

УДК 544.778.4-022.532 : 666.3.017

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-61-71

Физико-химические процессы получения керамических материалов на основе нанопорошков оксидов циркония, иттрия, церия и алюминия

© 2019 г. **Е.Н. Макарова, И.В. Анциферова**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 08.11.18 г., доработана 16.01.19 г., подписана в печать 21.01.19 г.

При исследовании нанокерамики необходимо постоянно иметь в виду теснейшую взаимосвязь способа ее получения, структуры и свойств. Нанокерамические материалы находят применение в различных областях техники в качестве конструктивных и функциональных материалов. Также нанокерамика широко используется в медицине. Она безвредна, стабильна и имеет большое сродство с живыми организмами. Нанокерамика на основе ZrO_2 имеет меньший модуль упругости, чем прочие оксидные материалы. Специфика ее применения заключается в высоком сопротивлении разрыву и тепловому удару, в химической стабильности при высоких температурах. Однако необходимо решить проблему увеличения вязкости разрушения керамических материалов на основе ZrO_2 . Комплексное легирование ZrO_2 оксидами иттрия и церия и использование добавки Al_2O_3 приводит к повышению вязкости разрушения и снижению негативного воздействия материалов в биологической среде. В настоящей работе на основе научных данных и экспериментальных исследований рассматриваются основные физико-химические свойства керамических порошков и материалов системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$, синтезированных методом химического осаждения неорганических прекурсоров с применением золь-гель-технологии. Легирование чистого оксида циркония стабилизирующими оксидами Y_2O_3 , CeO_2 и термическое упрочнение Al_2O_3 обеспечивают сохранение тетрагональной структуры при комнатной температуре, что позволяет замедлить и контролировать трещиностойкость материала под нагрузкой. Проведены исследования влияния температуры спекания и содержания оксида алюминия на микроструктуру и размер зерна, физико-механические свойства получаемого керамического материала составов $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2+1\text{мас.}\%Al_2O_3$ и $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2+3\text{мас.}\%Al_2O_3$.

Ключевые слова: биоимпланты, система $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$, синтезированные порошки, агломерация, золь-гель-технологии, нанокристаллические порошковые, материалы гранулометрический состав, плотность, пористость, спекание, старение, химическая стойкость, механические характеристики.

Макарова Е.Н. – канд. техн. наук, ассистент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин» ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: katimak59@gmail.com.

Анциферова И.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры. E-mail: iranciferova@yandex.ru.

Для цитирования: Макарова Е.Н., Анциферова И.В. Физико-химические процессы получения керамических материалов на основе нанопорошков оксидов циркония, иттрия, церия и алюминия. *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия*. 2019. No. 1. С. 61–71. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-61-71.

Makarova E.N., Antsiferova I.V.

Physical-chemical processes of obtaining ceramic materials based on nanopowders of oxides of zirconium, yttrium, cerium and aluminum

In the study of nanoceramics, it is necessary to constantly keep in mind the closest interrelation of the production method with its structure and properties. Nanoceramic materials are used in various technical fields as structural and functional materials. It is also widely used in medicine. Nanoceramics is harmless, stable and has a great affinity with living organisms. ZrO_2 -based nanoceramics have a lower elastic modulus than other oxide materials. The specificity of its application lies in high resistance to rupture and thermal shock, in chemical stability at high temperatures. However, it is necessary to solve the problem of increasing the fracture toughness of ZrO_2 -based ceramic materials. The complex doping of ZrO_2 with yttrium and cerium oxides and the use of an Al_2O_3 additive increase the fracture toughness and decrease the negative effect of materials in a biological environment. In this paper, the main physicochemical properties of ceramic powders and materials of the $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$ system, synthesized by chemical deposition of inorganic precursors using the sol-gel technology, are considered on the basis of scientific data and experimental studies. The doping of pure zirconium oxide with stabilizing oxides Y_2O_3 , CeO_2 , and thermal hardening of Al_2O_3 ensures that the tetragonal structure is maintained at room temperature, which makes it possible to slow down and control the crack resistance of the material under load. The effects of sintering temperature and aluminum oxide content on the microstructure and

grain size, as well as the physicomechanical properties of the resulting ceramic material of $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2+1 \text{ wt.}\% Al_2O_3$ and $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2+3 \text{ wt.}\% Al_2O_3$ were studied.

Keywords: bioimplants, $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$ system, synthesized powders, agglomeration, sol-gel technologies, nanocrystalline powder, materials, particle size distribution, density, porosity, sintering, aging, chemical resistance, mechanical characteristics.

Makarova E.N. – Cand. Sci. (Tech.), assistant of the Department of materials, technologies and machine design of the Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomol'skii pr., 29). E-mail: katimak59@gmail.com.

Antsiferova I.V. – Dr. Sci. (Tech.), prof., Department of materials, technologies and machine design of the PNRPU. E-mail: iranciferova@yandex.ru.

Citation: Makarova E.N., Antsiferova I.V. Physical-chemical processes of obtaining ceramic materials based on nanopowders of oxides of zirconium, yttrium, cerium and aluminum. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2019. No. 1. P. 61–71 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2019-1-61-71.

Введение

Нанотехническая керамика занимает особое место среди керамических материалов. Наиболее важными в практическом отношении для производства материалов являются оксиды алюминия, циркония, двойные соединения и твердые растворы комбинации оксидов. Структура и свойства конечного продукта зависят от химического и фазового составов, в том числе контролируемых, дисперсности, морфологии и распределения частиц по размерам, а также активности при спекании исходных компонентов. Необходимо установить, какие свойства при производстве следует получить, какими структурами они будут обеспечиваться и какие способы возможны для создания этих структур. На рис. 1 показана взаимосвязь способа производства, структуры и свойств.

Интерес к материалам на основе ZrO_2 определяется уникальным сочетанием их высокой прочности и вязкости разрушения, стойкости к воздействию агрессивных химических сред, низкой теплопроводности, огнеупорности, ионной проводимости, биоинертности. Помимо применения в технических областях, керамика также используется в медицине для реконструкции и замещения костной ткани, поскольку по типу химической связи она близка к неорганическому матриксу кости, не оказывает токсического влияния на ор-

ганизм, способна длительное время сохранять механические характеристики в биологически активной среде.

