

УДК 541.1.621.762

**І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, М. І. Даниленко, О. В. Дуднік**  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ фізико-хімії і технології тугоплавких оксидів, вул., Кржижанівського, 3, Київ-142, 03680, Україна, e-mail: Mega\_marekirina@ukr.net

### **ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ПОРОШКУ СКЛАДУ (МОЛ.%) 88 ZrO<sub>2</sub> – 12 CeO<sub>2</sub>**

Досліджено особливості зміни фазового складу, питомої поверхні та визначено параметри ґраток нанокристалічного порошку складу (мол.%) 88 ZrO<sub>2</sub>–12 CeO<sub>2</sub> після гідротермального синтезу в лужному середовищі та термічної обробки в інтервалі 400 – 1300 °С. Одержані дані необхідні для мікроструктурного проектування композитів на основі ZrO<sub>2</sub>.

**Ключові слова:** нанокристалічний порошок, Ce-TZP, T-ZrO<sub>2</sub>, F-ZrO<sub>2</sub>, гідротермальний синтез.

#### **ВСТУП**

Основний фактор високого рівня характеристик міцності композитів на основі ZrO<sub>2</sub> – трансформаційне зміцнення. Дія цього механізму обумовлена присутністю у матеріалах тетрагонального твердого розчину на основі ZrO<sub>2</sub> (T-ZrO<sub>2</sub>), який під дією прикладеного навантаження перетворюється на моноклінний ZrO<sub>2</sub> (M-ZrO<sub>2</sub>) на вершині тріщини, що поширюється. Тому, для дії вказаного механізму необхідно, щоб фазовий склад композитів на основі ZrO<sub>2</sub> знаходився у полі існування T-ZrO<sub>2</sub> відповідних діаграм стану [1]. Система ZrO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> характеризується широким полем існування T-ZrO<sub>2</sub> (від 12 мол. % до 20 мол. % CeO<sub>2</sub>) [2].

В дрібнозернистих композитах Ce-TZP (ceria tetragonal zirconia polycrystals) [3,4], що містять 12 мол.% CeO<sub>2</sub> (12Ce-TZP), оборотне перетворення мартенситного типу T – ZrO<sub>2</sub>→M – ZrO<sub>2</sub> відбувається в зразках, охолоджених нижче температури навколишнього середовища [5]. 12Ce-TZP характеризується високим значенням в'язкості руйнування, K<sub>1c</sub>=35 МПа·м<sup>0,5</sup>[6]. Характерною особливістю Ce-TZP є проява ефекту «пам'яті форми», який обумовлений мартенситним характером фазового перетворення ZrO<sub>2</sub>[7]. Ce-TZP використовують, наприклад, для виготовлення підшипників ковзання, фільтр для волочіння кольорових металів [8].

При оптимальному вмісті CeO<sub>2</sub>, стійкість до низькотемпературної деградації властивостей у присутності води композитів Ce-TZP вища, ніж в Y-TZP (yttrium tetragonal zirconia polycrystals), тому вважають, що Ce-TZP можна розглядати як біоінертний матеріал, альтернативний Y-TZP і ZTA (композити на основі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, у яких ZrO<sub>2</sub> виступає як зміцнююча фаза) [9,10]. Серед матеріалів ZrO<sub>2</sub> – CeO<sub>2</sub> композит 12 Ce-TZP показав найвищу стійкість до старіння [11].

Розробка нових видів високотехнологічних композитів на основі ZrO<sub>2</sub> передбачає створення певного типу мікроструктури об'єму і поверхні матеріалу для максимальної протидії різним руйнівним факторам: зародженню, накопиченню і

злиттю мікротріщин, їх підростанню і розвитку в магістральну тріщину і т. п. Такі мікроструктури формуються шляхом цілеспрямованої зміни хімічного і фазового складу композитів, концентрації і морфології дисперсних фаз, вибором методів синтезу вихідних порошків, умов їх термічної обробки та консолідації [12]. Властивості композитів залежать в значній мірі від властивостей вихідних порошків. Властивості вихідних нанокристалічних порошків визначаються методом їх одержання. Широкі можливості для синтезу нанокристалічних порошків твердих розчинів на основі ZrO<sub>2</sub> відкриває метод гідротермального синтезу (ГТС) в лужному середовищі [1, 13, 14].

