

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М. Францевича

ЦУКРЕНКО Вікторія Василівна

УДК 541.1+541.182 +546.651/659

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ
ПОРОШКІВ СИСТЕМИ ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 – Al_2O_3 – CoO , ОДЕРЖАНИХ
ГІДРОТЕРМАЛЬНИМ СИНТЕЗОМ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, ст.н.с.
Дуднік Олена Вікторівна,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України,
завідувач відділу фізико-хімії та технології
тугоплавких оксидів

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Казіміров Володимир Петрович,
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка МОН України,
професор кафедри фізичної хімії

доктор технічних наук, професор
Верещак Віктор Григорович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний
університет» МОН України,
професор кафедри технології неорганічних
речовин та екології

Захист відбудеться “ ” 2016 р. о _____ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий “ ” _____ 2016 р.

ВО Вченого секретаря
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02,
доктор хімічних наук

С.М.Лакиза

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Унікальне поєднання високої міцності та в'язкості руйнування, стійкості до впливу агресивних хімічних середовищ, низької теплопровідності, вогнетривкості, іонної провідності, біоінертності обумовлює інтерес до матеріалів на основі ZrO_2 . Мартенситне фазове перетворення тетрагональної фази ZrO_2 у моноклінну ($\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$) визначає основний механізм зміцнення композитів на основі ZrO_2 – трансформаційне зміцнення, суть якого полягає у підвищенні характеристик міцності кераміки за рахунок стримування енергії розповсюдження тріщини внаслідок контрольованого фазового переходу $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$ на її вершині. Основна вимога при створенні трансформаційно - зміцнених матеріалів на основі ZrO_2 – формування метастабільного T-ZrO_2 здатного до фазового перетворення $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$ під дією прикладеної механічної напруги.

В роботах Інституту проблем матеріалознавства НАН України, присвячених гідротермальному синтезу нанокристалічних порошків системи $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ та створенню композитів на їх основі встановлено, що високий рівень характеристик міцності матеріалів досягається завдяки сумісній дії матриці ZrO_2 , комплексно легованої Y_2O_3 та CeO_2 , та зміцнюючої фази $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Додаткові широкі можливості для створення різноманітних за властивостями матеріалів (конструкційної, ріжучої кераміки, твердих електролітів паливних комірок, біоімплантатів, каталізаторів, сенсорів, пігментів барвників) відкриває система $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$.

У термодинамічно рівноважних системах властивості матеріалів визначаються насамперед хімічним та фазовим складом. Залежність властивостей нанодисперсних середовищ, далеких від стану термодинамічної рівноваги, від дисперсності компонентів визначило особливості сучасного фізико-хімічного аналізу. Фізико-хімічні дослідження нанокристалічних середовищ на основі ZrO_2 необхідні для створення сучасних матеріалів різноманітного призначення, тому що їх мікроструктура і властивості значною мірою визначаються характеристиками вихідних порошків, які, в свою чергу, залежать від методу одержання. Найбільш прийнятним методом одержання нанокристалічних порошків на основі ZrO_2 у системі $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$, з огляду на якість синтезованих порошків і економічність процесу, є, на нашу думку, гідротермальна обробка в лужному середовищі суміші сумісно осаджених гідроксидів.

При термічній обробці нанокристалічних порошків системи $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ утворюється CoAl_2O_4 , що сприяє забарвленню композитів у синій колір. Дані про вплив оксидів кобальту та CoAl_2O_4 на фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошків вказаної системи практично відсутні.

Суттєвою проблемою при використанні композитів на основі ZrO_2 є старіння, що відбувається шляхом поступового неконтрольованого перетворення $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$ на поверхні матеріалу у присутності води (вологому середовищі). На сьогоднішній день універсального вирішення цієї проблеми не знайдено. Комплексна стабілізація ZrO_2 оксидами Y_2O_3 , CeO_2 та добавка Al_2O_3 сприяє підвищенню стійкості до старіння (низькотемпературної деградації властивостей). Дані про вплив CoAl_2O_4 на стійкість композитів на основі ZrO_2 до старіння у літературі відсутні.

Визначення основних фізико-хімічних закономірностей зміни властивостей (фазового складу, морфології, питомої поверхні та ін.) вихідних нанокристалічних порошків на основі ZrO_2 системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ в процесі одержання та термічної обробки є **актуальною задачею**, яку вирішують при створенні забарвлених трансформаційно-зміцнених композитів на основі ZrO_2 з підвищеною стійкістю до низькотемпературної деградації властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота безпосередньо пов'язана з виконанням відомчої тематики в ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України: 0109U001284 «Дослідження фазових співвідношень у багатокомпонентних оксидних системах як фізико-хімічної основи для створення нових конструкційних матеріалів та матеріалів для медицини» (2009–2011 рр.); 0112U002087 «Дослідження фазових рівноваг в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах з метою створення фізико-хімічних основ для синтезу нанокристалічних порошків і композиційних матеріалів функціонального та конструкційного призначення» (2012–2014 рр.); 0115U002111 «Вивчення фазових співвідношень і властивостей утворюваних фаз в багатокомпонентних тугоплавких оксидних системах $Al_2O_3-ZrO_2-NiO$ і $Al_2O_3-TiO_2-Y_2O_3$ та створення наукових основ розробки нових високотехнологічних керамічних матеріалів конструкційного та медичного призначення (2015–2017 рр.); договором з Державним агентством з питань науки, інновацій та інформатизації України 0111U005933 «Керамічні імпланти з композитів на основі діоксиду цирконію» (2011–2012 рр.); проекту науково-дослідних робіт молодих учених НАН України, за грантами НАН України 0113U005414 «Нанокристалічні порошки у системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ як основа створення біоінертних матеріалів медичного призначення з підвищеною стабільністю» (2013–2014 рр.).

Мета і завдання дослідження. *Мета* - встановити вплив CoO на зміну фізико-хімічних властивостей нанокристалічних порошків на основі ZrO_2 системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ в процесі одержання та термічної обробки. Визначити стійкість фазового складу композитів на основі синтезованих порошків до процесу старіння.

Завдання дослідження:

1. Одержати методом гідротермального синтезу у лужному середовищі нанодисперсні порошки системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ при постійному вмісті CoO та різному вмісті Al_2O_3 .
2. Одержати комбінованим методом гідротермального синтезу / механічного змішування нанодисперсні порошки системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ при варіюванні вмісту CoO .
3. Встановити закономірності зміни фізико-хімічних властивостей (фазового складу, морфології, питомої поверхні та ін.) одержаних порошків від температури термічної обробки в інтервалі 400–1300 °C.
4. Визначити стабільність фазового складу композитів з синтезованих порошків методом прискореного старіння у гідротермальних умовах.

Об'єкт дослідження – нанокристалічні порошки на основі ZrO_2 системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ з добавкою CoO .

Предмет дослідження – хімічні та фазові перетворення, морфологія, розмір частинок, питома поверхня одержаних нанокристалічних порошків; стійкість композитів до низькотемпературної деградації властивостей (старіння).

Методи дослідження – рентгенофазовий аналіз (РФА), диференційно-термічний аналіз (ДТА), скануюча електронна мікроскопія (SEM), оптична мікроскопія (петрографія), низькотемпературна адсорбція/десорбція азоту (метод БЕТ); хімічний і мікро-рентгеноспектральний аналізи, моделювання прискореного старіння кераміки у гідротермальних умовах.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанокристалічні порошки системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ на основі ZrO_2 з постійним вмістом CoO (0,3 мол. %) при варіюванні вмісту Al_2O_3 .
2. Вперше комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування при збереженні постійного складу матриці (мас.%) $90ZrO_2(3Y_2O_3, 2CeO_2)-10Al_2O_3$ одержано нанокристалічні порошки системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ з різним вмістом добавки CoO від 0,1 до 0,5 мас.% (з 0,2 до 0,96 мол. %).
3. Вивчено вплив CoO та утвореної алюмокобальтової шпінелі ($CoAl_2O_4$) на фізико-хімічні властивості одержаних нанокристалічних сумішей в процесі термічної обробки. Показано, що в присутності оксиду кобальту знижується температура фазового перетворення $F-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2$ та нівелюється вплив Al_2O_3 на вказане перетворення.
4. Досліджено вплив $CoAl_2O_4$ на стійкість кольорових композитів на основі ZrO_2 до низькотемпературної деградації властивостей та встановлено, що $CoAl_2O_4$ не знижує стійкість композитів на основі ZrO_2 до старіння.

Практичне значення одержаних результатів.

Результати дослідження є науковою основою для створення дрібнозернистих кольорових композитів на основі ZrO_2 системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$, що характеризуються підвищеною щодо системи $ZrO_2-Y_2O_3$ стабільністю фазового складу у присутності води (вологому середовищі).

Визначені закономірності зміни властивостей одержаних порошків при термічній обробці в інтервалі 400–1300 °C дозволяють прогнозувати особливості фазових перетворень та утворення мікроструктури композитів, забарвлених у синій колір, у процесі спікання. Встановлене зниження температури спікання композитів в присутності добавки $CoAl_2O_4$ сприяє збереженню розмірів зерен $T-ZrO_2$ менше критичного та ефективності дії механізму трансформаційного зміцнення. Отримані результати в подальшому можуть бути використані для розробки композитів системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$, що характеризуються стійкістю до старіння та підвищеними характеристиками міцності.