На основе ZrO_2 были разработаны различные классы материалов в бинарных и третичных системах [1–6]. Диоксид циркония — тугоплавкое соединение с преимущественно ионной межатомной связью — проходит три кристаллические модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую. В результате превращения в интервале между точками модифицированного превращения керамика деформируется из-за большого изменения в объемах. Такое циклическое изменение приводит к разрушению керамики. Для его предотвращения необходима стабильная модификация высокотемпературного типа. Для этих целей используют, например, Y_2O_3 , CeO_2 , MgO , CaO . Увеличить вязкость разрушения керамических материалов на основе ZrO_2 можно путем изменения напряженного состояния матрицы при введении частиц $\alpha-Al_2O_3$. Кроме того, добавка Al_2O_3 тормозит низкотемпературную деградацию материала состава $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. Поэтому изучение оптимальной структуры и комплекса характеристик наноматериалов на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ является актуальной задачей [1–4, 7, 8].



Рис. 1. Зависимость между синтезом, структурой и физическими свойствами керамики

Цель данной работы — исследование влияния нанокристаллического состояния исходных порошков на фазовый состав, тонкую кристаллическую структуру получаемых материалов, а также изучение влияния режимов спекания на фазовый состав, размер зерна и микроструктуру керамики на основе синтезированных наноразмерных порошков диоксида циркония, стабилизированного порошками 2 мол.% Y_2O_3 , 4 мол.% CeO_2 и 1 и 3 мас.% Al_2O_3 .

Материалы и методы исследования

Синтез порошков проводили методом обратного химического осаждения с применением золь-гель-технологии: свежеприготовленные водные 0,5 М растворы солей были гомогенизированы при помощи магнитного перемешивающего устройства при комнатной температуре, а затем профильтрованы (рис. 2). Синтез осуществляли добавлением по каплям соляных растворов в раствор водного оксида аммиака при быстром перемешивании. Приготовленные гель-фазы промывали

в дистиллированной воде для удаления маточного раствора. Для отделения выпавшей фазы использовали вакуумную фильтрацию. После каждого цикла промывания порошок подвергали обработке ультразвуком для разрушения цепочек порошковых агломератов в суспензии. Затем хорошо промытый порошок обрабатывали этиловым спиртом и сушили теплым потоком воздуха. После сушки и отжига порошки измельчали в течение 1 ч в планетарной мельнице при скорости вращения 160 об/мин в среде этилового спирта. Высушенный порошок обжигали на воздухе при температурах 500 и 800 °С (изотермическое воздействие в течение 2 ч). Содержание оксида алюминия в шихте варьировалось от 0 до 3 мас.% [9].

Исследование синтезированных порошков проводили с помощью дифференциально-термического анализа. Фазовый состав изучали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектры) на многофункциональном спектрометре «Senterra» (Bruker, Германия). Распределение по размерам и степень агломерации порошков определяли методом лазерной диф-

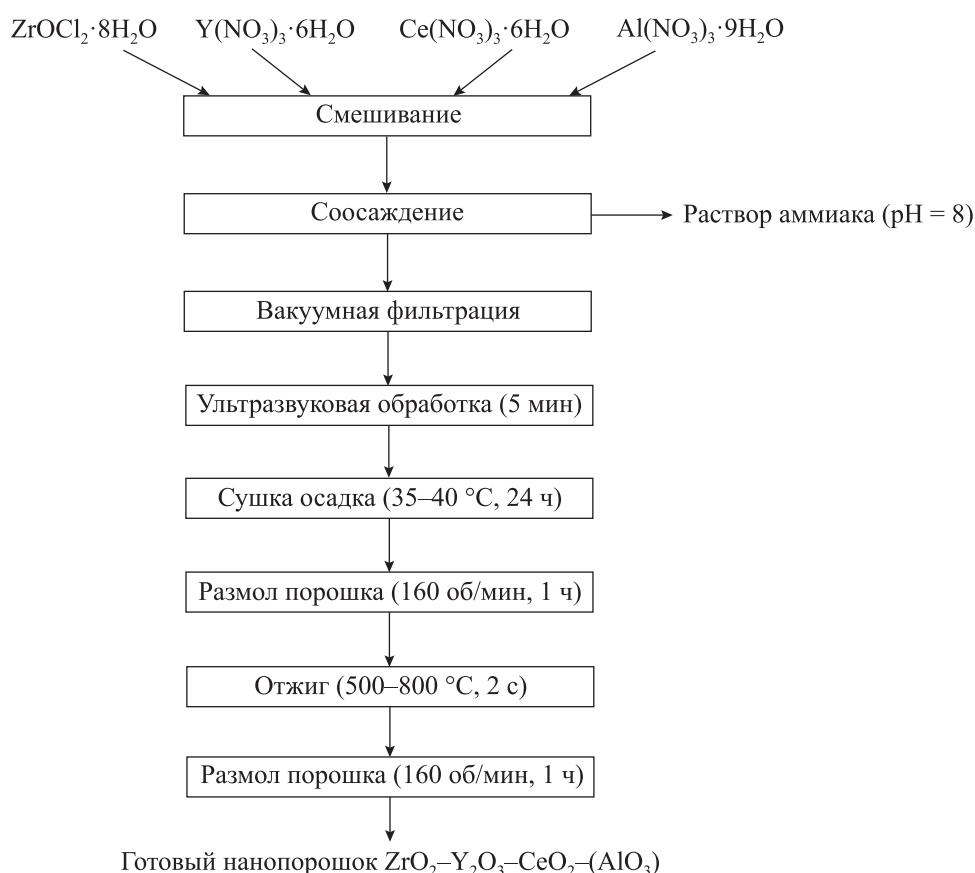


Рис. 2. Схема изготовления порошков $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$

