

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.Hk, 68.37.Hk, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.Ef, 81.70.Pg

**Властивості нанокристалічного порошку складу (мас.%)  
90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{ZrO}_2$ , одержаного методом  
гідротермального синтезу/механічного змішування**

М. Ю. Смирнова-Замкова, В. П. Редько, О. К. Рубан, О. В. Дуднік

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

Синтезовано нанокристалічний порошок ZTA складу (мас.%) 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 10%  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$ ) комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування. Одержаний порошок відпалено при 400°C, 550°C, 700°C, 850°C, 1000°C, 1150°C, 1300°C і 1450°C з двогодинною витримкою. Фізико-хімічні властивості нанокристалічного порошку досліджено методами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізу, сканувальною електронною мікроскопією і методом БЕТ. Показано, що при послідовному відпалі порошку зменшується швидкість спікання після 1000°C, про що свідчать результати зміни морфології. Характер зміни поведінки залежності питомої поверхні порошків від температури їх термічного оброблення пов'язаний із фазовими перетвореннями твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  та процесами спікання.

The ZTA nanocrystalline powder of (wt.%) 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$ ) is synthesized by means of the combined hydrothermal synthesis/mechanical mixing method. The resulting powder is sintered for 2 hour at temperatures of 400°C, 550°C, 700°C, 850°C, 1000°C, 1150°C, 1300°C, and 1450°C. Physicochemical properties of nanocrystalline powders are characterised by differential-thermal analysis and X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) and BET methods. As shown, during sequential annealing of a powder, the rate of sintering activity is decreased after 1000°C, as evidenced by changes in morphology. The character of specific surface of nanocrystalline powders is changed with temperature of heat treatment of them; this is conditioned by phase transformations of the  $\text{ZrO}_2$ -based solid solution and sintering processes.

Синтезирован нанокристаллический порошок ZTA состава (масс.%) 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$ ) комбинированным методом гидротермального синтеза/механического смешивания. Полученный порошок отожгли при температурах 400°C, 550°C, 700°C, 850°C, 1000°C, 1150°C, 1300°C и

1450°C с двухчасовой выдержкой. Физико-химические свойства нанокристаллического порошка исследованы методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов, сканирующей электронной микроскопией и методом БЭТ. Показано, что при последовательном отжиге порошка уменьшается скорость спекания после 1000°C, о чём свидетельствуют результаты изменения морфологии. Характер изменения поведения зависимости удельной поверхности порошков от температуры их термической обработки связан с фазовыми превращениями твёрдого раствора на основе  $ZrO_2$  и процессами спекания.

**Ключові слова:** нанокристалічний порошок, ZTA, комбінований метод гідротермального синтезу/механічного змішування, фазові перетворення, питома поверхня,  $\alpha-Al_2O_3$ .

**Key words:** nanocrystalline powder, ZTA, combined method of hydrothermal synthesis/mechanical mixing, phase transformation, surface area,  $\alpha-Al_2O_3$ .

**Ключевые слова:** нанокристаллический порошок, ZTA, комбинированный метод гидротермального синтеза/механического смешивания, фазовые превращения, удельная поверхность,  $\alpha-Al_2O_3$ .

*(Отримано 1 грудня 2016 р.; після доопрацювання — 7 грудня 2016 р.)*

## 1. ВСТУП

Композити з матрицею на основі  $Al_2O_3$ , яка зміцнена частинками  $ZrO_2$  (ZTA), використовують в якості конструкційної кераміки та біоімплантатів [1]. До їх переваг у першу чергу, можна віднести високу міцність, в'язкість руйнування, високі значення модуля Юнга та біоінертність. Один з механізмів зміцнення таких матеріалів є трансформаційний, який обумовлений фазовими перетвореннями мартенситного типу діоксиду цирконію тетрагональної модифікації (Т- $ZrO_2$ ) у  $ZrO_2$  моноклінної модифікації (М- $ZrO_2$ ) під дією прикладеної напруги. Високі характеристики міцності ZTA-кераміки обумовлені дією декількох механізмів зміцнення, — трансформаційного, відхилення-розгалуження тріщин, мікротріщинуватості, модульного перенесення навантаження [2, 3].