Особистий внесок здобувача. Вибір напрямку досліджень, постановка мети і задач досліджень проведено автором разом з науковим керівником – д.х.н. Дуднік О. В. Дисертантом самостійно проведено літературний пошук та аналіз одержаної інформації, виконано обробку первинних даних та сукупності одержаних результатів. Здобувач брала безпосередню участь в одержанні всіх представлених у дисертації результатів. Синтез нанокристалічних порошків гідротермальним та комбінованим методами проведено разом з д.х.н. Шевченком О.В., н.с. Рубаном О.К. (ІПМ НАН України); ДТА проведено разом з к.х.н. Павліковим В.М. (ІПМ НАН України); РФА – з к.х.н. Редько В.П.; петрографічні

дослідження – з д.х.н. Дуднік О.В.; визначення питомої поверхні - разом з інж. Білаш Л.Д. (ІПМ НАН України); характеристики міцності композитів визначено з н.с. Євичем Я.І. та обговорено з д.ф.-м.н. Подрезовим Ю.М. (ІПМ НАН України); стабільність фазового складу визначено спільно з н.с. Рубаном О.К. (ІПМ НАН України); рентгеноспектральний аналіз виконано спільно з к.т.н. Грабіним В.В. (ІЕЗ ім. О.Є. Патона НАН України); мікроструктурні дослідження виконано разом з н.с. Верещакою В.М. (ІПМ НАН України), к.т.н. Мельніченко Т.В. (ІЕЗ ім. О.Є. Патона НАН України).

Одержані результати обговорено з науковим керівником д.х.н. Дуднік О.В.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на 20 міжнародних наукових конференціях: V Міжнародна конференція «Матеріали і покриття в екстремальних умовах», Жуковка (Крим, Україна), 2009; Міжнародна конференція «HighMatTech», Київ (Україна), 2009, 2011, 2013; Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ (Україна), 2010; Міжнародна Самсонівська конференція «Материаловедение тугоплавких соединений», Київ (Україна), 2010, 2012, 2014; Конференція молодих учених «Реальність та перспективи матеріалознавства», Переяслав-Хмельницький (Україна), 2010; The Students' Meeting «Processing and Application of Ceramics», Novi Sad (Serbia), 2011, 2015; International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering, Lviv (Ukraine), 2012; Міжнародна наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технологія», Київ (Україна), 2013; International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties», Alushta (Ukraine), 2013; Науково-технічна конференція «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості», Харків (Україна), 2014, 2015; Humboldt Kolleg «Education and Science and their Role in Social and Industrial Progress of Society», Київ (Україна), 2014; International Summer School «Nanotechnology: from fundamental research to innovations», Lviv (Ukraine), 2014; International research and practice Conference «Nanotechnology and Nanomaterials», Lviv (Ukraine), 2015; European Materials Research Society Fall Meeting, Warsaw (Poland), 2015.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 21 друковану працю, з них 10 статей у фахових журналах і 11 тез наукових конференцій.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел з 195 найменувань. Роботу викладено на 200 сторінках, вона включає 124 сторінки тексту, 74 рисунки, 14 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, вказано методи, об'єкт та предмет дослідження, а також показано наукову новизну одержаних результатів та їх практичну цінність, вказано особистий внесок автора, наведені дані щодо апробації роботи та кількості публікацій, а також описано структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** представлено аналітичний огляд літературних джерел за темою дисертаційної роботи. У цьому розділі проведено аналіз літературних даних про фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$, зокрема про стан дослідження фазових діаграм систем Co--O ; $\text{ZrO}_2\text{--CoO}$; $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CoO}$; $\text{CeO}_2\text{--CoO}$ та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$. Зроблено висновок, що систему $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ можна розглядати як

потрійну – $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$. У вказаній системі при температурах нижче 1300°C поряд з фазами на основі компонентів ZrO_2 , Al_2O_3 та CoO існує алюмокобальтова шпінель (CoAl_2O_4). Проаналізовано особливості фазових перетворень в матеріалах на основі ZrO_2 та розглянуто властивості композитів на основі твердих розчинів ZrO_2 . Показано, що для дії ефекту трансформаційного зміцнення, який значною мірою визначає властивості композитів на основі ZrO_2 , необхідно утворення T-ZrO_2 , схильного до фазового перетворення під впливом прикладеного напруження. Особливу увагу приділено методам одержання нанокристалічних порошків ZrO_2 та CoAl_2O_4 . Розглянуто механізми старіння композитів на основі ZrO_2 . Зроблено висновок, що в літературі відсутні дані про вплив CoO на властивості нанокристалічних порошків системи $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ та стійкість матеріалів до старіння. Розділ закінчується формулюванням мети та постановкою завдань досліджень.

У **другому розділі** обґрунтовано вибір об'єктів дослідження з добавкою (до 1 мол. %) CoO , представлено методи синтезу вихідних нанокристалічних порошків, розглянуто методи, які використано для дослідження їх властивостей.

Для вивчення впливу добавки CoO на зміну фізико-хімічних властивостей нанокристалічних порошків і стійкість композитів системи $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ до старіння обрано два напрями досліджень – при його постійному і змінному вмісті.

Для дослідження за першим напрямком вміст CoO становив 0,3 мол.%. Вміст Y_2O_3 та CeO_2 також був сталим і дорівнював 2,8 та 0,7 мол. %, відповідно. Склад твердого розчину на основі ZrO_2 відповідає області існування тетрагонального твердого розчину T-ZrO_2 на діаграмах стану подвійних систем $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ та $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$. Вміст Al_2O_3 у вихідних сумішах становив: 1, 2,5, 5 та 10 мол.% (табл. 1).

Таблиця 1

Склади сумішей, одержаних гідротермальним синтезом

№ п/п	Склад (мол.%)	Умовне позначення
1	$95,2 \text{ ZrO}_2 - 2,8 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 0,7 \text{ CeO}_2 - 0,3 \text{ CoO} - 1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	A1
2	$93,7 \text{ ZrO}_2 - 2,8 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 0,7 \text{ CeO}_2 - 0,3 \text{ CoO} - 2,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	A2
3	$91,2 \text{ ZrO}_2 - 2,8 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 0,7 \text{ CeO}_2 - 0,3 \text{ CoO} - 5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	A5
4	$86,2 \text{ ZrO}_2 - 2,8 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 0,7 \text{ CeO}_2 - 0,3 \text{ CoO} - 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$	A10

Вихідні нанодисперсні суміші одержано гідротермальним синтезом (ГТС) у лужному середовищі з попередньо сумісно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію, церію, кобальту та алюмінію. Схему процесу представлено на рис. 1.

Для дослідження за другим напрямком – при змінному вмісті CoO за основу обрано композит складу 90 мас. % $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2) - 10$ мас. % Al_2O_3 (ZA). Склад твердого розчину на основі ZrO_2 , (мол.%) $95\text{ZrO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 - 2\text{CeO}_2$ відповідає стабільному стану T-ZrO_2 в інтервалі температур $1170 - 1300^\circ\text{C}$. Оскільки для утворення алюмокобальтової шпінелі оптимальним співвідношенням оксидів $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (мол.%) є 1/1, суміш цих оксидів у такій пропорції додавали до нанодисперсної суміші ZA у кількості (мас.%) 0,1; 0,2 та 0,5% (табл. 2). Для одержання вказаних нанодисперсних сумішей використано комбінований метод гідротермального синтезу/механічного змішування (ГТС/МЗ) з метою нівелювання впливу фазових перетворень Al_2O_3 на перебіг процесів фазових

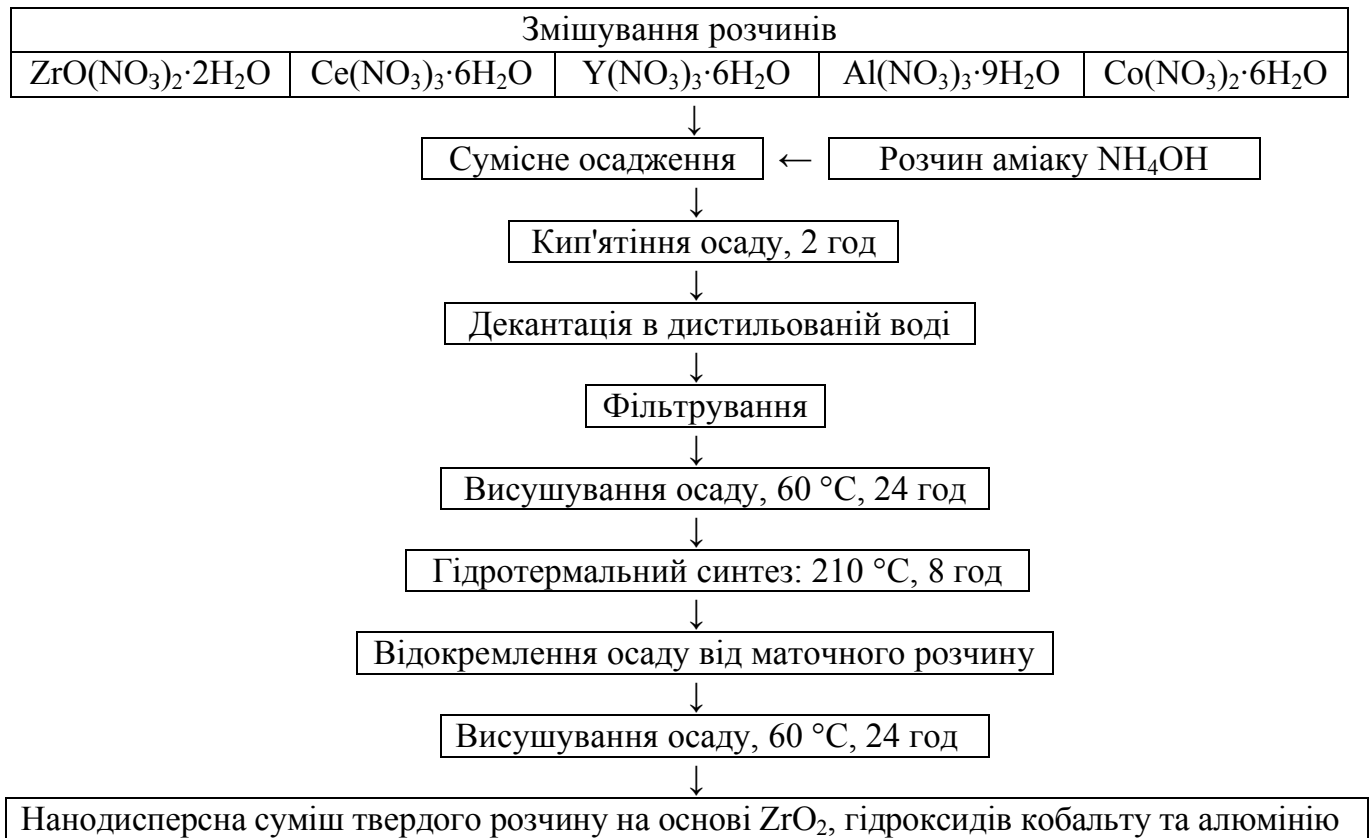


Рис. 1. Схема гідротермального синтезу нанокристалічних порошків системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$

