

**І. О. Марек, О. К. Рубан, В. П. Редько, О. І. Гетьман, І. С. Марценюк,
О. В. Дуднік***

НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПОРОШКИ СИСТЕМИ $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ ДЛЯ БІОІНЕРТНИХ ПОКРИТТІВ

Досліджено низькотемпературну фазову стабільність композитів системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ в залежності від температури термічної обробки вихідних порошків. Склад вихідних нанокристалічних порошків (% (мол.)): $95ZrO_2—3Y_2O_3—2CeO_2$ та $90ZrO_2—2Y_2O_3—8CeO_2$. Встановлено, що низькотемпературна фазова стабільність композитів системи $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$ з вказаних нанокристалічних порошків залежить від складу твердого розчину на основі ZrO_2 та поруватості матеріалів після спікання. Визначено, що для поліпшення стійкості матеріалів до старіння необхідне підвищення вмісту CeO_2 у складі твердого розчину на основі ZrO_2 , зниження поруватості та відсутність фазового перетворення низькотемпературного кубічного твердого розчину на основі ZrO_2 у тетрагональний в процесі спікання.

***Ключові слова:** система $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2$, нанокристалічний порошок, гідротермальний синтез, фазові перетворення, старіння, поруватість, біоінертні покриття.*

Вступ

Проблема ендопротезування суглобів на даний час знаходиться на досить високому рівні рішення, а нові розробки присвячено зниженню інвазивності, вдосконаленню технології операції та матеріалів для ендопротезування [1, 2]. На удосконалення поверхонь імплантатів до такого рівня, щоб вони могли модулювати і контролювати реакцію з оточуючими живими тканинами, спрямовано модифікацію поверхні медичних імплантатів різноманітними методами. Ефективним підходом для цього є покриття поверхні металевого імплантату відповідним матеріалом. Адгезія, склад і товщина покриття залежать від способу нанесення [3, 4]. Для захисту металевого імплантату від корозійно-активного біологічного середовища і для кращої адаптації кісткових тканин до чужорідного тіла оптимальним варіантом є створення оксидних композиційних біоінертних або біоактивних (в разі присутності в них гідроксилапатита кальцію, фосфатів, антибіотиків і т. д.) шарів на поверхні титановмісних матеріалів [5].

Кераміка на основі ZrO_2 відрізняється підвищеними фізико-механічними характеристиками, високою чистотою й густиною; гомогенністю хімічного та фазового складу, малим розміром зерна [6] і в даний час використовується для створення імплантатів різного

* І. О. Марек — молодший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; О. К. Рубан — науковий співробітник цієї ж установи; В. П. Редько — кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; О. І. Гетьман — доктор технічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; І. С. Марценюк — молодший науковий співробітник цієї ж установи; О. В. Дуднік — доктор хімічних наук, завідувача відділом цієї ж установи.

призначення [7, 8]. Біоінертні покриття з ZrO_2 , що характеризуються найвищою корозійною зносостійкістю, отримано на сплаві $Zr-2,5\%$ (мас.) Nb [9]. В роботі [10] показано, що поверхнева модифікація титанових імплантатів шляхом нанесення покриття з діоксиду цирконію, стабілізованого Y_2O_3 (YSZ), може стати перспективним матеріалом для біомедичних застосувань. Запобігання первинної бактеріальної адгезії на металевих імплантатах є важливим завданням, щоб уникнути виділення секретії позаклітинного матриксу (біоплівки) з бактерій, стійких до антибактеріальних агентів. Щоб подолати цю проблему, в роботі [11] запропоновано використовувати композиційні покриття $Ag-ZrO_2$, які характеризуються високою активністю.

Основна вимога технології трансформаційно-зміцнених матеріалів на основі ZrO_2 — формування тетрагонального твердого розчину на основі ZrO_2 (Т- ZrO_2), здатного до фазового переходу Т- $ZrO_2 \rightarrow$ М- ZrO_2 під дією прикладеного механічного напруження. Проте під час застосування кераміки з Т- ZrO_2 , незважаючи на її високу хімічну стійкість й інертність, слід враховувати ефект “старіння” (низькотемпературної деградації властивостей), що виникає в результаті впливу навколишнього середовища на її фізико-хімічні властивості [11—15].

Наші дослідження показали перспективність створення біоінертних композитів в системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ [16—18]. Встановлено, що стабілізація ZrO_2 в метастабільній тетрагональній фазі подвійним додаванням оксидів ітрію і церію дозволяє як підвищити в'язкість руйнування матеріалу, так і одночасно зменшити негативний вплив вологого середовища на його фазовий склад і характеристики міцності. Тому перспективним напрямком досліджень є застосування нанокристалічних порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ для створення покриттів на металевих імплантатах.