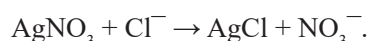
Мета роботи. Дослідити властивості гідротермального нанокристалічного порошку складу (мол.%) 88 ZrO<sub>2</sub> – 12 CeO<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub> – 12 CeO<sub>2</sub>) після одержання та термічної обробки в інтервалі температур 400 – 1300 °С.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними речовинами для синтезу нанокристалічного порошку обрано оксихлорид цирконію (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) та нітрат церію (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O). Всі реактиви кваліфікації ХЧ. При сумісному осадженні в розчин аміачної води при постійному перемішуванні додали суміш розчинів вихідних речовин, у необхідному співвідношенні для одержання нанокристалічного порошку складу ZrO<sub>2</sub> – 12 CeO<sub>2</sub>. Використано оборотний метод осадження, при якому відбуваються наступні реакції:



Під час процесу постійно контролювали рН (яке повинно бути не нижче 8-9). Після завершення процесу сумісного осадження отриманий осад багаторазово промили дистильованою водою. Ступінь очищення осаду гідроксидів від іонів хлору контролювали за якісною реакцією



Відсутність осаду свідчило про повне видалення іонів хлору, що необхідне для досягнення високого ступеня спікання композитів з одержаного порошку.

При спільному осадженні гідроксидів цирконію та церію утворюються агрегати-полімери змішаного складу, в яких атоми компонента-основи і розчиненого компонента пов'язано один з одним за допомогою олових або оксолових містків в єдину неупорядковану текстуру [15]. Відфільтровану суміш гідроксидів висушено при температурі 80 °С протягом 24 год на повітрі.

Гідротермальну обробку (ГТО) – синтез нанокристалічного порошку в лужному середовищі – провели в лабораторному автоклаві при температурі 225° С, 4 год. Тиск в автоклаві (1,6 МПа) відповідав тиску насиченої пари води при цій температурі. При цьому в гідротермальному лужному середовищі (рН > 9) відбувається розкладання гідроксидів та кристалізація твердого розчину на основі ZrO<sub>2</sub>. Після ГТО об'єм порошку зменшився приблизно на 30%.

Отриманий порошок висушили при 60 °С протягом 8 год. Термічну обробку порошку проведено при температурах 400, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300 °С у лабораторній електропечі Nabertherm LTN08/17. Термін витримки 2 год.

Методи дослідження: Рентгенофазовий аналіз (ДРОН-1,5, CuK $\alpha$ -випромінювання, швидкість сканування – 1 – 4 град /хв, 2 $\theta$  = 15-90°); диференціально – термічний аналіз (Дериватограф Q-1500 D, швидкість нагріву в інтервалі температур 20 – 1000 °С становила 10 °С/хв.); електронна мікроскопія (Мікроскоп JE M2100 F); метод теплової адсорбції – десорбції азота (БЕТ). Мікроструктурний аналіз проведено петрографічним методом МПН-8 з використанням стандартного набору імерсійних речовин (збільшення 60-620).

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дериватограму нанодисперсного порошку складу ZrO<sub>2</sub> – 12 CeO<sub>2</sub> після гідротермального синтезу представлено на рис. 1. Видно, що на кривій ДТА сформувалися два ефекти: ендотермічний при 110 °С та екзотермічний при 320 °С.

Ендотермічний ефект, пов'язаний з виділенням адсорбованої вологи у одержаному нанокристалічному порошку, супроводжується інтенсивним мінімумом на кривій ДТГ та зменшенням ваги зразку на 8% (Рис.1). Характер поведінки кривих ДТА та ДТГ свідчить про інтенсивний процес втрати вологи зразку. Екзотермічний ефект на кривій ДТА при 320 °С пов'язаний з кристалізацією аморфної фази, що залишилась після гідротермального синтезу в лужному середовищі. Вказаний екзотермічний ефект не супроводжується значною втратою маси зразком. Сумарна втрата маси зразку становить  $\approx$  11%.

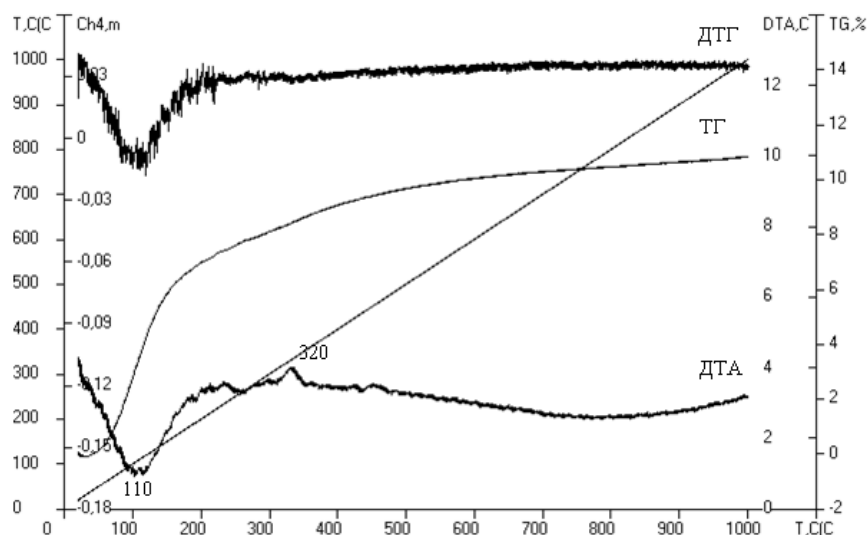


Рис. 1. Дериватограма нанокристалічного порошку складу ZrO<sub>2</sub> – 12 CeO<sub>2</sub>.

