

*І. О. Марек, О. К. Рубан, канд. хім. наук В. П. Редько,
д-р хім. наук О. В. Дуднік
(Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, м. Київ, Україна)*

Властивості нанокристалічних порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ після гідротермального синтезу

Вступ

Кераміка на основі діоксиду цирконію характеризується високою міцністю, тріщиностійкістю, хімічною стабільністю, низькою теплопровідністю, високою пластичністю та іонною провідністю за високих температур, біоінертністю, біологічною сумісністю. Біоінертність ZrO_2 відкрила перспективи для його використання у медицині, а саме, як біоімплантанти та медичні інструменти. Широкі можливості для створення вказаних матеріалів відкриває система $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. Композити на основі ZrO_2 , стабілізовані Y_2O_3 , характеризуються високою міцністю ($\sigma_{вир}$), але мають низьку стійкість до процесу старіння. Матеріали на основі ZrO_2 , стабілізовані CeO_2 , характеризуються високим критичним коефіцієнтом в'язкості руйнування (K_{1c}) та стійкістю до процесу старіння. Для того щоб отримати кераміку з високими міцністю, K_{1c} та стійкістю до процесу старіння, використовують комплексну стабілізацію ZrO_2 оксидами ітрію та церію [1–2].

Матеріали системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ залежно від виду та кількості стабілізатора відзначаються високими характеристиками міцності та стійкістю до процесу старіння у вологому середовищі. Стійкість до процесу старіння у живому організмі набуває особливого значення для матеріалів медичного призначення на основі ZrO_2 , тому що, незважаючи на високу хімічну стійкість і інертність, термін експлуатації виробів з даного матеріалу обумовлюється їх стійкістю до ефекту «старіння» у вологому середовищі. Старіння є наслідком неконтрольованого фазового переходу мартенситного типу тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 у моноклінний ($T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$), локалізованого, як правило, на поверхні виробу [3–4]. Це явище

супроводжується збільшенням об'єму матеріалу і виникненням мікротріщин на його поверхні, що, в свою чергу, призводить до зниження механічних властивостей і, в кінцевому підсумку, до руйнування виробу. Кінетика фазового переходу залежить від хімічного складу кераміки, характеристик вихідних порошків, режимів термообробки, пористості, розміру зерен [5—6].

Властивості композитів на основі ZrO_2 визначаються властивостями вихідних порошків, які, в свою чергу, залежать від методу їх одержання. Серед «вологих» хімічних методів широкою можливістю для отримання нанокристалічних порошків комплексного складу відкриває метод гідротермального синтезу в лужному середовищі [7].

Гідротермальний метод отримання нанокристалічних порошків на основі ZrO_2 поєднує переваги методів золь-гель технології та сумісного осадження, дозволяє керувати морфологією дисперсного продукту за рахунок варіювання параметрів проведення процесу (температури, концентрації розчину, тривалості процесу і т. ін.) [7—8]. Гідротермальний синтез проводять у автоклавах, частіше — футерованих тефлоном. Тривалість обробки варіюється від 10 хв до 24 год. Високий тиск збільшує температуру кипіння розчинів, тому процес можна проводити за більш високої температури, ніж у водних розчинах за атмосферного тиску. Із збільшенням температури збільшується розчинність речовин, осадження продукту реакції відбувається повільніше, кристали продукту утворюються дрібнішими, ніж при осадженні у звичайних умовах. Порівняння властивостей «ідеальних» порошків та порошків, одержаних гідротермальним синтезом, показало, що гідротермальні порошки близькі до ідеальних нанокристалічних порошків [9—12].

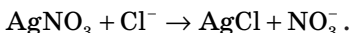
Мета роботи — одержати гідротермальним синтезом у лужному середовищі нанокристалічні порошки системи ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 та дослідити їх властивості.

Для дослідження обрано нанокристалічні порошки складу (мол. %): $97ZrO_2$ — $3Y_2O_3$ (1); $90ZrO_2$ — $2Y_2O_3$ — $8CeO_2$ (2); та $88ZrO_2$ — $12CeO_2$ (3).

