



УДК 541.1

© 2008

О. В. Дуднік, О. В. Шевченко, О. К. Рубан, В. П. Редько,
Л. М. Лопато

**Властивості нанокристалічних порошків у системі
 $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ у ході термічної обробки
при 400–1300 °С**

(Представлено академіком НАН України С. О. Фірстовим)

Special features of the processes running in the nanocrystalline powders 90 wt. % ZrO_2 ($8CeO_2$, $2Y_2O_3$) – 10 wt. % Al_2O_3 and 10 wt. % ZrO_2 ($8CeO_2$, $2Y_2O_3$) – 90 wt. % Al_2O_3 on continuous heat treatment at 400–1300 °C are determined. It is found that the ordering of powders related to the transition from a disordered chaotic condition through a build-up of fluctuations to the formation of new intermediate phases occurs. The obtained results are used in the design of bioimplants and multilayer cutting tools for medicine.

Створення нових керамічних матеріалів з наперед заданим комплексом властивостей багатоконпонентних нанокристалічних порошків пов'язане з використанням нерівноважних процесів при їх отриманні у відкритих термодинамічних системах. Характерними особливостями цих систем є неповний перебіг гетерофазних перетворень і утворення проміжних фаз [1]. Тому вивчення процесів фазоутворення при отриманні вихідних багатоконпонентних нанокристалічних порошків є актуальним при розробці кераміки особливо багатошарової, для покращення властивостей різувального хірургічного інструмента та біоімплантатів [2, 3].

Для надання керамічним матеріалам комплексу механічних властивостей привабливою виглядає система $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$. Властивості матеріалів у чотириконпонентній системі обумовлені фазовим складом, визначальним чинником якого є фазові співвідношення у подвійних і потрійних системах.

Авторами даного повідомлення було визначено особливості еволюції багатоконпонентних нанокристалічних порошків, отриманих комбінованим методом спільного осадження та гідротермального синтезу при безперервній термічній обробці (400–1300 °С). З цією метою було вибрано нанокристалічні порошки таких складів: 90% за масою ZrO_2 ($8CeO_2$, $2Y_2O_3$) – 10% за масою Al_2O_3 (ZA) та 10% за масою ZrO_2 ($8CeO_2$, $2Y_2O_3$) – 90% за масою Al_2O_3 (AZ). Склад твердого розчину на основі ZrO_2 ($8CeO_2$, $2Y_2O_3$) в обох випадках

однаковий: 90% ZrO_2 — 8% CeO_2 — 2% Y_2O_3 . Таким чином, у першому нанокристалічному порошку матриця — це твердий розчин на основі ZrO_2 (*ZA*), а в іншому — на основі Al_2O_3 (*AZ*).

За вихідні речовини брали оксихлорид цирконію ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$), нітрати ітрію ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), церію ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) й алюмінію ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$). Усі реактиви марки “хімічно чистий”. Схема отримання нанокристалічного порошку аналогічна наведеної у статті [4]. Гідротермальну обробку сумішей сумісно осаджених гідроксидів проводили (15 год) при 210 °С. Після цього суспензії (осади) багаторазово промивали в дистильованій воді й висушували (8 год) при 100 °С. При термічній обробці сумішей *ZA* і *AZ* використовували у рівних частках наважки порошоків (≈ 300 г). Після ізотермічних витримок (2 год) при 400 °С, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300 °С від наважок відбирали проби для досліджень.

За допомогою дериватографа Q-1500D вивчали процеси, що відбувалися при нагріванні сумішей. Швидкість нагрівання в інтервалі температур від 20 до 700 °С становила 10 град/хв. Рентгенофазовий аналіз (РФА) проведено на дифрактометрі ДРОН-1,5 ($Su_{K\alpha}$ -випромінювання, швидкість сканування 1–4 град/хв). Розмір первинних частинок розраховано за формулою Шерера. Електронно-мікроскопічні дослідження проведено на приладі Camebax SX-50. Мікроструктурний і фазовий аналізи виконано петрографічним методом на мікроскопі МІН-8 з використанням стандартного набору імерсійних рідин (збільшення 60 — 620). Питому поверхню нанокристалічних порошоків після різних технологічних операцій визначено методом теплової адсорбції — десорбції азоту (БЕТ).

