

Синтез и свойства порошков в системе $ZrO_2—CeO_2—Y_2O_3$

В. В. Цукренко, Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, Л. М. Лопато

Синтезированы нанокристаллические порошки составов (% (мол.)) $90ZrO_2—8CeO_2—2Y_2O_3$ и $97ZrO_2—3Y_2O_3$ комбинированным методом совместного осаждения и гидротермального разложения. Определены фазовый состав, пикнометрическая плотность, удельная поверхность и размер первичных частиц порошков на разных стадиях синтеза.

Введение

Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием свойств — высокой прочностью, вязкостью разрушения, химической устойчивостью и биоинертностью, что позволяет использовать его для создания биокерамики. Отсутствие иммунных реакций с живым организмом позволяет применять биоинертную керамику на основе ZrO_2 в парах трения искусственных суставов в основном в качестве керамических головок эндопротезов тазобедренных и других суставов. Пара трения в эндопротезе представляет собой сферическую поверхность головки протеза, выполненной из металла или керамики, и сферическую чашечку, изготовленную из полиэтилена с высокой молекулярной массой. Использование вместо металла керамики позволило на порядок снизить коэффициент трения и износ пары трения, тем самым значительно увеличить срок службы протеза. Кроме того, если в паре трения с металлической головкой продукт износа (полиэтиленовая стружка) накапливается в области головки протеза и вызывает воспаление, то в паре трения с керамикой продукты износа столь дисперсны, что могут выводиться из организма через почки [1].

Для создания биоимплантатов необходимы керамические материалы с определенным уровнем прочностных характеристик. Особенности микроструктуры керамики, обеспечивающие ее необходимые свойства, закладываются еще на стадии получения исходных порошков. Свойства исходных порошков, в свою очередь, определяются методом синтеза. Поскольку для изготовления биоимплантатов используют керамику на основе диоксида циркония тетрагональной модификации ($T-ZrO_2$), главным критерием при выборе метода синтеза является максимальное содержание метастабильного $T-ZrO_2$, стабилизированного добавками иттрия и церия. Из порошков, полученных с помощью традиционных физико-химических методов, сложно изготовить керамику, в которой размер частиц диоксида циркония был бы меньше критического, необходимого для сохранения метастабильного $T-ZrO_2$ после спекания. Эти порошки имеют относительно широкое распределение частиц по размерам и содержат большое количество структурных дефектов. Синтезированные химическими методами высокочистые гомогенные нанокристаллические порошки с узким распределением частиц по размеру характеризуются высокой

© В. В. Цукренко, Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, Л. М. Лопато, 2008

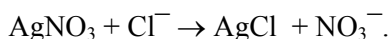
активностью при спекании. Их использование способствует сохранению высокого содержания метастабильного T-ZrO₂ после охлаждения [2].

Среди различных химических методов получения исходных порошков сложного состава рациональным, с нашей точки зрения, является использование комбинированного метода — высокотемпературного гидролиза предварительно осажденной смеси гидроксидов. Метод совместного осаждения позволяет достичь на молекулярном уровне высокой степени гомогенности исходных смесей и снизить температуру синтеза порошка на 300—600 °С. А высокотемпературный гидролиз способствует образованию мягких и рыхлых агломератов, состоящих из первичных кристаллических частиц T-ZrO₂ [3].

Цель данной работы — изучить свойства нанокристаллических порошков составов (% (мол.)) 90ZrO₂—8CeO₂—2Y₂O₃ (ZrCeY) и 97ZrO₂—3Y₂O₃ (ZrY), синтезированных комбинированным методом совместного осаждения и гидротермального разложения.

