

**Использование метода механохимической обработки
при получении порошка состава (% (мол.))
 $90\text{ZrO}_2\text{—}8\text{CeO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3$**

И. А. Скиба, Е. В. Дудник, А. В. Шевченко, Л. М. Лопато

Нанокристаллический порошок состава (% (мол.)) $90\text{ZrO}_2\text{—}8\text{CeO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3$ получен методом механохимической обработки M-ZrO_2 водными растворами азотнокислых солей иттрия и церия. Исследовано изменение свойств синтезированного порошка при термической обработке в интервале температур 600—700 °С.

Введение

Оксид циркония является одним из наиболее перспективных оксидов для разработки материалов, которые могут найти применение не только в машиностроении, энергетической, химической, авиакосмической, электронной и других отраслях промышленности, но и в медицине. Для ZrO_2 характерен ряд уникальных физических, химических и других свойств, таких как низкий коэффициент трения, сопротивление износу, твердость, высокий модуль упругости, очень высокие температура плавления и свободная энергия образования, уникально низкая теплопроводность.

Болезни костей и суставов, по данным медицинских статистик, занимают 7—8-е место в структуре всех заболеваний у взрослых. Широко распространенным методом лечения этих заболеваний в настоящее время стало тотальное эндопротезирование. Оно дает возможность восстановить подвижность сустава, избавить пациента от боли, хромоты и вернуть его к активному образу жизни. Эта область ортопедической хирургии развивается наиболее активно. Так, ежегодно в мире проводится около одного миллиона эндопротезирований тазобедренного сустава [1].

Для создания имплантатов необходимы керамические материалы с высокими прочностными характеристиками, обладающие биоинертностью по отношению к живым тканям организма. В настоящее время основным применением керамики на основе тетрагонального ZrO_2 в медицине являются головки шейки бедра. Для разработки биоимплантатов на основе ZrO_2 необходимы мягкоагломерированные нанокристаллические порошки с узким распределением частиц по размерам, высокой степени чистоты и гомогенности, а также обладающие повышенной активностью при спекании.

Разработаны различные методы синтеза нанокристаллических порошков (НКП) на основе ZrO_2 , среди которых особое место занимают химические методы, более доступные в технологическом плане и обеспечивающие получение НКП с необходимым комплексом свойств. К таким методам относятся и гидротермальные методы, которые проводят при нагреве водных растворов исходных солей в герметичных сосудах под давлением.

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

Физико-химические процессы, происходящие в гидротермальных условиях, определяются давлением, рН, окислительно-восстановительным потенциалом среды и активностью компонентов, зависящей от степени диссоциации и диэлектрической проницаемости воды. Главное преимущество гидротермальных методов синтеза порошков заключается в том, что образование и рост зародышей по механизму растворение—кристаллизация протекают при относительно низких и средних температурах и давлениях, вследствие чего формируются гомогенные первичные частицы, содержащие меньше структурных дефектов, чем частицы, полученные традиционными методами [2].

Цель настоящего исследования — изучение свойств нанокристаллического порошка состава (% (мол.)) $90\text{ZrO}_2\text{—}8\text{CeO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3$, синтезированного механохимической обработкой (МХО) нанокристаллического порошка моноклинного диоксида циркония (M-ZrO_2), полученного гидротермальным разложением (ГТР) оксихлорида циркония ZrOCl_2 в кислой среде.

Экспериментальная часть

Выбор состава исследуемого порошка произведен, исходя из ранее изученных свойств соответствующих двойных систем $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ [3] и $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$ [4, 5]. Учитывая особенности свойств порошков этих систем, считаем перспективным проводить легирование водного моноклинного диоксида циркония (M-ZrO_2) оксидами иттрия и церия, используя водные растворы солей нитратов иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Для изучения свойств порошков использованы методы рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр ДРОН-1,5, CuK_α -излучение) и электронной микроскопии (Сamebax SX-50). Размер первичных частиц рассчитан по формуле Шерера. Удельная поверхность нанокристаллических порошков на разных стадиях их синтеза определена по методу БЭТ, пикнометрическая плотность — в дистиллированной воде по методу Архимеда.

Исходными веществами выбраны оксихлорид циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) и нитраты иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Все реактивы марки ХЧ. Нанокристаллический порошок получен в два этапа. Сначала гидротермальным разложением $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в кислой среде синтезирован нанокристаллический порошок водного M-ZrO_2 , а затем механохимической обработкой проведено легирование M-ZrO_2 оксидами иттрия и церия. Схема процесса гидротермального разложения в кислой среде представлена на рис. 1. Концентрация исходного оксихлорида циркония в пересчете на оксид ZrO_2 составила 170 г/л.

По результатам РФА установлено, что после ГТР при температуре 210 °С образовался M-ZrO_2 со средним размером первичных частиц 7 нм, удельная поверхность при этом составляет 98,2 м²/г, пикнометрическая плотность — 4,4 г/см³. Для повышения степени кристалличности полученного M-ZrO_2 проводили термическую обработку при температуре 600 °С на воздухе. После термической обработки размер частиц увеличился до 19 нм, пикнометрическая плотность — до 5,06 г/см³, а удельная поверхность уменьшилась до 73 м²/г.