Після сумісного осадження в суміші *ZA* для синтезу порошку ідентифіковано байерит ($Al(OH)_3$), а в суміші *AZ* — беміт ($\gamma-AlO(OH)$). Можливо, в першому випадку швидкість процесу осадження більша, оскільки саме цей фактор визначає послідовність осадження різних модифікацій гідроксиду алюмінію [5]. За результатами диференціального термічного аналізу встановлено, що процесу дегідратації сумішей відповідають два ендотермічних мінімуми на кривих *DTA* (рис. 1), які зумовлені втратою адсорбованої, кристалічно й хімічно зв'язаної води. Для суміші *ZA* мінімуми зазначені при 140 та 270 °С (див. рис. 1, *a*), а для суміші *AZ* — при 140 й 370 °С (див. рис. 1, *б*). Сумарні втрати маси є порівняльними: у суміші *ZA* — 22,8%, а в *AZ* — 26,3%. Для суміші *ZA* при 500 °С на кривій *DTA* відзначено екзотермічний максимум, що відповідає кристалізації ZrO_2 (див. рис. 1, *a*). Питома поверхня суміші *ZA* дорівнює 156,3 м²/г, а суміші *AZ* — 139,4 м²/г.

Морфологія сумішей *ZA* і *AZ* після сумісного осадження відрізняється (рис. 2, *a*, *б*). У суміші *ZA* присутні агломерати округлої, кутастої, витягнутої форми розміром до 50 мкм, які містять конгломерати сферичної форми розміром близько 1 мкм, які утворюються з первинних частинок (див. рис. 2, *a*). Сумарний показник заломлення гомогенної суміші *ZA* ($n \leq 1,680$) вищий, ніж у байериту (1,550–1,575 [6]). Це зумовлено присутністю сполук цирконію, показники заломлення яких вищі, ніж у байериту.

У суміші *AZ* (див. рис. 2, *б*) утворюються більші агломерати багатокутної (з округленими кутами) і округлої форми. Ці агломерати характеризуються широким розподілом за розмірами (від 1 до 50 мкм, одиничні — понад 50 мкм). У цьому випадку агломерати складаються з досить щільних конгломератів первинних частинок в основному у вигляді пластинок різної форми. Агломерати характеризуються різним ступенем кристалічності. Відзначено волокнисту структуру, спрямовану кристалізацію беміту.

Таким чином, при використанні методу сумісного осадження отримано дві суміші, які відрізняються за фазовим складом та морфологією.

