

М. Ю. Смирнова-Замкова, О. К. Рубан, О. І. Биков, О. І. Хоменко,  
О. В. Дуднік\*

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ПОРОШКУ ЕВТЕКТИЧНОГО СКЛАДУ СИСТЕМИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ )

Досліджено фізико-хімічні властивості нанодисперсного ZTA-порошку евтектичного складу (% (мас.))  $58,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}41,5\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ), синтезованого гідротермальним методом у лужному середовищі. Склад твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  (% (мол)):  $90\text{ZrO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}8\text{CeO}_2$ . Методи дослідження: рентгенофазовий та диференційно-термічний аналізи, електронна мікроскопія. Питому поверхню порошку визначено методом BET. Встановлено, що після гідротермального синтезу в порошку присутні дві фази: б'юміт  $\text{AlO}(\text{OH})$  і тетрагональний твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$  (Т- $\text{ZrO}_2$ ). Питома поверхня нанодисперсного порошку —  $71 \text{ м}^2/\text{г}$ . Б'юміт перетворився на  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  за температури  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Визначено, що у м'яко-агломерованому гідротермальному порошку утворилися агломерати I та II порядків розмірами  $4\text{—}20 \text{ мкм}$  неправильної та округлої форм. Для обробки результатів дослідження морфології використано програму АМІС ("Автоматичний Аналізатор мікроструктури"). Одержані дані будуть використані для мікроструктурного проектування композитів системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3$  різноманітного призначення.

**Ключові слова:** система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ), ZTA-композити, гідротермальний синтез у лужному середовищі, евтектичний склад порошку, дисперсний порошок, твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$ .

### Вступ

Композити системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  на основі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZTA}$  (Zirconia Toughened Alumina) привертають особливу увагу фахівців в області розробки і виробництва конструкційної, функціональної, ріжучої, бронь-кераміки та виробів медичного призначення [1—7]. Композити ZTA складаються з матриці  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в якій розподілено  $0\text{—}50\%$  (мас.) частинок нестабілізованого або стабілізованого  $\text{ZrO}_2$  [8]. Характеристики міцності ZTA-композитів визначаються сукупною дією матриці  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  і дисперсних частинок зміцнюючої фази —  $\text{ZrO}_2$  [9]. Ступінь зміцнення і підвищення в'язкості руйнування ZTA-композитів залежать від вихідного розміру частинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{ZrO}_2$ , розподілу частинок  $\text{ZrO}_2$  у матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і від об'ємної частки метастабільного тетрагонального твердого розчину на основі  $\text{ZrO}_2$  (Т- $\text{ZrO}_2$ ) [10].

В останні роки зростає інтерес до ZTA-композитів з підвищеним вмістом  $\text{ZrO}_2$ . Так, ZTA-кераміку, що містить до  $30\%$  (мас.)  $\text{ZrO}_2$ , розглядають як перспективний матеріал для розробки конструкційної кераміки для експлуатації за криогенних температур [11], а ZTA-кераміку

\* М. Ю. Смирнова-Замкова — молодший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; О. К. Рубан — науковий співробітник цієї ж установи; О. І. Биков — кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник цієї ж установи; О. І. Хоменко — кандидат технічних наук, старший науковий співробітник цієї ж установи; О. В. Дуднік — доктор хімічних наук, завідувача відділом цієї ж установи.

евтектичного складу (42,8% (мас.)  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) ( $T-ZrO_2$ ) і 57,2% (мас.)  $\alpha-Al_2O_3$ ) — для високотемпературного застосування [12] і створення керамічного шару термобар’єрних покриттів [13, 14]. Встановлено, що композит складу 50% (мас.)  $Al_2O_3$ —50% (мас.) 3Y-TZP характеризується оптимальним поєднанням механічних властивостей ( $\sigma_{\text{виг}}$  — до 1000 МПа, середнє значення твердості —  $\approx 18$  ГПа) [15]. В роботі [16] вивчено вплив добавки вискодисперсного порошку евтектичного складу (% (мас.)) в перерахунку на чисті оксиди  $50Al_2O_3$ — $42ZrO_2$ — $8Y_2O_3$  на щільність і мікроструктуру корундової кераміки з метою поліпшення властивостей підкладок інтегральних мікросхем.