перетворень ZrO_2 при термічній обробці нанодисперсних сумішей. При цьому методі гідротермальним синтезом у лужному середовищі (рис. 1) одержано нанодисперсний порошок твердого розчину на основі ZrO_2 складу (мол.%) $95\text{ZrO}_2\text{--}3\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}2\text{CeO}_2$. Спочатку до нього за допомогою механічного змішування додано 10 мас.% нанокристалічного порошку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а потім додаткову кількість нітрату кобальту та $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ у співвідношенні, необхідному для утворення алюмокобальтової шпінелі. Таким чином, знижували кількість факторів, що впливають на властивості нанодисперсної системи в процесі термічної обробки. Склади одержаних нанодисперсних сумішей приведено у табл. 2. Для вивчення особливостей варіювання фізико-хімічних властивостей одержаних нанодисперсних сумішей проведено їх термічну обробку в інтервалі 400–1300 °C у лабораторній електропечі SNOL 7.2/1 100 та муфельній печі.

Таблиця 2

Склади сумішей, одержаних комбінованим методом

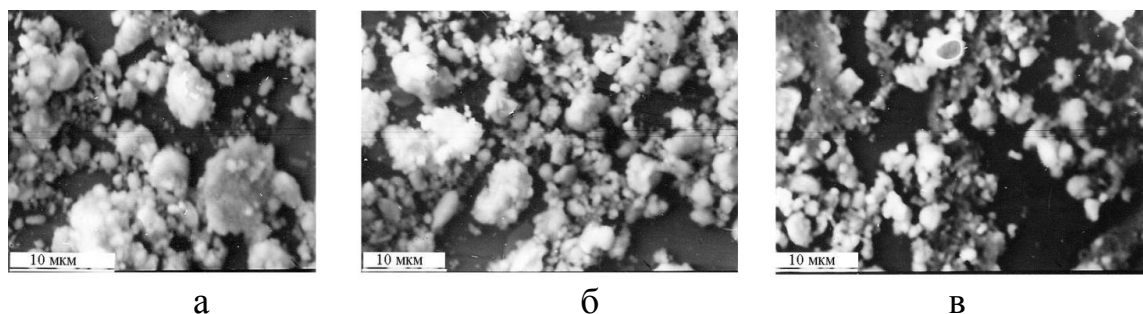
№ п/п	Склад, мас. %	Умовне позначення
1	$92 \text{ ZrO}_2 - 5,3 \text{ Y}_2\text{O}_3 - 2,7 \text{ CeO}_2$	Z
2	$90 \text{ Z} - 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$	ZA
3	$99,8 \text{ ZA} - 0,1 \text{ CoO} - 0,1 \text{ Al}_2\text{O}_3$	1C
4	$99,6 \text{ ZA} - 0,2 \text{ CoO} - 0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3$	2C
5	$99 \text{ ZA} - 0,5 \text{ CoO} - 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3$	5C

Електронно-мікроскопічні дослідження проведено за допомогою скануючих електронних мікроскопів (прилади Camebax SX-50, JEM-1000X) Контроль хімічного складу композитів проведено з використанням методів хімічного та мікрорентгено-спектрального аналізів (прилади Philips Analytical X-ray, рентгено-спектральна приставка INCA до скануючого електронного мікроскопу CanScan-4). Рентгено-фазовий аналіз (РФА) здійснено за методом порошку на дифрактометрі ДРОН-1,5 ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр, швидкість сканування 1-4 град/хв в інтервалі кутів 2θ від 15 до 90 град). Розрахунок розмірів первинних частинок твердого розчину на основі ZrO_2 здійснено за формулою Шерера. Визначення питомої поверхні порошків проведено на сорбтометрі МРР 2. Диференційно-термічний аналіз проведено на дериватографі Q-1500D, швидкість нагріву зразків становила 10 °C/хв. Мікроструктурний аналіз проведено за допомогою мікроскопу МІН-8 (збільшення $\times 60$ - $\times 620$) з використанням стандартного набору імерсійних рідин. Для визначення фазової стабільності одержаних композитів використано метод прискореного старіння матеріалів у гідротермальних умовах. Обробка матеріалів у автоклаві при 140 °C і тиску до 250 кПа з наступним визначенням ступеня перетворення $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$ дозволяє прогнозувати стійкість матеріалу до старіння. Випробування проведено в автоклаві, який використано при одержанні вихідних порошків.

У **третьому** розділі описано фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошків системи $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ при постійному вмісті CoO , одержаних гідротермальним синтезом у лужному середовищі.

Після сумісного осадження у вихідних сумішах А1-А10 утворився гель, який містить $\text{Zr}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Y}(\text{OH})_3$, $\text{Ce}(\text{OH})_3$ та $\text{Co}(\text{OH})_2$. Фазовий склад всіх сумішей після ГТС – низькотемпературний метастабільний кубічний твердий розчин на основі діоксиду цирконію (F-ZrO_2) та бьоміт ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$). Формування F-ZrO_2 у гідротермальних умовах є закономірним процесом внаслідок дії принципу орієнтаційної відповідності Данкова та правила Освальду. Морфологію вихідних сумішей представлено на рис. 2. Розмір первинних частинок порошків становив близько 10 нм. Питома поверхня одержаних сумішей (А1-32 м²/г, А2-35 м²/г, А5-92 м²/г та А10-64 м²/г) визначається поруватістю агломератів первинних частинок, що утворилися після ГТС.

Мікроструктурні дослідження (петрографія) показали, що після гідротермального синтезу в сумішах утворились дрібнозернисті та аморфні (прозорі, ізотропні) агломерати.



а – А1; б – А2; в – А10

Рис. 2. Морфологія сумішей після гідротермального синтезу

При термічній обробці сумішей А1-А10 після ГТС в інтервалі 200–1000 °С відбувається паралельно кілька процесів: розклад гідроксидів, фазові переходи в оксидах цирконію, алюмінію та кобальту. Сумісна дія цих процесів визначає характер поведінки кривих ДТА, ТГ, ДТГ на дериватограмах сумішей А1 та А10 (рис. 3). Дериватограми сумішей А2, А5 та А10 подібні.

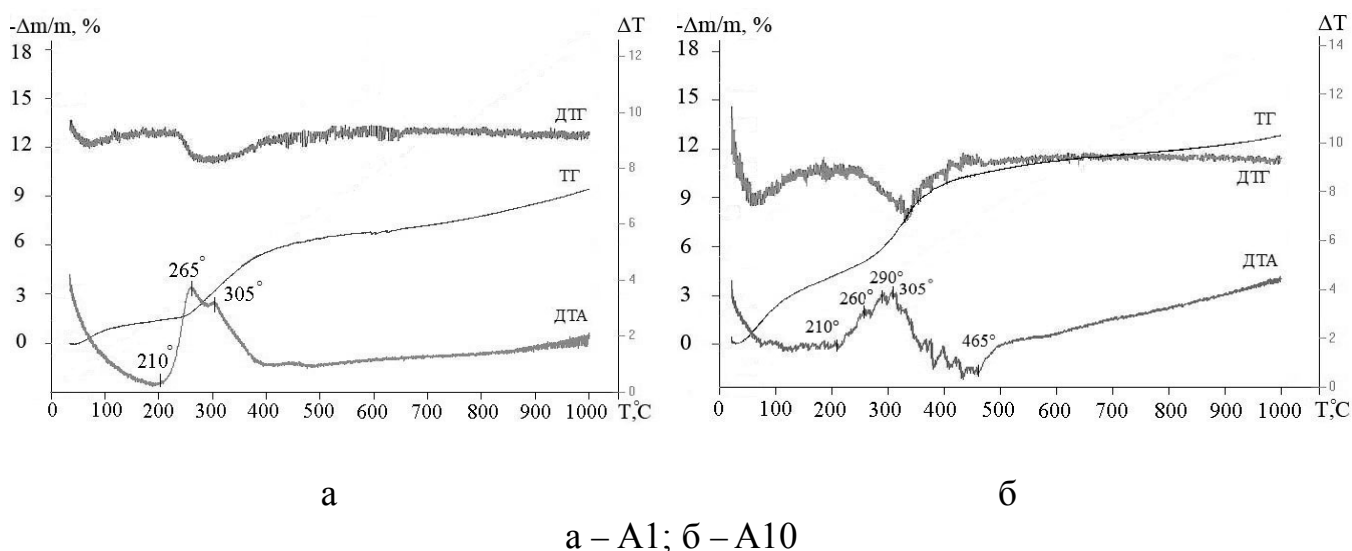


Рис. 3. Дериватограми суміші для синтезу нанокристалічних порошків складу A1 та A10.

Зіставлення даних диференційно - термічного та мікроструктурного аналізів дозволяє зробити висновок, що до 260 °С в сумішах видаляється волога майже з постійною швидкістю. Цьому відповідають ендотермічні ефекти на кривій ДТА (рис. 3). Слід зазначити, що у суміші А10 втрата ваги при цьому в 2 рази перевищує суміш А1 ($\approx 4\%$ та 2% відповідно), що пов'язано з вищою поруватістю суміші А10 після ГТС. Екзотермічні ефекти, що перекриваються, з максимумами при 265 та 305 °С для складу А1 (рис. 3,а) та 260, 290, 305 °С для складу А10 (рис. 3,б), відповідають процесам кристалізації залишку аморфного F-ZrO₂ та укрупненню його первинних частинок. Інтенсифікація втрати ваги, якій відповідають мінімуми на кривій ДТГ, в інтервалі температур 250–450 °С, пов'язана, мабуть, з видаленням кристалічної та координаційно-зв'язаної вологи з сумішей. Сумарна втрата ваги становить 9 та 12 % для А1 та А10, відповідно (рис. 3).