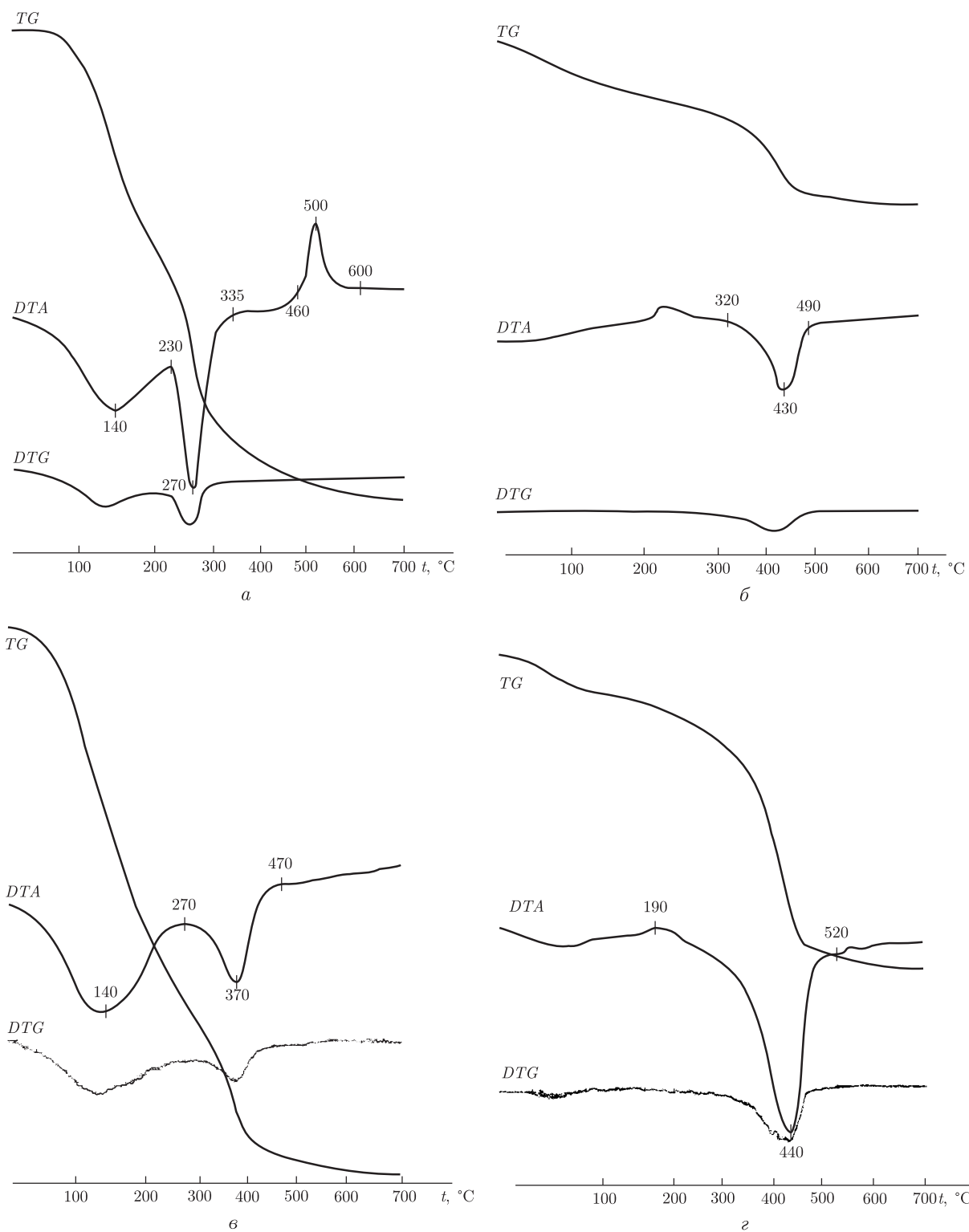


Рис. 1. Дериватограми сумішей ZA (а, б) і AZ (в, г) після сумісного осадження (а, в) та гідротермальної обробки (б, г).

Криві: TG — втрата маси, DTG — диференціальна втрата маси; DTA — диференціальні криві зміни температури зразка