Синтез вихідного порошку комплексного складу є важливим етапом у мікроструктурному проектуванні ZTA-композитів, тому що властивості вихідного порошку мають значний вплив на якість і характеристики одержаних композитів. У вихідних порошках необхідно ретельно контролювати розмір та розподіл за розміром первинних частинок, їх форму, стан агломерації, фазовий склад і властивості поверхні. Перелічені характеристики обумовлюють особливості консолідації порошків для одержання необхідних мікроструктур, які визначають властивості композитів [9].

Для виготовлення ZTA-порошків застосовують різноманітні методи — механічні, хімічні, комбіновані [17]. Гідротермальні методи синтезу нанодисперсних порошків дозволяють одержати високоякісні, чисті порошки різноманітного складу з регульованою дисперсністю та високою активністю до спікання. Для одержання вихідних нанокристалічних ZTA-порошків застосовують гідротермальний синтез у кислому [18] та лужному [9, 18—21] середовищах з використанням мікрохвильового нагрівання [22, 23]. Дані про синтез порошків евтектичного складу системи  $Al_2O_3$ — $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) в літературі відсутні.

Мета даної роботи — дослідити властивості порошку евтектичного складу (% (мас.)):  $58,5Al_2O_3$ — $41,5ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) після гідротермального синтезу у лужному середовищі. Склад твердого розчину на основі  $ZrO_2$  (% (мол.)):  $90ZrO_2$ — $2Y_2O_3$ — $8CeO_2$ .

Дана робота є однією із серії робіт по дослідженню впливу методів одержання вихідних порошків на властивості ZTA-композитів із варіюванням вмісту твердого розчину діоксиду цирконію у системі  $Al_2O_3$ — $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ).

### *Матеріали та методи дослідження*

Вихідними речовинами для одержання нанодисперсного порошку евтектичного складу системи  $Al_2O_3$ — $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) обрано оксихлорид цирконію  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , нітрати ітрію  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , церію  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  та алюмінію  $Al(NO_3)_3$ . Сумісне осадження гідроксидів проведено із суміші водних розчинів вихідних солей. Осаджувач — водний розчин  $NH_4OH$ . Використано метод зворотного осадження, що дозволяє досягти високого ступеня гомогенності одержаної суміші внаслідок уникнення поетапного осадження складових гідроксидів. Процес здійснено з постійним перемішуванням та наступним кип’ятінням протягом 30 хв (процес “старіння” осаду). Після кип’ятіння утворився

напівпрозорий гелеподібний осад, який багаторазово декантували у дистильованій воді. Гідротермальну обробку проведено в лабораторному автоклаві за температури 220 °С протягом 4 годин. Після гідротермального синтезу утворилася система прозорий маточний розчин/осад нанодисперсного порошку. Осад відфільтровано від маточного розчину та висушено на повітрі за температури 80 °С, 8 год.

Властивості одержаного порошку досліджено методами рентгенофазового аналізу (РФА) (ДРОН-1,5,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінення, швидкість сканування — 1—4 град/хв,  $2\theta = 15\text{—}90^\circ$ ), диференційно-термічного аналізу (дериватограф Q-1500 D, швидкість нагріву в інтервалі температур 20—1000 °С становила 10 °С/хв), електронної мікроскопії (скануючий електронний мікроскоп з енергодисперсійним мікроаналізатором РЕМ 106И). За методом теплової адсорбції-десорбції азоту (БЕТ) визначено питому поверхню порошку.