Зміну фазового складу порошків в процесі термічної обробки в інтервалі 500–1200 °С представлено в табл. 3, питомої поверхні та морфології – на рис. 4 та рис. 5, відповідно.

Фазові перетворення в гідротермальних порошках відбуваються у відповідності до

Таблиця 3

Фазовий склад нанокристалічних порошків А1-А10 в залежності від температури термічної обробки.

Порошок	Температура, °C; витримка -1,5 години				
	500	550	700	900	1200
A1	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ + T-ZrO ₂	T-ZrO ₂ , сліди M-ZrO ₂
A2	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ + T-ZrO ₂	T-ZrO ₂ , сліди M-ZrO ₂
A5	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	T-ZrO ₂ , сліди F-ZrO ₂	T-ZrO ₂
A10	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂	T-ZrO ₂ , сліди F-ZrO ₂	T-ZrO ₂

руху нерівноважної нанодисперсної системи, одержаної після ГТС, до стану термодинамічної рівноваги. Метастабільна структура низькотемпературного F-ZrO₂ поступово перетворюється в термодинамічно стійку, за умов експерименту, T-ZrO₂. Сліди M-ZrO₂ також свідчать про напрямок руху системи до стану рівноваги.

В присутності оксидів кобальту активуються процеси фазових перетворень твердого розчину на основі ZrO₂. На підставі мікроструктурного аналізу зроблено висновок, що температура початку фазового переходу F-ZrO₂→T-ZrO₂ в зразках A1-A10 знижується на 200 °C у порівнянні з результатами, одержаними для системи ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂-Al₂O₃. Анізотропні зерна T-ZrO₂ у зразках спостерігаються вже після термічної обробки при 550 °C, що свідчить про початок фазового переходу F-ZrO₂→T-ZrO₂. При збільшенні вмісту оксиду алюмінію у порошках ряду A1→A10 збільшується кількість анізотропних зерен T-ZrO₂, що свідчить про прискорення процесу фазового переходу F-ZrO₂→T-ZrO₂. За даними РФА (табл. 3) T-ZrO₂ ідентифіковано лише після 900 °C.

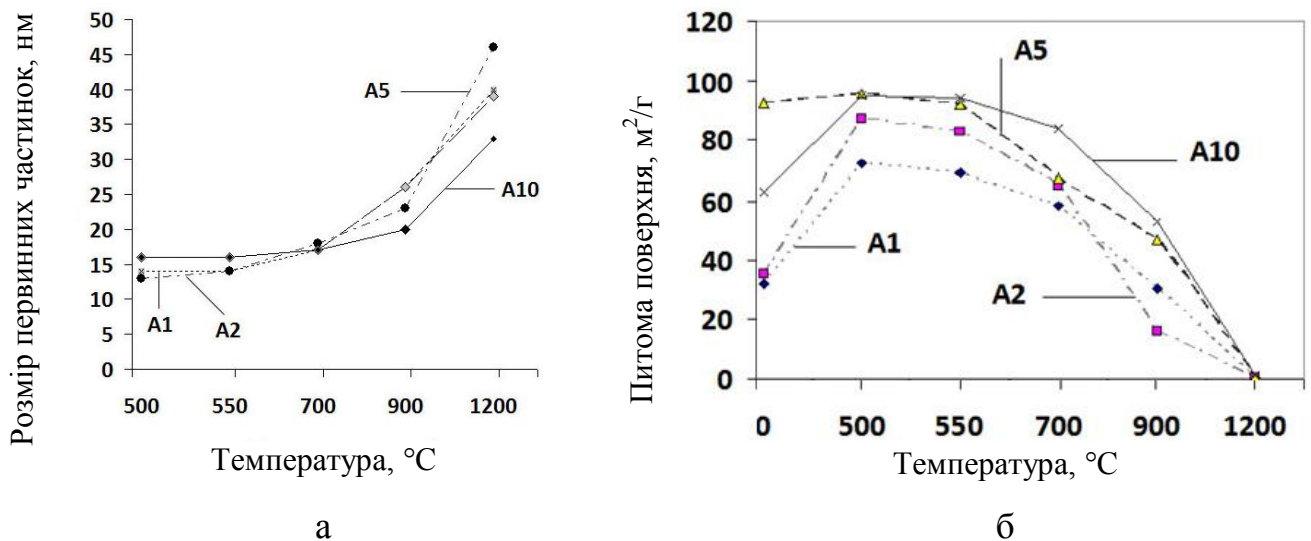
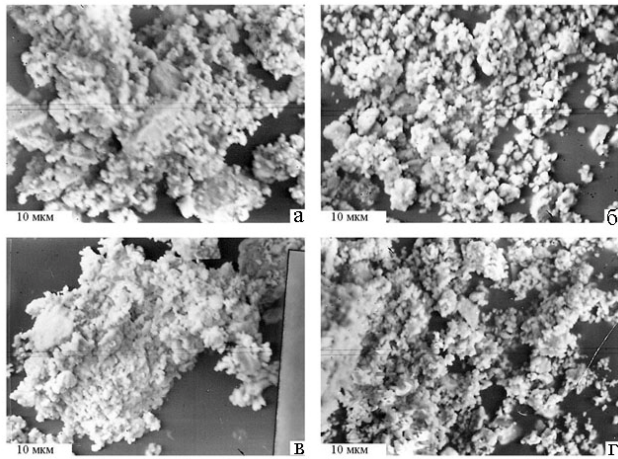


Рис. 4. Зміна розміру частинок (а) та питомої поверхні (б) нанокристалічних порошків з постійним вмістом CoO після термічної обробки в інтервалі 500–1200 °C

Нанокристалічність порошків A1, A2, A5 та A10 зберігається на всіх етапах термічної обробки в інтервалі 500–1200 °C (рис. 4,а). Різке зниження значень питомої поверхні порошків та збільшення розміру первинних частинок при підвищенні температури термічної обробки до 1200 °C (рис. 4) свідчить про їх високу активність до спікання. За результатами мікроструктурного аналізу встановлено, що зі збільшенням кількості оксиду алюмінію в присутності оксиду кобальту спостерігається зменшення температури спікання вільно насипаних порошків в ряду A1→A2→A5→A10.

Слід відзначити, що в інтервалі 500–1200 °C морфологія порошків змінюється топологічно безперервно: відзначається подібність форм агломератів при зменшенні їх розмірів. Після термічної обробки при 1200 °C (рис. 5), при якій відбулося спікання, сформувалися щільні агломерати, які практично повторюють форму агломератів, що утворилися після гідротермальної обробки. Суміші A1, A2, A5 та A10 після гідротермальної й термічної обробок при температурах 500, 700, 900 °C зберігають



а – А1; б – А2; в – А5; г – А10

Рис. 5. Морфологія нанокристалічних порошків після витримки при температурі 1200 °С

нанокристалічних порошках А1 та А2 після термічної обробки при 1200 °С, що вказує на можливості отримання композитів з необхідною стійкістю до старіння.

Після спікання композити складів А1, А2, А5, А10 набули градієнтного окрасу за периметром: від світло до яскраво блакитного. Це може бути наслідком неомогенного розподілу оксиду кобальту внаслідок обробки в гідротермальних умовах та виникнення температурного градієнту в процесі спікання композитів при температурі 1350 °С. За результатами РФА фазовий склад композитів – Т-ZrO₂. За результатами мікро структурного аналізу додатково встановлено присутність α-Al₂O₃ у А10, що відповідає чутливості та роздільній здатності вказаних методів.

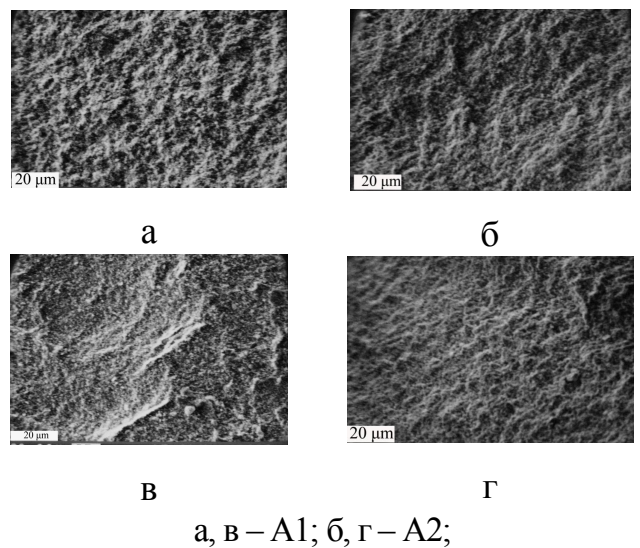
Для визначення стійкості до старіння композитів А1, А2, А5 та А10 використано метод прискореного старіння у гідротермальних умовах (при 140 °С, 7 год), що еквівалентно 20 рокам знаходження біоімплантатів на основі ZrO₂ у організмі людини. Порівняння фрактограм спечених зразків до і після старіння в гідротермальних умовах (рис. 6) показує, що морфологічні особливості зразків подібні. Фазовий склад також не змінюється: залишається Т-ZrO₂. Сліди М-ZrO₂ ідентифіковано лише у зразках А1 і А2 (рис. 7). Отже, композити А1, А2, А5 та А10, не схильні до низькотемпературної деградації властивостей (старіння). Присутність добавки СоО (0,3 мол. %) в нанокристалічних порошках системи ZrO₂-Y₂O₃-CeO₂-Al₂O₃-СоО, синтезованих ГТС, не зменшує стабільність фазового складу компактних зразків до старіння.

вихідний білий колір.

Оскільки біле забарвлення всіх складів зберігається до 900 °С, то очевидно, що СоAl₂O₄ при гідротермальній синтезі у лужному середовищі при 210 °С одержано не було. Після термічної обробки при 1200 °С всі проби набули яскраво-блакитного кольору, що свідчить про утворення СоAl₂O₄.