За умови, що більша частина діоксиду цирконію перебуває в тетрагональній фазі, додавання  $ZrO_2$  до оксиду алюмінію призводить до підвищення міцності і в'язкості руйнування композитів, але, спостерігається незначне зниження твердості і модуля пружності, в порівнянні з керамікою на основі  $Al_2O_3$ . Крім того, відмінні характеристики зносостійкості і низька чутливість до деградації, кераміки на основі  $Al_2O_3$ , також характерні і для кераміки на основі оксиду алюмінію, зміцненої діоксидом цирконію. Така кераміка демонструє покращену міцність і в'язкість, в порівнянні зі звичайними оксидами алюмінію і цирконію, є біоіне-

ртною. Останні роки приділяється велика увага керамічним композитним матеріалам ЗТА у якості клінічно доступних ортопедичних біоматеріалів [4, 5].

Комплексне легування  $\text{ZrO}_2$  оксидами ітрію та церію не тільки підвищує характеристики міцності, але і підвищує стійкість композитів на основі  $\text{ZrO}_2$  до процесів старіння [6,7]. Введення частинок твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$ , комплексно стабілізованого  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{CeO}_2$ , у жорстку матрицю на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дозволить змінювати характеристики в'язкості ЗТА.

Аналіз діаграм стану подвійних і потрійних систем, обмежуючих систему  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$  показав, що до температури  $1600^\circ\text{C}$  взаємна розчинність  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{ZrO}_2$  відсутня. На ізотермічному перерізі діаграми стану  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  при  $1500$  і  $1650^\circ\text{C}$  видно, що при температурі  $1500^\circ\text{C}$  однофазна тетрагональна область твердого розчину на основі діоксиду цирконію існує у межах до 18 мол.%  $\text{CeO}_2$  і 3  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , тобто, при вмісті  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до 3 мол.% алюмоітрієвий гранат не утворюється [8, 9, 10]. Основний висновок з діаграм стану обмежувальних систем полягає в тому, що систему  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{CeO}_2$  можна розглядати як квазіподвійну систему  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$ .

Мікроструктурне проектування композитів у системі  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) направлене на одержання матеріалів із необхідним комплексом властивостей. Забезпечення необхідного комплексу властивостей матеріалів обумовлене різноманітними підходами до консолідації вихідних нанокристалічних порошків та методів їх одержання.

Властивості вихідних порошків визначаються методами їх одержання. Ефективними методами синтезу вихідних нанокристалічних порошків є різноманітні «вологі» хімічні методи — сумісне осадження, золь–гель-технологія, криохімічний метод, синтез в гідротермальних умовах[11–14].

Для досягнення необхідного рівня властивостей вихідних порошків необхідно застосовувати комплексні методи їх одержання. Серед «вологих» хімічних методів гідротермальний синтез у лужному середовищі поєднує переваги золь-гель технології та сумісного осадження, сприяє керуванню морфології дисперсного продукту за рахунок варіювання параметрів проведення процесу. Застосування механічного впливу у процесі одержання нанокристалічних порошків сприяє підвищенню їх активності. Для одержання вихідних порошків у системі  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) є доцільним використовувати комбінований метод гідротермального синтезу у лужному середовищі–механічного змішування. Метод є простим, безпечним, супроводжується мінімальною кількістю стадій підготовки прекурсорів, не потребує складного хімічного обладнання та дорогих реактивів [11].

Для зменшення впливу синергетичного ефекту фазових перетворень  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{ZrO}_2$  для одержання нанокристалічного порошку використано комбінований метод, суть якого полягає в гідротермальній синтезі у лужному середовищі порошку твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$ , з наступним механічним змішуванням із  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Склад твердого розчину на основі діоксиду цирконію (мол. %):  $90 \text{ZrO}_2\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{CeO}_2$ .

Мета роботи — вивчення фізико-хімічних властивостей нанокристалічного порошку складу (мас. %)  $90\% \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\% \text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ), одержаного комбінованим методом: гідротермального синтезу у лужному середовищі/механічного змішування.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вихідні речовини для синтезу:  $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Використано  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  марки *Vaikalox 23810-1* (виробництва *Universal Photonics Incorporated, USA*) з питомою поверхнею  $5,25 \text{ м}^2/\text{г}$ . Всі реактиви кваліфікації «х.ч.».