ракции на лазерном анализаторе «Analysette 22 NanoТес» (Fritsch, Германия) по ГОСТ 8.777-2011. Размер частиц измеряли с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа «Ultra 55+» (Carl Zeiss, Германия) по ГОСТ 23402-78 (погрешность метода не превышает 2 %). Морфологию частиц и микроструктуру образцов после спекания на предварительно протравленных шлифах изучали на аналитическом автоэмиссионном растровом электронном микроскопе «Ultra 55» (Carl Zeiss, Германия) с применением энергодисперсионного спектрометра «Inca Energy 450+» (Oxford Instruments Co., Великобритания) и многофункциональном сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) «ФемтоСкан» (ООО «Центр перспективных технологий», г. Москва). Испытания на твердость (*HV*) и трещиностойкость (*KIC*) проводили методом индентирования полированной поверхности пирамидой Виккерса на твердомере ТП-7Р-1 при нагрузке 98,1–196,1 Н в соответствии с ГОСТ 9450-76.

Результаты и их обсуждение

Дифференциально-термический анализ

На дериватограмме порошка системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ (рис. 3, *a*) показано наличие широкого эндотермического эффекта с максимумом при температуре 130 °С, связанного с удалением адсорбированной (в виде молекул H_2O) и структурно-связанной (в виде OH^-) воды, при этом происходит резкое сокращение массы. При дальнейшем нагревании в интервале $t = 425-480$ °С наблюдается экзотермический эффект с максимумом при $t = 440$ °С, что обусловлено кристаллизацией диоксида циркония ZrO_2 из гидроксида $ZrO(OH)_2$. Общие потери в массе образца $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ составили 30,1 %. Потеря массы начинается при $t = 50$ °С и прекращается, когда заканчивается эндотермический эффект при $t = 255$ °С.

При введении 3 мас.% Al_2O_3 в порошок системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ (рис. 3, *b*) максимум эндотермического эффекта отмечен при $t = 150$ °С, что также связано с удалением адсорбированной (в виде молекул H_2O) и структурно-связанной (в виде OH^-) воды. В интервале температур 530–570 °С наблюдается экзотермический эффект с максимумом при $t = 550$ °С, что сопровождается образованием диоксида циркония ZrO_2 из гидроксида $ZrO(OH)_2$. Общие потери в массе образца ZrO_2-

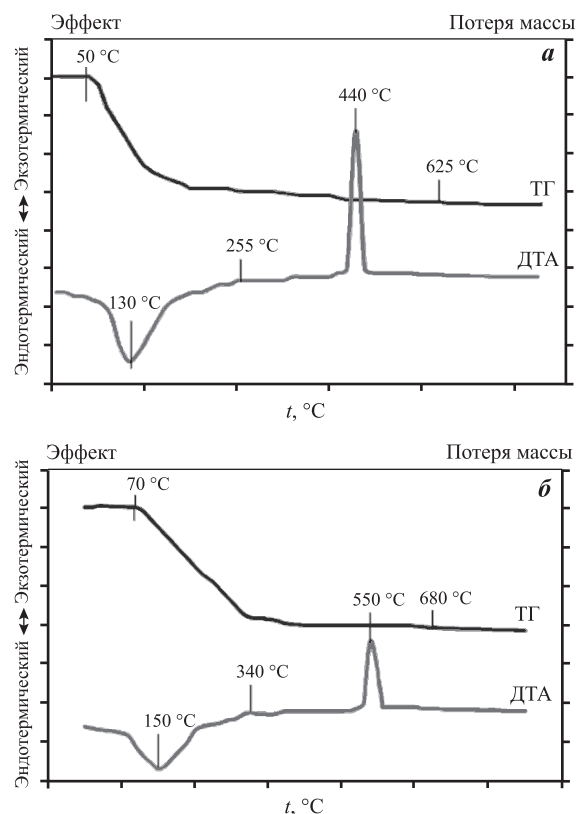


Рис. 3. Термограммы нанокристаллических порошковых систем

a – $ZrO_2-Y_2O_3-4CeO_2$ без Al_2O_3

b – $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2 + 3$ мас.% Al_2O_3

$2Y_2O_3-4CeO_2+3$ мас.% Al_2O_3 составили 22,8 %. Потеря массы заканчивается с окончанием эндотермического эффекта при $t = 340$ °С.

Было установлено, что при введении оксида алюминия происходит смещение максимума эндотермического эффекта на 20 °С, а максимумы экзотермического эффекта сдвигаются в область высоких температур на 35 °С при введении 1 мас.% Al_2O_3 и на 110 °С при добавке 3 мас.% Al_2O_3 в сравнении с порошком без Al_2O_3 .

Анализ синтезированных порошков с использованием Раман-спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии

На рис. 4 приведены КР-спектры порошков, прокаленных при температурах 500 и 800 °С. Исходя из полученных данных можно отметить, что после отжига при $t = 500$ °С максимумы рамановских спектров менее выражены, чем после отжига при $t = 800$ °С, что, по-видимому, связано с несовершенством кристаллической структуры порошков. Из представленных КР-спектров следует, что все

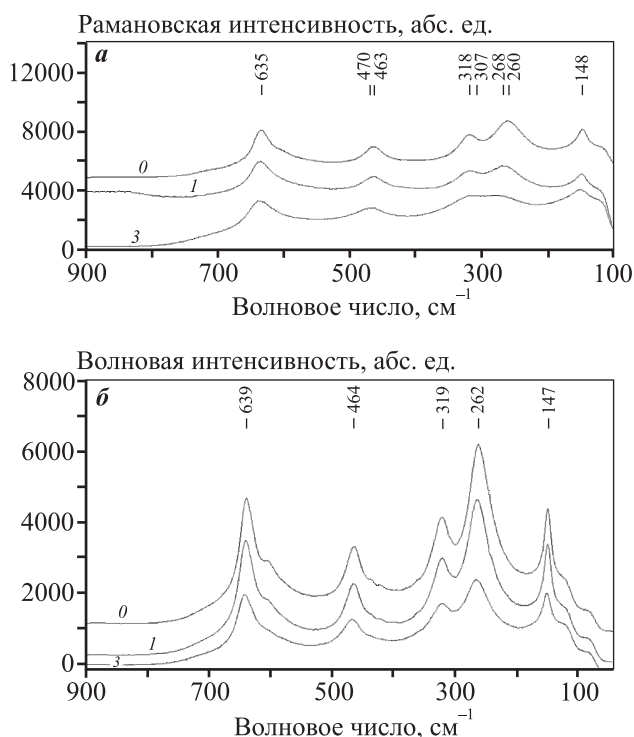


Рис. 4. Рамановские спектры порошков после отжига при температурах 500 °С (а) и 800 °С (б) Al_2O_3 , мас. %: 0 – 0; 1 – 1; 3 – 3