Экспериментальная часть

Для получения исходных порошков выбраны водные растворы оксинитрата циркония (ZrO(NO₃)₂·2H₂O), нитратов иттрия (Y(NO₃)₃·6H₂O) и церия (Ce(NO₃)₃·6H₂O). Все реактивы марки ХЧ. Использовано обратное осаждение: в раствор аммиачной воды при постоянном перемешивании добавили смесь нитратов циркония, иттрия и церия. Во время процесса постоянно контролировали pH (которое должно быть не ниже 8—9). Полученный осадок многократно промыли дистиллированной водой. Степень очистки осадка гидроксидов от ионов хлора контролировали по качественной реакции



Отсутствие в растворе AgCl свидетельствовало о полном удалении ионов хлора. Отфильтрованная смесь гидроксидов была высушена при температуре 50—60 °С в течение 24 ч. Гидротермальную обработку — высокотемпературный гидролиз (ВТГ) в щелочной среде провели в лабораторном автоклаве при температуре 190—210 °С, 2 ч. Давление в автоклаве (1,6 МПа) отвечало давлению насыщенного пара воды при этой температуре. После ВТГ образовавшийся осадок отделили от маточного раствора и высушили при 60 °С в течение 8 ч.

Термическую обработку полученных смесей осуществили при температурах 600 и 700 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч. Для изучения свойств порошков использовали методы электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп Camebax SX-50), рентгенофазового анализа (ДРОН-1,5, CuK_α-излучение, скорость сканирования — 1—4 град/мин, 2θ = 15—90°), БЭТ.

Результаты и их обсуждение

Схема процесса получения нанокристаллического порошка представлена на рис. 1. Для совместного осаждения использованы свежеприготовленные растворы солей. Это позволило минимизировать влияние процессов комплексообразования и полимеризации, протекающих в растворах, на гомогенность полученной смеси гидроксидов. Взаимодействие гидроксидов и образование твердых растворов начинается уже на стадии процесса соосаждения. В результате образуются сложные