Сумісне осадження проводили із суміші водних розчинів вихідних солей. Осаджувач — водний розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Використано метод зворотнього осадження, що дозволило 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 утворюються напівпрозорі гелеподібні гідроксиди, які багаторазово декантуються у дистильованій воді. Гідротермальне оброблення проведено в лабораторному автоклаві при температурі  $220^\circ\text{C}$  протягом 4 годин. До готового нанокристалічного порошку твердого розчину на основі діоксиду цирконію додали  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Механічне змішування виконано у кульовому млині протягом 8 годин.

Для вивчення властивостей складу одержаних нанокристалічних порошоків, вони були відпалені при температурах 400, 550, 700, 850, 1000, 1150, 1300 і  $1450^\circ\text{C}$  з 2-х годинною витримкою при кожній температурі.

Методи дослідження: диференційно-термічний (дериватограф Q-1500 Derivatograph Q-1500 D; System F. Paulik, J. Paulik, L. Erday; made in Hungary; швидкість нагрівання зразків становила  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$ .) та рентгенофазовий аналіз (дифрактометр ДРОН-1,5 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінення, Ni-фільтр, швидкість сканування 1–4 град/хв. в інтервалі кутів  $2\theta$  від 15 до 90 град), електронна мікроскопія (сканувальний електронний мікроскоп з енергодисперсійним мікроаналізатором РЭМ 106И) та метод БЕТ (сорбтометр MPP 2 (Sump perk, Slovakia). Регулятор витрат газу (Gas Flow Controller) — EK-21.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Диференційно-термічний аналіз показав, що на кривій ДТА (рис. 1) суміші після механічного змішування спостерігаються два пологі ендотермічні ефекти, один з яких знаходиться в інтервалі температур 20–120°C, другий в інтервалі температур 350–1000°C. Перший пов'язаний з видаленням адсорбованої вологи, другий — з фазовими перетвореннями ZrO<sub>2</sub> в процесі термічної обробки. Загальна втрата ваги зразку ≈ 2%.

За даними РФА у порошках утворюється метастабільний низькотемпературний кубічний твердий розчин ZrO<sub>2</sub> та α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Морфологія вихідного порошку та після відпалу при 400, 1000, 1150, 1450°C представлена на рис. 2.

Після механічного змішування утворились агломерати неправильної округлої форми (рис. 2, а). Основна фракція представлена агломератами до 10–15 мкм, які складаються з агрегатів округлої та неправильної форми розміром 1–2 мкм. Після відпалу при температурі 400°C в порошку (рис. 2, б) спостерігається розукрупнення агломератів: переважає фракція розміром до 5 мкм. Максимальний розмір окремих агломератів досягає 10–15 мкм. Зберігаються агломерати неправильної округлої та багатокутної форми з заокругленими кутами. В інтервалі температур 400–1000°C морфологія порошку змінюється топологічно безперервно. Процеси термічної обробки одержаних порошків супроводжуються процесами спікання і при температурі 1000°C спо-