пики соответствуют тетрагональной модификации оксида циркония [9]. Введение добавки оксида алюминия не изменяет набор пиков. Дальнейшее повышение температуры отжига вызывает увеличение соотношения интенсивностей пиков I_2/I_3 для всех порошков. С ростом содержания добавки Al_2O_3 происходит снижение соотношения интенсивностей пиков.

На рис. 5 представлены результаты рентгенофазного анализа (РФА) синтезированных порошков системы $\text{ZrO}_2-2\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{CeO}_2$ без Al_2O_3 и с добавкой 3 мас. % Al_2O_3 после отжига при $t = 500$ °С. Для образца синтезированного порошка с добавкой 1 % Al_2O_3 РФА не проводился, так как дифрактометр способен уловить минимальную концентрацию элемента в растворе диоксида циркония, составляющую 3 мас. %.

Анализируя дифрактограммы, приведенные на рис. 5, можно заметить, что их различия минимальны. В обоих случаях основная фаза — это тетрагональная модификация диоксида циркония. На дифрактограмме порошка без Al_2O_3 (1 на рис. 5) имеются трудноразличимые сдвиги пиков при $2\theta = 60, 63, 81, 84$ град и присутствуют слабые намечающиеся пики при $2\theta = 43, 59, 73, 83$ град,

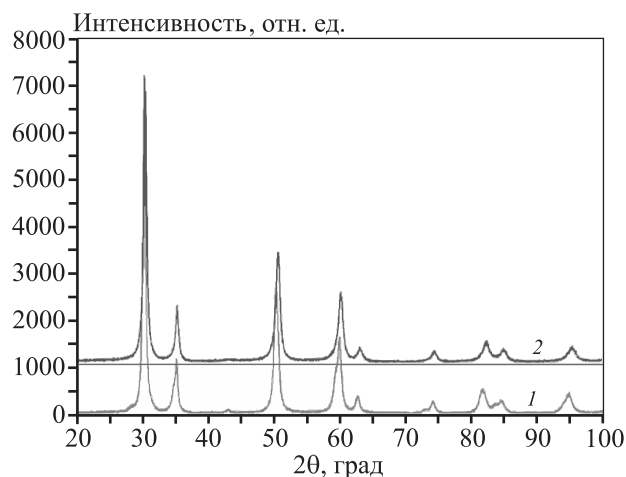


Рис. 5. Фрагменты дифрактограмм синтезированных порошков системы $\text{ZrO}_2-2\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{CeO}_2$ без Al_2O_3 (1) и с добавкой 3 мас. % Al_2O_3 (2) после отжига при температуре $t = 500$ °С

отсутствующие в образце с добавкой 3 мас. % Al_2O_3 (2 на рис. 5). Существующие различия можно объяснить тем, что два порошка были приготовлены в разное время и технологический процесс включал в себя множество операций, т.е. в данном конкретном случае существование таких минимальных различий допустимо. Можно заключить, что порошок представляет собой гомогенный твердый раствор с тетрагональным диоксидом циркония в качестве основной фазы. При добавке 3 % Al_2O_3 значительных различий в результатах РФА замечено не было. Справедлив вывод о равномерности растворения всех элементов в твердом растворе.

Анализ гранулометрического состава

Результаты высокоскоростного седиментационного анализа показали, что введение оксида алюминия приводит к уменьшению среднего размера частиц с 95 до 34 нм (рис. 6). При добавлении Al_2O_3 размер фракции наночастиц повышается с 36 до 77 %. Также было обнаружено, что частицы синтезированного порошка находились в агломерированном состоянии, а средний размер частиц агломератов составлял $\sim 3,5$ мкм. Установлено, что предварительное смачивание образцов порошка в этиловом спирте в течение 24 ч и последующая обработка ультразвуком значительно снижают средний размер частиц до нанометрического диапазона [10–12].

Изучение свойств наночастиц (стабильность, размер, агломерация) в различных растворах может вывести на новый уровень исследования по-

ведения материалов в различных биологических средах. Уровень pH оказывает решающее влияние на агломерацию частиц путем воздействия на поверхностный заряд частиц, несущих переменные заряды на поверхности.

При контакте осадка с окружающей средой происходят его старение и объединение частиц осадка в агрегаты. Особенно интенсивно процесс старения протекает в водных растворах. Было изучено влияние pH на растворение частиц состава $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$ и обнаружено, что дисперсии обладают повышенной стойкостью к укрупнению в диапазоне шкалы pH с 6 до 7. Установлено, что состав на основе ZrO_2 , содержащий оксид иттрия, реагирует с водой до образования твердых растворов. Тем не менее в кислотной среде ($pH < 6$) взаимодействие с водой приводит к «вы-

мыванию» ионов иттрия, более точно — к растворению выпавшей фазы оксигидроксида иттрия и переходу ионов Y^{3+} в осадочную жидкость [11]. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации процесса шликерного формования, применяемого для получения керамических изделий сложной формы, а также для создания единой методики изучения производимых нанопорошков в целях повышения безопасности их использования.