Визначено, що після гідротермального синтезу у порошку  $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$  утворилась термодинамічно нерівноважна система, до складу якої входить низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{F-ZrO}_2$ ) (рис. 2).

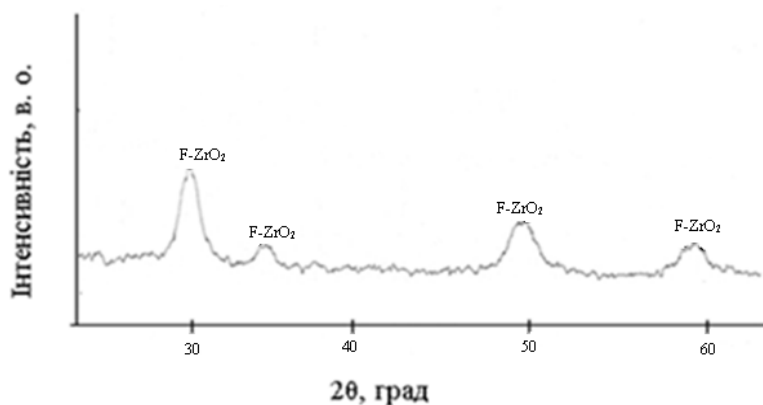


Рис. 2. Рентгенограма нанокристалічного порошку складу  $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$  після ГТС.

При обробці в гідротермальних умовах утворюється гідроксокомплекс цирконію  $[\text{Zr}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}]_4^{8+}(\text{OH})_8^-$ , структура якого близька до структури кубічного  $\text{ZrO}_2$  [16]. Тому, утворення метастабільного  $\text{F-ZrO}_2$  відповідає орієнтаційному принципу Данкова [17] і правилу Оствальда [18].

Розмір первинних частинок  $\text{F-ZrO}_2$  складає  $\approx 10$  нм. Питома поверхня становить  $107 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Морфологію нанодисперсного порошку складу  $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$  після гідротермального синтезу представлено на рис. 3.

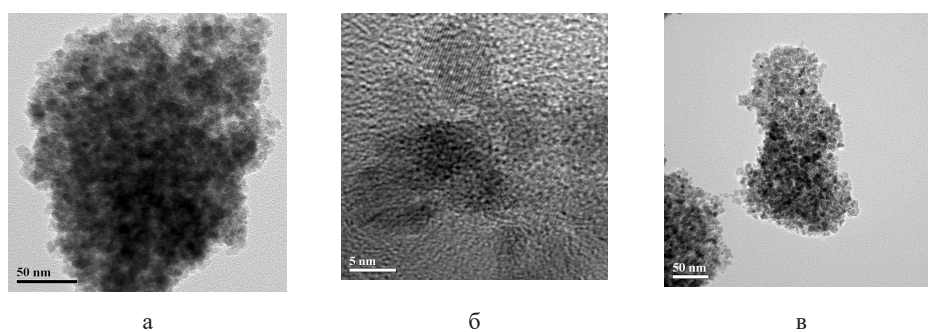


Рис. 3. Морфологія нанодисперсного порошку складу  $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ .

Видно, що утворились первинні частинки округлої форми розміром від 5 до 10 нм (рис. 3б), які утворюють агрегати розміром 50–100 нм (рис. 3а). Агрегати зібрані

но у м'які агломерати округлої форми розміром до 5 мкм (рис. 3в). За результатами мікроструктурного аналізу визначено, що у вихідній суміші утворилися ізотропні агломерати двох типів: прозорі уламкової форми (вміст яких  $\approx 20\%$ , деякі з них покриті шаром дрібнозернистої фази), та дрібнозернисті округлої форми з зерен з високим рельєфом ( $ZrO_2$ ). Розмір агломератів неправильної форми змінюється за довжиною 8-40 мкм, а шириною від 8 до 20 мкм. Розмір дрібнозернистих агломератів змінюється від 8 до 20 мкм. Таким чином, після ГТС в порошку утворився дрібнозернистий F- $ZrO_2$  та залишилась прозора рентгеноаморфна фаза.

Зміну фазового складу нанокристалічного порошку  $ZrO_2 - 12 CeO_2$  в процесі термічної обробки в інтервалі 400-1300 °C представлено в табл. 1. За результатами РФА встановлено, що низькотемпературний F- $ZrO_2$  залишається до 700 °C. Підвищення температури термічної обробки порошку до 850 °C супроводжується фазовим перетворенням F- $ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  (табл. 1). Вказане перетворення завершується після термічної обробки при 1000 °C і до 1300 °C фазовий склад порошку не змінюється. M- $ZrO_2$  при термічній обробці порошку  $ZrO_2 - 12 CeO_2$  не ідентифіковано.