Мета даної роботи — дослідити низькотемпературну фазову стабільність композитів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ з нанокристалічних порошків складу (% (мол.)) $95ZrO_2-3Y_2O_3-2CeO_2$ ($Zr(3Y2Ce)$) та $90ZrO_2-2Y_2O_3-8CeO_2$ ($Zr(2Y8Ce)$) в залежності від температури термічної обробки вихідних порошків.

Такі знання є необхідною передумовою мікроструктурного проектування біоінертних покриттів на основі ZrO_2 , стійких до процесу низькотемпературної деградації властивостей у вологому середовищі, на металевих імплантатах.

Матеріали та методи дослідження

Вихідні нанодисперсні порошки $Zr(3Y2Ce)$ та $Zr(2Y8Ce)$ одержано методом гідротермального синтезу у лужному середовищі. Для гідротермального синтезу використано в'язкопластичну масу, яка утворилася в осадах сумісно осаджених гідроксидів вихідних компонентів після кип'ятіння та фільтрації [19]. Отримані порошки термічно обробили за температур 700 та 850 °С протягом 1,5 год. Для проведення експериментів з синтезованих нанокристалічних порошків $Zr(3Y2Ce)$ та $Zr(2Y8Ce)$ методом холодного одновісного пресування сформовано зразки, які спечені в повітрі за температури 1350 °С у режимі повільного

набору температури в муфельній печі. Витримка за температури спікання становила 1,5 год. Охолодження зразків проведено разом з піччю.

Фазову стабільність композитів з порошків Zr(3Y2Ce) та Zr(2Y8Ce) визначали методом прискореного старіння матеріалів у гідротермальних умовах. Випробування зразків у гідротермальних умовах (140 °C, 7 год) еквівалентно 20 рокам знаходження біоімплантату у організмі людини. Обробка матеріалів в гідротермальних умовах з наступним встановленням ступеня перетворення $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$ (моноклінний ZrO_2) дозволяє прогнозувати стійкість матеріалу до низькотемпературної деградації властивостей (стабільності фазового складу) [20]. Експеримент здійснено в автоклаві, який використано для одержання вихідних порошків. Для вивчення стабільності фазового складу зразки в автоклаві розміщали у лабораторній чашці з дистильованою водою. Після закінчення експерименту зразки охолоджували разом з автоклавом.

Властивості порошків та композитів досліджено методами рентгенофазового аналізу (ДРОН-1,5, CuK_{α} -випромінення, швидкість сканування — 1—4 град/хв, $2\theta = 15\text{—}90^\circ$), оптичної мікроскопії (мікроскоп NU 2 Karl Zeiss). Питома поверхня одержаних нанокристалічних порошків визначена за методом теплової адсорбції азоту (БЕТ).

Результати та їх обговорення

Властивості нанокристалічних порошків Zr(3Y2Ce) та Zr(2Y8Ce) після гідротермального синтезу та термічної обробки наведено у табл. 1, із якої слідує, що після гідротермального синтезу в обох випадках утворився низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі ZrO_2 (F- ZrO_2). Фазовий перехід F- $ZrO_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ розпочинається в процесі термічної обробки за температури 700 °C та завершується після 850 °C. Питома поверхня порошку Zr(3Y2Ce) після 700 °C знижується у 1,7 рази, а порошку Zr(2Y8Ce) — у 1,4 рази порівняно з порошками після гідротермального синтезу. Після завершення фазового перетворення F- $ZrO_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ питома поверхня порошку Zr(3Y2Ce) знижується ще у 2,4 рази, в той час як у порошку Zr(2Y8Ce) — лише в 1,2 рази. Тобто швидкість зниження питомої поверхні порошку Zr(3Y2Ce) значно перевищує таку для порошку Zr(2Y8Ce). Зазначений чинник дозволяє припустити, що вільно насипаний порошок Zr(3Y2Ce) характеризується підвищеною активністю до спікання у порівнянні з порошком Zr(2Y8Ce).

Аналіз даних, наведених у табл. 1, показав, що в процесі термічної обробки за температури 700 °C розміри параметрів елементарних комірок нанокристалічних порошків Zr(3Y2Ce) та Zr(2Y8Ce) зменшуються у порівнянні з параметрами вихідних дисперсних порошків. Фазовий перехід F- $ZrO_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ супроводжується зростанням параметрів елементарних комірок в обох випадках. Певне підвищення параметрів в порошку Zr(2Y8Ce) обумовлено збільшенням вмісту SeO_2 у складі твердого розчину на основі ZrO_2 . В обох випадках після фазового переходу F- $ZrO_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ утворюються тетрагональні тверді розчини на основі ZrO_2 з невисокими ступенями тетрагональності.