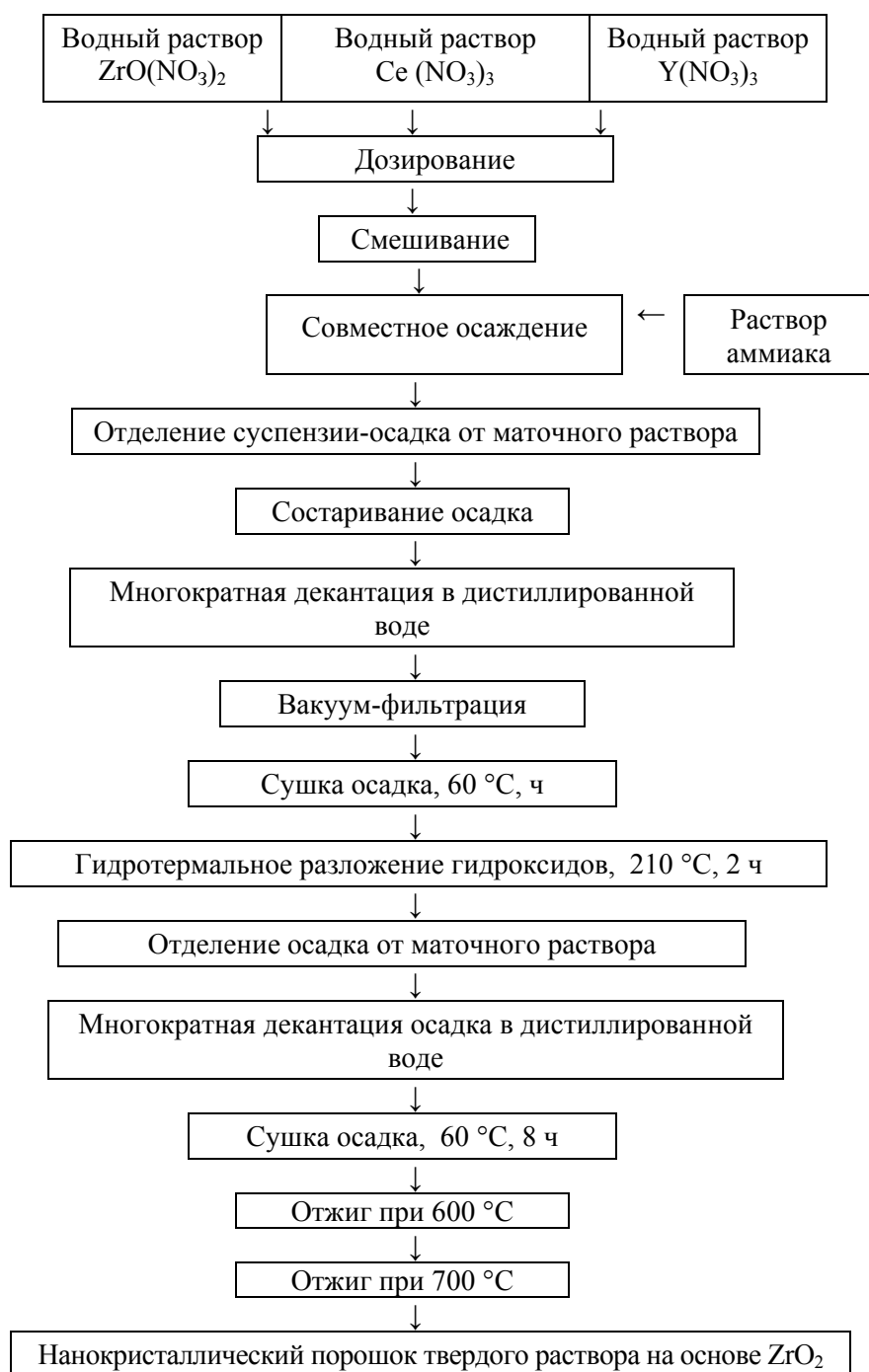


Рис. 1. Схема процесса получения нанокристаллических порошков составов (% (мол.)) $90\text{ZrO}_2-8\text{CeO}_2-2\text{Y}_2\text{O}_3$ и $97\text{ZrO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$ комбинированным методом совместного осаждения и гидротермального разложения.

полимерные гидроксиды с равномерным распределением ионов циркония, иттрия и церия [4, 5].

После совместного осаждения исходных солей формируется система, в которой свойства отдельных компонентов индивидуально не проявляются,

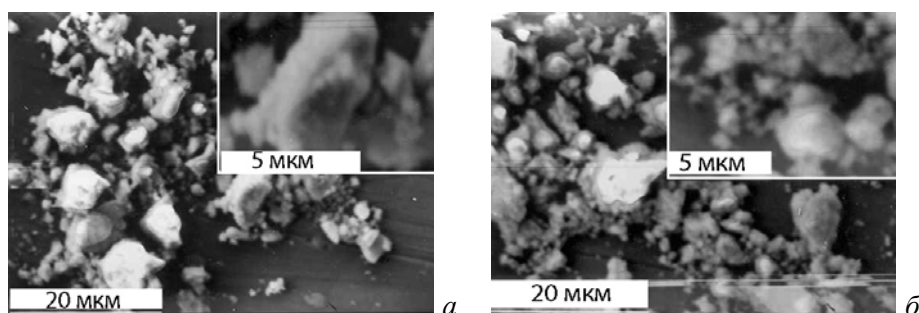


Рис. 2. Морфология нанокристаллических порошков составов (% (мол.)) $90\text{ZrO}_2-8\text{CeO}_2-2\text{Y}_2\text{O}_3$ (а) и $97\text{ZrO}_2-3\text{Y}_2\text{O}_3$ (б) после совместного осаждения и гидротермального разложения ($T = 210^\circ\text{C}$).

