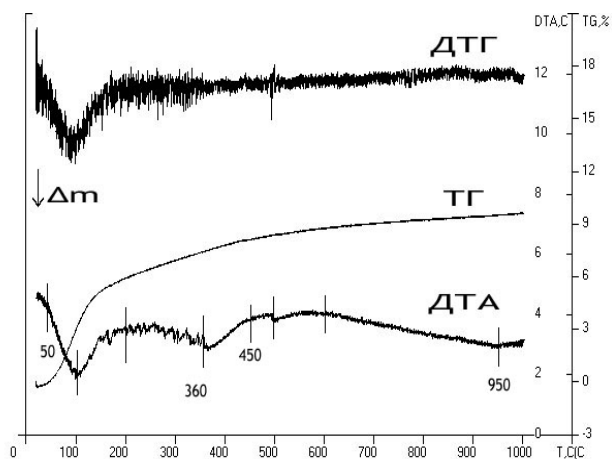
На рис. 2а представлено дериватограму вихідного порошку А. На кривій ДТА чітко виділяються пологий ендотермічний ефект в інтервалі 50-150 °С, два екзотермічні ефекти при 220 та 320 °С, після яких спостерігається пологий ендотермічний ефект в інтервалі температур 450-850 °С. Екзотермічні ефекти, мабуть, пов'язано з укрупненням частинок  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Відповідно до кривої ДТГ найінтенсивніша втрата ваги зразку відбувається до 320°С і складає близько 1%, що пояснюється видаленням адсорбованої і координаційно - зв'язаної води. В інтервалі температур 450 - 1000°С втрата ваги зразком складає 1%. Загальна втрата ваги зразком під час нагрівання до 1000°С склала 2% мас.

На Рис. 2б представлено дериватограму порошку Z. На кривій ДТА спостерігається два ендотермічні ефекти в інтервалі температур 50-200°С, з мінімумом при 100 °С та в інтервалі температур 360-450°С, з мінімумом при 365°С. Також спостерігаються два пологі ендотермічні ефекти при 500°С та 600 - 950°С. Найбільш інтенсивна втрата ваги проби порошку (до 6% мас.) відповідає ендотермічному ефекту в інтервалі 50-200°С,

що зумовлено втратою адсорбованої вологи. Наступну втрату маси зразком можна поділити на два етапи: 200-450°C та 450-1000°C. В інтервалі температур 200-450°C швидкість видалення вологи зменшується і втрата становить до 3 % мас. Загальна втрата маси зразку до 450°C становить ~ 9 % мас. Ці процеси пояснюються видаленням кристалічно та координаційно зв'язаної води. При нагріванні зразку з 450 до 1000 °C інтенсивність видалення вологи зменшується, термічна обробка супроводжується фазовими перетвореннями твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Загальна втрата ваги зразку Z після нагрівання до 1000 °C складає 9,5 % мас.



a

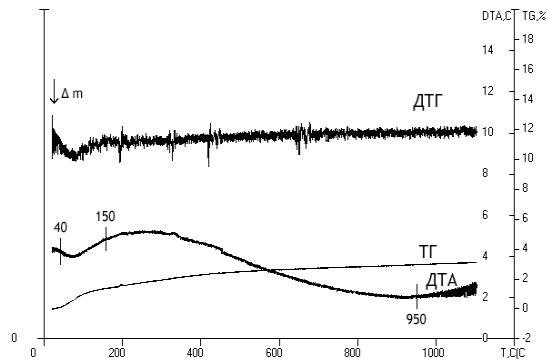


b

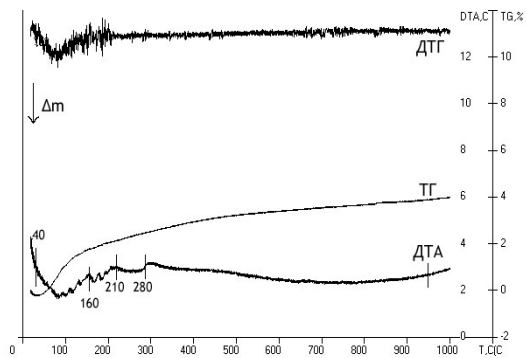
Рис. 2. Дериватограми вихідних порошків для сумішей – порошки A(a) та Z(b)