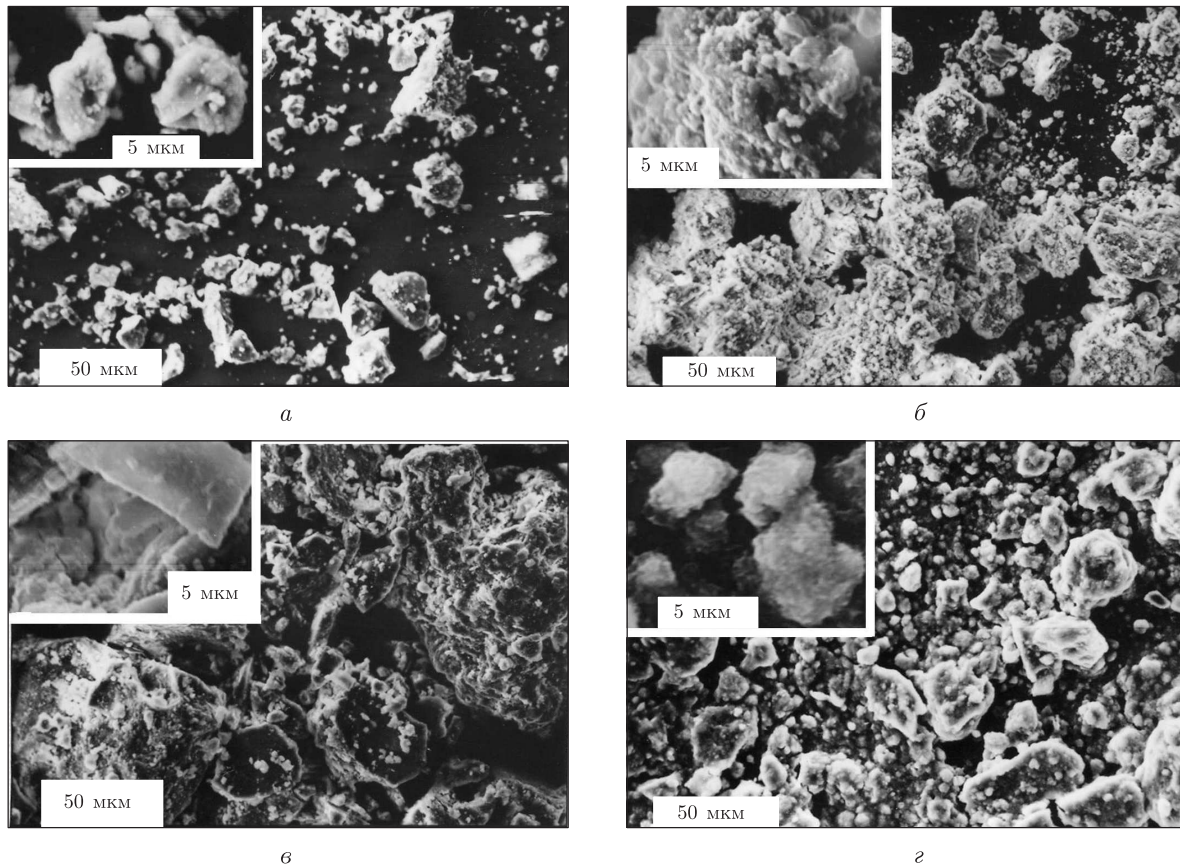


Рис. 2. Морфологія сумішей *ZA* (*a*, *б*) і *AZ* (*в*, *г*) після сумісного осадження (*a*, *в*) та гідротермальної обробки (*б*, *г*)

Обробка цих сумішей у гідротермальних умовах практично нівелює зазначені розходження. В цьому випадку фазовий склад порошків *ZA* і *AZ* є ідентичним: беміт (γ - $\text{AlO}(\text{OH})$) і F-ZrO_2 (метастабільний кубічний твердий розчин типу флюориту на основі ZrO_2). Істотна дегідратація порошку *ZA* відбувається в інтервалі температур від 320 до 490 °С (втрата маси 7,3%) (див. рис. 1, *б*), а порошку *AZ* — в інтервалі температур від 220 до 600 °С (втрата маси 15,0%) (див. рис. 1, *г*). Втрата маси порошку *AZ* у 2 рази вища, ніж порошку *ZA* (див. рис. 1, *б*, *г*). Пітома поверхня суміші *ZA* знижується до 139,2 м²/г, а суміші *AZ* — до 100 м²/г порівняно зі значеннями, отриманими після сумісного осадження сумішей.

Морфологія порошків *ZA* і *AZ* після обробки в гідротермальних умовах є подібною (див. рис. 2, *б*, *г*). В обох випадках утворюються агломерати округлої, неправильної форми з аналогічним розподілом за розмірами. Агломерати містять конгломерати сферичної форми, що складаються з первинних частинок.

Агломерати порошку *ZA* містять суміш двох ізотропних фаз: матричну з $n \geq 1,757$ та велику кількість дрібних включень з дуже високим показником заломлення. За даними РФА, це — F-ZrO_2 . Основна фаза суміші *AZ* — дрібні пластинки й волокнисті кристали беміту γ - $\text{AlO}(\text{OH})$, $n_{\text{сер}} = 1,657$ ($n_p = 1,646$, $n_g = 1,661$). Внутрішня частина агломератів складається з аморфної речовини, беміту й дрібних включень з дуже високим показником заломлення (імовірно, F-ZrO_2). Таким чином, фазовий склад порошків *ZA* і *AZ* після

гідротермальної обробки є ідентичним: беміт ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) і метастабільний F-ZrO_2 . Морфологія сумішей ZA і AZ подібна. Відмінність відзначена у ступені кристалічності. Основна відмінність полягає в тому, що в порошок ZA фазовий перехід $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ починається при 700°C , а в порошок AZ — при 850°C . Тобто, у тому випадку, коли матриця — розчин на основі Al_2O_3 , температура початку фазового переходу (метастабільного F-ZrO_2) підвищується.