Таблиця 1

Визначення фазового складу порошку складу  $ZrO_2 - 12 CeO_2$  після термічної обробки

Склад №	Температура термічної обробки, °C; та розмір первинних частинок, нм.							
	$T_{вих}$	400	550	700	850	1000	1150	1300
88 $ZrO_2 - 12 CeO_2$	F- $ZrO_2$	F- $ZrO_2$	F- $ZrO_2$	F- $ZrO_2$	F- $ZrO_2$ сліди T- $ZrO_2$	T- $ZrO_2$	T- $ZrO_2$	T- $ZrO_2$

Залежність розміру первинних частинок від температури термічної обробки порошку  $ZrO_2 - 12CeO_2$  представлено на рис. 4а. Розмір первинних частинок розраховано за формулою Шеррера [19]. Видно, що фазовий перехід F- $ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$  супроводжується збільшенням розміру первинних частинок в 2 рази. При термічній обробці до 850 °C розмір первинних частинок не змінюється (рис. 4а), а в інтервалі температур 850-1300 °C збільшується в 2 рази і досягає 20 нм.

Залежність питомої поверхні одержаного порошку від температури термічної обробки представлено на рис. 4б. Питома поверхня нанокристалічного порошку зменшується від 107 м<sup>2</sup>/г до 0,27 м<sup>2</sup>/г. Видно, що у характері зміни питомої поверхні дослідженого порошку спостерігається декілька етапів. До 700 °C спостерігається інтенсивне зниження питомої поверхні, в інтервалі 700 – 1150 °C та 1150 – 1300 °C зниження питомої поверхні уповільнюється, що обумовлено фазовими перетвореннями твердого розчину на основі  $ZrO_2$  та спіканням вільно насипаних порошків. Характер залежностей питомої поверхні та розміру первинних частинок від температури корелюють поміж себе. Фазове перетворення твердого розчину на основі  $ZrO_2$  в інтервалі 850 – 1000°C супроводжується повільним зменшенням питомої поверхні та ростом первинних частинок від 10 нм до 15 нм. Активне спікання нанокристалічного порошку  $ZrO_2 - 12CeO_2$  в інтервалі 1150-1300 °C

супроводжується різкими зменшеннями питомої поверхні та збільшеннями розміру первинних частинок до 25 нм. Можна припустити, що різке зниження питомої поверхні порошку  $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$  обумовлено спіканням агрегатів та агломератів первинних частинок, що супроводжується зниженням їх поруватості.

Морфологія порошку  $\text{ZrO}_2-12\text{CeO}_2$  в процесі термічної обробки змінюється топологічно безперервно. Після відпалу при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в порошок вже переважає дрібнозерниста фаза з високим рельєфом зерен. Утворюються дрібнозернисті агломерати округлої форми розміром від 20-40 мкм. У схрещених ніколях вказані агломерати набувають матово-білий колір, тобто характеризуються «молочною» поляризацією. Це вказує на те, що вони містять в собі також дрібнозернисту анізотропну фазу ( $\text{T-ZrO}_2$ ) розмір зерен якої знаходиться за межами роздільної здатності мікроскопу. Залишилось приблизно 10 % прозорих агломератів розміром від 8 до 40 мкм. Можна припустити, що за умов термічної обробки при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  в порошок не тільки кристалізується рентгеноаморфна фаза  $\text{F-ZrO}_2$ , а й розпочинається фазове перетворення  $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ .

Після термічної обробки при температурі  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  залишилось приблизно 5 % прозорих агломератів розміром до 8 мкм. На окремих прозорих агломератах видно, що кристалізація проходить від межі до центру, при цьому утворюються шари дрібнозернистої фази з високим рельєфом. Крім того утворились дрібнозернисті агломерати округлої форми розміром від 20-35 мкм, та витягнутої форми розміром до 40 мкм. Агломерати характеризуються «молочною» поляризацією, тобто триває процес кристалізації  $\text{F-ZrO}_2$  та фазове перетворення  $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ .

Після термічної обробки при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  частка прозорих агломератів зменшується до 1-3 %. Дрібнозернисті агломерати розміром від 8 до 20 мкм утворюють певні ланцюжки. Зберігається «молочна» поляризація дрібнозернистих агломератів, продовжується процес кристалізації та фазового перетворення  $\text{ZrO}_2$ .

Після термічної обробки при  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ , зберігається молочна поляризація агломератів, з'являється 3-5% дрібнозернистих анізотропних агломератів з низьким двузаломенням. Утворюються два типи агломератів округлої (розмір 4-20 мкм) та витягнутої (до 40-60 мкм) форми. Зберігається тенденція до утворення агломератами ланцюжкоподібних утворень. Тобто триває фазове перетворення  $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$  та збільшується кількість  $\text{T-ZrO}_2$ .