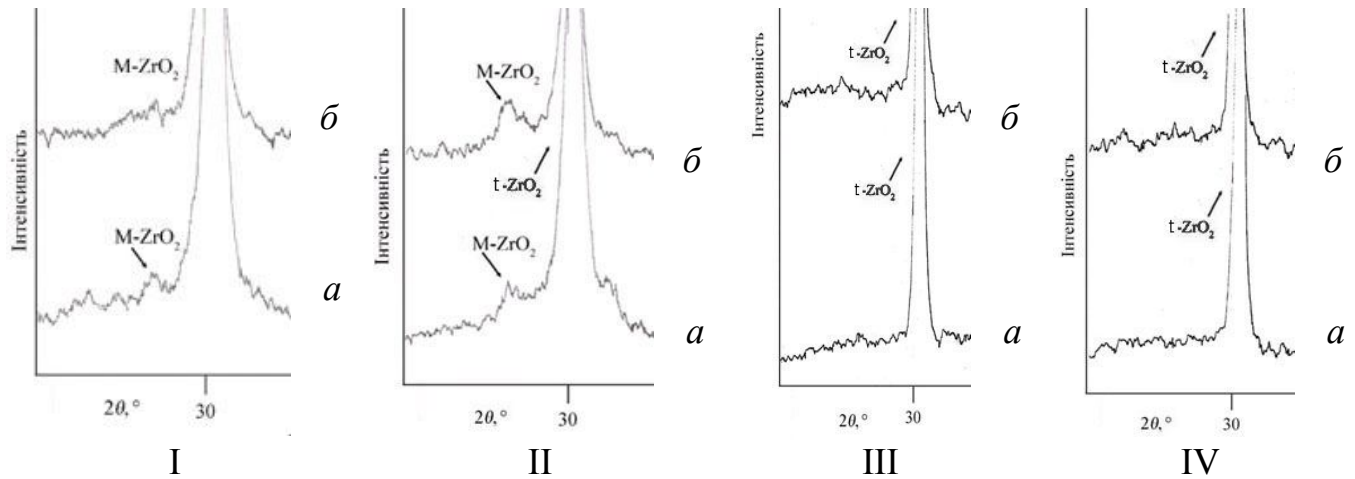
Процес утворення шпінелі СоAl₂O₄ супроводжується збільшенням розміру первинних частинок ZrO₂ в 2 рази (рис. 4а), різким зменшенням питомої поверхні (рис. 4б), утворенням щільних каркасних структур з агломератів (рис. 5).

Сліди М-ZrO₂ ідентифіковано лише у



а, в – А1; б, г – А2;

Рис. 6. Фрактограми зразків після спікання при температурі 1350 °С (а, б) та після обробки у гідротермальних умовах (в, г).



I – A1; II – A2; III – A5; IV – A10

а – після спікання при температурі 1350 °C; б – після обробки у гідротермальних умовах
Рис. 7. Рентгенограми зразків композитів A1, A2, A5 та A10

У **розділі 4** показано властивості нанокристалічних порошків системи $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ з різним вмістом CoO, синтезованих комбінованим методом ГТС/МЗ. Після ГТС суміші сумісно осаджених гідроксидів цирконію, ітрію та церію в нанодисперсному порошку Z (табл. 4) утворився F- ZrO_2 з розміром первинних частинок ~ 10 нм; питома поверхня – 106 м²/г. Морфологію нанодисперсних сумішей представлено на рис. 8.

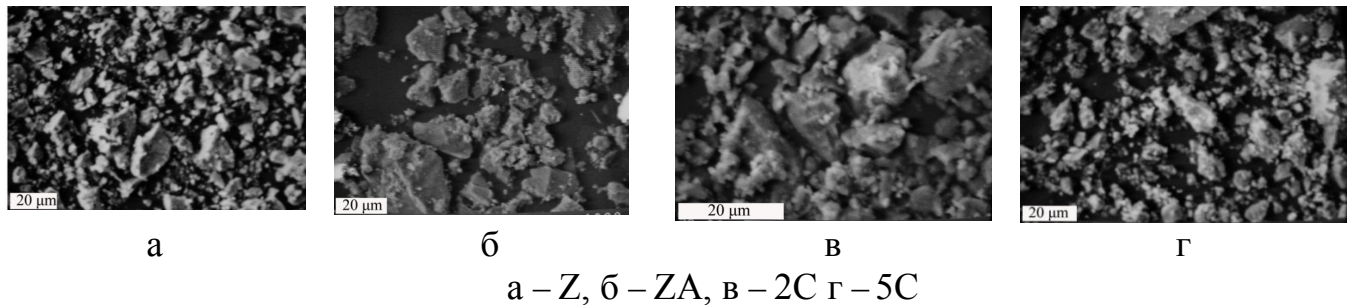


Рис. 8. Морфологія сумішей для синтезу нанокристалічних порошків

Дериватограми сумішей 1C, 2C та 5C подібні до дериватограм сумішей Z та ZA (рис. 9). Для всіх зразків спостерігаються екзотермічні та ендотермічний ефекти, що накладаються. Аналіз одержаних результатів показує, що на відміну від дериватограм сумішей з постійним вмістом CoO після гідротермального синтезу, представлених у розділі 3, на дериватограмі суміші Z при 185 °C, а на дериватограмі суміші 5C при 210 °C присутні екзотермічні ефекти (рис. 9). Вказані ефекти не супроводжуються зміною швидкості втрати ваги.

Загальна втрата ваги відповідно до кривих ТГ становила 6-7 % в обох зразках. Мікроструктурний аналіз показав, що суміш Z містить прозорі дрібнозернисті ізотропні агломерати (F- ZrO_2) та у великій кількості – прозору ізотропну фазу. Таким чином, вказаний ефект відповідає кристалізації аморфної фази, яка залишилась після ГТС суміші Z. Ця особливість визначає перебіг процесів у зразках Z, ZA, 1C, 2C та 5C, одержаних комбінованим методом ГТС/МЗ і обумовлює подібність їх дериватограм.

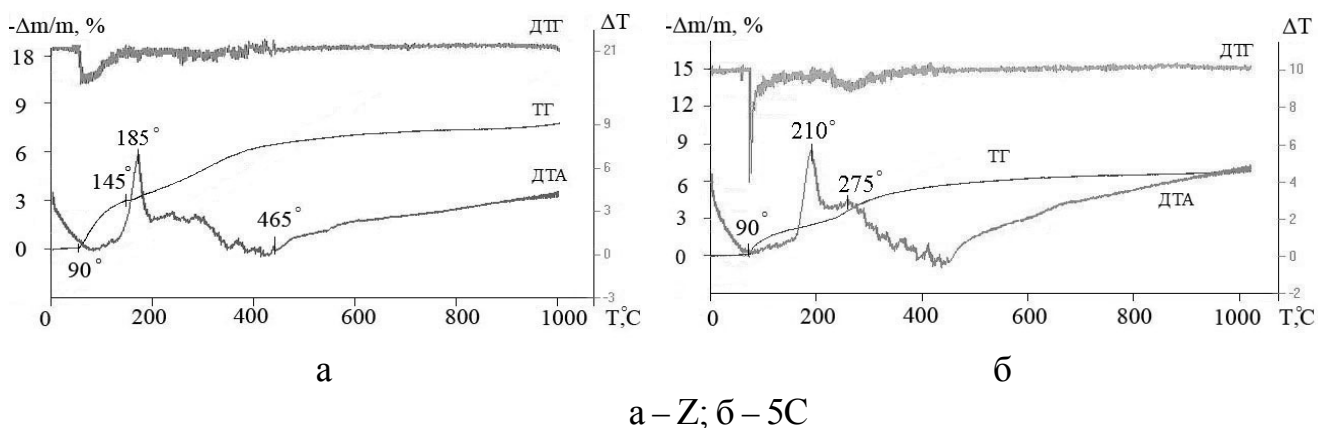


Рис. 9. Дериватограми сумішей Z та 5С

Встановлено, що механічне змішування на стадії одержання вихідних порошків сприяло прискоренню процесів кристалізації аморфної фази ZrO_2 , що залишилася після гідротермального синтезу та процесу спікання вільно насипаного порошку, оскільки, відповідно до результатів мікроструктурного аналізу, у вихідних сумішах 1С та 2С спостерігаються анізотропні зерна Т- ZrO_2 , які не відзначено у вихідних сумішах Z та ZA.

Зміну фазового складу порошків в процесі термічної обробки в інтервалі 400–1300 °С представлено в табл. 4, розміру первинних частинок та питомої поверхні – на рис. 10.

Таблиця 4

Фазовий склад нанокристалічних порошків з різним вмістом оксиду кобальту після термічної обробки в інтервалі 400–1300 °С.

T, °C; 1,5 год	Фазовий склад				
	Z	ZA	1C	2C	5C
Вих,20	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃
400	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃
550	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃
700	F-ZrO ₂	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃ , сліди T-ZrO ₂
850	F-ZrO ₂ , сліди T-ZrO ₂	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃ , сліди T-ZrO ₂	F-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃ , сліди T-ZrO ₂	F-ZrO ₂ +T-ZrO ₂ + α-Al ₂ O ₃	F-ZrO ₂ +T-ZrO ₂ + α-Al ₂ O ₃
1000	T-ZrO ₂ , сліди M-ZrO ₂	T-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃ , сліди M-ZrO ₂ + F-ZrO ₂	T-ZrO+α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ + α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃ , сліди M-ZrO ₂
1150	T-ZrO ₂ , сліди M-ZrO ₂	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃ , сліди M-ZrO ₂	T-ZrO ₂ + α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃ , сліди M-ZrO ₂
1300	T-ZrO ₂ , сліди M-ZrO ₂	T-ZrO ₂ , α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃ , сліди M-ZrO ₂	T-ZrO ₂ + α-Al ₂ O ₃	T-ZrO ₂ +α-Al ₂ O ₃ , сліди M-ZrO ₂

За результатами РФА початок фазового переходу $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ у Z, ZA, 1C та 2C зафіксовано при 850 °C, а у 5C – при 700 °C. Сліди $M\text{-ZrO}_2$ у Z, ZA, 5C ідентифіковано після витримки при 1000 °C, а у 1C – при 1150 °C (табл. 4). Мікроструктурні дослідження (петрографія) показали, що фазовий перехід $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ у сумішах Z, ZA починається вже при 550 °C, тому що у зразках зафіксовано одиночні анізотропні зерна ($T\text{-ZrO}_2$) та агломерати з молочною поляризацією, що вказує на присутність в них анізотропних зерен.