Т а б л и ц я 1. Властивості нанокристалічних порошоків Zr(3Y2Ce) та Zr(2Y8Ce)

T a b l e 1. Properties of the Zr(3Y2Ce) and Zr(2Y8Ce) nanocrystalline powders

Властивості	Zr(3Y2Ce)			Zr(2Y8Ce)		
	Вихідний	700 °C	850 °C	Вихідний	700 °C	850 °C
Фазовий склад	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ , сліди T-ZrO ₂	T-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ , сліди T-ZrO ₂	T-ZrO ₂
Питома поверхня, м ² /г	82	48	20	94	68	55
Параметри кристалічної гратки						
$a_f, 10^{-1}$ нм	5,1434	5,0920		5,1591	5,1117	
$V_f \cdot 10^{-3}$ нм	136,06	132,03		137,32	133,57	
$a_t, 10^{-1}$ нм			5,1014			5,1130
$c_t, 10^{-1}$ нм			5,1219			5,1297
$V_t \cdot 10^{-3}$ нм			133,29			134,10
Ступінь тетрагональності, c_t/a_t			1,0040			1,0033

Головна відмінність виготовлення зразків з порошоків Zr(3Y2Ce) та Zr(2Y8Ce) полягає в тому, що спікання матеріалів з вихідних порошоків, термічно оброблених за температури 700 °C, супроводжується фазовим перетворенням F-ZrO₂ → T-ZrO₂. Під час спікання матеріалів з вихідних порошоків, термічно оброблених за температури 800 °C, вказане перетворення відсутнє. Відносна щільність зразків Zr(3Y2Ce) після спікання змінювалася від 0,9 до 0,95, а зразків складу Zr(2Y8Ce) — від 0,92 до 0,97. Рентгенограми спечених зразків з порошоків Zr(3Y2Ce) та Zr(2Y8Ce) представлено на рис. 1. Видно, що незалежно від температури термічної обробки вихідних нанокристалічних порошоків після спікання в обох випадках утворився виключно T-ZrO₂.

Мікроструктури спечених зразків представлено на рис. 2. Необхідно відзначити, що в зразках після спікання за температури 1350 °C, за умови однакового фазового складу (рис. 1, а—г) сформувалася різна порувата структура: бімодальний розподіл пор за розмірами в зразках Zr(3Y2Ce) (рис. 2, а, б) та більш однорідний — в зразках Zr(2Y8Ce) (рис. 2, в, г).

Критерій оцінки фазової стабільності зразків Zr(3Y2Ce) та Zr(2Y8Ce) після прискореного старіння — відсутність або присутність у зразках невеликої кількості (до 5%) фази M-ZrO₂. Рентгенограми зразків

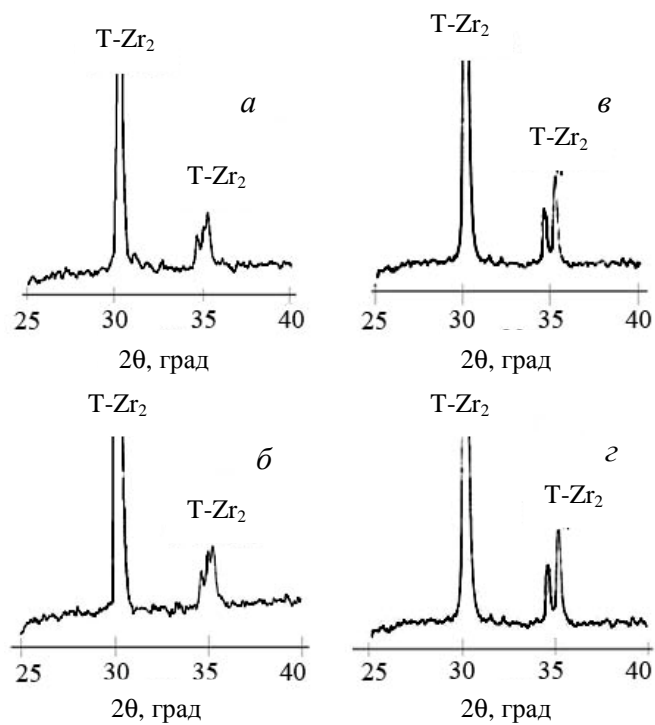


Рис. 1. Рентгенограми зразків $Zr(2Y8Ce)$ (*a*, *б*) та $Zr(3Y2Ce)$ (*в*, *з*) після спікання за температури $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Температура термічної обробки вихідних порошоків 700 (*a*, *в*) та $850\text{ }^\circ\text{C}$ (*б*, *з*)

Fig. 1. XRD patterns of the $Zr(2Y8Ce)$ (*a*, *б*) and $Zr(3Y2Ce)$ (*в*, *з*) samples after sintering at $1350\text{ }^\circ\text{C}$. The heat treatment temperatures of the starting powders were 700 (*a*, *в*) and $850\text{ }^\circ\text{C}$ (*б*, *з*)