Після термічної обробки  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , залишилась «молочна» поляризація агломератів. Розпочалися процеси спікання агломератів: утворились агломерати сферичної форми з ущільненим центром, з'явилися окремі дрібнозернисті анізотропні агломерати, розміром до 20 мкм. Фракція дрібнозернистих агломератів розміром 1-2 мкм досягає 20-25 %. Завершилось фазове перетворення  $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ , розмір зерен  $\text{T-ZrO}_2$  знаходиться за межами роздільної здатності мікроскопу, починається процес спікання порошку.

Після термічної обробки  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$  утворились щільно спечені агломерати округлої форми, розміром від 8 до 80 мкм, переважає фракція розміром 20-40 мкм, тобто триває процес спікання вільно насипаного порошку. Ланцюжкоподібних утворень немає. Фракція агломератів розміром до 2-4 мкм, збільшується до 40 %. Агломерати характеризуються «молочною» поляризацією.



Після термічної обробки при 1300 °C пройшло спікання порошку, розмір окремих спечених агломератів досягає 50-60 мкм, але фракція агломератів розміром 5-10 мкм становить приблизно 50 %. Агломерати характеризуються «молочною» поляризацією, але утворюються поодинокі анізотропні частинки T-ZrO<sub>2</sub>, розміром 1-2 мкм.

Зміну параметрів кристалічних ґрат F-ZrO<sub>2</sub> та T-ZrO<sub>2</sub> в процесі термічної обробки розраховано за даними картки № 27-0997 для F-ZrO<sub>2</sub> та № 17-0923 (1314-23-4 CAS Number) для T-ZrO<sub>2</sub>. Результати розрахунку приведено у табл. 2. Видно, що з підвищенням температури до 850 °C параметри решітки F-ZrO<sub>2</sub> монотонно зменшуються (табл. 1), що свідчить про фазове перетворення F-ZrO<sub>2</sub> → T-ZrO<sub>2</sub>. Існування T-ZrO<sub>2</sub> підтверджено результатами РФА лише після термічної обробки при 850 °C, що обумовлено роздільною здатністю методу РФА. Об'єм елементарної комірки T-ZrO<sub>2</sub> після витримки при 1150 °C та 1300 °C зменшується, а ступінь тетрагональності збільшується.

Таблиця 2

Зміна параметрів кристалічної ґратки нанокристалічного порошку складу ZrO<sub>2</sub> – 12 CeO<sub>2</sub> після термічної обробки

T, °C	a <sub>p</sub> , Å	a <sub>r</sub> , Å	c <sub>r</sub> , Å	V <sub>r</sub> , Å <sup>3</sup>	V <sub>r</sub> ', Å <sup>3</sup>	Ступінь тетрагональності, c <sub>r</sub> /a <sub>r</sub>
вих	5,136	-	-	135,68	-	-
400	5,135	-	-	135,4	-	-
550	5,134	-	-	135,32	-	-
700	5,133	-	-	135,24	-	-
850	5,132	-	-	135,16	-	-
1000	-	5,112	5,178	-	135,20	1,0137
1150	-	5,115	5,177	-	135,32	1,0138
1300	-	5,109	5,18	-	135,20	1,0139

В [20] показано, що значення ступеня тетрагональності c/a твердих розчинів на основі ZrO<sub>2</sub> можуть змінюватись в дуже широких межах – від 1,005 (так звана T'-фаза, яка не перетворюється під дією зовнішньої напруги) до 1,035, що відповідає фазі, яка легко трансформується. Аналіз даних, приведених у Таблиці 2, показує, що ступінь тетрагональності ґрат T-ZrO<sub>2</sub> змінюється у межах 1,0137-1,0139. Тобто, одержано T-ZrO<sub>2</sub>, який здатен до перетворення під дією прикладеної напруги, що сприяє дії механізму трансформаційного зміцнення у композитах, вироблених з досліджуваного нанокристалічного порошку 88 ZrO<sub>2</sub> – 12 CeO<sub>2</sub>.