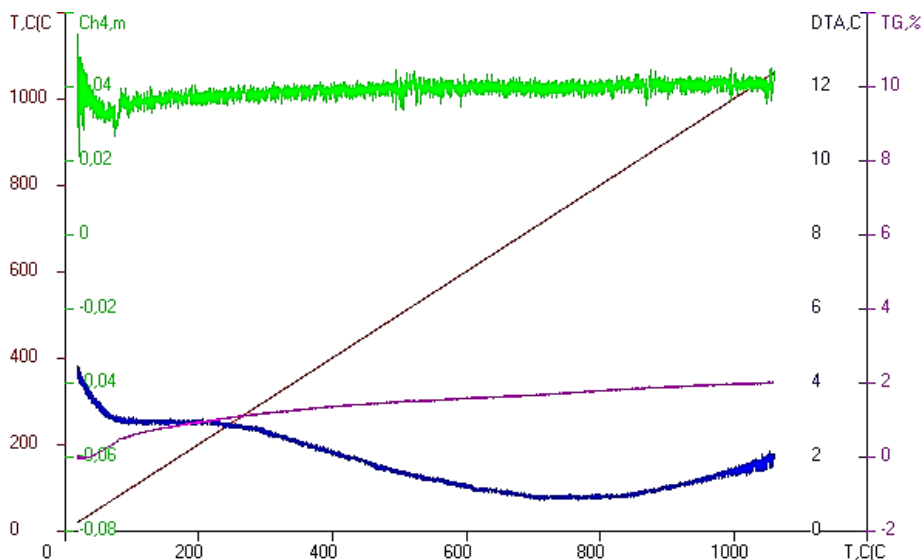
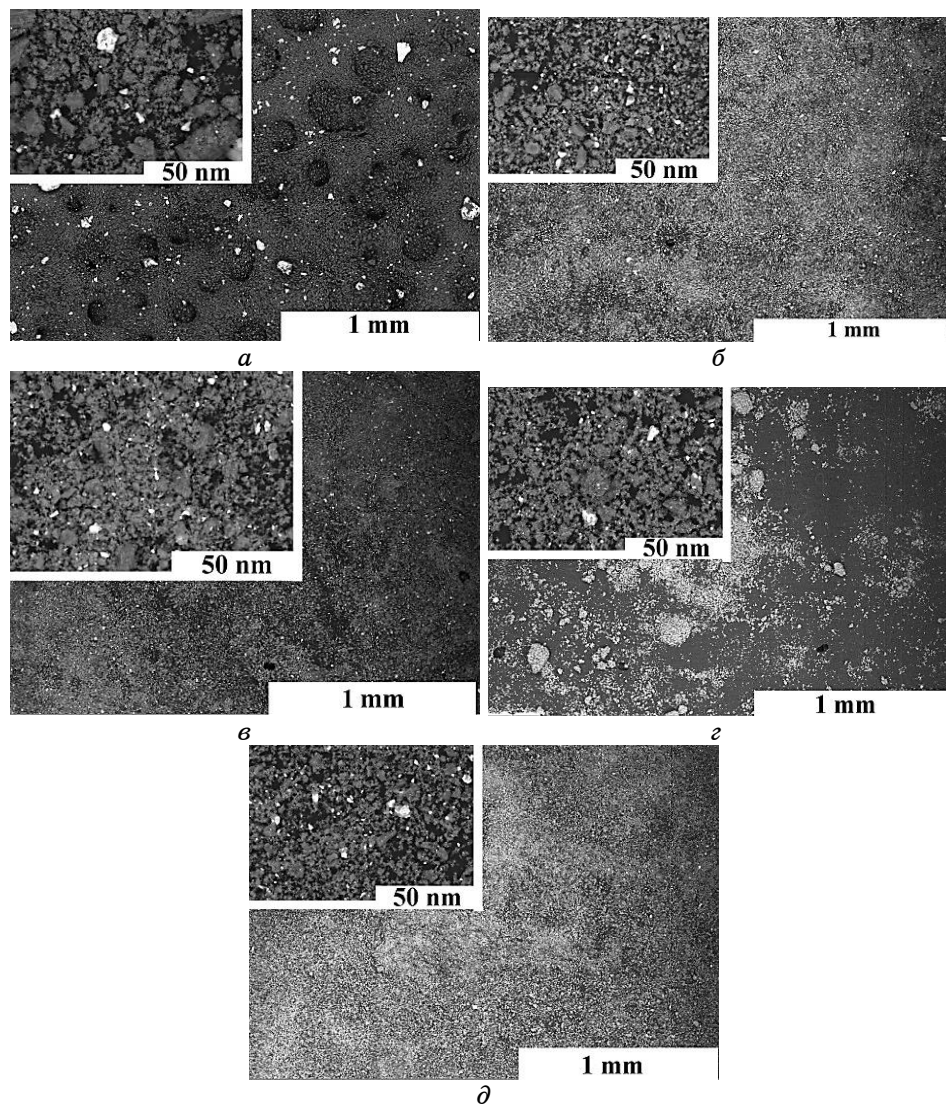