так как смешивание растворов происходит на молекулярном уровне и образуется гомогенный состав смеси. Кипячение гидроксидов после совместного осаждения использовали для состаривания и уплотнения осадка, поскольку это улучшает условия декантации.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что после гидротермальной обработки в нанокристаллических порошках обоих составов образовался низкотемпературный метастабильный кубический твердый раствор диоксида циркония (F-ZrO_2). Удельная поверхность и пикнометрическая плотность ($87 \text{ м}^2/\text{г}$ и $4,75 \text{ г}/\text{см}^3$ соответственно) порошка ZrY несколько выше, чем порошка ZrCeY ($84 \text{ м}^2/\text{г}$ и $4,53 \text{ г}/\text{см}^3$). На рис. 2 представлена морфология нанокристаллических порошков после ВТГ. Видно, что в обоих порошках после гидролиза образовались мягкие рыхлые агломераты, средний размер которых изменяется от 3 до 7 мкм (размер первичных частиц — 12 нм).

После термообработки образцов при температуре 600°C фазовый состав порошка ZrCeY не изменился (F-ZrO_2), а в порошке ZrY , наряду с F-ZrO_2 , отмечены следы M-ZrO_2 (моноклинного твердого раствора на основе ZrO_2). В порошке ZrCeY образовались агломераты по форме, близкой к овальной, размер которых не изменился (размер первичных частиц — 18 нм), а порошок ZrY состоит из агломератов размером менее 5 мкм (размер первичных частиц — 15 нм), преимущественно сферической формы, с высокой степенью гомогенности. После термообработки при температуре 600°C удельная поверхность порошков уменьшается ($59 \text{ м}^2/\text{г}$ для ZrY и $70 \text{ м}^2/\text{г}$ для ZrCeY) по сравнению с удельной поверхностью порошка, измеренной непосредственно после гидротермального разложения. Но при этом увеличивается степень кристалличности порошков, что приводит к повышению их пикнометрической плотности ($5,58 \text{ г}/\text{см}^3$ для порошка ZrY и $5,81 \text{ г}/\text{см}^3$ для порошка ZrCeY). Рост удельной поверхности нанокристаллических порошков, по-видимому, вызван разветвленной пористой микроструктурой агломератов.

Термообработка при температуре 700°C приводит к более заметному уменьшению удельной поверхности ($40 \text{ м}^2/\text{г}$ для порошка ZrY и $51,53 \text{ м}^2/\text{г}$ для порошка ZrCeY) и к незначительному увеличению пикнометрической плотности ($5,6 \text{ г}/\text{см}^3$ для порошка ZrY и $5,58 \text{ г}/\text{см}^3$ для порошка ZrCeY). Фазовый состав порошков не изменяется. На рис. 3 представлена морфология нанокристаллических порошков после термообработки. Видно,