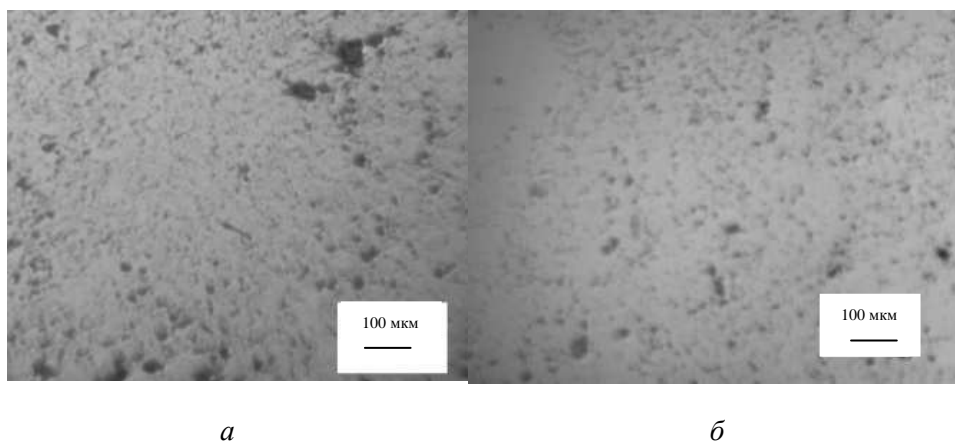


Рис. 2, *a*, *б*

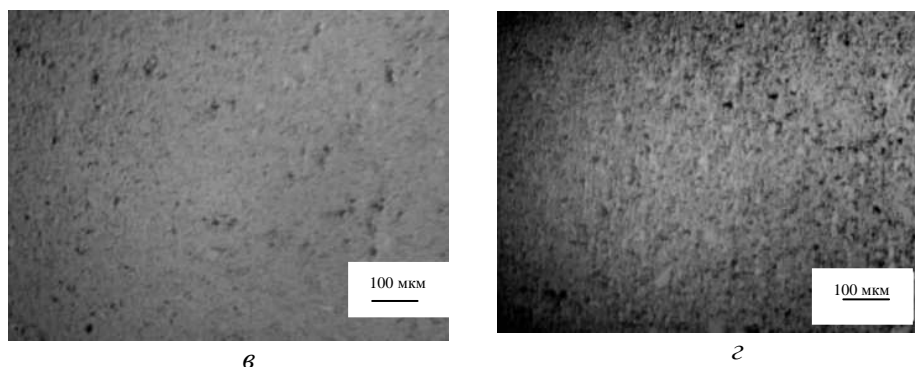


Рис. 2. Мікроструктури зразків $Zr(2Y_8Ce)$ (а, б) та $Zr(3Y_2Ce)$ (в, г) після спікання за температури $1350\text{ }^\circ\text{C}$. Температура термічної обробки вихідних порошків 700 (а, в) та $850\text{ }^\circ\text{C}$ (б, г)

Fig. 2. Microstructures of the $Zr(2Y_8Ce)$ (a, b) and $Zr(3Y_2Ce)$ (в, г) samples after sintering at $1350\text{ }^\circ\text{C}$. The heat treatment temperatures of the starting powders were 700 (a, в) and $850\text{ }^\circ\text{C}$ (б, г)

$Zr(3Y_2Ce)$ та $Zr(2Y_8Ce)$ після прискореного старіння в гідротермальних умовах представлено на рис. 3. Розрахунки співвідношення $T-ZrO_2$ та $M-ZrO_2$ у зразках $Zr(3Y_2Ce)$ та $Zr(2Y_8Ce)$ наведено у табл. 2.

На рис. 3 видно, що в процесі прискореного старіння в гідротермальних умовах в обох зразках $Zr(3Y_2Ce)$ стався фазовий перехід $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$. На відміну від цього, у зразках $Zr(2Y_8Ce)$ незначний вказаний фазовий перехід відмічено лише після термічної обробки вихідного порошку за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Мікроструктури зразків після прискореного старіння в гідротермальних умовах представлено на рис. 4. В зразках $Zr(3Y_2Ce)$ (рис. 4, а, б) в процесі старіння суттєво збільшилася поруватість у порівнянні зі спеченими зразками. У цьому випадку відзначено певне "розпушення" матеріалів. В зразках $Zr(2Y_8Ce)$ (рис. 4, в, г) зберіглася однорідна мікроструктура, але поруватість матеріалу з порошку, термічно обробленого за температури $700\text{ }^\circ\text{C}$, вище (рис. 4, в), ніж у матеріалу з порошку, термічно обробленого за температури $850\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4, г).