### Результати та їх обговорення

Диференційно-термічний аналіз синтезованого гідротермального порошку евтектичного складу проведено в інтервалі температур 20—1000 °С (рис. 1). На кривій ДТА спостерігаються два широкі ендотермічні ефекти в інтервалах температур 90—180 і 450—530 °С, що супроводжуються відповідними мінімумами на кривій ДТГ. Широкий ендотермічний ефект в інтервалі 90—180 °С з мінімумом за температури 120 °С відповідає видаленню адсорбованої вологи з втратою маси зразка на 6%. Ендотермічний ефект в інтервалі температур 450—530 °С з мінімумом за температури 500 °С супроводжується загальною втратою маси зразком на 18%. Цей ефект можна, вірогідно, пояснити видаленням залишкової координаційно-зв'язаної вологи (у вигляді груп —ОН).

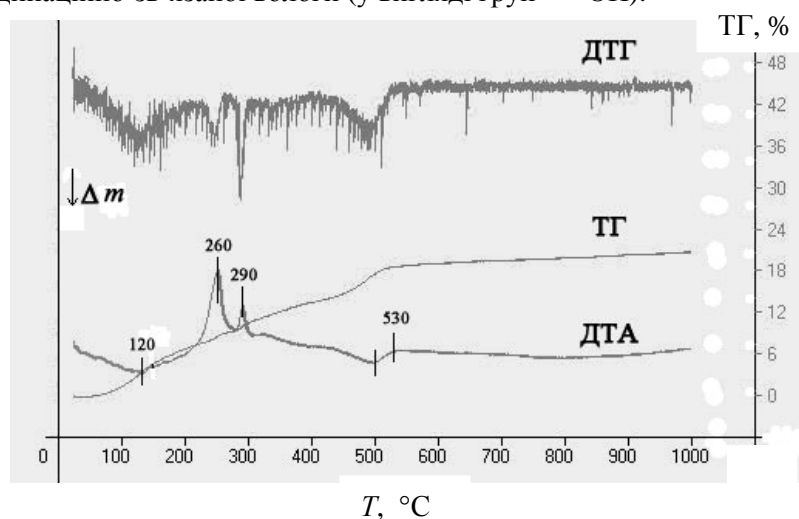


Рис. 1. Дериватограма нанодисперсного порошку евтектичного складу системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ )

Fig. 1. Thermal analysis of the nanodispersed powder with eutectic composition of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) system

Загальна маса зразку в процесі нагрівання в інтервалі 20—1000 °С зменшилася на ~21%. Основна втрата маси зразком відбулася в процесі нагрівання до 530 °С. На кривій ДТА також присутні два екзотермічних ефекти з максимумами за температур 260 і 290 °С, яким відповідають два мінімуми на кривій ДТГ, що свідчать про високу швидкість втрати зразком маси. Вказані екзотермічні ефекти, вірогідно, відповідають кристалізації аморфного  $ZrO_2$ , що залишився після гідротермального синтезу.

За даними РФА, після гідротермального синтезу у порошок утворився бьоміт  $AlO(OH)$  і тетрагональний твердий розчин на основі  $ZrO_2$  ( $T-ZrO_2$ ) (рис. 2, *a*). Для уточнення процесів, які відбуваються під час нагрівання гідротермального порошку евтектичного складу, проби порошку термічно обробили за температур 400 та 550 °С. Визначено, що після 400 °С фазовий склад порошку не змінюється (рис. 2, *б*), а після 550 °С на рентгенограмі ідентифіковано вже  $\delta-Al_2O_3$  та  $T-ZrO_2$  (рис. 2, *в*). Таким чином, під час нагрівання порошку в інтервалі 400—550 °С (рис. 1) відбувається не тільки видалення кристалічно-зв'язаної води, але і розкладання бьоміту.