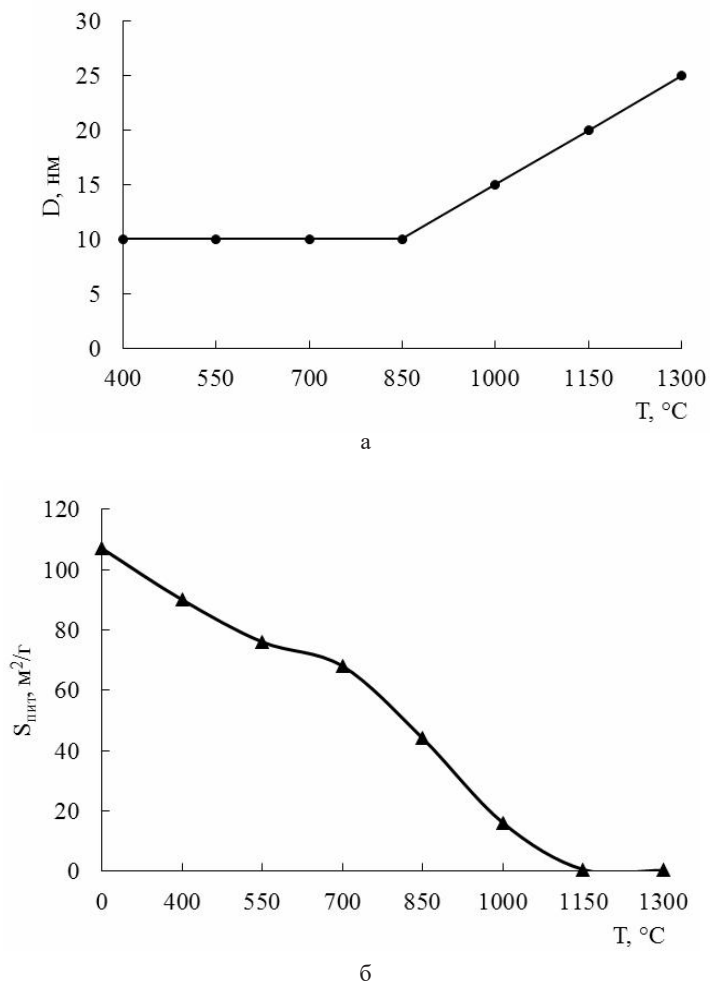


Рис. 4. Залежності розміру первинних частинок (а) та питомої поверхні (б) від температури термічної обробки порошку складу  $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ .

Одержаний порошок  $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$  буде використано при мікроструктурному проектуванні композитів на основі  $\text{ZrO}_2$ .

**Висновок.** Проведені дослідження показали, що після ГТС у лужному середовищі утворюється метастабільний, низькотемпературний F- $\text{ZrO}_2$ . Термічна обробка вказаного порошку в інтервалі 400 – 1000 °C супроводжується фазовим перетворенням F- $\text{ZrO}_2 \rightarrow$  T- $\text{ZrO}_2$ , яке завершується при 1000 °C, та спіканням, яке розпочинається при температурі 1150 °C. Морфологія порошку змінюється топологічно безперервно. Питома поверхня зменшується від 107 м²/г до 0,27 м²/г. Розмір первинних частинок твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  збільшується



від 10 до 20 нм. Порошок характеризується високою активністю до спікання. Одержаний порошок  $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$  буде використано при мікроструктурному проектуванні композитів на основі  $\text{ZrO}_2$ .

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Шевченко А.В., Дуднік Е.В., Цукренко В.В. Микроструктурное проектирование биоинертных композитов в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$  // Порошковая металлургия. – 2012. – № 11/12. – С. 139–150.
2. Huang S.G., Vleugels J., Li L., Wang P.L. Composition design and mechanical properties of mixed (Ce, Y)-TZP ceramics obtained from coated starting powders. // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25. – P. 3109–3115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.003>.
3. Акимов Г.Я., Чайка Э.В., Тимченко В.М., Маринин Г.А., Бурховецкий В.В. Износ керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния и церия, при трении по стали без смазочного материала // 2009. – Т. 30, № 5 – С. 511–515.
4. Sun Y., Li B., Yang D. Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics // Wear. – 1998. – Vol. 215, N 1–2. – P. 232–236. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00247-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00247-0).
5. Richard H.J.H., Patrick M.K., Barry C.M. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83. – P. 461–487. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
6. Симада Т. Высокопрочные керамические материалы с высокой трещиностойкостью. // Сэкетто сэккай. – 1987. – №. 209. – С.197–198.
7. Reyes-Morel P.E. Transformation plasticity of  $\text{CeO}_2$ -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: I, Stress Assistance and Autocatalysis // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – Vol. 71. – P. 343–353. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05052.x>.
8. Sun Y., Li B., Yang D. Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics // Wear. – 1998. – Vol. 215, N 1–2. – P.232–236.
9. Adolfsson E. Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites mahdi dehestani // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – 2012. – P. 1–13. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02717.x>
10. Davar F., Hassankhani A., Reza Loghman-Estarki M. Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39.– P.2933–2941.
11. Ossama S.A., Ashraf H.S.A. Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects:Review // Future Dental Journal – 2016. – Vol. 2. – P. 55–64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fdj.2016.10.002>
12. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia – containing Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, N 3. – P. 461–487. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
13. Марек І.О., Рубан О.К., Редько В.П., Дуднік О.В. Властивості нанокристалічних порошків системи  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  після гідротермального синтезу // Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів Ім. А. С. Бережного». – 2016. – № 116. – С. 86 – 92.
14. Дуднік Е.В., Шевченко А.В. Изменение свойств порошков в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  при термической обработке в интервале температур 400–1300 °С // Порошковая металлургия. – 2010. – №3/4. – С. 3–15.
15. Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: Состав, структура, фазовые превращения // М.: Наука. 1987. – С. 160.
16. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Л. Химия и технология нанодисперсных оксидов // М.: ИКЦ Академкнига – 2006. – С. 309.
17. Вассерман И. М. Химическое осаждение из растворов // М. – Л. : Химия. – 1980. – С. 208.
18. Горшков В. С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений // М.: Высшая школа. 1988. – С. 400.
19. Kamminga J.-D., Seijbel L.J. Diffraction Line Broadening Analysis if Broadening Is Caused by Both Dislocations and Limited Crystallite Size // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. – 2004. – Vol. 109. – P. 65–74. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.109.005>
20. Акимов Г.Я., Маринин Г.А., Каменева В.Ю. Эволюция фазового состава и физико-механических свойств керамики  $\text{ZrO}_2 + 4 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$  // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, № 2. – С. 250–252.