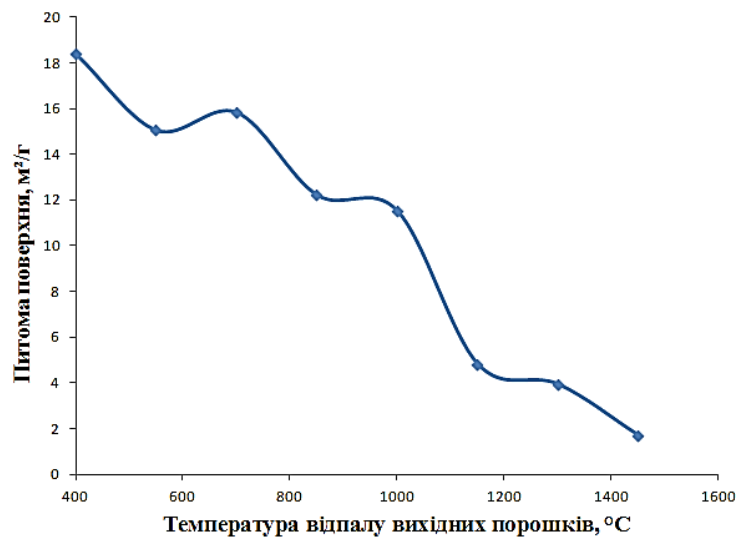
Рис. 1. Дериwатограма вихідного нанокристалічного порошку.<sup>1</sup>



**Рис. 2.** Морфологія нанокристалічного порошку складу (мас.%) 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) до відпалу (а), після відпалу при 400°C (б), після відпалу при 1000°C (в), після відпалу при 1150°C (г), після відпалу при 1450 (д).<sup>2</sup>

стерігається спікання порошку. Середній розмір агломератів зменшується до 5 мкм, поміж окремими агломератами починають утворюватися перешийки (рис. 2, в).

При температурі 1150°C утворюються вже спечені конгломерати, які вміщують поодинокі агломератів розміром до 5 мкм. Роз-



**Рис. 3.** Залежність питомої поверхні порошку від температури відпалу вихідного порошку.<sup>3</sup>

мір спечених агломератів витягнутої форми досягає 15 мкм (рис. 2, з). При температурі 1450°C внаслідок спікання одержаного порошку утворились міцні перешийків між окремими агломератами (рис. 2, д).

Вказані морфологічні особливості одержаного порошку відображаються і на графіку залежності питомої поверхні від температури відпалу вихідного порошку (рис. 3). Умовно, на рис. 3 можна виділити три ділянки в інтервалі температур: 400–1000°C, 1000–1150°C, 1150–1450°C. На першій ділянці, поряд зі зміною поруватої структури агломератів проходять фазові перетворення  $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ . При 1000°C активуються процеси спікання, що відображається у зміні нахилу залежності питомої поверхні від температури відпалу вихідних порошоків. Можна допустити, що у цьому інтервалі проходить інтенсивне спікання порошку. В інтервалі температур 1150–1450 швидкість зміни питомої поверхні зменшується, що відповідають зміні морфології порошку (рис. 2).

Зазначені процеси супроводжуються фазовими перетвореннями твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$ . За даними РФА після відпалу при 1450°C в матриці на основі  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  розташовані частинки  $T\text{-ZrO}_2$ .

#### 4. ВИСНОВКИ

Використання комбінованого методу гідротермального синте-

зу/механічного змішування розширює можливості синтезу нанокристалічних порошків у системі (мас.%) 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –10%  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$ ). Встановлено, що після гідротермального синтезу формується низькотемпературний метастабільний кубічний і тетрагональний твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$ . Фазовий склад твердого розчину діоксиду цирконію не змінився після механічного змішування. Результати РФА підтвердили наявність F- $\text{ZrO}_2$  та  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Питома поверхня порошку після синтезу становить 25,7 м<sup>2</sup>/г. За даними РФА після відпалу при 1450°C в матриці на основі  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  розташовані частинки T- $\text{ZrO}_2$ .