Характер дериватограми суміші AZ80 (рис. 3а) подібний до дериваторами порошку Z (рис 2б). На кривій ДТА спостерігається ендотермічний ефект в інтервалі 40-150°C, якому відповідає мінімум на кривій ДТГ. У цьому температурному інтервалі відмічено найінтенсивнішу втрату ваги зразком, яка становить 1,5 - 2%. В інтервалі температур 400 – 950°C спостерігається пологий ендотермічний ефект, швидкість втрати маси зразком уповільнюється і сумарно досягає ~ 3,2 мас. %.



а



б

Рис. 3. Дериватограми сумішей AZ80 (а) і AZ70 (б)

Характер дериватограми суміші AZ70 (рис. 3б) також подібний до дериваторам порошоків Z і AZ80 (рис. 2б і рис. 3а). На кривій ДТА виділяються чотири ендотермічні ефекти в інтервалі температур 40-160°C, 160-210°C, 220-280°C, та пологий в інтервалі 400-950°C. Найбільш інтенсивна втрата ваги проби нанокристалічного порошку AZ70 відбувається до 160 °C і становить близько 2,5%. В інтервалі температур 160 - 280°C швидкість видалення води суттєво зменшується і втрата маси складає до 0,5%. З подальшим підвищенням температури інтенсивність видалення вологи зменшується і загальна втрата маси зразку до 1000 °C становить близько 4 % мас.

Аналіз одержаних даних (рис. 2-3) показує що найбільш інтенсивна втрата маси у зразках відбувається до 200°C і становить майже половину від загальної

втрати маси зразком. У цьому інтервалі температур на кривих ДТА відзначено серію ендоефектів, яким відповідають мінімуми на кривих ДТГ. Зіставлення даних дозволяє прийти до висновку, що до 500 °С у сумішах нанокристалічних порошків AZ80 і AZ70 паралельно проходять процеси видалення вологи (адсорбованої, кристалічно та координаційно зв'язаної) і кристалізації аморфної фази, одержаної після ГТС. Ендотермічні ефекти на кривій ДТА пов'язані з видаленням вологи. Наступні ефекти можуть відповідати процесам переходу твердого розчину на основі  $ZrO_2$  із аморфного стану в кристалічний, укрупненню частинок та фазовим перетворенням твердого розчину на основі  $ZrO_2$ .

Фазовий склад синтезованих порошків після термічної обробки в інтервалі 400-1450°С приведено у табл. 2. Після термічної обробки в інтервалі 550 - 850°С починається фазовий перехід F -  $ZrO_2 \rightarrow$  T -  $ZrO_2$ , який завершується до 1000°С. Завершення фазового переходу в цьому інтервалі обумовлено стискаючою дією матриці  $\alpha-Al_2O_3$  (модуль Юнга 390 ГПа) на частинки твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (модуль Юнга 207 ГПа). Вплив напруженого стану матриці  $\alpha-Al_2O_3$ , модуль Юнга якої майже в 2 рази перевищує значення для частинок  $ZrO_2$ , в процесі термічної обробки сприяє підвищенню температури завершення фазового переходу F -  $ZrO_2 \rightarrow$  T -  $ZrO_2$  в порошку Z [21]. Після 1000°С на рентгенограмах порошків обох складів також спостерігаються сліди M -  $ZrO_2$ .

Таблиця 2

**Зміна фазового складу нанокристалічних порошків AZ80 та AZ70 в процесі термічної обробки**

Т, °С	Фазовий склад	
	AZ80	AZ70
400	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$
550	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$
700	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$
850	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+F-ZrO_2$ , сліди T- $ZrO_2$
1000	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$
1150	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$
1300	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$
1450	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2+M-ZrO_2$	$\alpha-Al_2O_3+T-ZrO_2$ , сліди M- $ZrO_2$

Слід зазначити, що при термічній обробці порошків їх морфологія змінюється топологічно безперервно: форма агломератів I-го та II-го порядку, близька до сферичної, зберігається при наступній термічній обробці. Морфологія сумішей AZ70 і AZ80 після термічної обробки представлена на рис. 4.