Питома поверхня нанодисперсного порошку евтектичного складу після гідротермального синтезу становила 71 м<sup>2</sup>/г. Морфологія порошку представлена на рис. 3. Після гідротермального синтезу у м'якоагломерованому порошок утворилися різноманітні за розміром, неправильної багатокутної та округлої форми агломерати I та II порядку. Агломерати I порядку сформовано первинними частинками одержаного нанодисперсного порошку, а агломерати II порядку поєднують агломерати I порядку. Окремі агломерати II порядку досягають за розміром 20—25 мкм (рис. 3, *a*), але вони не монолітні, а складаються з агломератів I порядку округлої форми розміром менше 2—4 мкм (рис. 3, *б*).

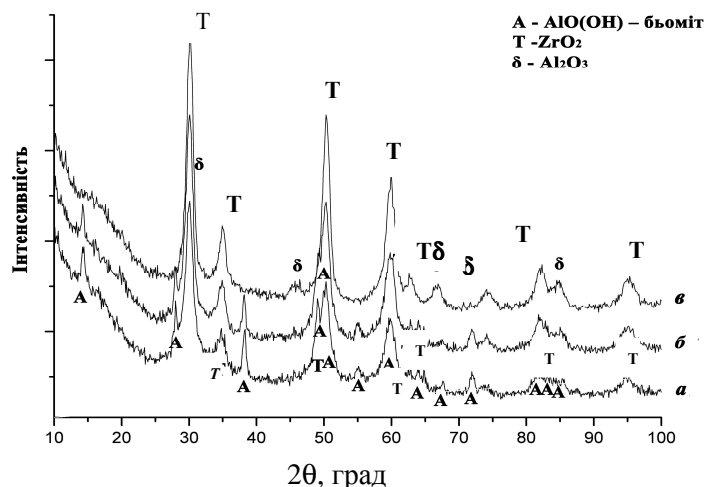


Рис. 2. Рентгенограми порошку евтектичного складу після гідротермального синтезу (*a*) та термічної обробки за температур 400 (*б*) і 550 °С (*в*)

Fig. 2. XRD patterns of the nanodispersed powder with eutectic composition of the  $Al_2O_3$ — $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) system after hydrothermal synthesis (*a*), after heat treatment at 400 (*б*) and 550 °С (*в*)

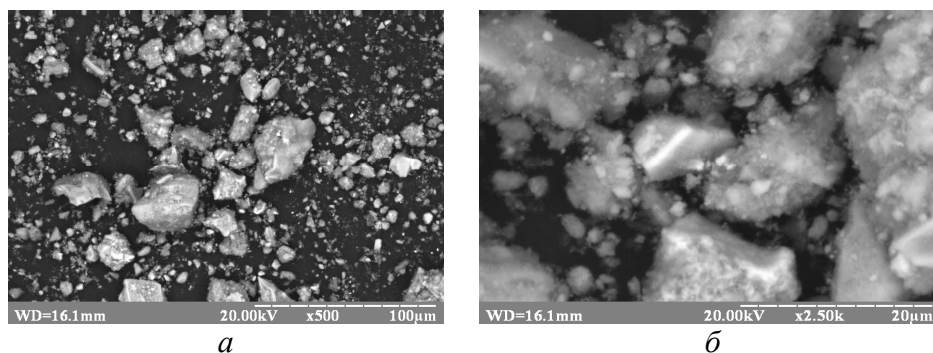


Рис. 3. Морфологія гідротермального порошку евтектичного складу системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) (а) та окремих агломератів (б) після синтезу

Fig. 3. Morphology of the nanodispersed powder with eutectic composition of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) system (а) and some agglomerates (б) after hydrothermal synthesis

Для обробки результатів дослідження морфології гідротермального порошку евтектичного складу системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) використано програму АМІС ("Автоматичний Аналізатор мікроструктури"). Алгоритм обробки зображень, реалізований програмою, заснований на відомому принципі Кавальєрі—Акера—Глаголева [24—26].