Т а б л и ц я 2. Зміна фазового складу зразків $Zr(3Y_2Ce)$ та $Zr(2Y_8Ce)$ після прискореного старіння (7 год)

Table 2. Phase composition change of $Zr(3Y_2Ce)$ and $Zr(2Y_8Ce)$ samples after accelerated aging (7 h)

Температура термічної обробки вихідного порошку, $^\circ\text{C}$	Фазовий склад зразків, %			
	$Zr(3Y_2Ce)$		$Zr(2Y_8Ce)$	
	$T-ZrO_2$	$M-ZrO_2$	$T-ZrO_2$	$M-ZrO_2$
700	62	38	100	Сліди
850	80	20	100	—

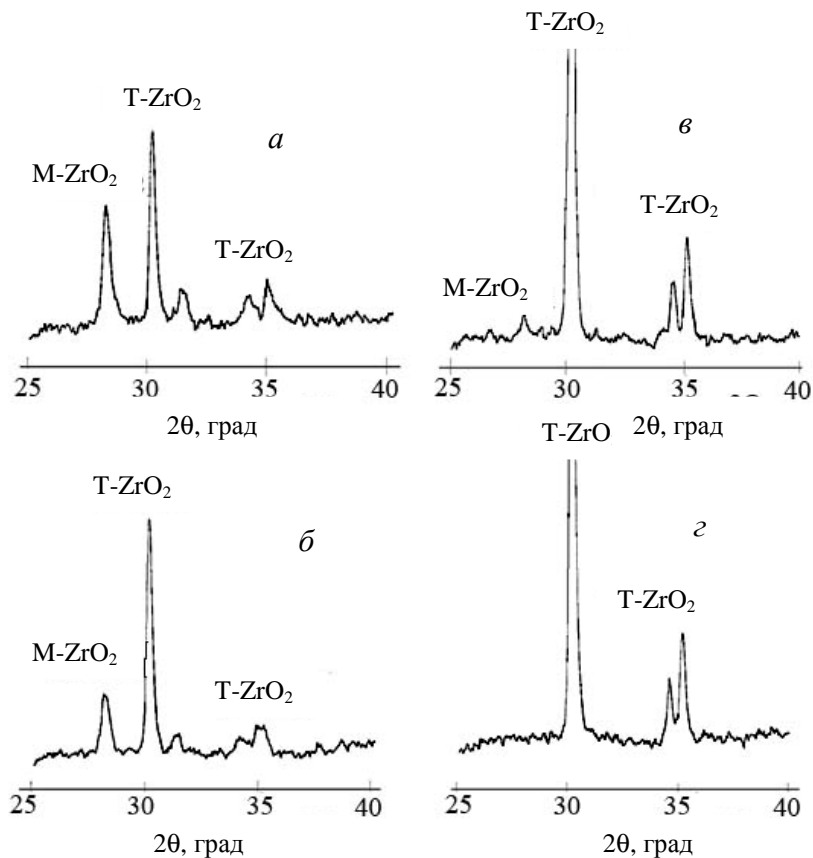


Рис. 3. Рентгенограми зразків $Zr(2Y8Ce)$ (а, б) та $Zr(3Y2Ce)$ (в, г) після прискореного старіння. Температура термічної обробки вихідних порошків 700 (а, в) та 850 °С (б, г)

Fig. 3. XRD patterns of the $Zr(2Y8Ce)$ (а, б) and $Zr(3Y2Ce)$ (в, г) samples after accelerated aging. The heat treatment temperatures of the starting powders were 700 (а, в) and 850 °С (б, г).

Добре відомо, що фазовий перехід $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ має дифузійну природу, а перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$ протікає по мартенситному механізму і супроводжується деформацією зсуву (0,16), а також об'ємним розширенням (~5—9%) [21]. Тому зазначені раніше особливості мікроструктур зразків $Zr(3Y2Ce)$ обумовлені утворенням $M-ZrO_2$, а зразків $Zr(2Y8Ce)$ — практично його відсутністю.

Кінетика є не дуже чітким критерієм для характеристики мартенситного перетворення, кращими критеріями є геометричні та кристалографічні фактори [22]. Механізм старіння твердого розчину на основі ZrO_2 полягає в тому, що волога в формі іонів OH^- дифундує в ґратку ZrO_2 і заповнює кисневі вакансії, знижуючи концентрацію вакансій і тим самим дестабілізуючи $T-ZrO_2$. Процес складається з наступних етапів: хімічна адсорбція H_2O на поверхні ZrO_2 ; реакція H_2O з O_2 на поверхні ZrO_2 з утворенням гідроксильних іонів OH^- ; проникнення OH^- у внутрішню