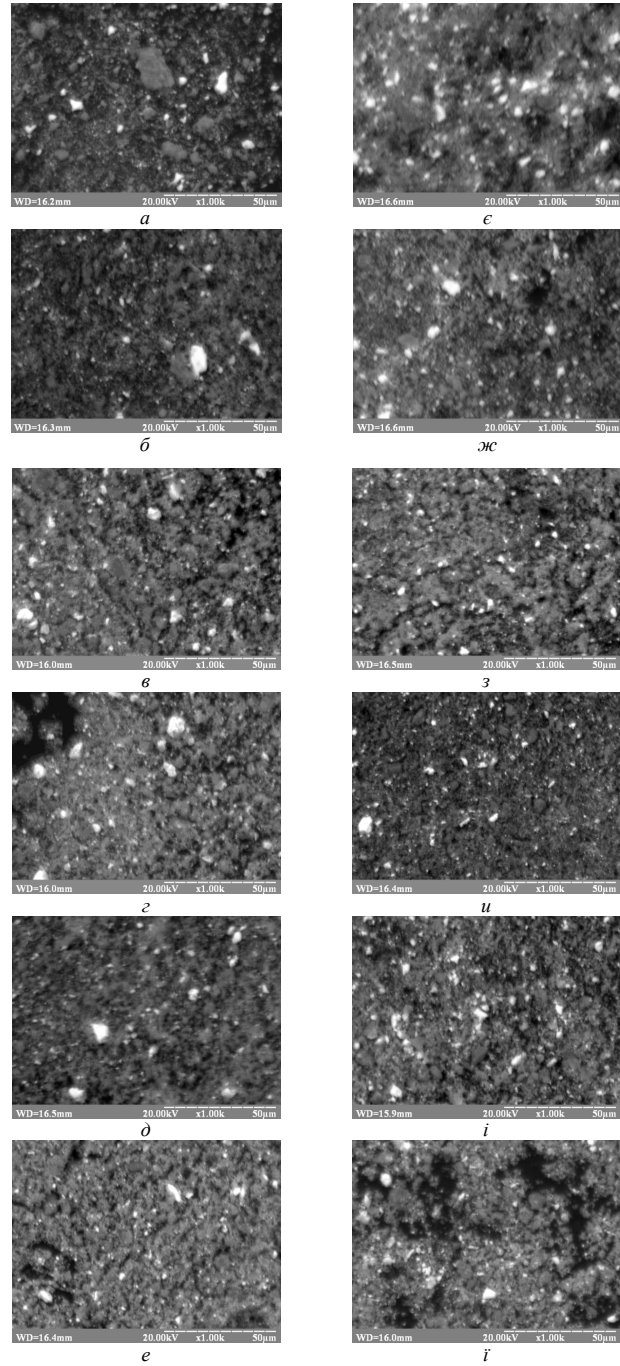


Рис. 4. Морфологія сумішей AZ70 після відпалу при 400°C (а), 550°C (б), 700°C (в), 850°C (г), 1000°C (д), 1450°C (е) і AZ80 після відпалу при 400°C (є), 550°C (ж), 700°C (з), 850 °C (и), 1000°C (і), 1450°C (ї).

Залежність питомої поверхні від температури обробки порошків представлено на рис. 5.

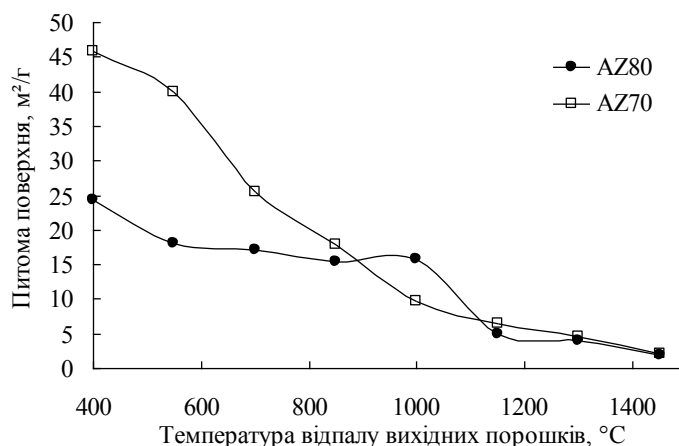


Рис. 5. Залежність питомої поверхні порошків AZ70 та AZ80 від температурної обробки