После синтеза и исследования необходимых свойств исходных порошков образцы подвергали формованию путем одноосной холодной штамповки в стальной мульде при сжимающем давлении 200 МПа на ручном гидравлическом прессе «Jena» (Karl Zeiss, Германия). Процесс сжатия был улучшен добавлением (в качестве временного вя-

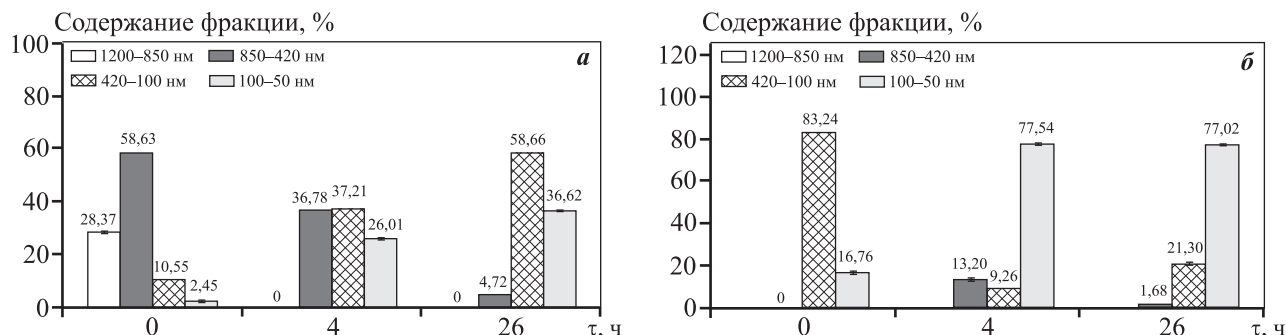


Рис. 6. Влияние продолжительности выдержки на гранулометрический состав порошков $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ (а) и $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2 + 3 \text{ мас.}\% Al_2O_3$ (б)



Рис. 7. Схема технологического цикла изготовления керамики

жущего материала) 4 %-ного водного раствора поливинилового спирта (ПВС) в количестве 10 % от массы образца порошка. Спекание проводили в электрической печи в диапазоне температур 1350—1500 °С в течение 3 ч на воздухе (рис. 7) [9].

Материалы с максимальной плотностью были получены после спекания при $t = 1400$ °С независимо от содержания оксида алюминия (рис. 8).

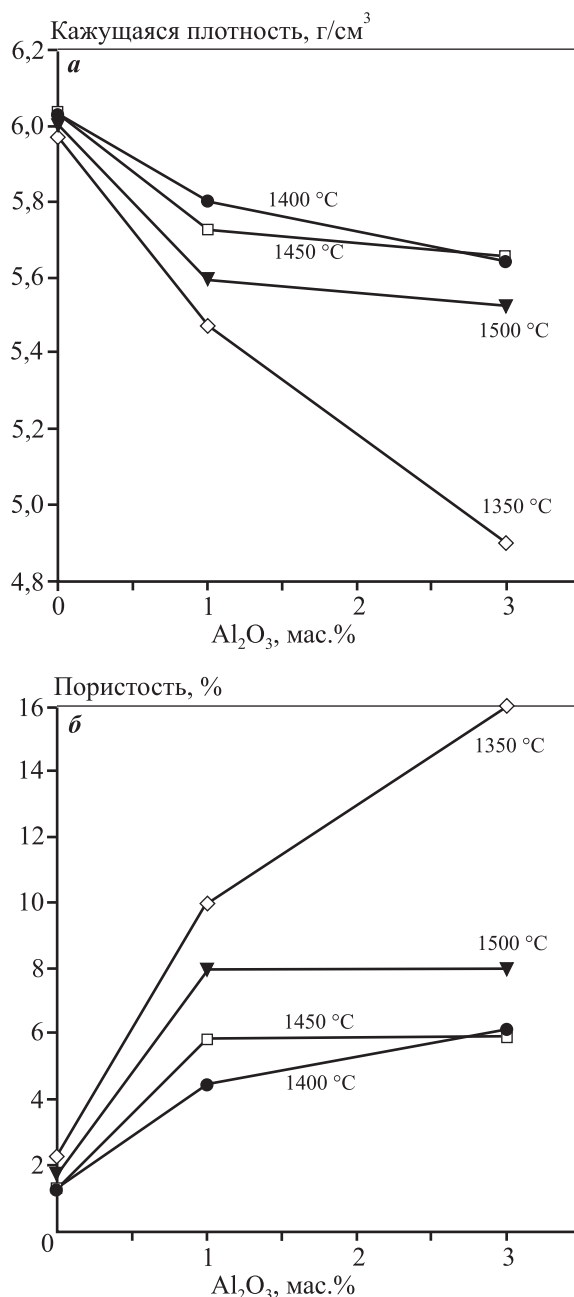


Рис. 8. Влияние температуры тепловой обработки на объемную плотность (а) и пористость (б) образцов керамики $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ с различным содержанием Al_2O_3 (изотермическое воздействие — 3 ч)

Дальнейшее увеличение температуры спекания до 1500 °С приводит к повышению пористости керамики. Результаты экспериментов показали, что минимальный средний размер зерна достигался при спекании при $t = 1400$ °С. Введение Al_2O_3 снижает средний размер зерна независимо от температуры спекания [9] — до 90 нм при добавке 1 мас.% Al_2O_3 и до 83 нм — в случае 3 мас.% Al_2O_3 . Также в микроструктуре керамики с введением оксида алюминия отмечено появление новой фазы различной формы, выделения которой возвышаются над поверхностью и располагаются по краям агломератов из зерен.

Полученные результаты открывают лучшие возможности для более точного выбора начальных нанокристаллических порошков с целью получения мелкозернистой керамики высокого качества.