розмір яких знаходиться за межами роздільної здатності мікроскопу. На рис. 10 при 500 °C видно перегін на залежностях питомої поверхні Z та ZA від температури. Завершується фазове перетворення $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ в Z в інтервалі температур 850–1000 °C, а в ZA - в інтервалі 1000–1150 °C, тобто при додаванні готового $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ температурний інтервал фазового переходу $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ збільшується на 150 °C.

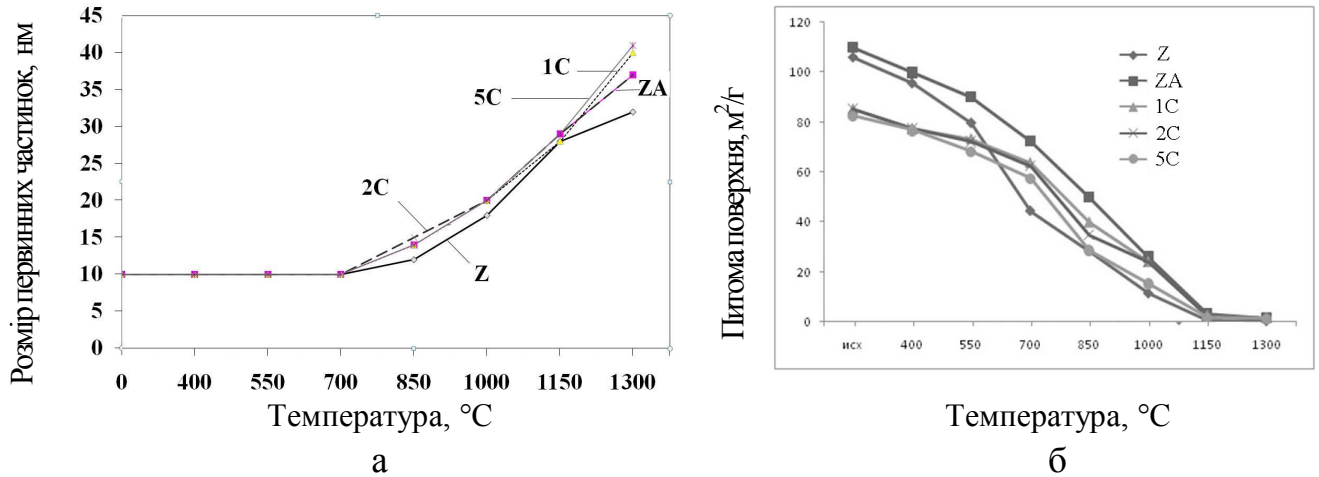


Рис. 10. Зміна розміру первинних частинок (а) та питомої поверхні (б) нанокристалічних порошків з різним вмістом оксиду кобальту після термічної обробки в інтервалі 400–1300 °C

Агломерати з молочною поляризацією в 1C–5C зафіксовано вже при 400 °C. Чисто прозорих ізотропних ділянок не знайдено, а присутні двофазні агломерати, посередині і по границям яких розташована дрібнозерниста кристалічна фаза, що свідчить про прискорення кристалізації ZrO_2 у присутності оксиду кобальту. В порошках 1C–5C фазове перетворення $F\text{-ZrO}_2 \rightarrow T\text{-ZrO}_2$ завершується в інтервалі температур 850–1000 °C. Таким чином в присутності оксиду кобальту, що додавався шляхом механічного змішування, нівелюється вплив Al_2O_3 на температуру фазового перетворення ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 та CeO_2 . Одержані результати підтверджують висновки, зроблені у розділі 3.

За результати мікроструктурних досліджень виявлено, що з додаванням оксиду кобальту до матриці на основі ZrO_2 інтенсифікуються процеси ущільнення агломератів і знижується температура початку їх спікання з 1000 °C для Z , ZA до 850 °C для 1C–5C, що супроводжується певними перегинами залежності питомої поверхні вказаних порошків від температури (рис. 10). Активацію процесу спікання у ряду 1C–5C при 1000–1150 °C можна пояснити проходженням твердофазної реакції утворення алюмокобальтової шпінелі (CoAl_2O_4) в процесі термічної обробки відповідно до ефекту Хедвела. Характер зміни питомої поверхні (рис. 10) свідчить, що в інтервалі 1150–1300 °C вільно насипані порошки всіх досліджуваних складів інтенсивно спікаються. Морфологію порошків представлено на рис. 11. Видно, що для кожного складу вона змінюється топологічно безперервно: після термічної обробки вільно насипаних порошків при 1300 °C сформувались агломерати, які практично повторюють форму агломератів, що утворилися в процесі гідротермального синтезу (Z) та після механічного змішування сумішей (ZA , 1C–5C). При збільшенні вмісту оксиду кобальту зменшується розмір агломератів, що

підтверджує висновок про інтенсифікацію процесу спікання порошків при збільшенні вмісту оксиду кобальту (рис. 11).

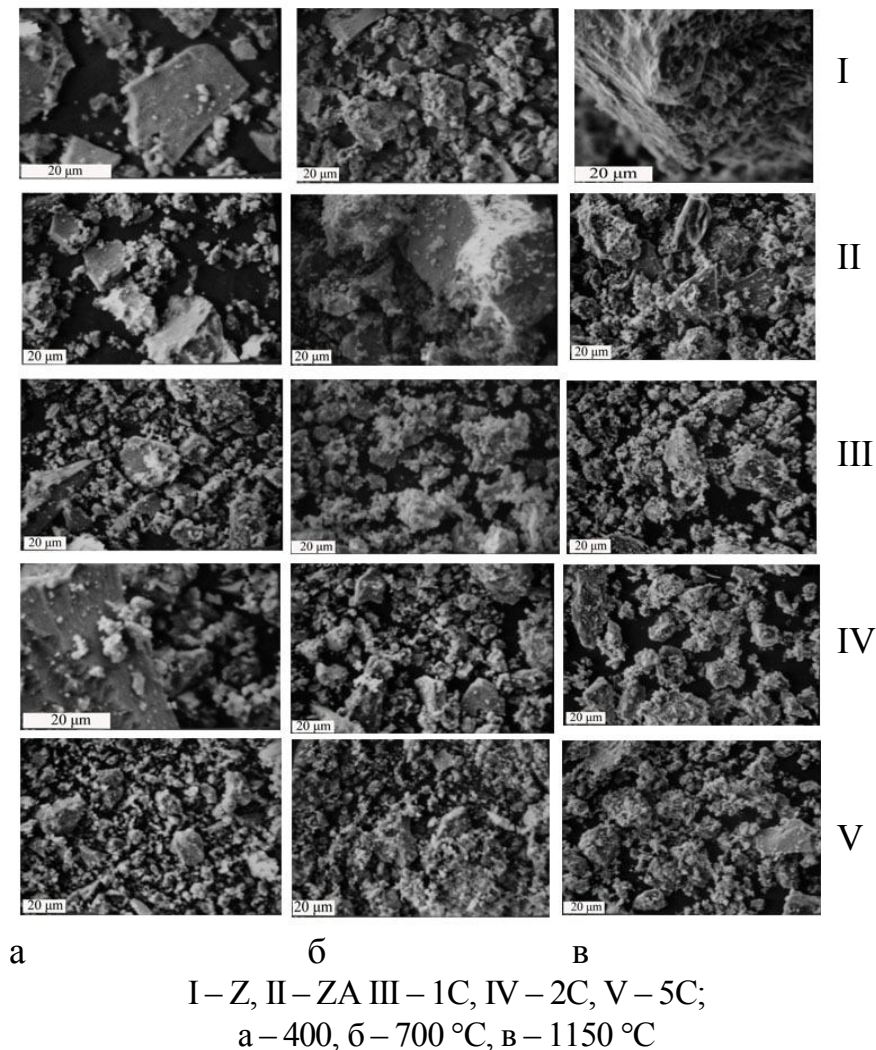


Рис. 11. Морфологія нанокристалічних порошків з різним вмістом оксиду кобальту після термічної обробки при різних температурах

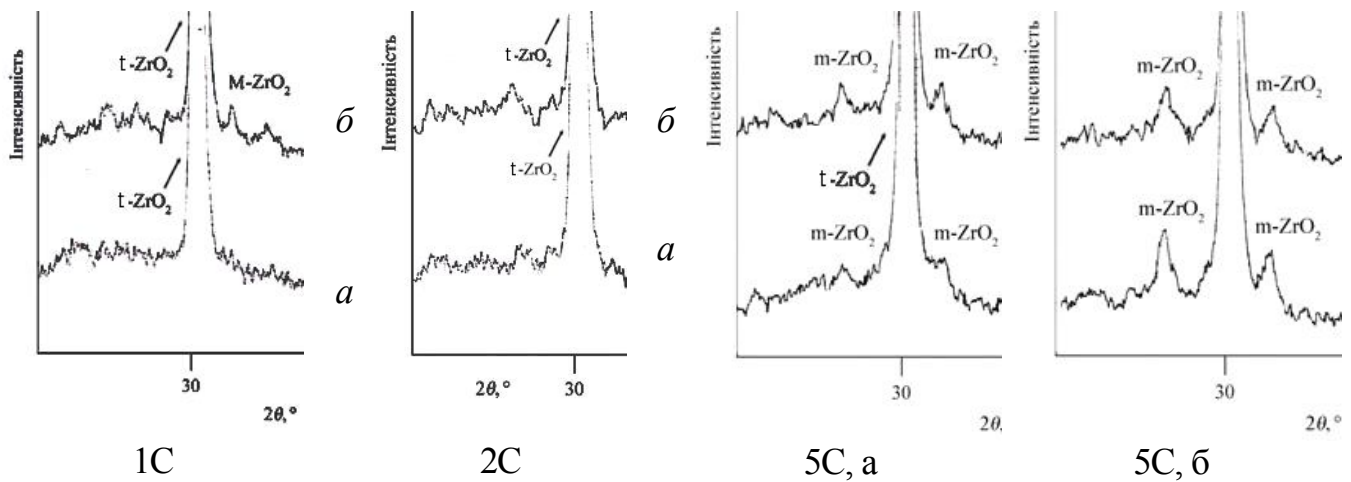
Для визначення низькотемпературної деградації властивостей матеріалів Z, ZA, 1C, 2C та 5C також використано метод прискореного старіння у гідротермальних умовах, як і у розділі 3. Механічна обробка зразків Z, ZA та 5C перед проведеннями досліджень для визначення зміни характеристик міцності до та після обробки у гідротермальних умовах сприяла фазовому перетворенню $T\text{-ZrO}_2 \rightarrow M\text{-ZrO}_2$ на поверхні зразків, що призвело до збільшення вмісту $M\text{-ZrO}_2$ у композитах.