Схеми фазових переходів Al_2O_3 у сумішах різні (табл. 1). У порошок ZA зафіксований фазовий перехід $\gamma\text{-AlO(OH)} \rightarrow \Theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, який повністю завершується при 1300°C . У порошок AZ схема фазових переходів Al_2O_3 більш складна. Перетворення в системі відбуваються безперервно, і в порошок постійно співіснують кілька фаз Al_2O_3 : $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($400\text{--}550^\circ\text{C}$); $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($700\text{--}1000^\circ\text{C}$); $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1150°C); $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1300°C). Фазовий перехід $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у порошок AZ не завершується повністю навіть після термічної обробки при 1300°C . Модифікація $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ з'являється вперше після термічної обробки при 850°C . За даними мікроструктурного аналізу встановлено, що в суміші анізотропних фаз існують волокнисті утворення; сумарний показник заломлення більший ніж 1,736, але близький до 1,757. На залежності питомої по-

Таблиця 1. Зміна фазового складу й розміру первинних частинок нанокристалічних порошоків ZA і AZ при термічній обробці

Температура термічної обробки, $^\circ\text{C}$	Фазовий склад (розмір первинних частинок, нм)	
	ZA	AZ
400	F-ZrO_2 (10)	F-ZrO_2 (8), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
550	F-ZrO_2 (10), сліди $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	F-ZrO_2 (8), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7)
700	F-ZrO_2 (10), сліди T-ZrO_2 , $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7)	F-ZrO_2 (9), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7), сліди $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
850	F-ZrO_2 (12), сліди T-ZrO_2 , $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7)	F-ZrO_2 (10), сліди T-ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10), $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
1000	T-ZrO_2 (15), сліди M-ZrO_2 (15), $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10)	T-ZrO_2 (15), сліди M-ZrO_2 (10), $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (16), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20)
1150	T-ZrO_2 (20), $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20), сліди M-ZrO_2 (17)	T-ZrO_2 (16), сліди M-ZrO_2 (20), $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (15) $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
1300	T-ZrO_2 (25), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40), сліди M-ZrO_2 (15)	T-ZrO_2 (20), сліди M-ZrO_2 (15), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (17), $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (17)

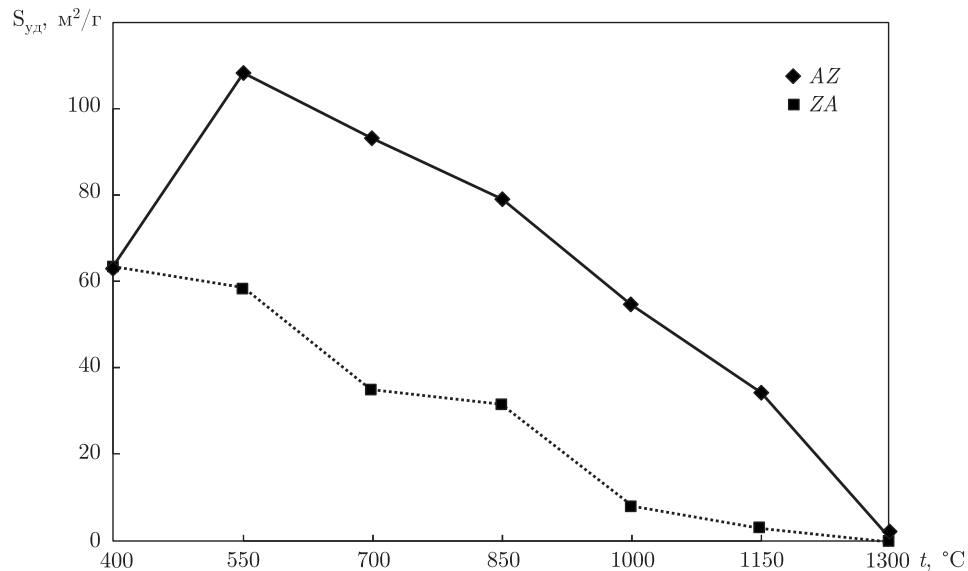


Рис. 3. Зміна питомої поверхні нанокристалічних порошків залежно від температури термічної обробки