Експериментальна частина

Вихідними речовинами для синтезу нанокристалічних порошків обрано оксихлорид цирконію ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), нітрати ітрію ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) та церію ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$). Усі реактиви кваліфікації ХЧ. При сумісному осадженні в розчин аміачної

води при постійному перемішуванні додавали суміш розчинів вихідних речовин у необхідному співвідношенні для одержання нанокристалічних порошоків складів 1, 2 та 3. Використано оборотний метод осадження. 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 свідчила про повне видалення іонів хлору, що необхідне для досягнення високого ступеня спікання композитивів з одержаних порошоків. Відфільтровану суміш гідроксидів висушено за температури 80 °С протягом 24 год на повітрі. Гідротермальну обробку (ГТО) — синтез нанокристалічних порошоків в лужному середовищі провели в лабораторному автоклаві за температури 225 °С, 4 год. Тиск в автоклаві (1,6 Н/мм²) відповідав тиску насиченої пари води за цієї температури. Після ГТО об'єм порошку зменшився приблизно на 30 %. Отриманий порошок висушили за 60 °С протягом 8 год.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА), диференціально-термічний аналіз (ДТА), метод БЕТ. Рентгенофазовий аналіз проведено на установці (ДРОН-1,5, CuK_α -випромінювання, швидкість сканування — 1—4 град/хв, $2\theta = 15 \div 90^\circ$), диференційно-термічний аналіз — за допомогою дериватографу Q-1500 D. Швидкість нагріву в інтервалі температур 20—1000 °С становила 10 °С/хв. Питому поверхню нанокристалічних порошоків визначено методом теплової адсорбції — десорбції азоту (БЕТ).

Результати та їх обговорення

Рентгенограми порошоків після гідротермального синтезу у лужному середовищі подані на рис. 1. Видно, що характер рефлексів на рентгенограмах усіх складів подібний. Визначено, що після гідротермального синтезу в усіх складах утворилась суміш низькотемпературного метастабільного кубічного твердого розчину на основі ZrO_2 (F- ZrO_2) та низькотемпературного тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 (Т- ZrO_2). Розмір первинних частинок досяг 10 нм. Це свідчить про утворення в процесі синтезу термодинамічно нерівноважної нанокристалічної системи, яка характеризується надлишком вільної енергії.

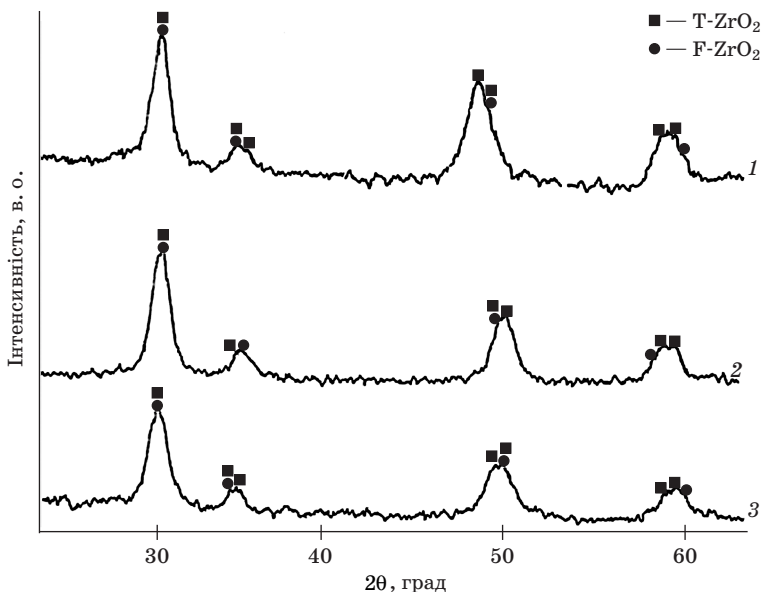


Рис. 1. Рентгенограми нанокристалічних порошків складів 1, 2, 3

Дериватограми отриманих зразків подано на рис. 2. Видно, що на кривих ДТА формується ендотермічний ефект в інтервалі температур 220—230 °С з мінімумом за температур 100—110 °С.

Характер вказаних ефектів розрізняється: для порошків складів 1 та 3 формуються більш широкі ендотермічні ефекти, а для складу 2 цей ефект звужується. Вказані ендотермічні ефекти пов'язані з виділенням адсорбованої води в одержаних нанокристалічних порошках. Ендотермічним ефектам відповідає характер поведінки кривих ТГ: у складі 1 вага зменшується на $\approx 5\%$, у складі 2 та 3 — на $\approx 8\%$. Характер кривих ДТГ та ТГ для складу 3 (рис. 2, в) свідчить про інтенсивніший характер процесу втрати води в цьому зразку порівняно зі зразками 1 та 2. Аналіз одержаних результатів дозволяє дійти висновку, що характер виділення адсорбованої води в одержаних порошках корелює з їх хімічним складом. При існуванні у твердому розчині на основі ZrO_2 оксиду церію вказаний процес інтенсифікується. Незначні ендотермічні ефекти на кривих ДТА всіх трьох складів зафіксовано за температур 220—250 °С. Вказані ефекти супроводжуються незначною втратою води, що дозволяє допустити, що вони також зв'язані з виділенням залишкової води.