Оскільки форма агломератів I та II порядків нанодисперсного порошку евтектичного складу системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) (рис. 3) є неправильною і асиметричною, як характеристика лінійного розміру був обраний діаметр Фере. Завданням програми є вимір діаметрів Фере і обчислення коефіцієнтів форми Салтикова [25]. Визначено наступні діаметри Фере: максимальний — 104,31 мкм (кут  $162,00^\circ$ ), мінімальний — 0,28 мкм (кут  $90,00^\circ$ ), середній — 2,37 мкм. Гістограми розподілу усереднених діаметрів Фере та агломератів по формі представлено на рис. 4.

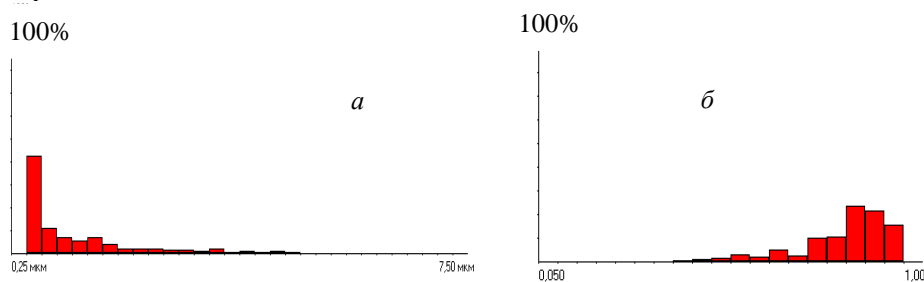


Рис. 4. Гістограми розподілу агломератів гідротермального порошку евтектичного складу системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) по середнім діаметрам Фере (а) та формі (б)

Fig. 4. Histograms of hydrothermal powder agglomerates distribution of eutectic composition of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) system in average Feret diameter (а) and form (б).

Встановлено, що в гідротермальному нанодисперсному порошку переважають фракції агломератів I порядку з середніми діаметрами 0,25—0,5 мкм (42,94%) та 0,5—0,75 мкм (11,47%) (рис. 4, а).

Відомо, що форма частинок порошку впливає на його фізико-хімічні властивості. Для нанодисперсного гідротермального порошку необхідно визначити характеристики форми м'яких агломератів, що утворилися під час синтезу. Для оцінювання використано коефіцієнт форми Салтикова (за 1 прийнята сфера, 0,898 — куб, 0,820 — тетраедр). Встановлено, що в порошку переважають агломерати з фактором форми 0,85—0,90 (23,61%); 0,90—0,95 (21,94%); 0,95—1,00 (15,56%) (рис. 4, б). Розподіл по фактору форми показав, що основна фракція агломератів має правильну геометричну форму, це у подальшому сприятиме одержанню матеріалів з регулярною мікроструктурою.

### **Висновки**

Досліджено фізико-хімічні властивості нанодисперсного порошку евтектичного складу (% (мас.))  $58,5\text{Al}_2\text{O}_3$ — $41,5\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ), синтезованого гідротермальним методом у лужному середовищі. Визначено, що в процесі синтезу утворилися бьоміт ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) та тетрагональний твердий розчин на основі  $\text{ZrO}_2$  (Т- $\text{ZrO}_2$ ). Питома поверхня порошку після гідротермального синтезу становить  $71 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Термічна обробка порошку в інтервалі 20—1000 °С супроводжується видаленням адсорбованої вологи (90—180 °С), залишкової координаційно-зв'язаної води (450—530 °С) та розкладанням  $\text{AlO}(\text{OH})$  за температури 550 °С з утворенням  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Крім цього, в інтервалі 260—290 °С відбулася кристалізація залишкової аморфної фази Т- $\text{ZrO}_2$ . Загальна маса зразку в процесі термічної обробки зменшилася на ~21%.