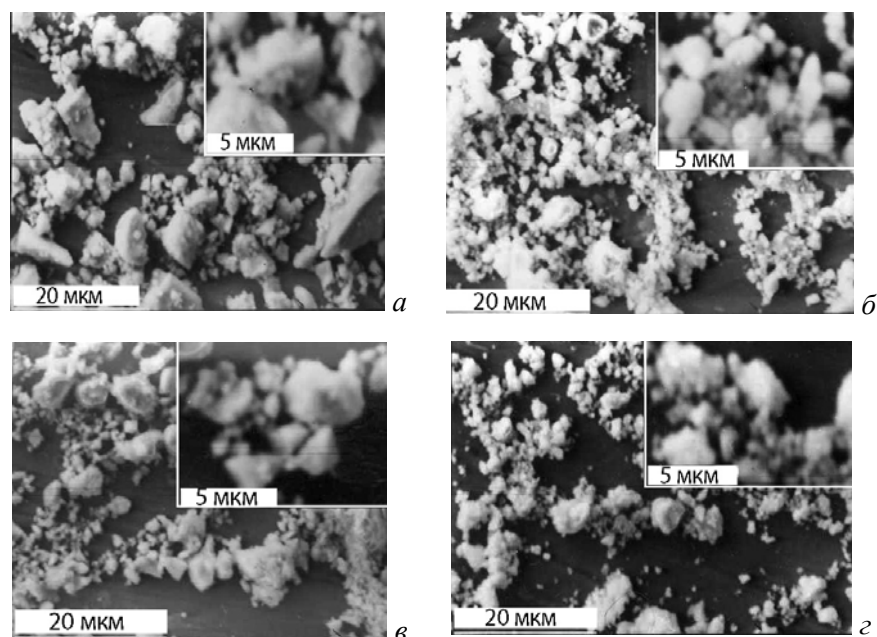


Рис. 3. Морфология нанокристаллических порошков составов (% (мол.)) $90\text{ZrO}_2\text{—}8\text{CeO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3$ (а, в) и $97\text{ZrO}_2\text{—}3\text{Y}_2\text{O}_3$ (б, з) после термообработки при 600 (а, б) и 700 °С (в, з).

Свойства нанокристаллических порошков (% (мол.)) на основе диоксида циркония, стабилизированного диоксидами иттрия и церия

Условия получения	Размер первичных частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Пикнометрическая плотность, г/см ³
$90\text{ZrO}_2\text{—}8\text{CeO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3$			
ВТГ, 200 °С, 3 ч	12	83	4,53
Отжиг, 600 °С, 2 ч	15	70	5,81
Отжиг, 700 °С, 2 ч	20	52	5,58
$97\text{ZrO}_2\text{—}3\text{Y}_2\text{O}_3$			
ВТГ, 200 °С, 3 ч	12	87	4,75
Отжиг, 600 °С, 2 ч	18	59	5,58
Отжиг, 700 °С, 2 ч	26	40	5,6

что отжиг этих порошков при температуре 700 °С приводит к заметному увеличению доли агломератов размером менее 5 мкм.

Свойства нанокристаллических порошков на основе диоксида циркония, стабилизированного диоксидами иттрия и церия на различных этапах получения представлены в таблице.

Выводы

Нанокристаллические мягкоагломерированные порошки составов (% (мол.)) $90\text{ZrO}_2\text{—}8\text{CeO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3$ и $97\text{ZrO}_2\text{—}3\text{Y}_2\text{O}_3$ получены комбинированным методом совместного осаждения и гидротермального разложения. Определено, что в порошках образовался метастабильный F-ZrO₂, размер первичных частиц увеличился от 12 нм после высокотемпературного гидролиза до 15—18 нм после термообработки при температуре 600 °С и до 20—26 нм при дальнейшем увеличении температуры до 700 °С. Удельная поверхность порошков уменьшилась от 90 до 40 м²/г. Полученные нанокристаллические порошки использованы при изготовлении головки шейки бедра тазобедренного сустава.

1. *Дубок В. А.* Биокерамика — вчера, сегодня, завтра // Порошковая металлургия. — 2000. — № 7/8. — С. 69—87.
2. *Дудник Е. В., Зайцева З. А., Шевченко А. В., Лопато Л. М.* Методы получения дисперсных порошков на основе диоксида циркония // Там же. — 1993. — № 7. — С. 24—28.
3. *Шевченко А. В., Дудник Е. В., Рубан А. К. и др.* Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ // Там же. — 2007. — № 1/2. — С. 23—30.
4. *Чалый В. П.* Гидроокиси металлов. — К.: Наук. думка, 1972. — 154 с.
5. *Стрекаловский В. Н., Полежаев Ю. М., Пальгуев С. Ф.* Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура, фазовые превращения. — М.: Наука, 1987. — 160 с.
6. *Петрунин В. Ф., Попов В. В., Чжу Хунчжи, Тимофеев А. А.* Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония // Неорган. материалы. — 2004. — **40**, № 3. — С. 303—311.
7. *Пентин И. В., Олейников Н. Н., Муравьева Г. П. и др.* Стабильность тетрагонального ZrO_2 при внешних воздействиях // Там же. — 2002. — **38**, № 10. — С. 1203—1206.