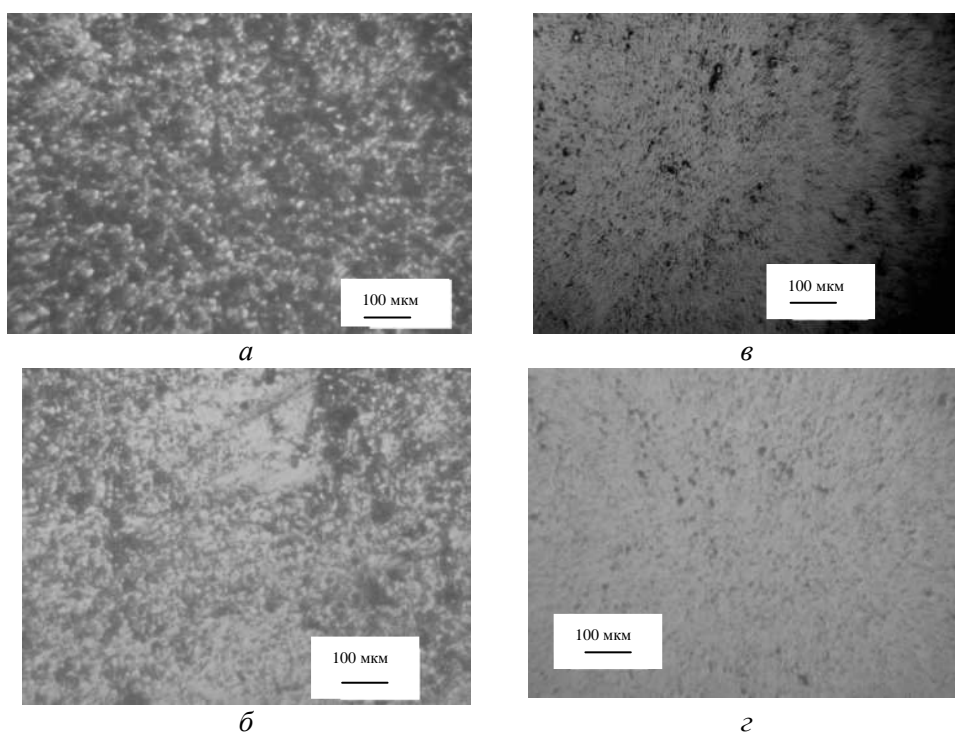


Рис. 4. Мікроструктури зразків $Zr(2Y_8Ce)$ (а, б) та $Zr(3Y_2Ce)$ (в, г) після прискореного старіння в гідротермальних умовах. Температура термічної обробки вихідних порошків 700 (а, в) та 850 °C (б, г)

Fig. 4. Microstructures of the $Zr(2Y_8Ce)$ (а, б) and $Zr(3Y_2Ce)$ (в, г) samples after accelerated aging under hydrothermal conditions. The heat treatment temperatures of the starting powders were 700 (а, в) and 850 °C (б, г)

частину шляхом дифузії по границях зерен; заповнення кисневих вакансій в середині зерен іонами ОН; виникнення перетворення $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2$, коли концентрація кисневих вакансій знижується до такого ступеня, що $T-ZrO_2$ більше не є стабільним [23].

В процесі стабілізації ZrO_2 оксидом ітрію утворюються кисневі вакансії, які генеруються для компенсації нестачі заряду, що виникає, коли Zr^{4+} заміщується катіонами з більш низькою валентністю. В процесі стабілізації оксидом церію під час заміщення в кристалічній ґратці Zr^{4+} катіонами Ce^{4+} кисневих вакансій не створюється [24].

Підвищення вмісту CeO_2 в складі твердого розчину на основі ZrO_2 призводить до того, що концентрація кисневих вакансій в зразках $Zr(3Y_2Ce)$ вище, ніж в зразках $Zr(2Y_8Ce)$. Крім цього, пористість зразків $Zr(3Y_2Ce)$ після спікання вище, ніж зразків $Zr(2Y_8Ce)$, що сприяє прискоренню переносу вологи вглиб зразків $Zr(3Y_2Ce)$. Ці фактори, вірогідно, приводять до того, що фазова стабільність зразків $Zr(3Y_2Ce)$ в процесі старіння в гідротермальних умовах нижче, ніж зразків $Zr(2Y_8Ce)$.

Досліджені нанокристалічні порошки складів (% (мол.)) $95\text{ZrO}_2\text{—}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}2\text{CeO}_2$ та $90\text{ZrO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}8\text{CeO}_2$ використано для нанесення методом електронно-променевого осадження у вакуумі керамічного шару головки ендопротезу. Удосконалення методики нанесення керамічного покриття на металеву основу дозволить отримати двохкомпонентну головку ендопротеза кульшового суглоба.