Після гідротермального синтезу у м'яко-агломерованому порошку утворилися агломерати I та II порядків багатокутової та округлої форм. Розмір агломератів I порядку складав 2—4 мкм, окремі агломерати II порядку досягли 20—25 мкм. Визначено діаметри Фере агломератів: максимальний — 104,31 мкм, мінімальний — 0,28 мкм, середній — 2,37 мкм та встановлено, що в порошку переважають агломерати з фактором форми 0,85—1 (61,11%). Розподіл по фактору форми показав, що основна фракція агломератів I порядку має правильну геометричну форму.

Вивчення фізико-хімічних властивостей вихідного порошку евтектичного складу системи  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) необхідне для цілеспрямованого вибору оптимальних умов консолідації для розробки високотехнологічних керамічних матеріалів з заданими властивостями.

**РЕЗЮМЕ.** Исследованы физико-химические свойства нанодисперсного ZTA-порошка эвтектического состава (% (мас.))  $58,5\text{Al}_2\text{O}_3$ — $41,5\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ), синтезированного гидротермальным методом в щелочной среде. Состав твердого раствора на основе  $\text{ZrO}_2$  (% (мол.)):  $90\text{ZrO}_2$ — $2\text{Y}_2\text{O}_3$ — $8\text{CeO}_2$ . Методы исследования: рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы, электронная микроскопия. Удельная поверхность порошка определена методом БЭТ. Установлено,

что после гидротермального синтеза в порошке присутствуют две фазы: бьомит ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) и тетрагональный твердый раствор на основе  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{T-ZrO}_2$ ). Удельная поверхность нанодисперсного порошка —  $71 \text{ м}^2/\text{г}$ . Бьомит превратился в  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Определено, что в мягко-агломерированном гидротермальном порошке образовались агломераты I и II порядков размером от 4 до 20 мкм неправильной и округлой формы. Для обработки результатов исследования морфологии использована программа АМИС (“Автоматический анализатор микроструктуры”). Результаты будут использованы при микроструктурном проектировании композитов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ) на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различного назначения.

**Ключевые слова:** система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ), ZTA-композиты, гидротермальный синтез в щелочной среде, эвтектический состав порошка, дисперсный порошок, твердый раствор на основе  $\text{ZrO}_2$ .

1. *Rahul Rakshit*. A review on cutting of industrial ceramic materials / Rahul Rakshit, Alok Kumar Das // Precision Engineering. — 2019. — **59**. — P. 90—109.
2. *Norfauzi T.* Fabrication and machining performance of ceramic cutting tool based on the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Cr}_2\text{O}_3$  compositions / [T. Norfauzi, A. B. Hadzley, U. A. A. Azlan et al.] // J. Mater Res Technol. — 2019. — **34**. — P. 1—10. Режим доступа к документу : <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.034>
3. *Huang S.* Development of nano zirconia toughened alumina for ceramic armor applications / [S. Huang, J. Binner, B. Vaidhyanathan et al.] // Advan. Ceramic Armor VII // Amer. Ceram. Soc. — 2011. — **28**. — P. 103—113.
4. *Exare C.* Structural evolution of ZTA composites during synthesis and processing / [C. Exare, J. - M. Kiat, N. Guiblin et al.] // J. Europ. Ceram. Soc. — 2015. — **35**. — P. 1273—1283.
5. *Roy M. E.* Phase transformation and roughening in artificially aged and retrieved zirconia-toughened alumina femoral heads / Marie E. Roy, Oscar F. Noel, Leo A. Whiteside // J. Arthroplasty. Режим доступа к документу : <https://doi.org/10.1016/j.arth.2018.12.025>
6. *Sequeira S.* Development and characterization of zirconia alumina composites for orthopedic implants / [S. Sequeira, M. H. Fernandes, N. Neves, M. M. Almeida] // Ceram. Int. Режим доступа к документу: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.216>
7. *Lopesa A. C. O.* Nanomechanical and microstructural characterization of a zirconia toughened alumina composite after aging / [A. C. O. Lopesa, P. G. Coelho, L. Witek et al.] // Ceram. Int. Режим доступа к документу: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.211>
8. *Задорожная О. Ю.* Влияние добавок наноразмерного  $\text{ZrO}_2$  и технологических параметров процесса прессования на свойства композитов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  / [О. Ю. Задорожная, О. В. Тиунова, А. А. Богаев и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 10. — С. 21—26.