верхні порошку AZ від температури (850 °C) відзначено перегин (рис. 3), що підтверджує утворення $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

У цілому, нанокристалічні порошки ZA і AZ у ході термічної обробки в інтервалі температур від 400 до 1300 °C характеризуються нелінійною зміною залежності питомої поверхні від температури термічної обробки (див. рис. 3). Інтенсивна втрата хімічно зв'язаної води (групи OH^-) порошку AZ при 400 °C пов'язана, очевидно, зі збільшенням його пористості й різким збільшенням питомої поверхні. Фазові перетворення ZrO_2 й Al_2O_3 та температура спікання нанокристалічних порошків у ході термічної обробки також позначається на зміні залежностей для обох порошків.

Отже, в порошках ZA і AZ існують дві області співмірності первинних частинок. Перша — в інтервалі температур від 400 до 850 °C; розмір первинних частинок менший за 10 нм, друга — в інтервалі температур від 1000 до 1300 °C; розмір первинних частинок збільшується в 2 рази, але співмірність первинних частинок зберігається. Можна припустити, що при 1000 °C відбувається “стрибок” у розвитку морфологічних особливостей нанокристалічних порошків ZA і AZ. За даними мікроструктурного аналізу, порошок AZ стає більш однорідним при 1000 °C; сумарний показник заломлення агломератів вирівнюється. Утворюються ділянки зі спрямованою кристалізацією, що характеризуються хвилястим згасанням. Певна перебудова відбувається, ймовірно, і в порошок ZA. Після термічної обробки при 1000 °C, за результатами РФА, основна фаза ZA — T-ZrO_2 , яка є анізотропною за кристалооптичними характеристиками, у той час як мікроструктурний аналіз показав ізотропну пористу фазу з показником заломлення $n > 2,04$, що відповідає твердому розчину ZrO_2 . Можливо, ізотропність обумовлена нанорозмірністю порошку ZA, тому що після термічної обробки при 1150 °C спостерігається дрібнозерниста анізотропна фаза, тобто T-ZrO_2 . Дані РФА також підтверджують утворення T-ZrO_2 (відбувається розщеплення відбиття (400) на (004) і (400)).

Отримані результати можна використовувати для обґрунтування вибору сполук при розробці біоімплантатів і багатошарових різувальних інструментів для медицини.

1. *Третьяков Ю. Д.* Роль самоорганизации в конструировании материалов в открытых неравновесных системах // *Материаловедение*. – 1997. – № 2. – С. 2–9.
2. *Шевченко А. В., Дудник Е. В., Рубан А. К. и др.* Градиентные микрослоистые керамические материалы для медицины // *Техника машиностроения*. – 2006. – № 2. – С. 36–40.
3. *Шевченко А. В., Дудник Е. В., Дубок В. А. и др.* Биоинертные имплантаты на основе нанокристаллических порошков ZrO_2 // Там же. – 2006. – № 2. – С. 32–35.
4. *Шевченко А. В., Дудник Е. В., Рубан А. К. и др.* Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ // *Порошк. металлургия*. – 2007. – № 1./2. – С. 23–30.
5. *Шабанова Н. А., Попов В. В., Саркисов П. Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов. – Москва: ИКЦ “Академкнига”, 2006. – 309 с.
6. *Перепелицын В. А.* Основы технической минералогии и петрографии. – Москва: Недра, 1987. – 255 с.

*Институт проблем материаловедения
им. И. М. Францевича НАН Украины, Київ*

Надійшло до редакції 14.06.2007