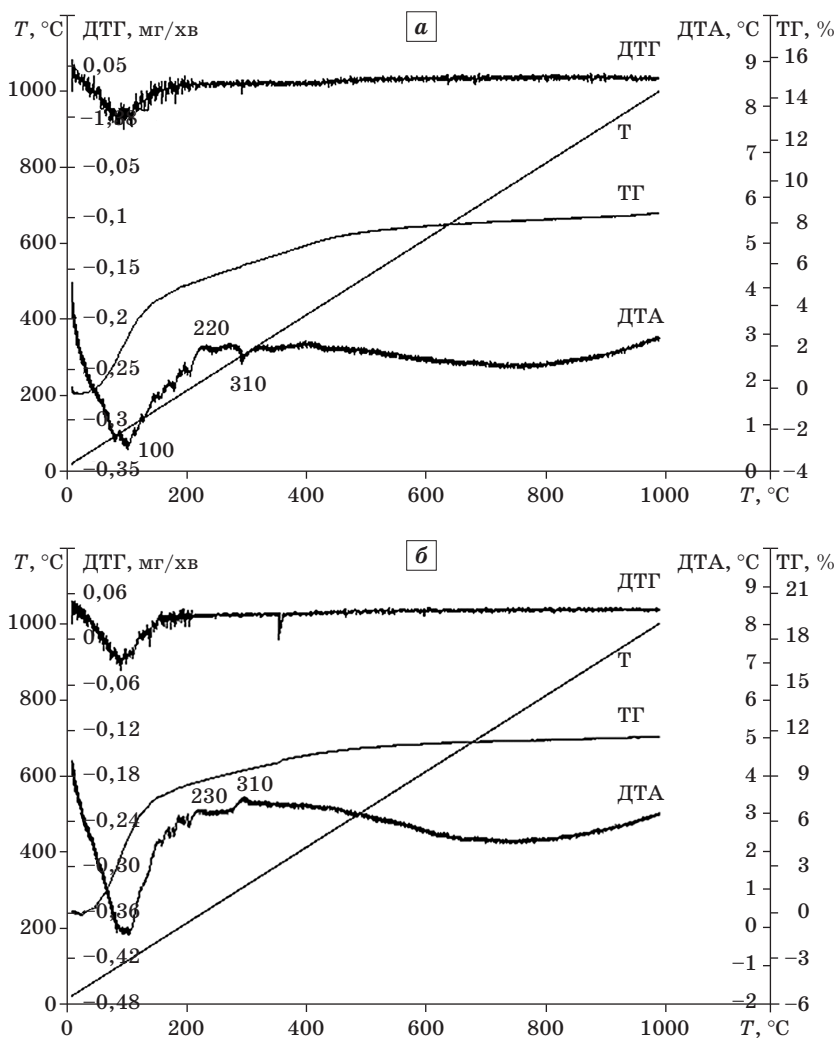
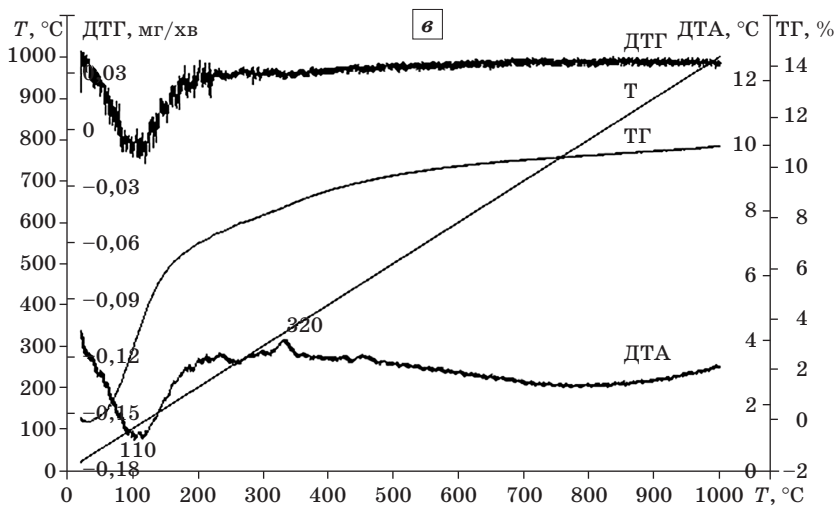