Химическая стойкость образцов

Для оценки химической стойкости полученного керамического материала [9, 13—18] образцы помещали в 4 %-ную уксусную кислоту при температуре 80 °С на 16 ч. В результате все материалы оказались химически стойкими, поскольку снижение массы было меньше $100 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$. По-

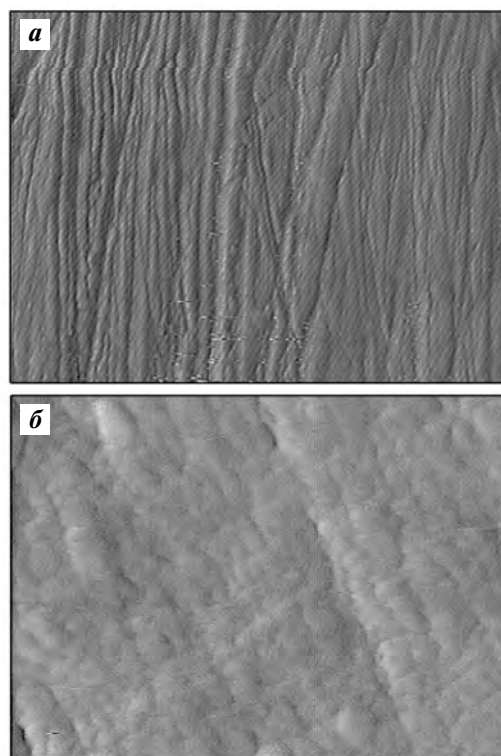


Рис. 9. СЗМ-снимки керамических образцов $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2 + 3 \text{ мас.}\% Al_2O_3$ до (а) и после (б) испытания

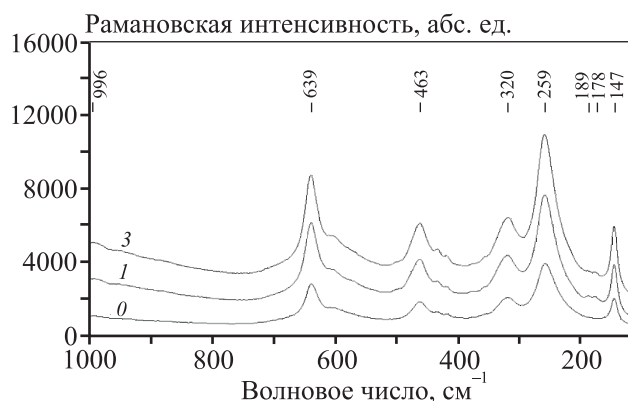


Рис. 10. КР-спектры образцов $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ с различным содержанием Al_2O_3 после обработки в растворе уксусной кислоты Al_2O_3 , мас. %: 0 – 0, 1 – 1, 3 – 3

сле введения добавки Al_2O_3 химическая стойкость снижается вдвое. Микроструктурный анализ показал, что выдержка в течение 16 ч в растворе уксусной кислоты не привела к значительной коррозии поверхности, существенным ее нарушениям и дефектам (см. рис. 9).

Раман-спектроскопию проводили для более полного изучения влияния Al_2O_3 на химическую стойкость материалов [16]. На рис. 10 представлены КР-спектры образцов после испытания на химическую стойкость. В керамике с добавкой 1 % Al_2O_3 обнаружено появление следов диоксида циркония моноклинной модификации. В образце без оксида алюминия выявлено незначительное увеличение соотношения интенсивностей пиков I_2/I_3 . При введении 1 мас. % Al_2O_3 произошло снижение соотношения интенсивностей пиков после обработки керамики в растворе уксусной кислоты. При добавке 3 мас. % Al_2O_3 в керамику уменьшение соотношения интенсивностей пиков после испытания незначительно, т.е. химическая стойкость образцов не снижается.

Исследование керамики на устойчивость к «старению» в водной среде

Низкотемпературное разложение является одним из основных недостатков материалов на основе ZrO_2 , стабилизированных иттрием. На рис. 11 показана схема процесса старения в поперечном сечении с трансформацией «от соседа к соседу» [7]. Это происходит из-за фазового перехода с тетрагонального к моноклинческому ZrO_2 как результат

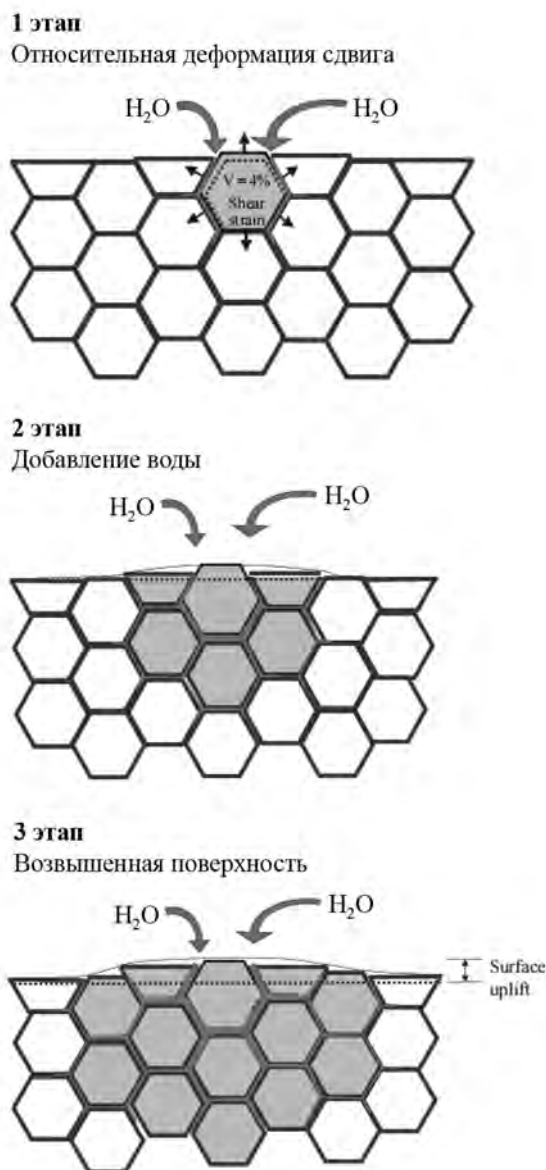


Рис. 11. Схема процесса старения в поперечном сечении с трансформацией «от соседа к соседу» [7]

повышения объема материала и появления микротрещин на его поверхности. Данные процессы приводят к механическому разрушению биоимплантов [1, 7, 8, 12, 16].