Процеси, які відбуваються під час термічної обробки порошків (зміна поруватої структури агломератів та фазові переходи твердого розчину на основі  $ZrO_2$ ) відображаються на характері вказаної залежності. Умовно, для порошків AZ70 і AZ80 на рис.5 можна виділити три етапи в інтервалі температур: 400-1000°C, 1000-1150°C, 1150-1450 °C. На першому етапі, поряд зі зміною поруватої структури агломератів проходять фазові перетворення  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ . При 1000 °C активуються процеси спікання, що відображається у зміні нахилу залежності питомої поверхні від температурної обробки вихідних порошків. Можна допустити, що у цьому інтервалі починається спікання порошку. В інтервалі температур 1150-1450°C швидкість зміни питомої поверхні зменшується, проходить спікання порошків, що відображається на зміні їх морфології (рис. 5). Вказані процеси супроводжуються фазовими перетвореннями  $F - ZrO_2 \rightarrow T - ZrO_2 \rightarrow M - ZrO_2$  твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . За даними РФА (табл. 2) після відпалу при 1450°C в матриці на основі  $\alpha-Al_2O_3$  розташовані частинки  $T-ZrO_2$  та знайдено сліди  $M-ZrO_2$ .

## ВИСНОВКИ

Використання комбінованого методу гідротермального синтезу / механічного змішування розширює можливості синтезу нанокристалічних порошків системи  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$ .

Встановлено, що після гідротермального синтезу формується низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $ZrO_2$ , що сприяє підвищенню активності порошків. Нанокристалічність порошків AZ70 і AZ80 зберігається на всіх етапах дослідження в інтервалі 400–1450 °C. Після термічної обробки в інтервалі 550 - 850°C починається фазовий перехід  $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ , який завершується до 1000°C. Завершення фазового переходу в цьому інтервалі обумовлено стискаючою дією матрицею  $\alpha-Al_2O_3$ , модуль Юнга

якої майже в 2 рази перевищує модуль Юнга частинок твердого розчину на основі  $ZrO_2$ . Показано, що в процесі термічної обробки до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$   $M\text{-}ZrO_2$  у порошках всіх складів не утворюється. Сліди  $M\text{-}ZrO_2$ , які ідентифіковано після  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , вказують на можливості отримання композитів з необхідною стійкістю до старіння в часі.