9. *Dudnik E. V.* Microstructural design of  $ZrO_2$ — $Y_2O_3$ — $CeO_2$ — $Al_2O_3$  materials / [E. V. Dudnik, A. V. Shevchenko, A. K. Ruban et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2011. — **49**, No. 9—10. — P. 528—536.
10. *Rezaee S.* Characterization and strengthening of porous alumina-20 wt% zirconia ceramic composites / S. Rezaee, Kh. Ranjbar, A. R. Kiasat // Ceram. Int. Режим доступа к документу : <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.047>
11. *Chen J.* Toughening mechanisms of ZTA ceramics at cryogenic temperature (77 K) / [J. Chen, Z. Xie, W. Zeng, W. Wu] // Ceram. Int. Режим доступа к документу : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.072>
12. *Ouyang J.-H.* Synthesis, densification and characterization of nanosized oxide ceramic powders with eutectic compositions by heating of alcohol-aqueous salt solutions / [J. - H. Ouyang, Y. - H. Ma, A. Henniche et al.] // J. Ceram. Sci. Tech. — 2017. — **08** [01]. — P. 81—90; DOI: 10.4416/JCST2016-00097.
13. *Oberste Berghaus Jörg.* Mechanical and thermal transport properties of suspension thermal sprayed alumina-zirconia composite coatings / [Jörg Oberste Berghaus, J. Legoux, Jean-Gabriel et. al.] // J. Thermal Spray Technology. — 2008. — **17**, is. 1. — P. 91—104.
14. *Tarasi F.* Phase Formation and Transformation in alumina / YSZ nanocomposite coating deposited by suspension plasma spray process / [F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi et al.] // Ibid. — 2010; DOI: 10.1007/s11666-009-9461-8
15. *Веселов С. В.* Структура и механические свойства керамических материалов системы  $Al_2O_3$ — $ZrO_2$  / [С. В. Веселов, Н. С. Стукачева, Р. И. Кузьмин и др.] // Научный вестник НГТУ. — 2016. — **65**, № 4. — С. 207—217.
16. *Шарова Н. В.* Влияние эвтектической добавки в системе  $Al_2O_3$ — $ZrO_2$ — $Y_2O_3$  на свойства корундовой керамики / Н. В. Шарова, Н. А. Попова, Е. С. Лукин // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — **XXXI**, № 3. — С. 119—121.
17. *Смирнова-Замкова М. Ю.* Методи одержання вихідних нанокристалічних порошків системи  $Al_2O_3$ — $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) / М. Ю. Смирнова-Замкова, О. В. Дуднік] // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины — 2017. — Вып. 26. — С. 50—65.
18. *Chandradass J.* Low temperature synthesis and characterization of zirconia doped alumina nanopowder by hydrothermal process / J. Chandradass, Jae Hong Yoon, Dong-sik Bae // Mater. and Manufacturing Processes. — 2008. — **23**. — P. 138—142; DOI: 10.1080/10426910701774544
19. *Courtois C.* Fabrication of various nanocomposites starting from hydrothermal powder mixtures / [C. Courtois, A. Rabih, D. O'Sullivan et al.] // Key Engineering Mater. — 1997. — **132—136**. — P. 1010—1013.
20. *Mills H.* Zirconia toughened aluminas by hydrothermal processing / H. Mills, S. Blackburn // J. Eur. Ceram. — 2000. — **20**. — P. 1085—1090.