Висновки

Проведені дослідження показали, що низькотемпературна фазова стабільність композитів системи $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$ з нанокристалічних порошоків складів (% (мол.)) $95\text{ZrO}_2\text{—}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}2\text{CeO}_2$ та $90\text{ZrO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}8\text{CeO}_2$ визначається складом твердого розчину на основі ZrO_2 та поруватою структурою матеріалів після спікання. Зниження поруватості за відсутності фазового перетворення $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ в процесі спікання матеріалів та підвищення вмісту CeO_2 під час сумісної стабілізації ZrO_2 оксидами ітрію та церію підвищує стійкість матеріалів до старіння.

РЕЗЮМЕ. Исследована низкотемпературная фазовая стабильность материалов системы $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$ в зависимости от температуры термической обработки исходных порошков. Состав исходных нанокристаллических порошков (% (мол.)) : $95\text{ZrO}_2\text{—}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}2\text{CeO}_2$ та $90\text{ZrO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}8\text{CeO}_2$. Установлено, что низкотемпературная фазовая стабильность материалов системы $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$ из указанных нанокристаллических порошков зависит от состава твердого раствора на основе ZrO_2 и пористости материалов после спекания. Определено, что для улучшения устойчивости материалов к старению необходимо повысить содержание CeO_2 в составе твердого раствора на основе ZrO_2 , снизить пористость и исключить фазовое превращение низкотемпературного кубического твердого раствора на основе ZrO_2 в тетрагональный в процессе спекания.

Ключевые слова: система $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—CeO}_2$, нанокристаллический порошок, гидротермальный синтез, фазовые превращения, старение, пористость, биоинертные покрытия.

1. Розенберг О. А. Пути создания эндопротеза тазобедренного сустава нового поколения / [О. А. Розенберг, Н. В. Новиков, А. Н. Косяков и др.] // Зб. наукових праць НТУ “ХПІ” : Сучасні технології в машинобудуванні. — 2010. — № 5. — С. 190—208. ISSN 2078—7499.
2. Kumar S. Nanotechnology—based biomaterials for orthopaedic applications: Recent advances and future prospects / [S. Kumar, M. Nehra, D. Kedia et al.] // Mater. Sci. & Engineering. — 2019. — **106**. — P. 1—25.
3. Bhattacharya Pr. Techniques for deposition of coatings with enhanced adhesion to bio—implants / [Pr. Bhattacharya, S. Neogi, K. L. Mittal and F. M. Etzler] // Adhesion in Pharmaceutical, Biomedical and Dental Fields, 2017. — P. 233—254.
4. Schünemann H. F. Zirconia surface modifications for implant dentistry / H. F. Schünemann, M. E. Galárraga-Vinueza, R. Magini et al.] // Msc. — 2018. — Режим доступа к документу <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.062>

5. Гнеденков С. В. Функциональные покрытия для имплантационных материалов / [С. В. Гнеденков, Ю. П. Шаркеев, С. Л. Синябрюхов и др.] // Тихоокеанский медицинский журн. — 2012. — № 1. — С. 12—19.
6. Гайко Г. В. Керамічні головки на основі діоксиду цирконію для ендопротеза кульшового суглоба / [Г. В. Гайко, В. В. Лашнева, О. О. Розенберг и др.] // Вісник ортопедії, травматології та протезування. — 2010. — № 3. — С. 5—10.
7. *Nakoneczny D. S.* Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic applications : A review / [D. S. Nakoneczny, A. Ziębowicz, Zb. K. Paszenda, C. Krawczyk] // *Biocybernetics and Biomedical Engineering*. — 2017. — **37**. — P. 229—245.
8. *Grech J.* Zirconia in dental prosthetics. / J. Grech, E. Antunes // *J. Mater. Res. Technol.* — 2020. — **8 (5)**. — P. 4956—4964.
9. *Wang L.* Deposition and properties of zirconia coatings on a zirconium alloy produced by pulsed DC plasma electrolytic oxidation / L. Wang, X. Hu, X. Nie // *Surface & Coatings Technology*. — 2013. — **221**. — P. 150—157.
10. *Kaliaraj G. S.* Bio-inspired YSZ coated titanium by EB-PVD for biomedical applications / [G. S. Kaliaraj, M. Bavanilathamuthiah, K. Kirubaharan et al.] // *Ibid.* — 2016. — **307**. — P. 227—235.
11. *Pradhaban G.* Antibacterial effects of silver—zirconia composite coatings using pulsed laser deposition onto 316L SS for bio implants / G. Pradhaban, G. S. Kaliaraj, V. Vishwakarma // *Prog. Biomater.* — 2014. — **3**. — P. 123—130.
12. *Ramesh S.* A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics / S. Ramesh, K. S. Lee and C. Y. Tan // *Ceram. Int.* — Режим доступа к документу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.216>
13. *Amat N. F.* Effect of sintering temperature on the aging resistance and mechanical properties of monolithic zirconia / [N. F. Amat, A. Muchtar, M. S. Amril et al.] // *J. Mater. Res. Technol.* — 2019. — **8 (1)**. — P. 1092—1101.
14. *Al-Hajjar M.* Combined wear and ageing of ceramic—on—ceramic bearings in total hip replacement under edge loading conditions / [M. Al-Hajjar, L. Gremillard, S. Begand et al.] // *J. Mechanic. Behavior Biomedical Mater.* — 2019. — **98**. — P. 40—47.
15. *Monzavi M.* Influence of artificial aging on mechanical properties of commercially and non—commercially available zirconia dental implants / [M. Monzavi, F. Zhang, S. Meille et al.] // *Ibid.* — 2020. — **101**. — P. 103—123.
16. *Dudnik E. V.* Microstructural design of ZrO₂—Y₂O₃—CeO₂—Al₂O₃ materials / [E. V. Dudnik, A. V. Shevchenko, A. K. Ruban et al.] // *Powder Metallurgy Metal. Ceram.* — 2011. — **49**, No. 9—10. — P. 528—536.
17. *Dudnik E. V.* Phase diagram of refractory oxide systems and microstructural design of materials / [E. V. Dudnik, S. N. Lakiza, Ya. S. Tishchenko et al.] // *Ibid.* — 2014. — **53**, No. 5—6. — P. 303—31.
18. *Shevchenko A. V.* Complex doped zirconia for ceramic implants: production and properties / [A. V. Shevchenko, V. V. Lashneva, E. V. Dudnik et al.] //