Характер зміни морфології та залежності питомої поверхні порошоків в процесі термічної обробки свідчать про їх підвищену активність до спікання, що відкриває шляхи для мікроструктурного проектування ZTA – композитів різноманітного призначення.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wang J., Stevens R. Review Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics // *J. Mater. Sci.* – 1989. – Vol. 24. – P. 3421-3440. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02385721>
2. Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Chevalier J. Elaboration of alumina-zirconia composites: role of the zirconia content on the microstructure and mechanical properties // *Mater.* – 2013. – Vol. 6. – P.2090-3002. <https://dx.doi.org/10.3390%2Fma6052090>
3. Naga S.M., Awaad M., Bondioli F., Fino P., Hassan A.M. Thermal diffusivity of ZTA composites with different YSZ quantity // *J. Alloys Compd.* – 2016. – Vol. 695. – P.1859-1862. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.019>
4. Hui Yu, Zhenhao Hou, Xiaodong Guo, Yongjun Chen, Jianlin Li, Lijie Luo, Jianbao Li, Tao Yang Finite element analysis on flexural strength of  $Al_2O_3\text{-}ZrO_2$  composite ceramics with different proportions // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2018. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.075>
5. Ziwei Wu, Wei Liu, Haidong Wu, Rongji Huang, Rongxuan He, Qiangguo Jiang, Yan Chen, Xuanrong Ji, Zhuo Tian, Shanghai Wu Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of  $Al_2O_3\text{-}ZrO_2$  composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method // *J. Mater. Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 207. – P.1-10. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.021>
6. Dudnik E.V., Lakiza S.N., Tishchenko Ya.S., Ruban A.K., Red'ko V.P., Shevchenko A.V., Lopato L.M. Phase diagrams of refractory oxide systems and microstructural design of materials // *J. Powder Metall. Met. Ceram.* – 2014. – Vol. 53. N. 5-6 – P. 303-311. <https://doi.org/10.1007/s11106-014-9617-z>
7. Hannink R.H.J. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2000. – Vol. 83, N.3. – P. 461-487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
8. Шевченко А.В., Рубан А.К., Дуднік Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // *Огнеупоры и техническая керамика.* – 2000. – № 9. – С. 2–8.
9. Chen J., Xie Z., Zeng W., Wu W. Toughening mechanisms of ZTA ceramics at cryogenic temperature (77K) // *J. Ceram. Int.* – 2017. - Vol. 43. - P. 3970–3974.
10. Aragón-Duarte M.C., Nevarez-Rascón A., Esparza-Ponce H.E., Nevarez-Rascón M.M., Talamantes R.P., Ornelas C., Mendez-Nonell J., González-Hernández J., Yacamán M.J., Hurtado-Macias A. Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging // *J. Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43. – P. 3931-3939.
11. Stanciu A.-M., Sprecher Ch.M., Adrien J., Roiban L.I., Alini M., Gremillard L., Peroglio M. Robocast zirconia-toughened alumina scaffolds: processing, structural characterisation and interaction with human primary osteoblasts // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2018. – Vol. 38, N. 3. – P. 845-853. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.031>
12. Sequeira S., Fernandes M.H., Neves N., Almeida M.M. Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants // *J. Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43. – P. 693-703. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.216>
13. Uribe J., Geringer J., Gremillard L., Reynard B. Degradation of alumina and zirconia toughened alumina (ZTA) hip prostheses tested under microseparation conditions in a shock device // *J. Tribology Int.* – 2013. – Vol. 63. – P. 151–157. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.002>
14. Pezzotti G., Zhu W., Sugano N., Marin E., Yamamoto K., Nishiike N., Hori T., Rondinella A., McEntire B.J., Bock R., Bal B.S. Oxide Ceramic Femoral Heads Contribute to the Oxidation of Polyethylene Liners in Artificial Hip Joints // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* – 2018. – Vol. 82. – P. 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.03.021>
15. Huang S., Binnerl J., Vaidyanathanl B., Brownz P., Hampson C., Spacie C. Development of nano zirconia toughened alumina for ceramic armor applications // *Adv. Ceram. Armor VII: Ceram. Eng. Sci. Proc.* – 2011. – Vol. 32. – P. 103–113. <https://doi.org/10.1002/9781118095256.ch10>
16. Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Tsukrenko V.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. Microstructural design of bioinert composites in the  $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}CeO_2\text{-}Al_2O_3\text{-}CoO$  system // *J. Powder Metall. Met. Ceram.* – 2012. – Vol. 5, N. 11-12. – P. 724 – 733. <https://doi.org/10.1007/s11106-013-9487-9>

17. Caravaca C.F., Flamant Q., Anglada M., Gremillard L., Chevalier J. Impact of sandblasting on the mechanical properties and aging resistance of alumina and zirconia based ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. – 2017. – Vol. 38, N 3. – P. 915-925. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.050>
18. Смирнова-Замкова М.Ю., Дуднік О.В. Методи одержання вихідних нанокристалічних порошків системи  $Al_2O_3 - ZrO_2(Y_2O_3, CeO_2)$  // Тр. ИПМ ім. І. Н. Францевича НАН України “Соврем. пробл. физич. материаловедения”. – Киев, ИПМ НАН Украины. – 2017. – № 26. – С. 50-65.
19. Смирнова-Замкова М.Ю., Редько В.П., Рубан О.К., Дуднік О.В. Властивості нанокристалічного порошку складу (мас.%) 90%  $Al_2O_3 - 10\% ZrO_2$ , одержаного методом гідротермального синтезу / механічного змішування // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2017. – Т. 15, № 2. – С. 309-317.
20. Стрекаловский В. Н. Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. – М.: Наука, 1987. – 160 с.
21. Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. Effect of  $Al_2O_3$  on the Properties of Nanocrystalline  $ZrO_2 + 3 \text{ mol } \% Y_2O_3$  Powder // Inorg. Mater. – 2010. – Vol. 46, N 2. – P. 172-176. <https://doi.org/10.1134/S0020168510020159>