Стаття надійшла до редакції 05.03.2018

**И. А. Марек, А. К. Рубан, В. П. Редько, Н. И. Даниленко, А. В. Дудник**  
Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, отдел  
физической-химии и технологии тугоплавких оксидов, ул. Кржижановского, 3, Киев-  
142, 03680, Украина,  
e-mail: Mega\_marekirina@ukr.net

### **ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА СОСТАВА (МОЛ.%) $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$**

Исследованы особенности изменения фазового состава удельной поверхности и определены параметры решетки нанокристаллического порошка состава (мол.%)  $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$  после гидротермального синтеза в щелочной среде и термической обработки в интервале  $400 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полученные данные необходимы для микроструктурного проектирования композитов на основе  $\text{ZrO}_2$ .

**Ключевые слова:** нанокристаллический порошок, Ce-TZP, T- $\text{ZrO}_2$ , F- $\text{ZrO}_2$ , гидротермальный синтез.

**I. O. Marek, A. K. Ruban, V. P. Redko, M. I. Danilenko, E. V. Dudnik**  
Institute for Material Science Problems I. Frantsevich National Academy of Sciences of  
Ukraine, Department of Physical Chemistry and Technology of Refractory Oxides,  
3 Krzhizhanivsky Str., Kyiv-142, 03680, Ukraine,  
e-mail: Mega\_marekirina@ukr.net

### **INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE $88 \text{ ZrO}_2 - 12 \text{ CeO}_2$ (MOLE %) POWDER**

Transformation toughening, based on the martensitic T- $\text{ZrO}_2 \rightarrow$  M- $\text{ZrO}_2$  phase transformation, causes the high strength of  $\text{ZrO}_2$ -based composites. The reversible martensitic phase transformation of fine-grained composites  $\text{ZrO}_2$ -12 mol%  $\text{CeO}_2$  occurs below ambient temperature. Bulk material 12Ce-TZP is characterized by "shape memory", high fracture toughness ( $K_{Ic}$  up to  $35 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{0.5}$ ) and tolerance to aging. Properties of composites depend on the properties of the starting powders. Hydrothermal synthesis in an alkaline medium is perspective for producing nanocrystalline powders of  $\text{ZrO}_2$ -based solid solutions.

Variations of physico-chemical properties of hydrothermal nanocrystalline  $88 \text{ ZrO}_2$ -12 $\text{CeO}_2$  (mol%) powder after synthesis and thermal treatment in the  $400$ - $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  range were investigated. It was found that after hydrothermal synthesis the thermodynamically non-equilibrium system consisting of a low temperature metastable cubic solid solution based on  $\text{ZrO}_2$  (F- $\text{ZrO}_2$ ) and an X-ray amorphous phase were formed. The primary particles size was  $\approx 10 \text{ nm}$ . The powder specific surface area was  $107 \text{ m}^2/\text{g}$ . Low-temperature F- $\text{ZrO}_2$  remained up to  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Temperature increase up to  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  was accompanied by the F- $\text{ZrO}_2 \rightarrow$  T- $\text{ZrO}_2$  phase transformation. This transformation is completed at  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . The powder specific surface area decreases from  $107 \text{ m}^2/\text{g}$  to  $0.27 \text{ m}^2/\text{g}$  during thermal treatment. Variation of powder specific surface area depends on both the  $\text{ZrO}_2$ -based solid solution phase transformations and the sintering of freely poured powders. The primary particles size of the  $\text{ZrO}_2$ -based solid solution increased to  $20 \text{ nm}$ . Morphology of powder varies topologically continuously during thermal treatment. The unit cell volume of T- $\text{ZrO}_2$  phase decreased from  $135.32$  to  $135.20 \text{ \AA}^3$  after thermal treatment in the  $1150$ - $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  range. Under these conditions the T- $\text{ZrO}_2$  tetragonality increases from  $1.0137$  to  $1.0139$ . Powder was characterized by high activity to sinter-

ing. The investigation results will be used for microstructural design of high-performance  $ZrO_2$ -based composites.