- Powder Metallurgy Metal. Ceram. — 2014. — **53**, No. 7—8. — P. 441—448.
19. *Marek I. O.* Physicochemical properties of hydrothermal nanocrystalline ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 powders / [I. O. Marek, O. K. Ruban, V. P. Redko et al.] // *Ibid.* — 2019. — **58**, No. 3—4. — P. 125—132.
 20. *Deville S.* Influence of surface finish and residual stress on the sensitivity of biomedical grade zirconia / S. Deville, J. Chevalier, L. Gremillard // *Biomaterials.* — 2006. — **27**. — P. 2186—2192.
 21. *Stubikan V. S.* Crystallography and applications of zirconia and zirconia solid solutions // *God. Jugosl. Cent. Cristalogr.* — 1985. — **20**. — P. 5—29.
 22. *Schubert H.* Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations / H. Schubert, F. Frey // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2005. — **25**. — P. 1597—1602.
 23. *Chevalier J.* The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends / [J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D. R. Clarke] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2009. — **92**, No. 9. — P. 1901—1920.
 24. *Yang F.* The effects of temperature and composition on the thermal conductivities of $[(ZrO_2)_{1-x}(CeO_2)_x]_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solutions / F. Yang, X. Zhao, P. Xiao // *Acta Mater.* — 2012. — **60**. — P. 914—922.

Надійшла 05.11.19

**Marek I. O., Ruban O. K., Red'ko V. P., Getman O. I., Martseniuk I. S.,
Dudnik O. V.**

Nanocrystalline powders of the ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 system for bioinert coatings

An effective approach to surface modification of medical metal implants is the deposition of bioinert composite layers in the ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 system on their surface. The co-stabilization of ZrO_2 with ceria and yttria allows one to increase both the strength characteristics of the bioinert material and the resistance to low-temperature degradation (aging) in a humid environment.

The low-temperature phase stability of the ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 system composites was studied depending on the temperature (700 and 850 °C) during heat treatment of the initial powders. The composition of the initial nanocrystalline powders is (% (mol.)) : $95ZrO_2$ — $3Y_2O_3$ — $2CeO_2$ and $90ZrO_2$ — $2Y_2O_3$ — $8CeO_2$. Powders were produced by hydrothermal synthesis in an alkaline medium. Sintering of composites from the initial powders thermally treated at 700 °C was accompanied by the phase transformation F- ZrO_2 → T- ZrO_2 . This transformation was absent during the sintering of composites from the initial powders thermally treated at 850 °C.

It was found that the low-temperature phase stability of the investigated composites in the ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 system depends on the composition of the ZrO_2 -based solid solution and the porosity of the ceramic after sintering. It

was found that in order to increase the aging resistance of ceramics, it is necessary to increase the amount of CeO_2 in the ZrO_2 -based solid solution, reduce the porosity of the ceramic, and prevent the phase transformation of the low-temperature cubic ZrO_2 -based solid solution into tetragonal ZrO_2 -based solid solution during sintering.

The investigations performed are necessary for the microstructural design of bioinert coatings based on ZrO_2 that are resistant to the low—temperature degradation of properties in a humid environment.

Keywords: *ZrO_2 — Y_2O_3 — CeO_2 system, nanocrystalline powder phase transformations, aging, porosity, bioinert coatings.*