Рис. 2. Дериватограми нанокристалічних порошків складів 1 (а), 2 (б), 3 (в)

На кривій ДТА складу 1 за температури 310°C зафіксовано гострий ендотермічний ефект, а на кривих ДТА зразків 2 та 3 — широкі екзотермічні ефекти з максимумом за температури 310 та 320°C. Вказані ефекти також супроводжуються незначною втратою ваги з постійною швидкістю вказаних зразків. Можна допустити, що у зразку 1 вказаний ефект



Закінчення рис. 2

пов'язаний із поліморфним перетворенням твердого розчину на основі ZrO_2 , а у зразках 2 та 3 — з кристалізацією аморфної фази, що залишилась після гідротермального синтезу в лужному середовищі.

Втрата ваги в усіх зразках завершується за $500^\circ C$. Втрата вологи для зразка 1 складає $\approx 8,5\%$; для зразка 2 — $\approx 11,5\%$ та для зразка 3 — $\approx 11\%$. Таким чином, втрата ваги у досліджених зразках пов'язана з виділенням адсорбованої вологи.

Питома поверхня нанокристалічних порошоків складала: для складу 1 — $99\text{ м}^2/\text{г}$, для складу 2 — $94\text{ м}^2/\text{г}$, для складу 3 — $107\text{ м}^2/\text{г}$.

Висновок

Досліджено нанокристалічні порошки системи ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 , одержані гідротермальним синтезом у лужному середовищі. Формування після гідротермального синтезу в зразках суміші низькотемпературного тетрагонального твердого розчину ($T\text{-}ZrO_2$) та низькотемпературного метастабільного кубічного розчину ($F\text{-}ZrO_2$) свідчить про утворення термодинамічно нерівноважної системи. Визначено, що особливості процесів, які проходять при нагріванні складів 1—3, визначаються їхнім хімічним складом. Одержані нанокристалічні порошки буде

використано для мікроструктурного проектування композитів конструктивного та медичного призначення.

Бібліографічний список

1. *Hannink R. H. J.* Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle. // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2000. — Vol. 83, № 3. — P. 461—487.

2. *Дудник Е. В.* Физико-химические основы разработки материалов в системах на основе ZrO_2 : дис. докт. хим. наук : 02.00.04 / Дудник Е. В. — К., 2010. — 403 с.

3. *Schubert H.* Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations / H. Schubert, F. Frey // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 25. — P. 1597—1602.

4. *Chevalier J.* Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants / J. Chevalier, L. Gremillard, S. Deville // *Ann. Rev. Mater. Res.* — 2007. — Vol. 37. — P. 1—32.

5. *Chevalier J.* What future for zirconia as a biomaterial? / J. Chevalier // *Biomaterials.* — 2006. — Vol. 27, iss. 4. — P. 535—543.

6. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics / L. Gremillard, J. Chevalier, T. Epicier [etc.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2004. — Vol. 24. — P. 3483—3489.

7. *Davar F.* Controllable synthesis of metastable tetragonal zirconia nanocrystals using citric acid assisted sol-gel method / F. Davar, A. Hassankhani, M. Reza Loghman-Estarki // *Ceramics International.* — 2013. — Vol. 39, iss. 3. — P. 2933—2941.

8. *Uzma K. H. Bangi.* Sol-gel synthesis of high surface area nanostructured zirconia powder by surface chemical modification / Uzma K. H. Bangi, Chang-Sun Park, Seungsu Baek, Hyung-Ho Park // *Powder Technology.* — 2013. — Vol. 239. — P. 314—318.

9. *Sōmiya S.* Hydrothermal Zirconia Powders: A Bibliography / Shigeyuki Sōmiya, Tokuji Akiba // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 19, iss. 1. — P. 81—87.

10. *Шарииков Ф. Ю.* Термический анализ процесса образования наночастиц ZrO_2 в гидротермальных условиях / Ф. Ю. Шарииков, О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // *Журн. неорг. химии.* — 2006. — Т. 51, № 10. — С. 1538—1543.

11. *Альмяшева О. В.* Гидротермальный синтез наночастиц и нанокомпозитов в системе $ZrO_2-Al_2O_3-H_2O$ / О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров // *Альтернативная энергетика и экология АЭЭ.* — 2007. — № 1(45) — С. 113—114.

12. *Томкович М. В.* Образование в гидротермальных условиях и особенности строения наночастиц на основе системы $ZrO_2-Gd_2O_3$ / М. В. Томкович, Е. Р. Андриевская, В. В. Гусаров // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2011. — № 2 (2). — С. 6—14.

Рецензент канд. техн. наук Шулик І. Г.