При помощи Раман-спектроскопии образцы перед началом эксперимента были проверены на присутствие моноклинической фазы [11, 18]. Затем они были искусственно разрушены в автоклаве в течение 5 ч. После эксперимента моноклинической фазы обнаружено не было (рис. 12). Результаты испытаний показали, что материалы обладали стойкостью к низкотемпературному разложению.

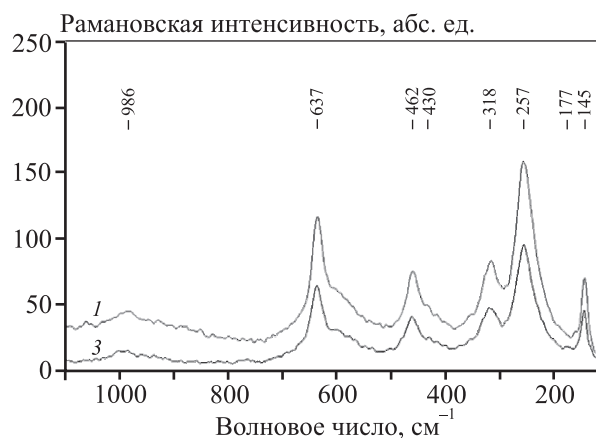


Рис. 12. Рамановские спектры образцов после искусственного старения в автоклаве
1 – 1 % Al_2O_3 , 3 – 3 % Al_2O_3

Механические характеристики

Для спеченных образцов $\text{ZrO}_2-2\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{CeO}_2$ с различным содержанием Al_2O_3 (0, 1 и 3 %) были проведены физико-механические и лабораторные испытания на твердость и вязкость разрушения (см. таблицу). Установлено, что образцы без добавок Al_2O_3 обладают несколько более высокой твердостью ($11,3 \pm 0,2$ ГПа), чем с Al_2O_3 ($9,7 \pm 0,1$ ГПа) [9, 19].

Эти прочностные показатели связаны с фазовым составом, содержанием стабилизатора, однородностью межкристаллитных границ.

По данным работы [20] известно, что введение Al_2O_3 приводит к повышению пористости керамики. Тем не менее образцы с добавкой Al_2O_3 не имели трещин на поверхности после испытания на вязкость разрушения. Зерна оксида алюминия препятствуют нуклеации моноклинической фазы оксида циркония и предотвращают распространение трансформации на соседние зерна вследствие несоответствия модулей упругости оксидов алюминия и циркония. То есть трансформация зерен серьезно ограничивается. Согласно работам [2, 8, 9, 20–23] эти исследования помогут контролировать

Твердость и вязкость разрушения спеченных образцов

Содержание в образцах $\text{ZrO}_2-2\text{Y}_2\text{O}_3-4\text{CeO}_2$ добавки Al_2O_3 , мас. %	Твердость по Викерсу, ГПа	Трещиностойкость (K_{IC}), $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
0	$11,3 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,1$
1	$9,7 \pm 0,1$	Трещины отсутствуют
3	$9,5 \pm 0,2$	Трещины отсутствуют



Рис. 13. Схематическое представление трансформации из тетрагонального состояния в моноклиническое, вызванной напряжением [8]

вать трансформацию из тетрагонального состояния в моноклиническое, вызванную напряжением (рис. 13).

Выводы

1. Исследовано влияние нанокристаллического состояния исходных порошков на фазовый состав, тонкую кристаллическую структуру и макроструктуру получаемых материалов.

2. Изучено влияние температуры спекания и содержания оксида алюминия на микроструктуру и средний размер зерен керамики. Микроструктурный анализ показал, что введение Al_2O_3 приводит к образованию новой фазы различной формы, выделения которой возвышаются над поверхностью и располагаются по краям агломератов из зерен. Минимальный средний размер зерна имеет керамика после спекания при температуре 1400°C . Установлено, что введение Al_2O_3 обуславливает уменьшение среднего размера зерен от 112 ± 12 до 90 ± 8 нм (1 мас. % Al_2O_3) и до 83 ± 8 нм (3 мас. % Al_2O_3).

3. Показано, что комплексное легирование ZrO_2 оксидами иттрия и церия и использование добавки Al_2O_3 в качестве упрочняющей фазы при-

водят к повышению вязкости разрушения материала и одновременному снижению отрицательного воздействия влажной среды на прочностные характеристики.

4. Установлено, что выбранный химический состав и разработанная технология изготовления (включая все операции — от синтеза исходного нанокристаллического порошка до его прессования и спекания) позволили получить керамический материал, имеющий высокие физико-механические характеристики и стабильное состояние в биологически агрессивных средах.