**Key words:** nanocrystalline powder, Ce-TZP, T- $ZrO_2$ , F- $ZrO_2$ , hydrothermal synthesis.

## REFERENCES

1. Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Tsukrenko V.V. *Mikrostrukturnoe proektirovanie bioinertnykh kompozitov v sisteme  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $Al_2O_3$ - $CoO$* . Poroshkovaya metallurgiya, 2012, no 11/12, pp. 139-150. (in Russian)
2. Huang S.G., Vleugels J., Li L., Wang P.L. *Composition design and mechanical properties of mixed (Ce, Y)-TZP ceramics obtained from coated starting powders*. J. Europ. Ceramic Soc., 2005, vol. 25, pp. 3109-3115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.003>.
3. Akimov G.Ya., Chaika E.V., Timchenko V.M., Marinin G.A., Burhoveckii V.V. *Iznos keramiki na osnove dioksida tsirkoniya, stabilizirovannogo oksidami magniya i ceriya, pri trenii po stali bez smazochnogo materiala* // 2009, vol. 30, no 5, pp. 511-515. (in Russian)
4. Sun Y., Li B., Yang D. *Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics*. Wear, 1998, vol. 215, no 1-2, pp. 232-236. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00247-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00247-0).
5. Richard H.J.H., Patrick M.K., Barry C.M. *Transformation toughening in zirconia-containing ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2000, vol. 83, pp. 461-487. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
6. Cimada T. *Visokoprochnie keramicheskie materialy s vysokoi treshinostoikostyu*. Sekkoto sekkai, 1987, no 209, pp. 197-198.
7. Reyes-Morel P.E., *Transformation plasticity of  $CeO_2$ -Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals: I, Stress Assistance and Autocatalysis*. J. Am. Ceram. Soc., 1988, vol. 71, pp. 343-353. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05052.x>.
8. Sun Y., Li B., Yang D. *Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics*. Wear, 1998, vol. 215, no 1-2, pp. 232-236.
9. Adolfsson E. *Phase stability and mechanical properties of zirconia and zirconia composites mahdi dehestani*. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2012, pp. 1-13. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02717.x>
10. Davar F., Hassankhani A., Reza Loghman-Estarki M. *Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method*. Ceramics International, 2013, vol. 39, pp. 2933-2941.
11. Ossama S.A., Ashraf H.S.A. *Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review*. Future Dental Journal, 2016, vol. 2, pp. 55-64. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fdj.2016.10.002>
12. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. *Transformation toughening in zirconia - containing Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc., 2000, vol. 83, no 3, pp. 461-487. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x>
13. Marek I.O., Ruban O.K., Redko V.P., Dudnik O.V. *Vlastivosti nanokristalichnykh poroshkov sistemi  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$  pisllya gidrotermalnogo sintezu*. Zbirnik naukovuh prac PAT «UKRNDI Vognetrivim Im. A. S. Berezhnogo». 2016, no 116, pp. 86-92. (in Ukrainian)
14. Dudnik E.V., Shevchenko A.V. *Izmenenie svoystv poroshkov v sisteme  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $CeO_2$ - $Al_2O_3$  pri termicheskoi obrabotke v intervale temperatur 400-1300 °C*. Poroshkovaya metallurgiya, 2010, no 3/4, pp. 3-15. (in Russian)
15. Strekalovskiy V. N., Polezhayev YU. M., Pal'guyev S. F. *Oksidy s primesnoy razuporyadochennost'yu: Sostav, struktura, fazovyye prevrashcheniya*, M.: Nauka, 1987, pp. 160. (in Russian).
16. Shabanova N. A., Popov V. V., Sarkisov P. L. *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov*, M.: IKTS Akademkniga, 2006, pp 309. (in Russian).
17. Vasserman I. M. *Khimicheskoye osazhdeniye iz rastvorov*, M. - L.: Khimiya, 1980, pp 208. (in Russian).
18. Gorshkov V. S., Savel'yev V.G., Fedorov N.F. *Fizicheskaya khimiya silikatov i drugikh tugoplavkikh soeydinieniy*, M.: Vysshaya shkola, 1988, pp 400.
19. Kamminga J.-D., Seijbel L.J. *Diffraction Line Broadening Analysis if Broadening Is Caused by Both Dislocations and Limited Crystallite Size*. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., 2004, vol. 109, pp. 65-74. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.109.005>
20. Akimov G.Ya., Marinin G.A., Kameneva V.Yu. *Evolutsiya fazovogo sostava i fiziko- mehanicheskikh svoystv keramiki  $ZrO_2$  + 4 mol.%  $Y_2O_3$* , Fizika tverdogo tela. 2004, vol. 46, no 2, pp. 250-252. (in Russian).