21. Дуднік О. В. Властивості нанокристалічних порошків у системі  $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—Al_2O_3$  у ході термічної обробки при 400—1300 °C / [О. В. Дуднік, О. В. Шевченко, О. К. Рубан та ін.] // Доп. НАНУ. — 2008. — № 3. — С. 96—102.
22. Prete F. Highly homogeneous  $Al_2O_3—ZrO_2$  nanopowder via microwave-assisted hydro- and solvothermal synthesis / [F. Prete, A. Rizzuti, L. Esposito et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2011. — **94**. — P. 3587—3590.
23. Koltsov I. Mechanism of reduced sintering temperature of  $Al_2O_3—ZrO_2$  nanocomposites obtained by microwave hydrothermal synthesis / [I. Koltsov, J. Smalc-Koziorowska, M. Przeźniak-Welenc et al.] // Materials. — 2018. — **11**. — P. 829—847; Doi:10.3390/ma11050829.
24. Хоменко А. И. Влияние предварительной подготовки порошков на свойства материалов для контактов вакуумных выключателей / А. И. Хоменко, Ю. И. Найда, А. А. Хоменко // Электрические контакты и электроды. — К. : Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. — 2012. — Вып. 11. — С. 32—37.
25. Хоменко О. І. Використання програмного комплексу АМІС для кількісної металографії / О. І. Хоменко, О. В. Хоменко // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. — К. : Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. — 2014. — Вып. 16. — С. 35—42.
26. Dudnik E. V. Nanocrystalline powders in  $ZrO_2—Y_2O_3—CeO_2—Al_2O_3—CoO$  system for microstructural design of  $ZrO_2$ -based color composites / [E. V. Dudnik, V. V. Tsukrenko, M. S. Glabai et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2017. — **56**, No. 7—8. — P. 407—415.

Надійшла 11.11.19

**Smyrnova-Zamkova M. Y., Ruban O. K., Bykov O. I.,  
Khomenko O. I., Dudnik E. V.**

### **Synthesis and physico-chemical properties of nanodispersed powder with eutectic composition in the $Al_2O_3—ZrO_2$ ( $Y_2O_3$ , $CeO_2$ ) system**

Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) — composites that combines the advantageous properties of alumina and zirconia — are widely investigated to optimize the composite properties. The strength behavior of ZTA — composites depends on the starting particle size of  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$ -based solid solution, the homogeneity of  $ZrO_2$ -based solid solution particles in the  $Al_2O_3$  matrix, and the volume fraction of metastable tetragonal  $ZrO_2$ -based solid solution (T- $ZrO_2$ ). In this research, physico-chemical properties of nanodispersed ZTA powder of eutectic composition (% (mass.)) : 58,5 $Al_2O_3—41,5ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ) were investigated. The starting powder was produced by hydrothermal method in an alkaline medium. The composition of the solid solution based on  $ZrO_2$  is (% (mol.)) : 90 $ZrO_2—8CeO_2—2Y_2O_3$ . The properties of synthesized ZTA powder were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM), and specific

surface measurements (BET). There were two phases in the ZTA powder: crystallized boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$  and partially crystallized tetragonal  $\text{ZrO}_2$  (T- $\text{ZrO}_2$ ) — based solid solution after hydrothermal synthesis. The specific surface area of the hydrothermal nanodispersed ZTA powder is  $71 \text{ m}^2 / \text{g}$ . After thermal treatment in the air at  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  for 2 hours,  $\text{AlO}(\text{OH})$  was converted to  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  and zirconia was fully crystallized in the tetragonal form. It was determined that irregular and round form agglomerates of the I and II order (from 4 to 20 microns) were formed in the soft-agglomerated hydrothermal powder. AMIS software (microstructure automatic analyzer) was used for processing the research results on the morphology of the nanodispersed ZTA powder. The research results will be used for the microstructural design of ZTA-composites.

**Keywords:**  *$\text{Al}_2\text{O}_3$  system —  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ), ZTA composites, hydrothermal synthesis in an alkaline medium, eutectic powder composition, dispersed powder,  $\text{ZrO}_2$ -based solid solution.*