На рис. 2 показана морфология исходного нанокристаллического порошка M-ZrO_2 . Видно, что уже на стадии ГТР из первичных частиц образуются рыхлые агломераты сферической формы размером до 5 мкм



Рис. 1. Схема получения нанокристаллического порошка водного M-ZrO₂ гидротермальным разложением ZrOCl₂ в кислой среде.

(рис. 2, а), после термической обработки (600 °С) их размер увеличивается до 10 мкм (рис. 2, б).

Схема процесса получения твердого раствора на основе ZrO₂ представлена на рис. 3. Синтезированный порошок M-ZrO₂ обработан водными растворами нитратов иттрия и церия. Концентрация этих растворов в пересчете на оксиды (Y₂O₃ и CeO₂) составляет для нитрата иттрия 304 г/л и для нитрата церия 210 г/л. Количество Y(NO₃)₃·6H₂O и Ce(NO₃)₃·6H₂O рассчитывали, исходя из необходимого конечного состава (% (мол.)) порошка 90ZrO₂—8CeO₂—2Y₂O₃. Термическую обработку полученных смесей провели в два этапа: при 600 и 700 °С.

В процессе МХО использована промежуточная стадия — деагломерация — для повышения гомогенности смеси и во избежание образования твердых агломератов. По результатам РФА определено, что после МХО и термических обработок в интервале температур 600—700 °С

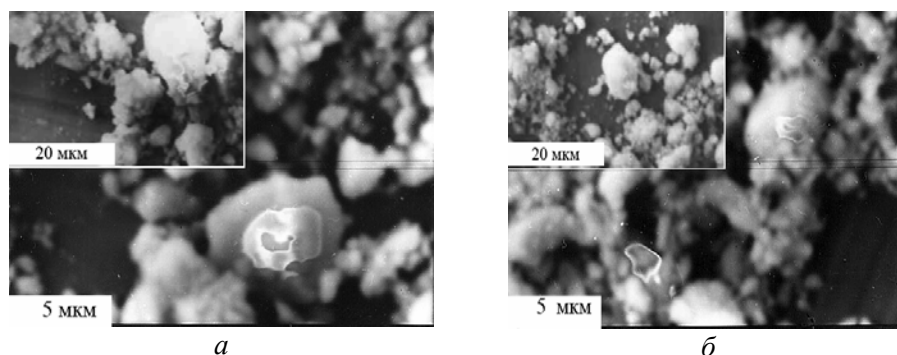


Рис. 2. Морфология нанокристаллического порошка $M-ZrO_2$ после ГТР (а) и после термической обработки при температуре $600\text{ }^{\circ}C$ (б).

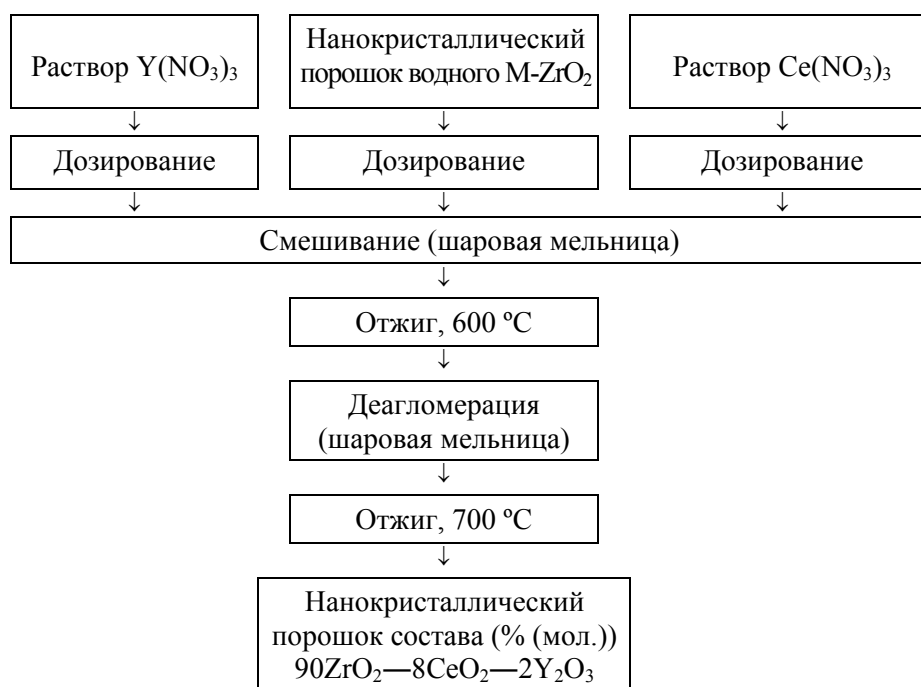


Рис. 3. Схема получения нанокристаллического порошка состава (% (мол.)) $90ZrO_2-8CeO_2-2Y_2O_3$ механохимической обработкой.