Стаття надійшла до редакції 01.10.2018

**М. Ю. Смирнова-Замкова, В. П. Редько, О. К. Рубан, Е. В. Дудник**  
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
3 Кржижановского ул., г. Киев, 03142, Украина,  
e-mail: smirnovazamkova@ukr.net

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ , ПОЛУЧЕННЫЕ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ**

Система  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$  перспективна в создании композитов различного назначения: конструкционного, функционального, медицинского. ЗТА - композиты - материалы системы - относятся к трансформационно-упрочненным композитам, матрица которых на основе  $Al_2O_3$  упрочнена частицами твердого раствора на основе  $ZrO_2$ . Введение частиц твердого раствора на основе  $ZrO_2$ , комплексно стабилизированного  $Y_2O_3$  и  $CeO_2$ , в хрупкую матрицу на основе  $Al_2O_3$  позволяет изменять характеристики вязкости ЗТА-композитов. Известно, что микроструктура и свойства ЗТА - композитов в значительной степени определяются характеристиками исходных порошков.

Нанокристаллические ЗТА-порошки с содержанием 20-30% (масс.)  $ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$ , получены комбинированным методом гидротермального синтеза в щелочной среде / механическим смешением. Для изучения закономерностей изменения физико-химических свойств полученных порошков проведена их термическая обработка в интервале температур 400-1450°C с 2-х часовой выдержкой при каждой температуре. Методы исследования - рентгенофазовый (РФА) и дифференциально-термический анализы (ДТА), метод БЭТ и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). По результатам РФА фазовый переход F -  $ZrO_2 \rightarrow T - ZrO_2$  завершается в интервале 850-1000°C. В процессе термической обработки до 1000°C M -  $ZrO_2$  в порошках не образуется. При термической обработке порошков их морфология изменяется топологически непрерывно: округлая, близкая к сферической, форма агломератов I-го и II-го порядка сохраняется в процессе термической обработки, однако плотность их увеличивается. Фазовые переходы  $ZrO_2$  и спекание агломератов отображаются на характере зависимости удельной поверхности от температуры обработки порошков.

Общие закономерности изменения физико-химических свойств нанокристаллических порошков различного состава в системе  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3, CeO_2)$  открывают пути к созданию материалов с необходимой микроструктурой и комплексом свойств при достаточно низкой (1450°C) температуре спекания.

**Ключевые слова:** ЗТА, комбинированные методы,  $Al_2O_3$ , гидротермальный синтез, система  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$

**M. Yu. Smyrnova-Zamkova, V. P. Redko, O. K. Ruban, O. V. Dudnik**

Institute for Problems of Material Sciences NAS of Ukraine,  
Krzhizhanovsky str., 3Kyiv, 03142, Ukraine,  
e-mail: smirnovazamkova@ukr.net

## **PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE NANOCRYSTALLINE POWDER IN THE $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ SYSTEM OBTAINED BY A COMBINED METHOD**

The  $Al_2O_3 - ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) system is promising for creation the composites for various purposes: structural, functional and medical. ZTA – zirconia toughened alumina belongs to the transformation-reinforced composites. The complex doping of  $ZrO_2$  with  $Y_2O_3$  and  $CeO_2$  does not only increase the strength characteristics, but also increases the ageing resistance of  $ZrO_2$ -based composites.