Литература/References

1. *Chevalier J., Gremillard L.* Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. P. 1245—1255.
2. *Шевченко А.В., Дудник Е.В., Цукренко В.В., Рубан А.К.* Микроструктурное проектирование материалов в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$. *Порошк. металлургия*. 2010. No. 9/10. С. 43—51.
Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Tsukrenko V.V., Ruban A.K. Microstructure design of materials in $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ system. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2010. No. 9/10. P. 43—51 (In Russ.).
3. *Шевченко А.В.* Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. *Порошк. металлургия*. 2007. No. 1/2. С. 23—30.
Shevchenko A.V. Hydrothermal synthesis of nanocrystal powders in the sistem $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. *Poroshkovaya metallurgiya*. 2007. No. 1/2. P. 23—30 (In Russ.).
4. *Цукренко В.В., Дудник Е.В., Шевченко А.В., Лопато Л.М.* Синтез и свойства порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. В сб. науч. тр.: *Современные проблемы физического материаловедения*. Киев: ИПМ НАН Украины, 2008. Вып. 17. С. 46—51.
Tsukrenko V.V., Dudnik E.V., Shevchenko A.V., Lopato L.M. Hydrothermal synthesis of nanocrystalline powders in $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ system. In: *Moder problems of physical materiology*. Kiev: IPM NAN Ukraine, 2008. Iss. 17. P. 46—51 (In Russ.).
5. *Шевченко А.В., Дудник Е.В., Рубан А.К., Редько В.П., Лопато Л.М.* Синтез и свойства нанокристаллического порошка состава 90 % $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ и 10 % Al_2O_3 . *Неорган. наноматериалы*. 2008. Т. 44. No 4. С. 477—481.
Shevchenko A.V., Dudnik E.V., Ruban A.K., Red'ko V.P., Lopato L.M. Synthesis and properties of nanocrystalline powder composition 90 % $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ and 10 % Al_2O_3 . *Neorganicheskie nanomaterialy*. 2008. Т. 44. No. 4. P. 477—481 (In Russ.).
6. *Лашнева В.В., Шевченко А.В., Дудник Е.В.* Биокерамика на основе ZrO_2 . *Стекло и керамика*. 2009. No. 4. С. 25—28.
Lashneva V.V., Shevchenko A.V., Dudnik E.V. Bioceramics based on ZrO_2 . *Steklo i keramika*. 2009. No. 4. P. 25—28 (In Russ.).
7. *Chevalier J.* What future for zirconia as a biomaterial. *Biomaterials*. 2006. Vol. 27(4). P. 535—543.
8. *Palmero P.* Structural ceramic nanocomposites; a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*. 2015. No. 5. P. 656—696.
9. *Порозова С.Е., Макарова Е.Н., Кульметьева В.Б.* Влияние малых добавок Al_2O_3 на свойства керамики системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$. *Изв. Самар. науч. центра РАН*. 2015. Т. 17. No. 2 (4). С. 874—880.
Porozova S.E., Makarova E.N., Kul'met'eva V.B. Effect of small additives of Al_2O_3 on the properties of ceramics of $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2$ system. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2015. Vol. 17. No. 2 (4). P. 874—880 (In Russ.).
10. *Анциферова И.В., Макарова Е.Н.* Влияние ультразвуковой обработки и выдержки в среде этилового спирта на распределение по размерам и степень агломерации нанопорошков системы $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$. *Перспект. материалы*. 2015. No. 1. С. 41—48.
Antsiferova I.V., Makarova E.N. Effect of ultrasonic treatment and ageing in ethanol medium on grain size distribution and agglomeration level of nanopowders of $ZrO_2-2Y_2O_3-4CeO_2-Al_2O_3$ system. *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 1. P. 41—48 (In Russ.).
11. *Макарова Е.Н., Анциферова И.В.* Investigation into the solubility of nanopowders of the $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ system in the aqueous medium at various pH. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 5. P. 525—529.
12. *Кульметьева В.Б., Порозова С.Е.* Керамические материалы: получение, свойства, применение. Пермь: Изд-во ПГТУ, 2009. С. 50—54.
Kul'met'eva V.B., Porozova S.E. Ceramics materials: manufacturing, properties, application. Perm': Izd-vo PGTU, 2009. P. 50—54 (In Russ.).
13. *Матренин С.В.* Исследование свойств оксидной керамики на основе ZrO_2 и Al_2O_3 : Метод. указ. по выполнению лабор. работ. Томск: Изд-во ТПУ, 2009.
Matrenin S.V. Investigation into the properties of oxide ceramics based on ZrO_2 and Al_2O_3 . Tomsk: Izd-vo TPU, 2009 (In Russ.).
14. *Шевченко А.В., Рубан А.К., Дудник Е.В.* Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония. *Огнеупоры и техн. керамика*. 2000. No. 9. С. 2—8.

- Shevchenko A.V., Ruban A.K., Dudnik E.V. High-performance ceramics based on zirconia dioxide. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2000. No. 9. P. 2–8 (In Russ.).
15. Bastide B., Bastid P., Canale P., Odie P. Characterization of a new ternary Ce-tetragonal zirconia. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 5. P. 289–293.
 16. Zhang L., Zheng Y., Guo J., Wu D., Gong M. Structure evolution process of $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.25}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ prepared by oxidation-coprecipitation method. *Acta Phys.-Chim. Sinica*. 2008. Vol. 24 (8). P. 1342–1346. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00538-4.
 17. Volpato C.A., Garbelotto L.G. D., Fredel M.C., Bondioli F. Application of zirconia in dentistry: biological, mechanical and optical considerations, advances in ceramics. In: *Electric and magnetic ceramics, bioceramics, ceramics and environment*. 2011. P. 397–420.
 18. Lin J.-D., Duh J.-G. Correlation of mechanical properties and composition in tetragonal $\text{CeO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ ceramic system. *Mater. Chem. Phys.* 2002. Vol. 78. P. 246–252.
 19. Шевченко А.В., Дудник Е.В., Рубан А.К., Редько В.П., Лопато Л.М. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2 , содержащего 3 мол.% Y_2O_3 . *Неорган. наноматериалы*. 2010. Т. 46. No. 2. С. 212–216.
 20. Шевченко А.В., Лашнева В.В., Дудник Е.В., Рубан А.К., Подзорова Л.И. Синтез и физико-химические свойства керамики из нанокристаллического порошка диоксида циркония. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2011. Т. 9. No. 4. С. 881–893.
 21. Шевченко А.В., Лашнева В.В., Дудник Е.В., Рубан А.К., Подзорова Л.И. Synthesis and physico-chemical properties of ceramics based on nanocrystalline powder of zirconia dioxide. *Nanosistemy, nanomaterialy, nanotekhnologii*. 2011. Vol. 9. No. 4. P. 881–893 (In Russ.).
 22. Lange F.F. Transformation toughening. Pt. 4. Fabrication, fracture toughness and strength of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2$ composites. *J. Mater. Sci.* 1982. Vol. 17. P. 247–254.
 23. Tsubakino H., Nozato R., Hamamoto M. Effect of alumina addition on the tetragonal-to-monoclinic phase transformation in zirconia — 3 mol. % yttria. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. Vol. 74 (2). P. 440–443.
 24. Li J., Watanabe R. Fracture toughness of Al_2O_3 -particle-dispersed Y_2O_3 partially stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78 (4). P. 1079–1082.