Після обробки в гідротермальних умовах вміст $M\text{-ZrO}_2$ у композитах Z, ZA та 5C збільшується майже в 2 рази, але все одно залишається на рівні 5 – 6%. В той час як у композитах 1C та 2C $M\text{-ZrO}_2$ відсутній (рис. 12). Визначено, що CoAl_2O_4 не впливає на стабільність фазового складу композитів системи $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ у вологому середовищі. Виникнення слідів $M\text{-ZrO}_2$ ($\approx 5\%$), що ідентифіковано у матеріалах Z, ZA та 5C, обумовлено їх механічною обробкою перед проведенням досліджень.

I Встановлено, що порошки 1C та 2C при термічній обробці в інтервалі 400–1150 °C зберегли біле забарвлення, тоді як порошок 5C після витримки при 1150 °C набув блакитного забарвлення.

II Після термічної обробки при 1300 °C порошки характеризувались різною інтенсивністю кольору – від практично білого у 1C до яскраво синього – у 5C, що пов'язано з різною кількістю CoAl_2O_4 , що утворився.

IV Аналогічні результати встановлено для композитів, одержаних з порошків 1C – 5C. Після спікання зразки також характеризувались різною інтенсивністю кольору – від практично білого у композиту 1C до яскраво синього – у композиту 5C. Синій колір зразків композитів 5C свідчив про утворення алюмокобальтової шпінелі – CoAl_2O_4 .



а - після спікання при температурі 1350 °С
 б - після обробки у гідротермальних умовах

Рис. 12. Рентгенограми зразків композитів 1С, 2С та 5С

Таким чином, добавка CoAl_2O_4 , що утворюється при термічній обробці композитів, що містять 0,1 – 0,5 мас. % CoO (0,2 – 0,96 мол. %), не знижує стійкість композитів до низькотемпературної деградації властивостей (старіння).

ВИСНОВКИ

1. Вперше гідротермальним синтезом у лужному середовищі одержано нанодисперсні порошки на основі ZrO_2 у системі $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ з постійним вмістом добавки CoO (0,3 мол. %) та варіюванні вмісту Al_2O_3 . Визначено закономірності зміни властивостей одержаних порошків в процесі термічної обробки, яка супроводжується фазовими перетвореннями всіх складових компонентів та утворенням CoAl_2O_4 .

2. Вперше комбінованим методом гідротермального синтезу/ механічного змішування одержано нанодисперсні порошки у системі $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ з різним вмістом CoO (від 0,2 до 0,96 мол. %). Встановлено, що механічне змішування на стадії одержання вихідних порошків сприяє інтенсифікації процесів кристалізації аморфної фази ZrO_2 , що залишилася після гідротермального синтезу. Показано, що існує вплив різного вмісту добавки оксиду кобальту на зміну фізико-хімічних властивостей одержаних нанодисперсних порошків при термічній обробці, яка супроводжується фазовими перетвореннями твердого розчину на основі ZrO_2 та утворенням CoAl_2O_4 .

3. Вивчено особливості фазових переходів одержаних порошків в процесі термічної обробки. Встановлено, що добавка CoO незалежно від методу введення CoO до системи $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ знижує температуру фазового переходу $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$. При збільшенні вмісту оксиду алюмінію у гідротермальних порошках інтенсифікується процес фазового переходу $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ внаслідок утворення CoAl_2O_4 . Визначено, що в присутності Al_2O_3 температура низькотемпературного фазового переходу $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ не підвищується незалежно від методу введення добавки CoO .

4. Встановлено, що морфологія порошків кожного складу змінюється топологічно безперервно: після термічної обробки вільно насипаних порошків при 1200–1300 °С сформувались агломерати, які практично повторюють форму агломератів, що утворилися в процесі гідротермального синтезу та після механічного змішування сумішей. Різке

зниження значень питомої поверхні порошків при підвищенні до температури 1200–1300 °С свідчить про високу активність отриманих порошків до спікання.

5. Визначено, що зі збільшенням кількості оксиду алюмінію при постійному вмісті CoO у гідротермальних порошках та зі збільшенням вмісту CoO у порошках, одержаних комбінованим методом, знижується температура спікання нанокристалічних порошків. Активація процесу спікання вільно насипаних порошків виникає в гідротермальних порошках внаслідок одночасного проходження фазових переходів Al_2O_3 , твердого розчину на основі ZrO_2 та твердофазної реакції утворення алюмокобальтової шпінелі ($CoAl_2O_4$) в процесі термічної обробки; в порошках, одержаних комбінованим методом – внаслідок твердофазної реакції утворення $CoAl_2O_4$.

6. Встановлено, що синього забарвлення гідротермальні нанокристалічні порошки набули лише після термічної обробки при 1200 °С. В порошках, одержаних комбінованим методом, утворення $CoAl_2O_4$ проходить в інтервалі температур 900–1200 °С. Після термічної обробки при 1300 °С в залежності від вмісту CoO порошки характеризувались різною інтенсивністю кольору – від практично білого до яскраво синього, що пов'язано з різною кількістю $CoAl_2O_4$, що утворився.

7. Вперше встановлено, що $CoAl_2O_4$, що утворюється в процесі одержання матеріалів, не знижує стабільність композитів на основі ZrO_2 до низькотемпературної деградації властивостей. Визначено, що після обробки у гідротермальних умовах фазовий склад всіх композитів суттєво не змінився (залишився T- ZrO_2 та у деяких випадках з'явилися сліди M- ZrO_2).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. **Цукренко В.В.** 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 // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. №17: Труды Института пробл. материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов». Редкол.: Скороход В.В. (отв. ред.) и др. – Киев, 2008. – С. 46–51. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.*)

2. **Цукренко В.В.** Изменение свойств нанокристаллического порошка в системе ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 – Al_2O_3 – CoO при термической обработке в интервале температур 500–200 °С. / **В.В. Цукренко**, Е.В. Дудник // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. №19: Труды Института пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов». Редкол.: Скороход В.В. (отв. ред.) и др. – Киев, 2010. – С. 76–82. (*Особистий внесок здобувача: синтез порошку, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.*)

3. Дудник Е.В. Свойства нанокристаллических порошков в системе ZrO_2 – Y_2O_3 – CeO_2 – CoO – Al_2O_3 / Е.В. Дудник, **В.В. Цукренко**, А.В. Шевченко, А.К. Рубан, Л.М. Лопато // Неорганические материалы. – 2011. – т. 47, № 10. – С. 1217–1221. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.*)

4. **Tsukrenko V.** Nanocrystalline zirconia based powders synthesised by hydrothermal method / **V. Tsukrenko**, E. Dudnik, A. Shevchenko // Processing and Application of Ceramics.

2012. – Vol.6, Is.3. – P.151–157. (*Особистий внесок здобувача: синтез нанокристалічних порошків, обробка результатів досліджень, підготовка статті до друку.*)

5. Шевченко А.В. Высокопористый композит с ячеистой структурой в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ / А.В. Шевченко, Е.В. Дудник, **В.В. Цукренко**, А.К. Рубан. // Зб. наук. пр. ПАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – 2012. – Вип.112 – С. 103 – 109.

(*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, підготовка статті до друку.*)

6. Шевченко А.В. Биомимплантаты на основе ZrO_2 , устойчивые к процессу «старения» / А.В. Шевченко, **В.В. Цукренко**, Е.В. Дудник. // Современные проблемы физического материаловедения. Вып.. №21: Труды Института пробл. материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов». Редкол.: Скороход В.В. (отв. ред.) и др. – Киев, 2012. – С. 101–107. (*Особистий внесок здобувача: обробка літературних даних, синтез нанокристалічних порошків, підготовка статті до друку.*)

7. Шевченко А.В. Микроструктурное проектирование биоинертных композитов в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ / А.В. Шевченко, Е.В. Дудник, **В.В. Цукренко**, А.К. Рубан, В.П. Редько, Л.М. Лопато // Порошковая металлургия. – 2012. – № 11/12. – С. 139–150. (*Особистий внесок здобувача: синтез вихідного порошку, участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.*)

8. Shevchenko A.V. Synthesis of nanocrystalline zirconia-based powder for surgery implants and study of radionuclides content in it / A.V. Shevchenko, V.V. Lashneva, V.A. Dubok, E.V. Dudnik, **V.V. Tsukренко**, A.K. Ruban, V.V. Trishin, I.A. Malyuk. // J. Functional Materials. – 2014. – Vol.21. – №4. – P. 1–6. (*Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.*)

9. Шевченко А.В. Технология изготовления и физико-химические свойства керамики на основе нанокристаллического порошка композита диоксида циркония. / А.В. Шевченко, В.В. Лашнева, Е.В. Дудник, А.К. Рубан, В.П. Редько, **В.В. Цукренко**, Д.Г. Вербило, Н.Н. Бричевский // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2014. – т. 12, №2. – С. 333–345. (*Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експерименту та обговоренні результатів.*)

10. **Цукренко В.В.** Сучасні методи синтезу нанокристалічних порошків алюмокобальтової шпінелі / **В.В. Цукренко** // Современные проблемы физического материаловедения. Вып. №23: Труды Института пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Серия «Физико-химические основы технологии порошковых материалов». Редкол.: Скороход В.В. (отв. ред.) и др. – Киев, 2014. – С. 34–45.