ZTA - nanopowders containing 20-30% (wt.)  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ), were obtained by a combined method: hydrothermal synthesis in alkaline medium with following mechanical mixing. The properties of ZTA - nanopowders are determined by synergetic effect of all components. Phase transformations of  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$  - based solid solution (cubic F -  $ZrO_2 \rightarrow$  tetragonal T -  $ZrO_2 \rightarrow$  monoclinic M -  $ZrO_2$ ) took place during thermal treatment. Nanocrystalline powder of  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) solid solution was hydrothermally synthesized in an alkaline medium. A metastable low-temperature F -  $ZrO_2$  was formed. To prevent the influences of phase transformation of  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$ , it is advisable to use the  $\alpha$ - $Al_2O_3$  as initial powder. Mixing of  $ZrO_2$  - based solid solution powder with  $\alpha$ - $Al_2O_3$  was carried out in a ball mill.

To study the regularities of change in physical and chemical properties, the powders were thermal treated in the temperature range 400-1450 °C with a 2-hour exposure at each temperature. Methods of investigation - X-ray diffraction (XRD) and differential-thermal analysis (DTA), BET method and scanning electron microscopy (SEM). A series of endo-effects were noted on DTA curves in this temperature range, which correspond to the minimum on the DTG curves. Endothermic effects on the DTA curves are associated with the residual moisture. The following effects may correspond both to processes of  $ZrO_2$  - based solid solution transformations from an amorphous to crystalline state and to the aggregation of particles, and to the  $ZrO_2$  - based solid solution phase transformations.

According to the XRD, the F -  $ZrO_2 \rightarrow$  T -  $ZrO_2$  phase transformation was completed at 1000°C. During the thermal treatment up to 1000 °C, M- $ZrO_2$  was not formed. The morphology of the powders changes topologically continuously.

**Keywords:** ZTA, a combined method,  $Al_2O_3$ , hydrothermal synthesis,  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2$  system

## **REFERENCES**

1. Wang J., Stevens R. *Review Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics*. J. Mater. Sci., 1989, vol. 24, pp. 3421-3440. <https://doi.org/10.1007/BF02385721>
2. Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Chevalier J. *Elaboration of alumina-zirconia composites: role of the zirconia content on the microstructure and mechanical properties*. Mater., 2013, vol. 6, pp. 2090-3002. <https://doi.org/10.3390/ma6052090>
3. Naga S.M., Awaad M., Bondioli F., Fino P., Hassan A.M. *Thermal diffusivity of ZTA composites with different YSZ quantity*. J. Alloys Compd., 2016, vol. 695, pp. 1859-1862. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.019>
4. Hui Yu, Zhenhao Hou, Xiaodong Guo, Yongjun Chen, Jianlin Li, Lijie Luo, Jianbao Li, Tao Yang *Finite element analysis on flexural strength of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  composite ceramics with different proportions*. Mater. Sci. Eng. A., 2018, in press. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.075>