Після механічного змішування основна фракція порошку представлена агрегатами до 10 мкм. Характер зміни поведінки кривих залежності зміни площі питомої поверхні температури порошків від температури їх термічної обробки підтверджує висновок про інтенсифікацію процесу спікання порошку після 1000 °C. Зміна питомої поверхні пов'язана як з фазовими переходами твердого розчину на основі діоксиду цирконію, так і зі зміною поруватої структури агломератів. Морфологія нанокристалічного порошку підтверджує, що після 1450°C пройшло спікання одержаного порошку, яке супроводжується утворенням міцних перехідників між окремими агломератами. Розмір конгломератів витягнутої форми досягає 15 мкм.

Одержаний порошок буде застосовуватися для мікроструктурного проектування керамічних композитних матеріалів різноманітного призначення.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. Chevalier and L. Gremillard, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**: 1245 (2009).
2. J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**: 1901 (2009).
3. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, and B. C. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, No. 3: 461 (2000).
4. T. Douillard, J. Chevalier, and A. Descamps-Mandine, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **32**, No. 8: 1529 (2012).
5. I. Clarke, M. Manaka, and D. D. Green, *Journal of Bone and Joint Surgery-American*, **85**, No. 4: 73 (2003).
6. R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, *Nature (London)*, **258**: 703 (1975).
7. S. M. Naga, E. M. Abdelbary, and M. Awaad, *Ceramics International*, **39**, No. 2: 1835 (2013).
8. Л. М. Лопато, Л. В. Назаренко, Г. И. Герасимюк, А. В. Шевченко, *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*, **26**, № 4: 834 (1990).
9. Е. Р. Андриевская, В. П. Редько, Л. М. Лопато, *Порошковая металлургия*, **7**, № 8: 109 (2001).



10. S. N. Lakiza and L. M. Lopato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, No. 4: 893 (1997).
11. О. В. Альмяшева, Э. Н. Корыткова, А. В. Маслов, *Неорган. материалы*, **41**, № 5: 1 (2005).
12. *Новые материалы* (ред. Ю. С. Карабасов) (Москва: МИСиС: 2002).
13. *Неорганическое материаловедение* (ред. В. В. Скороход) (Киев: Наукова думка: 2008), с. 339.

## REFERENCES

1. J. Chevalier and L. Gremillard, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**: 1245 (2009).
2. J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, and D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, **92**: 1901 (2009).
3. R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, and B. C. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, No. 3: 461 (2000).
4. T. Douillard, J. Chevalier, and A. Descamps-Mandine, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **32**, No. 8: 1529 (2012).
5. I. Clarke, M. Manaka, and D. D. Green, *Journal of Bone and Joint Surgery-American*, **85**, No. 4: 73 (2003).
6. R. C. Garvie, R. H. Hannink, and R. T. Pascoe, *Nature (London)*, **258**: 703 (1975).
7. S. M. Naga, E. M. Abdelbary, and M. Awaad, *Ceramics International*, **39**, No. 2: 1835 (2013).
8. L. M. Lopato, L. V. Nazarenko, G. Y. Gerasimyuk, A. V. Shevchenko, *Izv. AN USSR. Neorgan. Materialy*, **26**, No. 4: 834 (1990) (in Russian).
9. E. R. Andrievskaya, V. P. Red'ko, and L. M. Lopato, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **7**, No. 8: 109 (2001) (in Russian).
10. S. N. Lakiza and L. M. Lopato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, No. 4: 893 (1997).
11. О. В. Ал'мяшева, Э. Н. Корыткова, and А. В. Маслов, *Neorgan. Materialy*, **41**, No. 5: 1 (2005) (in Russian).
12. *Novyye Materialy* (Ed. Yu. S. Karabasov) (Moscow: MISiS: 2002) (in Russian).
13. *Neorganicheskoe Materialovedenie* (Ed. V. V. Skorokhod) (Kiev: Naukova Dumka: 2008), p. 339 (in Russian).

---

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,  
Krzhizhanovsky Str., 3,  
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

<sup>1</sup> Fig. 1. A TG–DTA curve for the initial nanocrystalline powder.

<sup>2</sup> Fig. 2. SEM micrograph of the 90% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10% ZrO<sub>2</sub> (wt.%) initial nanocrystalline powder (a), calcined at 400°C (b), 1000°C (c), 1150°C (d), 1450°C (e).

<sup>3</sup> Fig. 3. Plot of the nanocrystalline-powder specific-surface area dependence on the temperatures of initial-powder sintering.