Тези доповідей

11. Дудник Е.В. Материалы в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$. / Е.В. Дудник, А.В. Шевченко, А.К. Рубан, **В.В. Цукренко**, В.П. Редько // Тезисы докладов V Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», 22-26 сентября. – г. Жуковка, Автономная республика Крым, Украина. – 2008. – С.184.

12. **Tsukренко V.** Hydrothermal synthesis of nanocrystalline zirconia powders / V. Tsukренко, E. Dudnik, A. Shevchenko // Book of Abstract of the Conference for Young Scientists (The Ninth Students' Meeting, SM-2011) – Processing and Application of Ceramics November 16-18. – Novi Sad, Serbia. – 2011. □ P. 28.

13. **Цукренко В.В.** Исследование процесса старения композита в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-CoO-Al_2O_3$ / В.В. Цукренко, А.К. Рубан, В.П. Редько, Я.И. Евич, Е.В. Дудник // Тр. 4-ой межд. конф. HighMatTech, 7–11 октября. – г. Киев, Украина. –2013.– С.266.
14. **Tsukrenko V. V.** Characteristics of Nanocrystalline Zirconia Powder in the $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ system with 0.1wt.% CoO / V.V. Tsukrenko, A.K. Ruban, V.P. Red'ko, E.V. Dudnik // Proc. of Int. Conf. □ Nanomaterials: Applications and Properties, 16-21 September. – Alushta, Ukraine – 2013. – P. 02PCN42.
15. **Цукренко В.В.** Нанокристалічний порошок у системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ з добавкою 0,5 ваг.% CoO. / В.В. Цукренко, О.К. Рубан, В.П. Редько, О.В. Дудник // ПАТ «УКРНДІВ ім. А.С. Бережного». Тези доповідей науково-технічної конференції «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості», 29-30 квітня. – м. Харків. – 2014. – С. 62–63.
16. **Цукренко В.В.** Изменение свойств нанокристаллического порошка в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ в присутствии Al_2O_3 и CoO. / В.В. Цукренко, А.К. Рубан, В.П. Редько, Е.В. Дудник // Збірник праць IV міжнародної Самсонівської конференції «Матеріалознавство тугоплавких сполук», 20–23 травня. – м. Київ, Україна. – 2014. – С.154.
17. **Tsukrenko V.V.** Nanocrystalline Zirconia Powder As Basis For Bioinert Zirconia Ceramics / V.V. Tsukrenko, E. V. Dudnik // Education And Science And Their Role In Social And Industrial Progress Of Society, Humboldt Kolleg, June 12-15. – Kyiv. – 2014. – P.57.
18. **Tsukrenko V.V.** Nanocrystalline Powder In The $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ System As Basis For Bioinert Ceramics. / V.V. Tsukrenko, O.K. Ruban, V.P. Red'ko, I.O. Marek, O.V. Dudnik. // Abstracts Of Young Scientists And Lecturers Of The International Summer School, 23-30 August. – Lviv, Ukraine. – 2014. – P. 396.
19. **Цукренко В.В.** Особливості фазових перетворень ZrO_2 , комплексно стабілізованого оксидами ітрію та церію, у присутності 10 мас.% $\alpha-Al_2O_3$ / Цукренко В.В., Рубан А.К., Редько В.П., Дудник Е.В. // Тр. науково-технічної конф. «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості», 28-29 квітня. – м. Харків, 2015. – С.26-27.
20. **Tsukrenko V.** Nanocrystalline powder in the $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3$ system with microadditive of CoO / V. Tsukrenko // III International research and practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”, 26–29 August. – Lviv, Ukraine – 2015. – P. 532.
21. **Tsukrenko V.** Ageing of ceramics in the $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-CoO-Al_2O_3$ system. / V. Tsukrenko, E. Dudnik // The Book of Abstracts of The Eleventh Conference for Young Scientists in Ceramics, SM-2015, October 21-24. – Novi Sad, Serbia. – 2015. – P. 90.

АНОТАЦІЯ

Цукренко В.В. – Фізико-хімічні властивості нанокристалічних порошків системи $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$, одержаних гідротермальним синтезом. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2016.

Вперше досліджено закономірності зміни в процесі термічної обробки в інтервалі температур 400–1300 °С фізико-хімічних властивостей (фазового та хімічного складу, морфології, питомої поверхні, розміру первинних частинок) нанокристалічних порошків у системі $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2-Al_2O_3-CoO$ для створення кольорових композитів на основі

ZrO_2 , стійких до процесу низькотемпературної деградації властивостей (старіння) у воді (вологому середовищі). Вихідні нанодисперсні суміші синтезовано методами гідротермального синтезу у лужному середовищі та комбінованим методом гідротермального синтезу/механічного змішування. Визначено, що у присутності добавки CoO знижується на $200\text{ }^\circ\text{C}$ температура початку низькотемпературного фазового переходу $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ та нівелюється вплив Al_2O_3 на вказане перетворення; температура спікання порошків на основі ZrO_2 знижується до $1200\text{ }^\circ\text{C}$, морфологія порошків змінюється топологічно безперервно. Показано, що в присутності CoAl_2O_4 , яка утворюється в процесі одержання матеріалів, фазовий склад композитів після прискореного старіння у гідротермальних умовах не змінюється. Це свідчить про підвищену стійкість забарвлених у синій колір композитів на основі ZrO_2 , одержаних з нанокристалічних порошків у системі $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$, до процесу старіння.

Ключові слова: діоксид цирконію, нанокристалічний порошок, гідротермальний синтез, фазовий склад, оксид кобальту, алюмокобальтова шпінель, старіння.

АННОТАЦИЯ

Цукренко В.В. – Физико-химические свойства нанокристаллических порошков системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$, полученных гидротермальным синтезом. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

Впервые исследованы закономерности изменения физико-химических свойств (фазового и химического состава, морфологии, удельной поверхности, размера первичных частиц и др.) нанокристаллических порошков системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ в процессе термической обработки в интервале температур $400\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ для создания цветных композитов на основе ZrO_2 , устойчивых к процессу низкотемпературной деградации свойств (старению) в воде (во влажной среде).

Исходные нанодисперсные смеси синтезированы двумя методами: гидротермальным синтезом в щелочной среде и комбинированным методом гидротермального синтеза /механического смешивания. Показано влияние CoO на протекание химических и фазовых переходов в полученной термодинамически неравновесной системе.

Установлено, что с увеличением содержания CoO снижается на $200\text{ }^\circ\text{C}$ температура начала низкотемпературного фазового перехода $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ и интенсифицируется процесс кристаллизации аморфной фазы ZrO_2 , которая остается после гидротермального синтеза. Кроме того, не зависимо от метода введения CoO , нивелируется влияние Al_2O_3 на температуру фазового перехода $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$. Характер изменения удельной поверхности отражает физико-химические процессы, происходящие в полученных смесях при термической обработке. Морфология порошков изменяется топологически непрерывно. Определено, что в присутствии CoO снижается температура спекания свободно насыпанных нанокристаллических порошков, что обусловлено протеканием твердофазной реакции образования алюмокобальтовой шпинели.

Алюмокобальтовая шпинель CoAl_2O_4 в порошках, полученных гидротермальным синтезом в щелочной среде, образовалась не в процессе синтеза, а после термической

обработки при 1200 °C, о чем свидетельствовало окрашивание порошков в голубой цвет. Порошки, полученные комбинированным методом, после термической обработки при 1300 °C характеризовались различной интенсивностью окрашивания – от практически белого до голубого, что обусловлено разным количеством образовавшейся CoAl_2O_4 .

Впервые исследована устойчивость окрашенных композитов на основе нанокристаллических порошков системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ к процессу старения. Установлено, что фазовый состав композитов, после моделирования процесса старения в гидротермальных условиях, не изменился. Это свидетельствует о повышенной устойчивости окрашенных в синий цвет композитов системы $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ к низкотемпературной деградации свойств (старению).

Ключевые слова: диоксид циркония, нанокристаллический порошок, гидротермальный синтез, фазовый состав, оксид кобальта, алюмокобальтовая шпинель, старение.

ABSTRACT

Tsukrenko V.V. – Physicochemical properties of hydrothermal nanocrystalline powders in the $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ system. – Manuscript.

The Doctor of Philosophy (PhD) thesis by speciality 02.00.04 – physical chemistry. – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences NAS of Ukraine, Kyiv, 2016.

It were investigated for the first time the variation of physicochemical properties (phase and chemical composition, morphology, specific surface area, primary particles size) of nanocrystalline powders in the $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ system versus heat treatment in the temperature range 400–1300 °C for designing colored ZrO_2 -based composites, which can be resistant to aging in a humid environment.

Starting powders were synthesized by hydrothermal synthesis in an alkaline medium and combined method of hydrothermal synthesis/mechanical mixing. It was determined that CoO reduced the temperature of low-temperature phase transformation $\text{F-ZrO}_2 \rightarrow \text{T-ZrO}_2$ and neutralized the Al_2O_3 influence on this transformation. Sintering temperature of ZrO_2 -based powders reduced to 1200 °C, powders morphology varied topological continuously.

It was shown that in the presence of CoAl_2O_4 the ceramics phase composition after the aging simulation under hydrothermal conditions did not vary. This indicates that blue ZrO_2 -based composites, produced from nanocrystalline powders in the $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ system are characterized by increased resistance to aging.

Keywords: zirconia, nanocrystalline powder, hydrothermal synthesis, phase composition, cobalt oxide, cobalt aluminate spinel, aging.