образовалась смесь твердых растворов, состоящая из тетрагональной ($T-ZrO_2$) и кубической ($F-ZrO_2$) фаз, и зафиксированы следы моноклинной ($M-ZrO_2$) модификации диоксида циркония.

По данным электронно-микроскопических исследований установлено, что после обработки нанокристаллического $M-ZrO_2$ водными растворами нитратов иттрия и церия и термической обработки при температуре $600\text{ }^{\circ}C$ (рис. 4, а) агломераты становятся более объемными и рыхлыми. Хорошо видно, что они состоят из более мелких агломератов первичных частиц (рис. 4, а). Это свидетельствует о повышении пористости, вследствие чего увеличивается удельная поверхность до $94,52\text{ м}^2/\text{г}$. При этом размер агломератов первичных частиц достигает $10-12\text{ мкм}$ и наблюдается образование фракции более мелких агломератов размером $1-5\text{ мкм}$. После термической обработки при $700\text{ }^{\circ}C$ (рис. 4, б) мелких агломератов

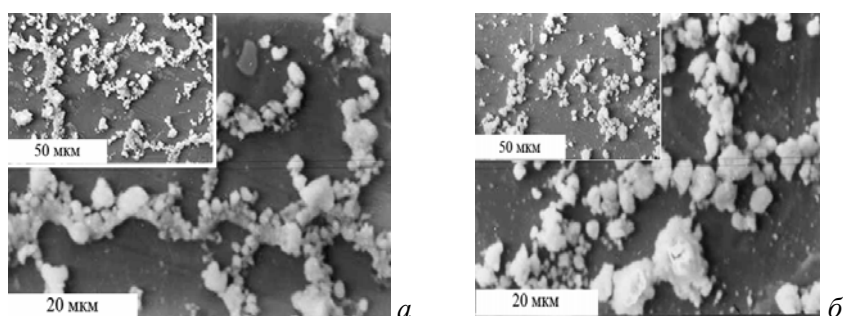


Рис. 4. Морфология нанокристаллического порошка состава (% (мол.)) $90\text{ZrO}_2\text{—}8\text{CeO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3$ после термической обработки при температурах 600 (а) и 700 °С (б).

размером 1—5 мкм становится меньше, а увеличивается количество агломератов размером до 10 мкм.

Исследования свойств порошков в интервале температур 600—700 °С показали, что удельная поверхность уменьшилась от 94,52 до 88,48 м²/г, пикнометрическая плотность увеличилась от 5,5 до 5,8 г/см³, размер первичных частиц практически не изменился — 19—20 нм. Анализируя полученные данные по свойствам синтезированного нанокристаллического порошка состава (% (мол.)) $90\text{ZrO}_2\text{—}8\text{CeO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3$ и учитывая достаточно высокое значение удельной поверхности (88,48 м²/г), можно предположить повышенную активность данного порошка при спекании.

Выводы

Гидротермальным разложением ZrOCl_2 в кислой среде получен нанокристаллический порошок водного M-ZrO_2 . Определено, что в процессе механохимической обработки моноклинного диоксида циркония и оксидов иттрия и церия образовалась смесь трех твердых растворов (Г- ZrO_2 , F- ZrO_2 и следы M-ZrO_2). Эффективность МХО определяется высокой степенью кристалличности полученного нанокристаллического мягкоагломерированного порошка состава (% (мол.)) $90\text{ZrO}_2\text{—}8\text{CeO}_2\text{—}2\text{Y}_2\text{O}_3$. Есть основания предполагать, что синтезированный порошок будет обладать повышенной активностью при спекании, необходимой для разработки керамических биоимплантатов.

Приведенные результаты исследования демонстрируют широкие потенциальные возможности механохимической обработки для получения нанокристаллических порошков сложных химических составов.

1. Шевченко А. В., Дудник Е. В., Дубок В. А. и др. Биоинертные имплантаты на основе нанокристаллических порошков ZrO_2 // Техника машиностроения. — 2006. — № 2. — С. 32—35.
2. Шевченко А. В. Диаграммы состояния систем оксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов как физико-химическая основа создания новых материалов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины, 2007. — 41 с.
3. Шевченко А. В., Дудник Е. В., Рубан А. К. и др. Диффузионное взаимодействие при получении нанокристаллических порошков в системе $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ // Порошковая металлургия. — 2005. — № 3/4. — С. 3—11.
4. Симада Тасахико. Высокопрочные керамические материалы с высокой трещиностойкостью // Сэжкото сэжкэй. — 1987. — № 209. — С. 197—198.
5. Андриевская Е. Р., Самелюк А. В., Лопато Л. М. Взаимодействие оксида церия с оксидами циркония и иттрия при 1250 °С // Порошковая металлургия. — 2002. — № 1/2. — С. 71—80.