5. Ziwei Wu, Wei Liu, Haidong Wu, Rongji Huang, Rongxuan He, Qiangguo Jiang, Yan Chen, Xuanrong Ji, Zhuo Tian, Shanghua Wu. *Research into the mechanical properties, sintering mechanism and microstructure evolution of  $Al_2O_3-ZrO_2$  composites fabricated by a stereolithography-based 3D printing method*. J. Mater. Chem. Phys., 2018, vol. 207, pp. 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.12.021>
6. Dudnik E.V., Lakiza S.N., Tishchenko Ya.S., Ruban A.K., Red'ko V.P., Shevchenko A.V., Lopato L.M. *Phase diagrams of refractory oxide systems and microstructural design of materials*. J. Powder Metall. Met. Ceram., 2014, vol. 53, no 5-6, pp. 303-311. <https://doi.org/10.1007/s11106-014-9617-z>
7. Hannink R.H.J. *Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2000, vol. 83, no 3, pp. 461-487. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
8. Shevchenko A.V., Ruban A.K., Dudnik E.V. *Vysokotehnologichnaja keramika na osnove dioksida cirkonija*. Ogneupory i tehničeskaja keramika, 2000, vol. 9, pp. 2-8. (in Russian)
9. Chen J., Xie Z., Zeng W., Wu W. *Toughening mechanisms of ZTA ceramics at cryogenic temperature (77K)*. J. Ceram. Int., 2017, vol. 43, pp. 3970-3974.
10. Aragón-Duarte M.C., Nevarez-Rascón A., Esparza-Ponce H.E., Nevarez-Rascón M.M., Talamantes R.P., Ornelas C., Mendez-Nonell J., González-Hernández J., Yacamán M.J., Hurtado-Macias A. *Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging*. J. Ceram. Int., 2017, vol. 43, pp. 3931-3939.
11. Stanciuc A.-M., Sprecher Ch.M., Adrien J., Roiban L.I., Alini M., Gremillard L., Peroglio M. *Robocast zirconia-toughened alumina scaffolds: processing, structural characterisation and interaction with human primary osteoblasts*. J. Eur. Ceram. Soc., 2018, vol. 38, no 3, pp. 845-853. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.031>
12. Sequeira S., Fernandes M.H., Neves N., Almeida M.M. *Development and characterization of zirconia-alumina composites for orthopedic implants*. J. Ceram. Int., 2017, vol. 43, pp. 693-703. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.216>
13. Uribe J., Geringer J., Gremillard L., Reynard B. *Degradation of alumina and zirconia toughened alumina (ZTA) hip prostheses tested under microseparation conditions in a shock device*. J. Tribology Int., 2013, vol. 63, pp. 151-157. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.002>
14. Pezzotti G., Zhu W., Sugano N., Marin E., Yamamoto K., Nishiike N., Hori T., Rondinella A., McEntire B.J., Bock R., Bal B.S. *Oxide Ceramic Femoral Heads Contribute to the Oxidation of Polyethylene Liners in Artificial Hip Joints*. J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 2018, vol. 82, pp. 168-182. <https://doi.org/10.1016/j.jmbm.2018.03.021>
15. Huang S., Binnerl J., Vaidyanathan B., Brownz P., Hampson C., Spacie C. *Development of nano zirconia toughened alumina for ceramic armor applications*. Advances in Ceramic Armor VII: Ceram. Eng. Sci. Proc., 2011, vol. 32, pp. 103-113. <https://doi.org/10.1002/9781118095256.ch10>
16. Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Tsukrenko V.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. *Microstructural design of bioinert composites in the  $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$  system*. J. Powder Metall. Met. Ceram., 2012, vol. 5, no 11-12, pp. 724-733. <https://doi.org/10.1007/s11106-013-9487-9>
17. Caravaca C.F., Flamant Q., Anglada M., Gremillard L., Chevalier J. *Impact of sandblasting on the mechanical properties and aging resistance of alumina and zirconia based ceramics*. J. Eur. Ceram. Soc., 2017, vol. 38, no 3, pp. 915-925. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.050>
18. Smymova-Zamkova M.Ju., Dudnik O.V. *Metody oderzhannja vyhydnyh nanokrystalichnyh poroshkiv systemy  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3,CeO_2)$* . Tr. IPM im. I. N. Francevicha NAN Ukrainy "Sovrem. probl. fizich. materialovedenija", Kiev, 2017, no 26, pp. 50-65. (in Ukrainian)
19. Smymova-Zamkova M.Ju., Red'ko V.P., Ruban O.K., Dudnik O.V. *Vlastyivosti nanokrystalichnogo poroshku skladu (mas. %) 90  $Al_2O_3-10 ZrO_2$ , oderzhanogo metodom gidrotermal'nogo syntezu / mehanichnogo zmishuvannja*. Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii, 2017, vol. 15, no 2, pp. 7309-317. (in Ukrainian)
20. Strekalovskij V.N., Polezhaev Ju.M., Pal'guev S.F. *Oksidy s primesnoj razuporjadochenost'ju: sostav, struktura, fazovye prevrashhenija*. Moscow, Nauka, 1987, 160 p. (in Russian)
21. Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. *Effect of  $Al_2O_3$  on the Properties of Nanocrystalline  $ZrO_2+3 mol\% Y_2O_3$  powder*. Inorg.Mater., 2010, vol. 46, no 2, pp. 172-176. <https://doi.org/10.1134/S0020168510020159>